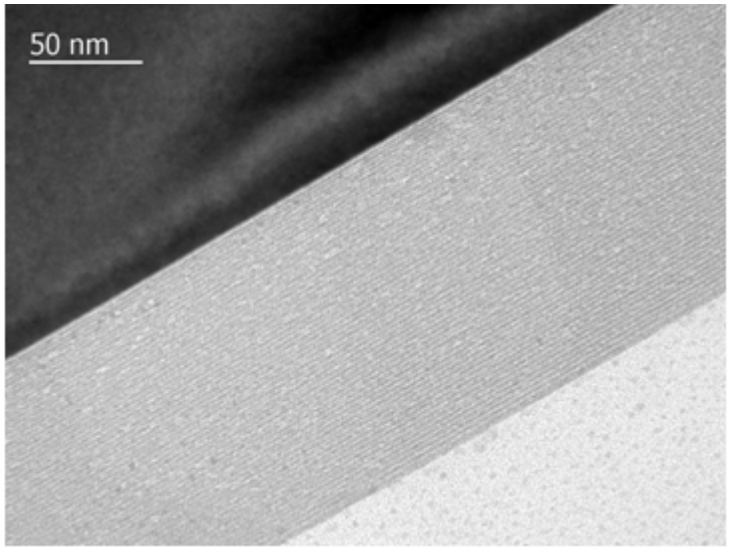
ulm university universität ulm

Funktionelle mesostrukturierte Beschichtungen auf Basis von SiO_2 und TiO_2



Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat)

eingereicht an der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

von
Joachim Köhler
geboren am 11.06.1980 in Ehingen

Ulm, im November 2009

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Axel Gross

Erstgutachterin: Prof. Dr. Nicola Hüsing

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rolf Jürgen Behm

Tag der Promotion: 17.03.2010

I. Inhaltsverzeichnis

I. INHALTSVERZEICHNIS I
II. CHEMIKALIENLISTE V
III. ABBILDUNGSVERZEICHNIS VII
IV. TABELLENVERZEICHNIS XIV
V. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS XVI

1. EINLEITUNG 1

2. GRUNDLAGEN 5

2.1. TENSIDE 5
2.2. MICELLBILDUNG 7
2.3. DER SOL-GEL PROZESS 10
2.3.1. Definitionen 10
2.3.1.1. Sol-Gel Chemie ausgehend von Si-Precursoren 10
2.3.1.2. Sol-Gel Chemie von anderen Metalloxiden 13
2.3.2. Über den Sol-Gel Prozess darstellbare Materialien 14
2.4. PORÖSE MATERIALIEN 15
2.4.1. Mikroporöse Materialien 16
2.4.2. Makroporöse Materialien 18
2.4.3. Mesoporöse Materialien 18
2.5. DARSTELLUNG MESOSTRUKTURIERTER MATERIALIEN 19
2.5.1. Mesostrukturierte Systeme 19
2.5.2. Aggregation der Tensid-Silica-Phase 21
2.5.3. Templatierung 23
2.5.3.1. True liquid crystal templating 23
2.5.3.2. Kooperativer Flüssigkristall-Templat Mechanismus 24
2.5.3.3. Charge density matching 24
2.5.4. Darstellung mesoporöser Pulver 25
2.5.5. Darstellung mesoporöser Monolithen 25
2.5.6. Darstellung mesoporöser Filme 26
2.5.6.1. „Spin-coating“ (Rotationsbeschichten) 26
2.5.6.2. „Dip-coating“ (Tauchbeschichten) 27
2.5.6.3. Spray-coating 29
2.5.6.4. Casting 29
2.6. FUNKTIONALISIERUNG VON MESOPORÖSEN SILICA-FILMEN 29
2.6.1. Pfropfung 30

2.6.2. Co-Kondensation ... 30
2.6.3. Periodisch geordnete mesoporöse Organosilicas (PMO´s) ... 31
2.7. HÄUFIG ANGEWANDTE ANALYTIKMETHODEN ... 31
2.7.1. Röntgendiffraktometrie (XRD) ... 31
2.7.2. N_2-Sorption ... 33
2.7.2.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) ... 35
2.7.2.2. Bestimmung der Porenradienverteilung (BJH) ... 36
3. MESOPORÖSE SiO_2-FILME ... 37
3.1. SILIZIUMDIOXID ... 37
3.2. PORÖSE SILICAMATERIALIEN ... 37
3.3. MESOSTRUKTURIERTE SiO_2-FILME: ZIELSETZUNG DIESER ARBEIT ... 38
3.3.1. Darstellung mesostrukturierter SiO_2-Filme ausgehend von TEOS ... 39
3.3.1.1. Brij56 als Templat ... 40
3.3.1.2. P123 als Templat ... 46
3.3.2. Experimenteller Teil ... 51
3.3.2.1. Precursorlösung A2** ... 51
3.3.2.2. Beschichtungslösung ... 51
3.3.2.3. Substrate ... 52
3.4. ALLGEMEINE SYNTHESE VON SiO_2-FILMEN AUS EGMS ... 53
3.4.1. Glykol-modifizierte Silane und ihre Anwendungen ... 53
3.4.1.1. Darstellung von EGMS ... 53
3.4.1.2. Beschichtungen ausgehend von EGMS ... 55
3.4.2. Mit THF verdünnte Beschichtungslösungen ... 63
3.4.3. Experimenteller Teil ... 66
3.4.3.1. Darstellung von EGMS ... 66
3.4.3.2. Darstellung reiner EGMS / P123-Filme ... 68
3.4.3.3. Darstellung von EGMS / P123 Filmen mit THF-Verdünnung ... 70
3.5. ZUSAMMENFASSUNG ... 71
4. GEMISCHTOXIDISCHE, MESOPORÖSE SiO_2-FILME ... 73
4.1 HAUPT- UND NEBENGRUPPENMETALL DOTIERTE SiO_2-FILME ... 73
4.1.1 Allgemeine Darstellung der Me-Tensid Komplexe ... 76
4.1.2 Ge-dotierte SiO_2-Filme ... 77
4.1.3 Ti-dotierte SiO_2-Filme ... 82
4.1.4 Al-dotierte SiO_2-Filme ... 85
4.1.5 Fe-dotierte SiO_2-Filme ... 86
4.1.6 Vergleich der Me- (Ge-, Ti-, Al- und Fe-) dotierten SiO_2-Filme ... 89

4.2 LANTHANOID-DOTIERTE SiO_2-FILME 90
4.2.1 Allgemeines 90
4.2.2 Eu-, Tb-, Tb/Eu-dotierte SiO_2-Filme und Pulver (über P123) 92
4.2.3 Eu-, Er-, Nd- und Yb-dotierte SiO_2-Filme und Pulver (über Brij56) 95
4.3 MESOPORÖSE FE-SiO_2 PULVER ZUR HYDROXYLIERUNG VON PHENOL 100
4.3.1 Grundlagen 100
4.3.2 Aktivität der Fe-SiO_2 Pulver in der Phenolhydroxylierung 103
4.3.2.1 Charakterisierung der verwendeten Fe-SiO_2 Pulver 103
4.3.2.2 Katalysetests mit GC-MS Auswertung 105
4.3.2.3 Katalytische Aktivität und ihre Temperaturabhängigkeit 109
4.3.2.4 Katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Eisengehalt 112
4.3.2.5 Mehrfache Verwendung der gleichen Katalysatorprobe 114
4.3.2.6 Test des Einflusses der Peroxid-Konzentration 116
4.4 EXPERIMENTELLER TEIL 120
4.4.1. Filmdarstellung allgemein (SiO_2-Filme) 120
4.4.2. Ge-, Ti-, Al- und Fe-Brij56 Komplexe: 120
4.4.3. Experimenteller Teil Ln-SiO_2 Materialien 122
4.4.3.1. Eu-, Tb-P123 Komplexe, Eu-, Tb-, Tb/Eu-SiO_2 Filme & Pulver 122
4.4.3.2. Eu-, Er-, Nd- und Yb-Brij56 Komplexe, Filme & Pulver 123
4.4.4. Experimenteller Teil zur Katalytische Phenolhydroxylierung 124
4.4.4.1. Vorprobenanalyse mit GC-MS 125
4.4.4.2. Probenanalyse über GC 127

5. MISCHOXIDISCHE TiO_2/SiO_2 BESCHICHTUNGEN 139

5.1. CO-KONDENSATION VON TI-SI-MISCHOXIDFILMEN 139
5.2. DARSTELLUNG DES „SINGLE-SOURCE“ PRECURSORS (SSP) 140
5.3. BESCHICHTUNGEN AUSGEHEND VON TEOS UND DEM „SINGLE-SOURCE“ PRECURSOR 144
5.4. BESCHICHTUNGEN AUSGEHEND VON TEOS BZW. TIP UND SSP 148
5.5. EXPERIMENTELLER TEIL 152
5.5.1. Synthese des „single-source“ Precursors 152
5.5.1.1. Darstellung von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on 152
5.5.1.2. 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on komplexiert mit TIP 154
5.5.2. Filmpräparation mit TEOS mit 0 – 100% SSP 154
5.5.3. Filmpräparation mit TEOS oder TIP und SSP 155

6. MESOPORÖSE TiO_2-FILME 157

6.1. TITANDIOXID 157

6.2. PHOTOKATALYSE MIT TiO_2 159
6.3. DARSTELLUNG VON MESOPORÖSEN TiO_2-FILMEN 161
6.3.1. Reine TiO_2-Filme 161
6.3.2. Eu-dotierte TiO_2-Filme 169
6.3.3. Experimenteller Teil TiO_2-Filme 172
6.4. PHOTOKATALYSE MIT TiO_2-FILMEN 173
6.4.1. Einführung 173
6.4.2. Einfluss der Farbstoff-Konzentration auf die Effizienz 174
6.4.3. Einfluss des Beschichtungsart der Filme auf die Katalysegeschwindigkeit 176
6.4.4. Kapazität der TiO_2-Filme 178
6.4.5. Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Effizienz 179
6.4.6. Vergleich mit anderen Filmen 185
6.4.7. Experimenteller Teil und Anhang zur Photokatalyse 186
6.5. ZUSAMMENFASSUNG 192

7. EXPERIMENTELLER TEIL 193

7.1. CHARAKTERISIERUNG 193
7.1.1. NMR-Spektroskopie (NMR) 193
7.1.2. Röntgendiffraktometrie (XRD) 193
7.1.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 193
7.1.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM) 193
7.1.5. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) 194
7.1.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) 194
7.1.7. N_2-Sorption 194
7.1.8. Gaschromatographie (GC / GC-MS) 194
7.1.9. UV-Vis Spektroskopie 195
7.1.10. Thermogravimetrie (TGA) 195
7.1.11. Profilometrie 195
7.2. BESCHICHTUNGSAPPARATUREN 196
7.2.1. „Spin-coating“ 196
7.2.2. „Dip-coating“ 197

8. ZUSAMMENFASSUNG 199

9. LITERATURVERZEICHNIS 205

DANKSAGUNG 215
ERKLÄRUNG 217
LEBENSLAUF 219

II. Chemikalienliste

Systematischer bzw. Trivialname (Reinheit)	Molare Masse [g mol^{-1}]	Hersteller / Vertrieb
Germanium(IV)isopropoxid (> 97%)	309.0	ABCR
3,7-Bis(dimethylamino)phenazathioniumchlorid (Methylen Blau)	373.9	Aldrich
P123 block-copolymer (PEO-PPO-PEO) $(HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$	~5800	Aldrich
Toluol (99%)	110.0	Merck
Ethanol (> 99.5%)	46.1	Merck
Tetraethylorthosilikat (TEOS) (>99%)	208.0	Merck
Brij56 ($C_{16}EO_{10}$) [$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$, n~10] Polyethylenglykol-hexadecylether	683.0	Merck
Tetraisopropylorthotitanat(IV) (TIP) (98%)	284.2	Merck
Aluminium(III)isopropoxid (99.99%)	204.2	Aldrich
Eisen(III)ethoxid (99%)	191.0	ABCR
Europium(III)chlorid $EuCl_3$*6 H_2O (99.9%)	366.2	Aldrich
Erbium(III)chlorid x (3)H_2O (99.9%)	381.7	Aldrich
Neodym(III)chlorid x (3)H_2O (99.9%)	358.7	Aldrich
Ytterbium(III)chlorid x (3)H_2O (99.9%)	387.5	Aldrich
Phenol (> 99.5%)	94.1	Aldrich
Catechol (> 98%)	110.1	Fluka
Hydrochinon (> 98%)	110.1	Fluka
Wasserstoffperoxid (30%)	34.0	VWR Prolabo
Eisen(III)oxid-Pulver (99.8%)	159.7	Fluka
Tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilikat Ethylenglykol-modifziertes Silan (EGMS)	272.1	-
Salzsäure (37 %)	36.5	VWR Prolabo
Natriumiodid (trocken) (optipur)	149.9	Merck
3-Chloropropyltriethoxysilan (> 95%)	347.3	Aldrich
Aceton (98%)	58.1	Merck
Kalium t-Butanolat (> 98%)	112.2	Merck
t-Butanol (> 99%)	74.1	Merck
Pentan (> 95%)	72.2	Merck
Acetylaceton (> 99%)	100.1	Merck

Systematischer bzw. Trivialname (Reinheit)	Molare Masse [g mol^{-1}]	Hersteller / Vertrieb
Kaliumcarbonat (trocken) (p.A.)	138.2	Merck
Magnesiumspäne (technisch)	24.3	prolabo
Ethylenglykol (99.8%)	62.1	Merck
Natriumsulfat (p.A.)	142.0	Merck
CD_3OD (99.8%)	32.0	euriso-top
$CDCl_3$ (99.8%)	120.4	euriso-top
DMSO-d_6 (99.8%)	84.2	euriso-top

Beschichtungssubstrate	Spezifikation	Hersteller / Vertrieb
Siliziumwafer	n-dotierte (As), Orientierung [111], (CZ) in der Stärke 625 µm (einseitig poliert) bzw. 200 µm (beidseitig poliert)	Siltronic AG
Glas-Objektträger	76x26x1 mm	Menzel GmbH
Scotch-Tape		(3M)
Tacphan		Lofo High Tech Film

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für kationisches Tensid (CTAB), anionisches Tensid (SDS) und ein Zwittertensid (Laurylsultaine).....5
Abbildung 2: Typische Vertreter der einzelnen Klassen der nicht-ionischen Tenside. 6
Abbildung 3: Übersicht über einen Teil von den derzeit bei BASF erhältlichen Block-Copolymeren, eingeteilt nach ihrem Aggregatzustand bei Raumtemperatur 7
Abbildung 4: Flüssigkristalline Phasen in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration 9
Abbildung 5: Schematisches Phasendiagramm für ein P123 – Wasser – Alkohol Gemisch in Abhängigkeit von der Temperatur.(L_a = lamellare Phase, H_1 = hexagonale Phase, I_i = kubische Phase, L_i = isotrope Phase).....9
Abbildung 6: Schematische Darstellung der zwei, den Sol-Gel Prozess, bestimmenden Reaktionen..11
Abbildung 7: Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionsgeschwindigkeiten von Kieselsäure vom pH-Wert.....11
Abbildung 8: Schematische Darstellung der abhängig vom gewählten pH-Bereich entstehenden Silica-Netzwerkstrukturen.....13
Abbildung 9: links: Aufsicht auf einen basenkatalysierten SiO_2-Films; rechts: Querschnittsaufnahme eines säurekatalysierten SiO_2-Films.....13
Abbildung 10: Übersicht über die diversen Materialklassen, die durch den Sol-Gel Prozess zugänglich sind. 15
Abbildung 11: Porendurchmesser ausgewählter poröser Materialien. Grau: Porenweitenbereich in dem MCM-41 darstellbar ist. 16
Abbildung 12: Aufbau des Zeolith A ($Me_{12}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12})$ * 27 H_2O), der als Trockenmittel, Ionen-austauscher oder Molekularsieb Verwendung findet. In Abhängigkeit mit welchem Gegenkation die Synthese erfolgt – MS 5 Å (Me = Ca^{2+}) – 3 Å (Me = K^+). 17
Abbildung 13: links: Aufnahme eines CPG, die gleichmäßige Porengröße gut aufgelöst, rechts: Aktivkohle mit breit gefächerter Porengrößenverteilung. 18
Abbildung 14: Lyotrope Templatphasen, links die 2-D hexagonale Mesophase (MCM-41), in der Mitte die kubische Mesophase (MCM-48) und rechts die lamellare Mesophase (MCM-50). 20
Abbildung 15: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen der anorganischen Spezies und der Kopfgruppe des Tensids im sauren, basischen und im neutralen Milieu. 22
Abbildung 16: Möglicher Mechanismus zur Bildung von MCM-41; die graue Schattierung entspricht der Zugabe der kondensierbaren anorganischen Spezies bzw. der Kondensation von SiO_2 (TLCT). 23
Abbildung 17: Kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. 24
Abbildung 18: Schematischer Ablauf des „Spin-coating“ Prozesses. 27
Abbildung 19: Schematischer Ablauf des „Dip-coating“ Prozesses. 27
Abbildung 20: Schematischer Ablauf des EISA-Prozesses anhand eines Tauchbeschichtungs-vorgangs. Die Grafik zeigt zum einen den Verlauf der Filmdicke in Abhängigkeit vom Abstand

der Probe von der Lösung und zum anderen die Zunahme der Tensid-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit, die seit der Benetzung vergangen ist. 28
Abbildung 21: Bragg-Bedingung erfüllt, d.h. es liegen die Bedingungen vor, die zu konstruktiver Interferenz führen, da der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. . 32
Abbildung 22: Die sechs geläufigsten Isothermentypen: I) mikroporös, II) unporös bzw. makroporös, III) makroporös mit geringen Fest-Gas-WW, IV) mesoporös, mit den 8 Einzelschritten der Sorptionsisotherme, V) mikro-mesoporös mit geringen Fest-Gas-WW, VI) unporös, sehr homogene Oberfläche, stufenweise Adsorption (Einkristall). 34
Abbildung 23: Zeigt die vier häufigsten Hysteresetypen, sowohl Typ H1 (plattenförmige Poren) als auch H4 (schlitzförmige Poren, Aktivkohle) sind recht ungewöhnlich. Die Typen H2 (typ. Mesostrukturierte Materialien) und H3 (Ink-Bottle Poren) treten häufiger in Erscheinung. 34
Abbildung 24: Vergleich der Diffraktogramme von SiO_2-Filmen mit steigendem Tensidgehalt (1 bis 10 Gew%. 42
Abbildung 25: TEM-Aufnahmen von SiO_2-Filmen mit unterschiedlicher Brij56-Konzentration, gute weitreichende Porenordnung nur bei der Probe mit der mittleren Tensid-Konzentration SiO_2-B-(5) erkennbar. 43
Abbildung 26: Querschnitt durch einen hexagonal geordneten mesoporösen SiO_2-Film (SiO_2-B-(5)). Unten rechts ist das Substrat (Si-Wafer) abgebildet, in der oberen linken Ecke ist der Klebstoff zu erkennen, mit dem zwei beschichtete Wafer fixiert wurden. 44
Abbildung 27: Querschnittspräparation eines schleuderbeschichteten SiO_2-Filmes (SiO_2-B-(5)) wie zuvor, Blickrichtung senkrecht zu den Porenkanälen. 44
Abbildung 28: Typisches Diffraktogramm des mesoporösen Silica-Films SiO_2-B-(5). Der *d*-Wert gibt die Wiederholungseinheit des Porensystems und damit die Poren - Porenwand Einheit wieder. 45
Abbildung 29: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe SiO_2-B-(5) und die aus dem Relativdruckbereich zwischen 0.05 und 0.3 ermittelte spezifische Oberfläche. 46
Abbildung 30: Nach der BJH-Theorie aus dem Desorptionszweig der Isotherme berechnete Porenradienverteilung der Probe SiO_2-B-(5). 46
Abbildung 31: Schema Aufbau für GI-SAXS, mit α = Auslenkwinkel und θ = Braggwinkel. 48
Abbildung 32: SAXS-Aufnahmen des hexagonal geordneten Silicafilms SiO_2-P-(5), hergestellt mit dem Coblock-Polymer P123, in 2 °-Schritten von 2 bis 90 °. 49
Abbildung 33: Die Streubilder die bei einem Probenwinkel von 6 °(oben), 44 °(mitte) und 60 °(unten) zum Röntgenstrahl resultieren. 50
Abbildung 34: TGA / DTA Auswertung einer EGMS Probe mit 20.4 Gew% Feststoffgehalt. 54
Abbildung 35: links) Spin-coaten: EGMS Beschichtungen mit variabler Rotationsgeschwindigkeit (1000 rpm punktiert, 4000 rpm gestrichelt, 8000 rpm durchgehend) nach Kalzinieren und im kleineren Bild unkalziniert. Bei den Proben 8000 rpm und 4000 rpm kann die hexagonale Ordnung erkannt werden. Rechts) Dip-coaten: unterschiedliche Ziehgeschwindigkeit (60 mm/min punktiert, 250 mm/min gestrichelt, 720 mm/min durchgehend) hergestellte Filme vor und nach dem Kalzinieren. 57

Abbildung 36: Alterungsabhängigkeit der periodischen Porenanordnung für die Probe 30/0/- (kalziniert 350 ℃ / 3 h). 58
Abbildung 37:Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme der Probe 30/0/-. 58
Abbildung 38: REM Aufnahme links, Aufsicht auf die Oberfläche der Probe 30/0/-, rechts TEM-Aufnahme dieser Probe. 59
Abbildung 39: Vergleich der Mesostrukturierung von EGMS-Filmen, hergestellt bei pH 2, in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration: a = 15/2/-, b = 20/2/-, c = 30/2/-, d = 40/2/- (500 ℃ kalziniert) 60
Abbildung 40: XRD Vergleich der bei 20/x/- (x = 0 bis 5) dargestellten, bei 500 ℃ kalzinierten, Filme 61
Abbildung 41: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der SiO_2-Filme, dargestellt mit den vier verschiedenen LC-Phasen in der Verdünnung THF : LC von 2 : 1 bei pH 0, von 15/0/2 unten, bis 40/0/2 oben. 63
Abbildung 42: XRD Vergleich der Verdünnungsreihe, (Unten 20/0/1, Mitte 20/0/2, Oben 20/0/4), alle kalziniert (350 ℃, 3 h). 64
Abbildung 43: Die REM-Aufnahme zeigt einen Querschnitt durch die Probe 20/0/1, deutlich sichtbar die Mesostrukturierung. 65
Abbildung 44: TEM-Aufnahmen von 30/0/1 (links) und 30/0/4 (rechts). 66
Abbildung 45: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Darstellung Metall-haltiger Silizium-dioxid-Beschichtungen am Beispiel vom Einbau von Metall-Brij56 Komplexen in eine SiO_2-Matrix. 75
Abbildung 46: Schema zur Darstellung der Me-Tensid Komplexe am Beispiel für Ge-/Ti-/Fe-Brij56 - Komplexe. 76
Abbildung 47: Allgemeine Strukturformel der Ge-Brij56 Komplexe mit den Signalzuordnungen für die NMR-Spektren. 78
Abbildung 48: 2-D NMR (HSQC) Spektren von (a) $Ge(O^iPr)_4$, (b) Brij56 und den Komplexen (c) Ge-Brij56 1-1, (d) Ge-Brij56 1-2, (e) Ge-Brij56 1-3. 78
Abbildung 49: Diffraktogramme für Ge-SiO_2 1-1 unkalziniert (links) kalziniert (rechts), mit Anteilen von Ge-Tensid im Beschichtungssol von 1 bis 10 Gew%. 79
Abbildung 50: Diffraktogramme von unkalzinierten Ge-SiO_2 Filmen bei Verwendung der drei verschiedenen Ge-Brij56 Komplexe (je 5 Gew%) (links). Zum Vergleich die gleichen Proben nach dem Kalzinieren bei 350 ℃ für 3 h (rechts). 80
Abbildung 51: TEM-Aufnahmen der Ge-SiO_2 Filme hergestellt mit je 5 Gew% der drei zur Verfügung stehenden Ge-Brij56 Komplexen: links Ge-SiO_2 1-1, mitte Ge-SiO_2 1-2, rechts Ge-SiO_2 1-3. 81
Abbildung 52: SAXS - Messungen der flüssigkristallinen Phasen (5 Gew% / H_2O), gebildet aus Brij56, den Ge-Brij56 1-1, 1-2 und 1-3 Komplexen und zum Vergleich das Ge-modifizierte P123. 82
Abbildung 53: TEM-Aufnahmen der verschiedenen Ti-SiO_2 Filme, die mit 5 Gew% der drei Ti-Brij56 Komplexe hergestellt wurden: links Ti-SiO_2 1-1, mitte Ti-SiO_2 1-2, rechts Ti-SiO_2 1-3. 83
Abbildung 54: Ti-SiO_2-Filme unkalziniert (links) und kalziniert (rechts), hergestellt mit 1 bis 10 Gew% Ti-Brij56 1-1 Komplex. 84

Abbildung 55: Al-SiO_2-Filme unkalziniert (links) und kalziniert (rechts), hergestellt mit 1 bis 10 Gew% Al-Brij56 1-2 Komplex. 86
Abbildung 56: TEM-Aufnahmen der Al-SiO_2 Filme hergestellt mit je 5 Gew% der drei zur Verfügung stehenden Al-Brij56 Komplexe: links Al-SiO_2 1-1; mitte Al-SiO_2 1-2, rechts Al-SiO_2 1-3. 86
Abbildung 57: Fe-SiO_2 Filme unkalziniert (links) und kalziniert (rechts), hergestellt mit 1 bis 10 Gew% Fe-Brij56 1-1 Komplex. 88
Abbildung 58: TEM-Aufnahmen der Fe-SiO_2 Filme mit unterschiedlichen Fe-Brij56 Komplexen. Alle Proben wurden mit 5 Gew% Komplex hergestellt: links Fe-SiO_2 1-1, mitte Fe-SiO_2 1-2, rechts Fe-SiO_2 1-3. 88
Abbildung 59: Vergleich der Diffraktogramme der Me-SiO_2 1-1 (5 Gew% Me-Brij56 Komplexe) mit SiO_2-B-(5). 89
Abbildung 60: Vergleich der berechneten Fremdmetallgehalte zu den tatsächlich mittels Röntgen-photoelektronenspektroskopie bestimmten Gehalten. 90
Abbildung 61: Die drei Möglichkeiten eine effiziente Lumineszenz von Seltenerdionen zu bewirken (ET = Energietransfer, REE = Seltenerd-Emission, LMCT = Ligand ➔ Metall Charge-Transfer Absorption, LC = Ligand-Absorption): a) Eine geeignete Matrix wird über die nötige Energie der Bandlücke angeregt und gibt diese über einen Energietransfer an das Seltenerdion weiter, welches diese Energie emittiert. b) LMCT - Absorption führt zu einem angeregten Seltenerdion, welches lumineszient. c) Ligandenabsorption, der angeregte Ligand transferiert die Anregungsenergie auf das Seltenerdion welches fluoreszierend auf das Grundniveau zurückgeht. 91
Abbildung 62: Die Röntgendiffraktogramme der Proben Eu-SiO_2 1-400, Eu-SiO_2 1-250; Tb-SiO_2 1-400 und (Tb/Eu 2/1)-SiO_2 1-400 nach Kalzinieren bei 350 ℃ für 3 h. 93
Abbildung 63: Photolumineszenzspektrum der Probe Eu-SiO_2 1-400, rot: Anregungs-, schwarz: Emissionspektrum. 94
Abbildung 64: Vergleich von reinem mesoporösem SiO_2 mit verschiedenen Ln-SiO_2 (5) Pulvern unter UV-Bestrahlung (oben) und Tageslicht (unten). Alle Ln-dotierten Proben wurden mit 5 Gew% Brij56 bzw. Ln-Brij56 1-1 Komplex hergestellt; die Eu-dotierte Probe lumineszient klar rötlich. .. 95
Abbildung 65: Vergleich der Röntgendiffraktogramme, von oben nach unten, Eu-, Er-, Nd- und Yb-SiO_2 7.5 Gew% schleuderbeschichtet und Kalziniert (350 °C / 3 h). 97
Abbildung 66: TEM-Aufnahmen der Eu-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Eu-SiO_2 (5) (links), Eu-SiO_2 (7.5) (mitte) und Eu-SiO_2 (10) (rechts). 97
Abbildung 67: TEM-Aufnahmen der Er-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Er-SiO_2 (5) (links), Er-SiO_2 (7.5) (mitte) und Er-SiO_2 (10) (rechts). 98
Abbildung 68: TEM-Aufnahmen der Nd-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Nd-SiO_2 (5) (links), Nd-SiO_2 (7.5) (mitte) und Nd-SiO_2 (10) (rechts). 98
Abbildung 69: TEM-Aufnahmen der Yb-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Yb-SiO_2 (5) (links), Yb-SiO_2 (7.5) (mitte) und Yb-SiO_2 (10) (rechts). 98
Abbildung 70: GI-SAXS Messung im 3 °-Winkel der unkalzinierten Yb-SiO_2 (5) Probe auf Tacphan-Folie. 99

Abbildung 71: Mechanismus für die Hydroxylierung von Phenol zu Catechol und Hydrochinon mit Fenton´s Reagenz nach Choi *et al.* 102
Abbildung 72: Vorgeschlagener Mechanismus von Preethi *et al*. für die Hydroxylierung von Phenol, der zu einem höheren Catechol / Hydrochinon-Verhältnis führt und über einen zyklischen Übergangszustand verläuft. 103
Abbildung 73: Vergleich der Diffraktogramme der hergestellte Fe-SiO_2 Pulverproben. 105
Abbildung 74: GC-Spektrum der Probe Fe-SiO_2-(3)-60-1, Markierungen rot für Phenol, schwarz für Catechol und blau für Hydrochinon. 107
Abbildung 75: Vergleich der Umsätze der Proben Fe-SiO_2-(3)-60-1, Fe-SiO_2-(8)-60-1 bei zwei verschiedenen Reaktionszeiten und Fe-SiO_2-(8)-80-1. Diese Testreihen wurden mittels GC-MS Analytik ausgewertet. 108
Abbildung 76: Direkter Vergleich der Umsatzrate der Testreihen Fe-SiO_2-(1)-60-1 (blau) und Fe-SiO_2-(1)-30-1 (rot). 110
Abbildung 77: Direkter Vergleich der Umsatzraten der Testreihen Fe-SiO_2-(2)-60-1 (blau), Fe-SiO_2-(2)-40-1 (rot) und Fe-SiO_2-(2)-30-1 (grün). 111
Abbildung 78: Testreihe Fe-SiO_2-(3)-60-1: die Reaktionsverlaufszeit gegen Umsatz zeigt die hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn (mit Trendlinien, schwarz). 112
Abbildung 79: Ansatz bei 60 ℃ mit den vier verschi edenen Fe-SiO_2 Pulverproben. 113
Abbildung 80: Umsatzrate für den analogen Ansatz von Abbildung 79, nur bei 30 ℃ mit den vier verschiedenen Fe-SiO_2 Pulverproben. 114
Abbildung 81: XRD-Messung der Pulverproben Fe-SiO_2 1-3. Unten: frisches Katalysatorpulver, oben: nach einmaliger Regeneration. 115
Abbildung 82: Umsatzraten des neuen Fe-SiO_2 1-4 (blau), des einmal regenerierten (rot) und des zum zweiten Mal (grün) regenerierten Katalysators. 116
Abbildung 83: Vergleich des Einflusses der Peroxidmenge auf die Umsatzrate. 117
Abbildung 84: Vergleich ausgewählter Proben hinsichtlich ihrer TON. 118
Abbildung 85: Das Verhältnis Catechol zu Hydrochinon dieser Proben. 119
Abbildung 86: Strukturformel des “single source“-Precursors. 139
Abbildung 87: Haupt- und Nebenprodukt der Zwischenstufe. 140
Abbildung 88: Keto- und Enol-Form der Zwischenstufe. 141
Abbildung 89: ^{1}H-NMR Spektrum von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on in deuteriertem Chloroform nach Kugelrohrdestillation. 141
Abbildung 90: Wechselwirkung eines Protons mit einem Sauerstoffatom. 142
Abbildung 91: ^{13}C-NMR Spektrum von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on in deuteriertem Chloroform nach Kugelrohrdestillation. 142
Abbildung 92: Strukturformel des mit TIP komplexierten 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on, mit Signalzuordnungen für Spektren in Abbildung 90 und 91. 143
Abbildung 93: Das ^{13}C-NMR Spektrum des mit TIP komplexierten 3-Acetyl-6-triethoxy-silylhexan-2-on mit Zuordnung der Signale. 144

Abbildung 94: Diffraktogramme von unkalzinierten (rot) und kalzinierten (blau) Filmen mit verschieden hohen SSP-Anteilen. Die Qualität der Mesostrukturierung ist stark von der enthaltenen SSP-Konzentration abhängig. 145
Abbildung 95: TEM-Aufnahmen ausgewählter Proben, mit Zunahme der Konzentration an eingesetztem SSP bestätigt sich der Trend der mit XRD ermittelt wurde. 146
Abbildung 96: XPS-Tiefenprofil-Messung der Probe TEOS/SSP 0/100. Aufgetragen nach Sputterzeit – 1 min Ar^+-Sputtern entspricht ca. 1 nm Tiefe – gegen Si- bzw. Ti-Anteil. 148
Abbildung 97: GI-SAXS Messungen (3 °Einfallswinkel) an TEOS/TIP Proben mit unterschiedlichen SSP-Anteilen. Die Aufnahmen von den reinen SiO_2 (oben links) und TiO_2 Beschichtungen (unten rechts) lassen sich durch Indizierung unterschiedlichen Strukturierungen zuordnen. 150
Abbildung 98: TEM-Aufnahmen der mit TEOS und SSP hergestellten Filme. 151
Abbildung 99: TEM-Aufnahmen der mit TIP und SSP hergestellten Filme. 151
Abbildung 100: Die drei Kristallmodifikationen von Titandioxid. 157
Abbildung 101: Energieniveauschema für Übergang Valenzband zu Leitungsband im TiO_2. 160
Abbildung 102: Kurzwinkelmessungen der Proben mit Kalzinierungstemperaturen von 300 ℃ bis 550 ℃, zwischen 0.9 und 5 °2 θ. 162
Abbildung 103: Temperaturabhängige XRD-Weitwinkelmessungen zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von amorphem TiO_2 zu Anatas. 162
Abbildung 104: links: Proben nach einmal Kalzinieren, rechts: nach achtmaligem Kalzinieren (Kalzinierungstemperaturen 300 ℃ bis 550 ℃)..... 163
Abbildung 105: Direkter Vergleich nach einmaligem und nach achtmaligem Kalzinieren der gleichen Probe, bei 350 ℃..... 164
Abbildung 106: TEM-Aufnahmen eines bei 300 ℃ kalzinierten (links) und eines bei 500 ℃ kalzinierten (rechts) TiO_2-Filmes. Der Maßstab entspricht oben 50 nm, unten vergrößert auf 30 nm. 165
Abbildung 107: Die Diffraktogramme zeigen den durch spin-coaten hergestellten Titandioxidfilm auf Glassubstrat, vor (rot) und nach (grün) Kalzinieren für 3 h bei 350 ℃. Es ist analog zu den Ergebnissen der SAXS Messung ein deutlicher Reflex und daraus abgeleitet, eine Mesostrukturierung zu erkennen. 167
Abbildung 108: Mesoporöser Titandioxid Film mit kubischer Mesostruktur, winkelabhängige GI-SAXS Messung zwischen 2 °und 90 °in 2 °Schritten. 168
Abbildung 109: Gegenüberstellung von kalzinierter (blau) und nicht kalzinierter Probe (rot) nach 3 h Alterungszeit des Sols (rechts). 170
Abbildung 110: TEM-Aufnahme der Eu-TiO_2 Probe (nach Kalzinieren vom Substrat abgekratzt). 171
Abbildung 111: Vergleich der Lumineszenzeigenschaften von Europium-dotiertem SiO_2 und TiO_2, Referenz links, undotiertes TiO_2. 171
Abbildung 112: Reduktion von Methylenblau zu farblosem Leuco Methylenblau durch Photokatalyse. 173
Abbildung 113: Zeitabhängige UV-Vis Messungen von MB-Lösungen, Messung der Absorptionsabnahme erfolgte bei λ = 660 – 670 nm. 174

Abbildung 114: Vergleich der beiden Farbstofflösungen hinsichtlich ihrer Effizienz in Abhängigkeit von der Zeit, c(MB) = 5 µmol L^{-1} (blau) und c(MB) = 12.5 µmol L^{-1} (rot), mit Referenzmessungen (gleiche Farbe, dünne Linie).....176
Abbildung 115: Vergleich der über Tauch- (rot) bzw. Schleuder- (blau) Beschichtungsprozesse hergestellten TiO_2-Filme.....177
Abbildung 116: Änderung der Kapazität eines TiO_2-Films, bei mehrmaligem Erneuern der Farbstofflösung, ohne Regeneration des TiO_2-Films.....178
Abbildung 117: Einfluss der Kalzinierungstemperaturen auf die Katalysegeschwindigkeit.....180
Abbildung 118: Oben: Proben noch in Farbstofflösung, UV-Bestrahlung 9 h. Es ist die photokatalytische Wirkung und die Aufnahme von MB zu sehen, abh. von der Kalzinierungstemperatur (links 300 °C, rechts 550 ° C) . Unten: Photo nach Verdunstung und einer UV-Bestahlungzeit von 6 h (links 300 °C, rechts 550 °C).....181
Abbildung 119: Vergleich des 4. und 8. (letzter) Testzyklus für die TiO_2-Filme in Abhängigkeit von ihrer Kalzinierungstemperatur hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität.....182
Abbildung 120: Vergleich der Effizienz über alle 8 Testzyklen, am Beispiel der Probe, die bei 400 °C kalziniert wurde.....183
Abbildung 121: Vergleich der Filme und der Farbstofflösung nach Versuchsende der 8. Testreihe nach 8 h Bestrahlungsdauer.....183
Abbildung 122: Messung der Transmissionszunahme in den Methylenblaulösungen nach 8 h Bestrahldauer mit UV-Licht.....184
Abbildung 123: Messungen der TiO_2-Filme nach 8 h.....184
Abbildung 124: Vergleich der Transmissionszunahme zwischen einem SiO_2-Films mit einem TiO_2-Film.....185
Abbildung 125: Vergleich der Katalysegeschwindigkeit des Titandioxidfilms mit anderen Filmen.....186
Abbildung 126: Spin-Coater der Firma Laurell, Programmierfeld, und Probenkammer.....196
Abbildung 127: Tauchbeschichter, Eigenbau aus ehemaligem Czochralski-Ziehapparat.....197

IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nomenklatur für über TEOS dargestellte SiO_2-Filme. 41
Tabelle 2: N_2-Sorptionsdaten für ausgewählte SiO_2-Proben, hergestellt unter Verwendung von Brij56 als Templatbildner (Ausheiztemperatur 350 ℃ für 3h). 42
Tabelle 3: Die Daten aus N_2-Sorption und Röntgendiffraktometrie für die Probe SiO_2-P-(5). 47
Tabelle 4: Nomenklatur für über EGMS dargestellte SiO_2-Filme. 56
Tabelle 5: Schichtdickenmessung kalzinierter SiO_2-Filme (Kalzinierungstemperatur hier 350 ℃) bei versch. Rotationsgeschwindigkeiten (rpm). 56
Tabelle 6: Stickstoffsorptionsmessungen von Proben, die mit unterschiedlich konzentrierten LC-Mischungen, bei pH 2 synthetisiert wurden 60
Tabelle 7: Stickstoffsorptionsmessungen in Abhängigkeit vom pH Wert, bei konstantem P123 Anteil in der LC-Phase. 62
Tabelle 8: Schichtdickenmessung [nm] in Abhängigkeit vom pH-Wert. 62
Tabelle 9: Vergleich der Reflexe von reinen EGMS-basierenden Silica-Filmen und denen mit verschiedenen Verdünnungsgraden 64
Tabelle 10: Schichtdicken [nm] der kalzinierten Filme. 65
Tabelle 11: Vergleich der N_2-Sorptionsdaten von reinen EGMS Silica-Filmen mit 1-1 THF Verdünnungen 66
Tabelle 12: Zusammenfassung der d_{100}-Werte für die verschiedenen Ge-Brij56 Komplexe in SiO_2 vor und nach Kalzinierung. 80
Tabelle 13: Analyse-Ergebnisse für Germanium-haltige Silica-Filme, hergestellt mit jeweils 5 Gew% Ge-Brij56 Komplex, Germaniumgehalt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt, spezifische Oberfläche und BJH-Porenradienverteilung über N_2-Sorptionsmessungen. 81
Tabelle 14: Analyse-Ergebnisse für Titan-haltige Silica-Filme; Titangehalt mittels Röntgenphoto-elektronenspektroskopie, spezifische Oberfläche und BJH-Porenradienverteilung aus N_2-Sorptionsmessungen. 84
Tabelle 15: Analyse-Ergebnisse für Aluminium-haltige Silica-Filme, spezifische Oberfläche und Porendurchmesser aus N_2-Sorptionsmessungen 85
Tabelle 16: Analyse-Ergebnisse für Eisen-haltige Silica-Filme; Eisengehalt aus der Röntgenphoto-elektronenspektroskopie, spezifische Oberfläche und BJH-Porenradienverteilung aus N_2-Sorptionsmessungen. 87
Tabelle 17: Vergleich der spezifische Oberflächen und BJH-Porenradien, mit den *d*-Werten und den theoretischen und gemessenen Ln/Si-Verhältnissen. 93
Tabelle 18: Vergleich der über Röntgendiffraktometrie ermittelten d_{100}-Werte. 96
Tabelle 19: Vergleich der durch die N_2-Sorption ermittelten spezifische Oberflächen und Porenradien. 96
Tabelle 20: Vergleich der Ln-Si Verhältnisse, die über die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt wurden. 99
Tabelle 21: XPS Ergebnisse für die zur Katalyse verwendeten Fe-haltigen Silicapulvern. 104

Tabelle 22: Die Fe-SiO_2 Pulver Ergebnisse der N_2-Sorptionsmessungen.....104
Tabelle 23: Nomenklatur für die bei den Katalysezyklen für die Phenolhydroxylierung verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen. 106
Tabelle 24: Vergleich der Reflexlagen des neuen und des regenerierten Katalysators Fe-SiO_2 1-3..115
Tabelle 25: Die durch N_2-Sorption ermittelten spezifische Oberflächen und die theoretischen und gemessenen Si/Ti - Verhältnisse.....146
Tabelle 26: Ergebnisse der N_2-Sorption und der Röntgenbeugung für den neuen Ansatz mit TEOS und SSP (z.T. keine Reflexe, nur Schultern (s) vorhanden). 147
Tabelle 27: Ergebnisse der Röntgenbeugung, Schichtdickenbestimmung und N_2-Sorption für die einzelnen Ansätzen nach Kalzinierung (Si = TEOS, Ti = TIP).....149
Tabelle 28: Physikalische Eigenschaften von Anatas und Rutil. 158
Tabelle 29: Dektak-Schichtdickenmessung der TiO_2-Filme in Abhängigkeit der Kalzinierungs-temperaturen 166
Tabelle 30: Die Daten aus der N_2-Sorption für die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben. 166
Tabelle 31: Netzebenenabstände der Eu-TiO_2 Proben (calc. 400 ℃, 3 h) 169
Tabelle 32: Stickstoffsorptionsdaten der Europium-dotierten TiO_2-Probe, kalziniert bei 400 ℃.....170
Tabelle 33: Daten für verwendete TiO_2-Filme.....175
Tabelle 34: Tauchbeschichteter TiO_2-Film.....176
Tabelle 35: Rotationsbeschichteter TiO_2-Film.....177
Tabelle 36: Angaben des verwendeten Films.....178
Tabelle 37: Daten der verwendeten TiO_2-Filme, mit Kalzinierungstemperaturen zwischen 300 ℃ und 550 ℃..... 179
Tabelle 38: Daten der verwendeten Filme.....185

V. Abkürzungsverzeichnis

℃	Grad Celsius
~	ungefähr
Å	Ångström
A	Ampere
A_0	Absorption vor Photokatalyse
A_x	Absorption nach x h UV-Bestrahlung
ε_0	elektrische Feldkonstante im Vakuum
δ	Partialladung / chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
λ_{em}^{max}	Hauptemissionswellenlänge
ν	Wellenzahl
Ø	Durchmesser
θ	Beugungswinkel
X_{Phenol}	Umsatzrate (Phenol)
α	Auslenkwinkel
*A2***	Precursorlösung (*A*-acid *2*-2-stufige Synthese **-2.Versuch)
A_{BET}/A_{ges}	spezifische Oberfläche bzw. Gesamtoberfläche
a. u.	beliebige Einheiten (engl.: arbitrary units)
as	unkalziniert (as synthesized)
at%	Atomprozent
b	Block
BET	Brunauer & Emmett & Teller, Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BJH	Barrett & Joyner & Halenda, Bestimmung der Porenradienverteilung
Brij56	PE-b-PEO (Hexadecyl-b-Polyethylenoxid(10))
BTME	(bis(trimethoxysilyl)ethane)
BTSE	(bis(triethoxysilyl)ethane)
C	BET-Konstante *oder* Zyklus (engl.: cycle)
c	Konzentration
calc	Kalziniert
CAT	Catechol
cm	Zentimeter
CMC	kritische Micellen-Konzentration (engl.: critical micelle concentration)
cps	Counts Per Second
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetyltrimethylammoniumbromid)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition)
d	Tag *oder* Durchmesser
d	Wiederholungseinheit

D	Kristallitdicke
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDFA	Erbiumdotierter optischer Faserverstärker
EISA	Evaporation Induced Self Assembly
E_g	Bandlücke
EG	Ethylenglykol
EGMS	Ethylenglykol-modifiziertes Silan
eV	Elektronenvolt (1 eV = 1.602 * 10^{-19} J)
FID	Flammenionisationsdetektor
FSM	Folded Sheet Mesoporous
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GI-SAXS	Grazing-Incidence-SAXS
Gew.%	Gewichtsprozent (engl.: weight percent)
h	Stunde
H_b	Halbwertsbreite
hkl	Millersche-Indizes
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
HQ	Hydrochinon
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
IEP	Isoelektrischer Punkt
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Formfaktor *oder* Kelvin
LC	Liquid Crystal
log	dekadischer Logarithmus
m	Masse
M	Molarität *oder* Molekulargewicht
M41S	SiO_2 mit hexagonaler Porenstruktur
MB	Methylenblau
mbar	Millibar
MCM	Mobil Composition of Matter
Me	Metall
mg	Milligramm
min	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
µmol	Mikromol
mol%	Mol-Prozent
MS	Massenspektrometrie

NIR	Nahinfrarot (0.75 – 1.4 µm)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
n_m	Monoschichtkapazität
nm	Nanometer
O	Ordinate
p/p_0	Relativdruck
p_0	Sättigungsdampfdruck
P25	kommerziell erhältliches TiO_2 (25% Rutil, 75% Anatas)
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
pH	pondus Hydrogenii
Pluronic P123	PEO-b-PPO-b-PEO (PEO : PPO : PEO ~ 20 : 70 : 20)
PMO	Periodisch geordnete Mesoporöse Organosilicas
ppm	parts per million
PVD	Physical Vapor Deposition
PZC	pH-Wert, bei dem die Oberflächenladung null ist (engl.: point of zero charge)
q	Ladung
r	Abstand (Radius)
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rgl	Reaktionsgleichung
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S	Steigung
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SBA	Santa Barbara Amorphous
SDA	Strukturdirigierende Agens
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl.: sodium dodecyl sulfate)
SSP	Single-source Precursor
STA	simultane Thermoanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TEOT	Tetraethylorthotitanat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIP	Tetraisopropylorthotitanat
TLCT	True Liquid Crystal Templating-Verfahren
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TON	Turn Over Number (Wechselzahl)

UV	Ultraviolettes Licht (1 nm – 380 nm)
V	Volumen *oder* Volt *oder* Potential
W	Watt
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)

1. Einleitung

Mesoporöse Materialien in Form von Monolithen, Filmen und Pulvern sind aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften – wie z.B. ihrer großen Oberfläche, der hohen Variabilität, der modellierbaren Morphologie, der flexibel einstellbaren chemischen Selektivität und Aktivität – für eine Vielzahl von potentiellen Anwendungen in hohem Maße von Interesse.
Beschichtungen über den Sol-Gel Prozess können als kostengünstige Alternative zur chemischen oder physikalischen Gasphasenabscheidung (CVD-, PVD-Prozessen) für diverse Anwendungen gerade im großtechnischen Bereich, für Korrosionsschutz, Katalyseprozesse oder für optische Anwendungen z.B. zur Entspiegelung von Glasoberflächen, Verwendung finden.
Günstige Ausgangschemikalien und der relativ geringe technische Aufwand, der für die gängigsten Beschichtungsmethoden – wie Beispielsweise dem “dip-coaten“, “spin-coaten“, “sprayen“ oder “casten“ – benötigt wird, sind einige der Vorzüge des Sol-Gel Prozesses. Desweiteren sind die chemische Zusammensetzung der Beschichtung, sowie die physikalischen Anforderungen an die Beschichtung – wie z.B. die Schichtdicke, Härte, Elastizität, Grenzflächenbeschaffenheit oder die Porosität – durch eine Vielzahl an genau einstellbaren Parametern und die große Palette an zumischbaren Komponenten äußerst variabel.

In dieser Arbeit wird sowohl die Synthese von monooxidischen, mesostrukturierten Beschichtungen auf Basis von Silizium und Titan untersucht, als auch deren chemische Modifizierung und diese exemplarisch in Anwendungen getestet. Als häufig verwendete Precursoren haben sich Metall-Alkoxide wie Tetraethylorthosilikat (TEOS), Tetramethyl-orthosilikat (TMOS) oder Tetraisopropylorthotitanat (TIP) etabliert.
Sie sind relativ ungiftig, leicht modifizierbar und wegen ihres flüssigen Aggregatzustandes bei Raumtemperatur einfach zu handhaben. Von einem solchen Edukt ausgehend, wurde ein Silica-Precursor, der bis dato nur zur Darstellung von monolithischen Formkörpern angewendet wurde, als Basis für Silica-Beschichtungen getestet. Dieser Precursor, der durch Substitution des Alkoxids mit Ethylenglykol hergestellt wird, hat sich zur Darstellung von Chromatographiesäulen mit bimodaler Porenradienverteilung als gut geeignet erwiesen. Das sogenannte Ethylenglykol-modifzierte Silan (EGMS) zeichnet sich im Gegensatz zu den, im ersten Teil der Arbeit verwendeten, Metall-Alkoxiden durch eine schnelle Kondensation auch ohne saure oder basische Katalyse aus. Durch Verwendung dieses Precursors in Gegenwart einer flüssigkristallinen (LC) -Phase, bestehend aus Tensid und Wasser, können

Filme dargestellt werden, die sowohl eine definierte Mesostrukturierung besitzen, als auch eine hohe Flexibilität hinsichtlich der einstellbaren Schichtdicken aufweisen.

Im weiteren werden verschiedene Methoden zur Darstellung von gemischt-oxidischen, mesostrukturierten Beschichtungen mit einer Funktionalisierung durch Einbau von Fremdmetallzentren in die Silica oder Titandioxidmatrix und deren Charakterisierung beschrieben.
Ein entscheidender Nachteil von mesoporösen Silica-Filmen ist der inerte und katalytisch inaktive Charakter dieses Materials. Daher kann es nur als Trägermaterial für eine aktive Spezies verwendet werden, die speziell der jeweiligen Anwendung angepasst in die Matrix eingebracht wird.
In dieser Arbeit wird der Einbau verschiedener Haupt-, Nebengruppen- und Lanthanoid-Metallionen als aktive Zentren in die mesoporösen Matrix beschrieben.

Es sind diverse Methoden zur Modifikation von porösen Silica-Materialien bekannt. Unter anderem das sogenannte „post-treatment“, bei dem in die kalzinierten Porensysteme die jeweilige funktionelle Einheit nachträglich eingebracht wird. Nachteil dieser Präparations-methode ist allerdings die Verstopfung der Porensysteme, was Inhomogenitäten und eine Verringerung der möglichen katalytischen Wirksamkeit zur Folge haben kann.
Eine andere Methode zur Funktionalisierung ist die Co-Kondensation der aktiven Spezies über den Sol-Gel Prozess mit dem anorganischen Grundgerüst. Diese Syntheseroute scheitert allerdings oft an den zu unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensations-geschwindigkeiten und führt somit nicht zu dem Ziel, homogene mischoxidische Beschichtungen darzustellen.
Zur Umgehung dieses Problems wird ein organofunktionelles Silan so modifiziert, dass das Fremdmetall – in diesem Fall Titan – koordinativ an das Silan gekoppelt werden kann. Dieses Molekül zeigt sich hinsichtlich der Bedingungen im Sol, sowohl bei Si- als auch bei Ti-Precursorbedingungen stabil und kann zur Darstellung von gemischtoxidischen Si-Ti Filmen eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wird noch ein anderer Ansatz verfolgt, der die Problematik der Co-Kondensation umgeht. So wird zwar ebenso von einem Si-Alkoxid als Precursor ausgegangen, welches auch durch Dotierung mit anderen Metall-Alkoxiden bzw. Metall-Chloriden modifiziert wird, allerdings erfolgt diese Dotierung indirekt, indem die aktive Spezies vorab mit dem strukturgebenden Tensid komplexiert wird. Dadurch kann eine homogene, definierte Elementzusammensetzung und eine Mesostrukturierung mit hohen spezifischen Oberflächen und eng definierten Porenradienverteilung erreicht werden.

Diese gemischtoxidischen, mesostrukturierten Filme wurden am Beispiel von mit Eisen dotiertem Silica in der Phenolhydroxylierung hinsichtlich ihres katalytischen Potentials getestet.

Der letzte Aspekt den diese Arbeit umfasst, beschäftigt sich mit der Darstellung und Messung der katalytischen Aktivität von mesoporösen bzw. nanokristallinen Titandioxidfilmen durch Bestimmung der photokatalytischen Wirkung auf den Abbau eines Farbstoffes.

2. Grundlagen

2.1. Tenside

Generell werden Substanzen, die über mindestens einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil verfügen und somit einen amphiphilen Charakter aufweisen, aufgrund ihrer Grenzflächenaktivität, als Tenside bezeichnet (abgeleitet vom lat. tensio = Spannung). Eine herausragende Funktion amphiphiler Stoffe ist die Herabsetzung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Der hydrophobe Rest wird klassischerweise meist durch Alkylgruppen in variabler Länge aufgebaut. Typische Kettenlängen liegen zwischen C8 und C22. Ionische Tenside werden in Abhängigkeit der Ladung der Kopfgruppe kategorisiert. Die bekanntesten kationischen Tenside sind aus quartären Ammonium-Gruppen aufgebaut oder sind die Salze langkettiger primärer Amine z.B. Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

Industriell werden jedoch meistens anionische Tenside verwendet, wie z.B. lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) die als Basistenside in Waschmitteln zu finden sind oder das ebenfalls häufig verwendete Natriumdodecylsulfat (SDS).[1] Daneben gibt es die Gruppe der Amphotenside (Zwittertenside), die neben einer positiven auch eine negative Kopfgruppe aufweisen (Abbildung 1).

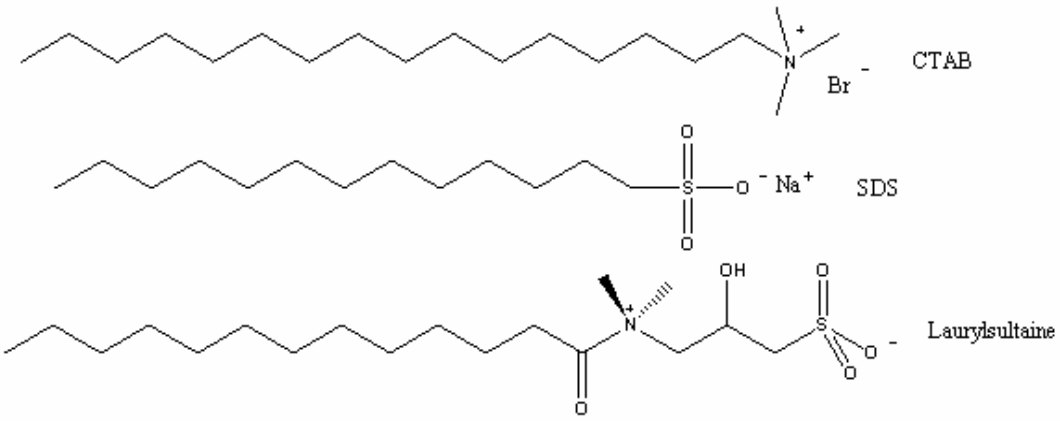


Abbildung 1: Beispiele für kationisches Tensid (CTAB), anionisches Tensid (SDS) und ein Zwittertensid (Laurylsultaine).

Eine weitere große Tensidklasse umfasst die Gruppe der nichtionischen Tenside, die gerade in der Synthese mesoporöser Materialien von großem Interesse ist. Diese sind in einer großen Vielfalt an Molekularmassen und Monomerbausteinen kommerziell erhältlich.[2] Da fast alle Vertreter dieser Klasse biologisch abbaubar sind und gleichzeitig eine hohe Waschleistung bei geringen Temperaturen aufweisen, konkurrieren sie mit den herkömmlichen anionischen Tensiden auf diesem Sektor.

Eine grobe Einteilung kann anhand der sie aufbauenden Monomereinheiten vorgenommen werden. So kann aufgrund der zugrundeliegenden Bausteine – bestehend aus oligomeren Ethylenoxid-Einheiten, den oligomeren Alkylphenol-Ethylenoxid-Einheiten, Sorbitolester-Einheiten und den amphiphilen Block-Copolymeren – unterschieden werden. Zu diesen einzelnen Klassen gibt Abbildung 2 jeweils ein paar der bekanntesten, erhältlichen Vertreter an.[3]

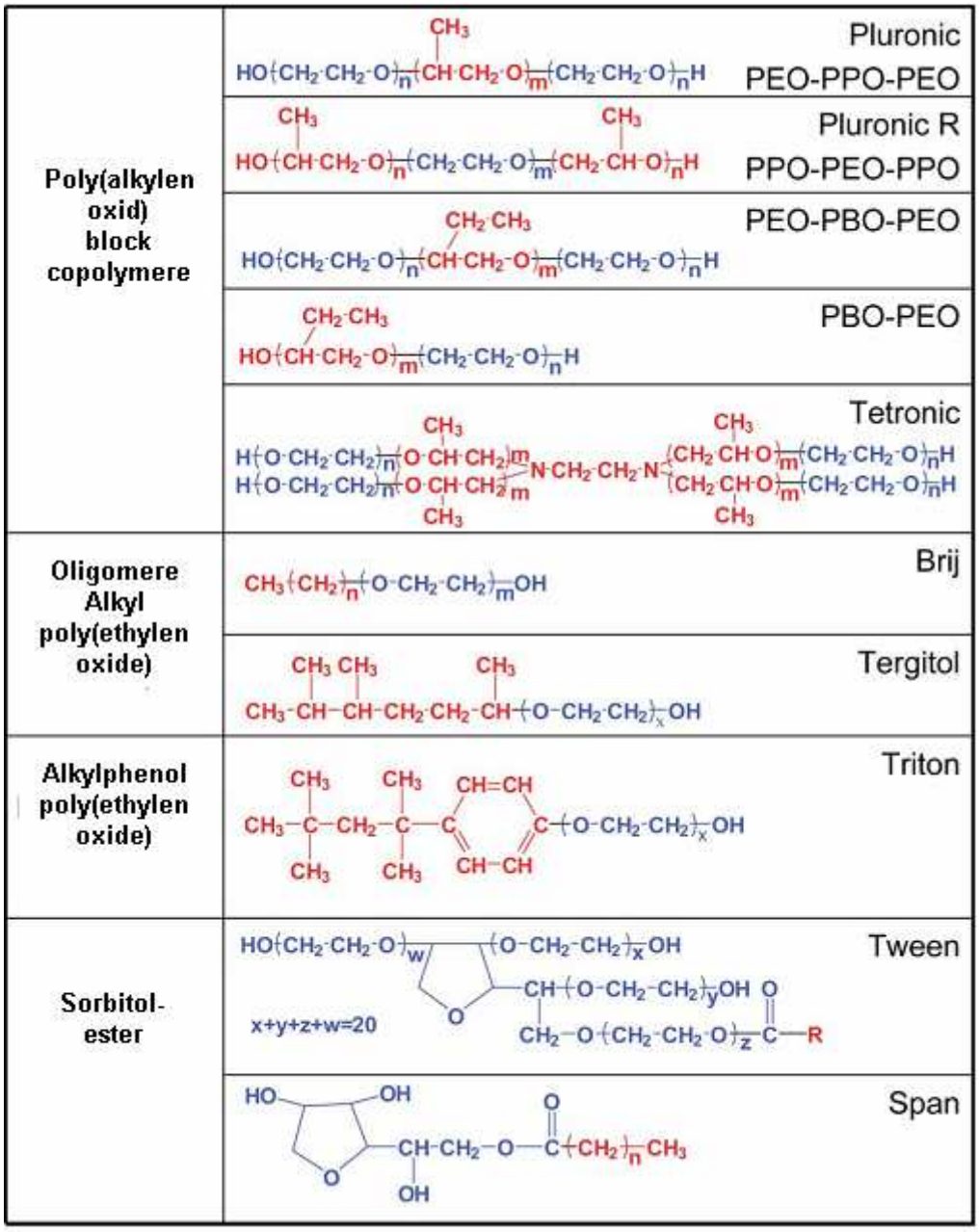


Abbildung 2: Typische Vertreter der einzelnen Klassen der nicht-ionischen Tenside.[3]

Der Grund für das große Interesse, gerade an Block-Copolymeren, liegt in der sehr flexiblen Kettenlängengestaltung und dem Aufbau dieser Moleküle aus verschiedensten Monomereinheiten. Möglich sind Molekülmassen von wenigen hundert bis zu mehreren 10 000 g mol^{-1}. Damit einhergehend, besteht die Möglichkeit zur Darstellung von porösen

Materialien mit Porengrößen, die sonst nur durch eine aufwändige Syntheseführung über Zugabe von Quellagenzien und ähnlichem zugänglich wären.[4]

Dies erklärt auch die mittlerweile sehr große Anzahl an verschiedenen Block-Copolymeren die kommerziell erhältlich sind. Eine Übersicht, über die allein von der BASF vertriebenen Block-Copolymere, gibt die Abbildung 3.

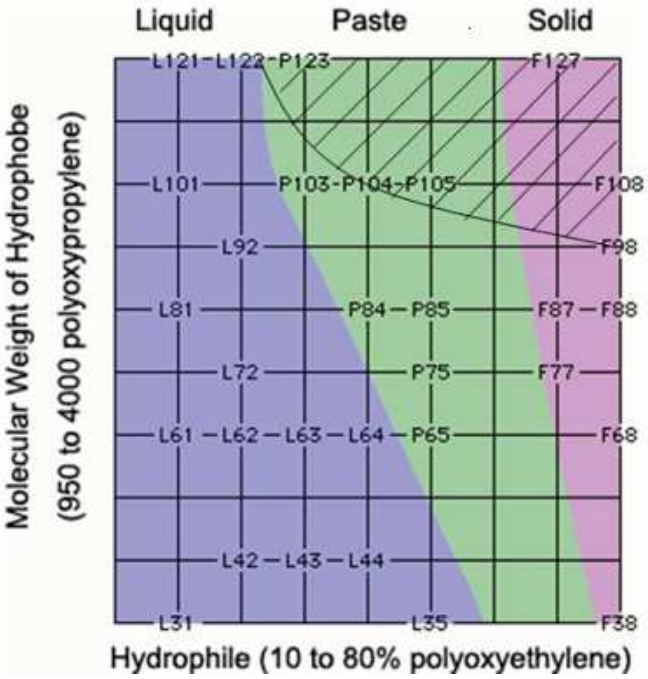


Abbildung 3: Übersicht über einen Teil von den derzeit bei BASF erhältlichen Block-Copolymeren, eingeteilt nach ihrem Aggregatzustand bei Raumtemperatur.[3, 5]

2.2. Micellbildung

Solange Tenside in sehr niedriger Konzentration in wässrigem Medium vorliegen, lagern sie sich bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft an, wobei sich der hydrophile Tensidteil in der wässrigen Phase befindet, während der hydrophobe Rest in die Gasphase hineinragt. Wird die Tensid-Konzentration erhöht, bilden sie an dieser Phasengrenze eine Monolage aus, welche die Oberflächenspannung der Lösung verringert. Sobald diese Monolage vollständig besetzt ist, sind die restlichen Tensidmoleküle statistisch in der Lösung verteilt. Bei weiterer Tensidanreicherung bilden sich ab Überschreiten der sogenannten kritischen Micellen-Konzentration (cmc – critical micelle concentration) sphärische Aggregate, sogenannte Micellen, aus. Diese zeigen in wässrigem Medium einen typischen Aufbau, bei dem die hydrophoben Ketten von den hydrophilen Kopfgruppen wie von einer Schutzhülle gegen das hydrophile Medium abgeschirmt werden. Der Durchmesser der Micelle wird fast ausschließlich durch die Länge der hydrophoben Kette bestimmt und hat daher ungefähr die doppelte Länge der hydrophoben Anteile. Erfolgt eine weitere Aufkonzentration des Tensids, so bilden sich aus diesen sphärischen Micellen zylinder- oder scheibchenförmige Micellen oder auch Tensiddoppellagen aus, in die Wassermoleküle quasi

verkapselt werden. Ausgehend von diesen Micellaggregationen können sich bei höheren Tensid-Konzentrationen flüssigkristalline Phasen ausbilden.

Zur Bestimmung der realisierbaren Aggregationsformen wurde von Israelachvili das sogenannte „packing parameter“ (p)- Konzept entwickelt, bei dem einige strukturellen Eigenschaften des Tensids mit einfließen.[6] So lässt sich aus dem Verhältnis zwischen dem Volumen der Tensidkette (v), dem Produkt aus Kettenlänge (l) des hydrophoben Tensidrestes und dem Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe des Tensids (a) der packing parameter (p) bestimmen.

$$p = \frac{v}{a \cdot l} \qquad \text{Gleichung (1)}$$

Dabei kann über den erhaltenen p-Wert eine Aussage über die voraussichtlich resultierende Micellenform getroffen werden. So werden für p < ⅓ bevorzugt sphärische Micellen gebildet, während bei Packungsparametern zwischen ⅓ und ½ zylinderförmige Micellen, die bevorzugt 2-D hexagonal geordnete flüssigkristalline Phasen ausbilden, erhalten werden. Bei Packungsparametern zwischen ½ und ⅔ ist die Bildung von kubischen Aggregaten bevorzugt, bei Werten um p = 1 werden hingegen lamellare Phasen und Doppelschichten generiert.

Steigt der Platzbedarf der hydrophoben Gruppen weiter an, so sind Packungsparameter von p > 1 möglich und damit die Inversion der zuvor beschriebenen Systeme.

Bei den zylinderförmigen Micellen erfolgt das weitere Wachstum ausschließlich entlang der bereits vorhandenen langen Achse, wodurch der Durchmesser konstant bleibt. Diese lagern sich bei weiterer Aufkonzentration zu zweidimensionalen, hexagonalen Aggregaten zusammen. Einige Tenside sind in der Lage bei noch höheren Konzentrationen kubische und lamellare LC-Phasen zu bilden. Der gesamte Prozess der Anreicherung von Tensid in Lösung ist in der Abbildung 4 vom statistisch verteilten Monomer, bis zur lamellaren flüssigkristallinen Mesophase aufgetragen.

Bei weiterer Erhöhung der Tensid-Konzentration in Wasser kehrt sich die Micellbildung um, es bilden sich inverse Micellen aus, d.h. Phasen, in denen die hydrophilen Komponenten das Micellvolumen einnehmen und in wässriger Phase das Wasser verkapseln, umhüllt von den hydrophoben Ketten.[7]

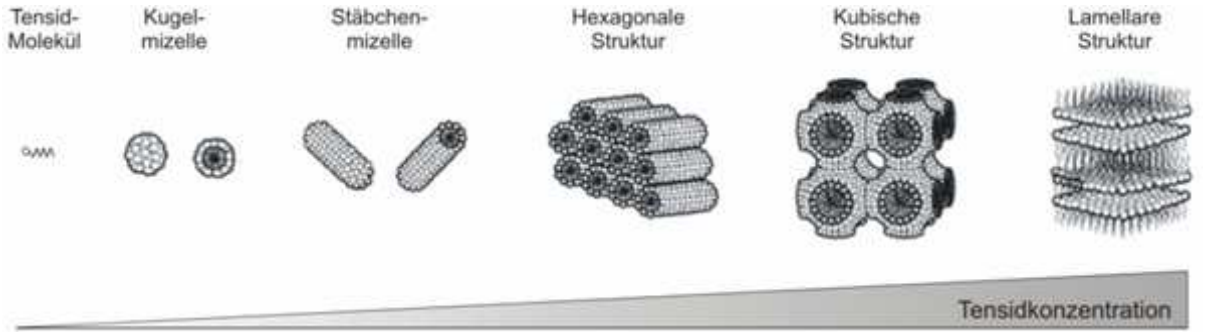


Abbildung 4: Flüssigkristalline Phasen in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration.[8]

Die Ausbildung solcher mehrdimensionaler Aggregate wird als Flüssigkristall- oder Mesophase bezeichnet. Diese weisen eine weitreichende Fernordnung der Systeme auf und besitzen gleichzeitig den fluiden Charakter normaler Flüssigkeiten.

Eine Klassifikation dieser flüssigkristallinen Phasen kann nach ihrer Dimensionalität erfolgen. Dies sind zum einen die eindimensionalen lamellaren Phasen, die aus übereinander gestapelten Schichten bestehen. Die bekannteste zweidimensionale Phase ist die hexagonale Aggregation, die aus den oben beschriebenen zylinderförmigen Micellen aufgebaut ist und eine Vorzugsrichtung aufweist. Desweiteren sind noch dreidimensionale Phasen möglich, zu denen u.a. kubische Aggregate gehören. Deren Darstellung ist auf die Ausbildung von Micellbrücken zwischen Kugelmicellen zurückzuführen und ist meist nur bei sehr genau eingestellten Bedingungen erreichbar. Je nach Tensidart und Solzusammensetzung werden die beschriebenen LC-Phasen bei unterschiedlichen Tensid-Konzentrationen erhalten.

Exemplarisch ist ein ternäres Phasendiagramm in Abbildung 5 gezeigt, in dem die einzelnen Phasen der jeweiligen Tensid-Wasser-Konzentration gegen ein Lösemittel aufgetragen sind. Solche Untersuchungen wurden z.B. von Alexandridis *et al.*[9] oder von Gibaud *et al.*[10] erstellt. Das in Abbildung 5 gezeigte Phasendiagramm gilt für das System bestehend aus dem Block-Copolymer P123 ($EO_{30}PO_{70}EO_{30}$) und einem Wasser-Ethanol-Gemisch.

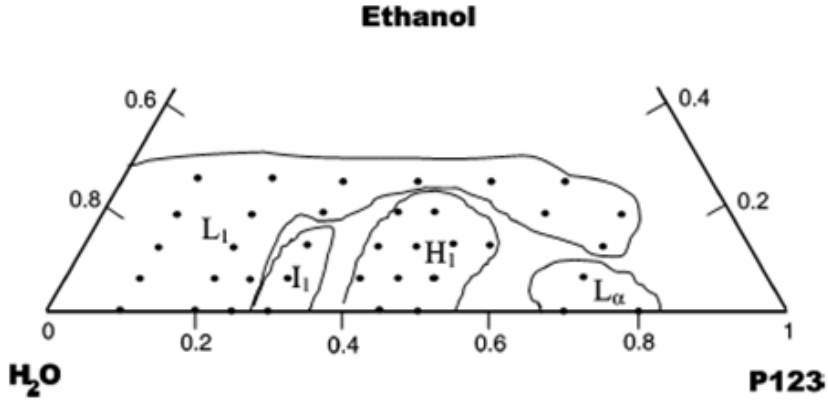


Abbildung 5: Schematisches Phasendiagramm für ein P123 – Wasser – Alkohol Gemisch in Abhängigkeit von der Temperatur.(L_a = lamellare Phase, H_1 = hexagonale Phase, I_i = kubische Phase, L_i = isotrope Phase).[10]

In Abhängigkeit des Volumenverhältnisses zwischen der hydrophilen und der lipophilen Kette (V_H/V_L) wurde gerade für die nichtionischen Tenside ein Zusammenhang mit den resultierenden Mesophasen herausgefunden. So zeigen Tenside mit einem hohen V_H/V_L Verhältnis (wie z.B. F108, F98, F127, Brij700) eine Präferenz zur Bildung einer bestimmten kubischen Mesophase. Hingegen neigen Tenside mit einem ausgeglichenem V_H/V_L Verhältnis (wie z.B. P123) eher zur Bildung einer 2-D hexagonalen Mesophase oder einer 3-D kubischen Phase *(Ia3d*).[11]

2.3. Der Sol-Gel Prozess

2.3.1. Definitionen

Allgemein versteht man unter Sol-Gel Prozessen die Kondensation kolloidal gelöster Partikel zu dreidimensionalen Netzwerken, wobei die Größe der Kolloide zwischen 1 und 1000 nm variieren kann. Sol-Gel Prozesse bestehen im Wesentlichen aus zwei simultan stattfindenden Reaktionen: Hydrolyse und Kondensation, wobei die Hydrolyse der Precursormoleküle meist basen- oder säurekatalysiert stattfindet. Da in den meisten Fällen ein Metallalkoxid als Precursor verwendet wird, wird bei der Kondensation zwischen Wasser- und Alkoholkondensation unterschieden (s. Abbildung 6).
Der Sol-Gel Prozess eröffnet die Möglichkeit zur Synthese vieler unterschiedlicher Materialien unter Anwendung verschiedenster Ausgangsstoffe. Hier werden im Detail die Sol-Gel typischen Reaktionen und Vorgänge am Beispiel von Si-Precursoren erläutert.

2.3.1.1. Sol-Gel Chemie ausgehend von Si-Precursoren

SiO_2-Partikel waren die ersten geordneten mesoporösen Materialien, die über den Sol-Gel Prozess dargestellt wurden.[12] Bis zum heutigen Zeitpunkt befassen sich eine Vielzahl von Publikationen mit der Modifizierung und Variation dieser Materialien.[13-15] Daher beschäftigt sich dieser Abschnitt mit den Vorgängen beim Sol-Gel Prozess. Wie zu Beginn kurz erwähnt, laufen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen synchron ab.
Die Abbildung 6 zeigt am Beispiel von Alkoxysilanen die beiden Reaktionen, die dem Sol-Gel Prozess zugrunde liegen. Über diese zwei an sich einfachen Reaktionen wird das kolloidale Sol und im weiteren Verlauf das dreidimensionale Netzwerk des Gels gebildet. Die Problematik an diesen Reaktionen liegt darin, dass sie parallel stattfinden und somit schon nach wenigen Reaktionsstufen zu einer unübersichtlichen Anzahl an verschiedenen Zwischenstufen führen.

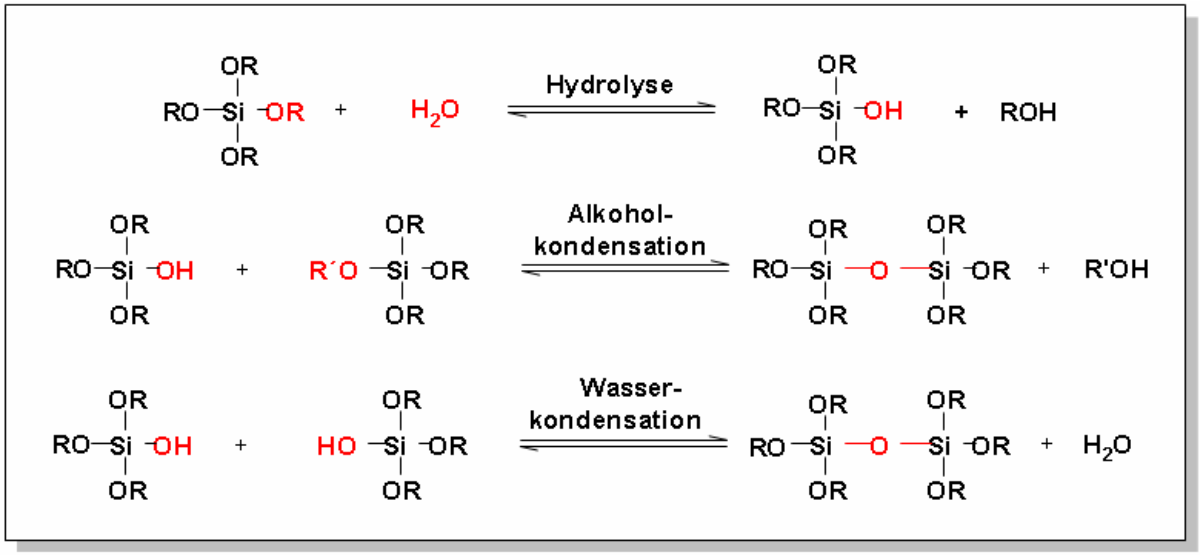


Abbildung 6: Schematische Darstellung der zwei, den Sol-Gel Prozess, bestimmenden Reaktionen.

Für die sich ausbildende Netzwerkstruktur ist der pH-Wert ein entscheidender Parameter. Exemplarisch ist der Verlauf der Hydrolyse- und der Kondensationsgeschwindigkeit für Kieselsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes in Abbildung 7 skizziert.

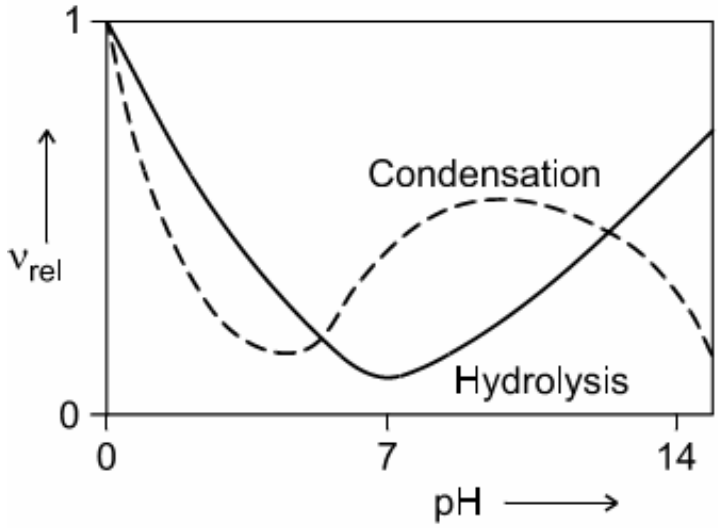
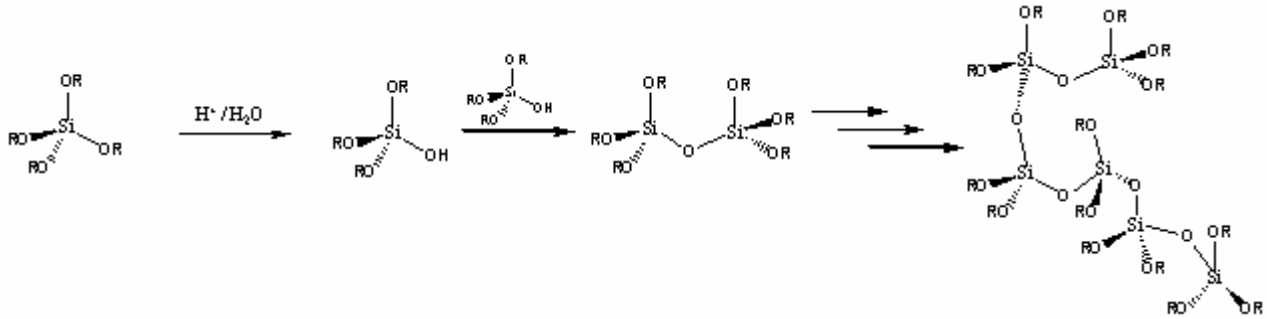


Abbildung 7: Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionsgeschwindigkeiten von Kieselsäure vom pH-Wert.[16]

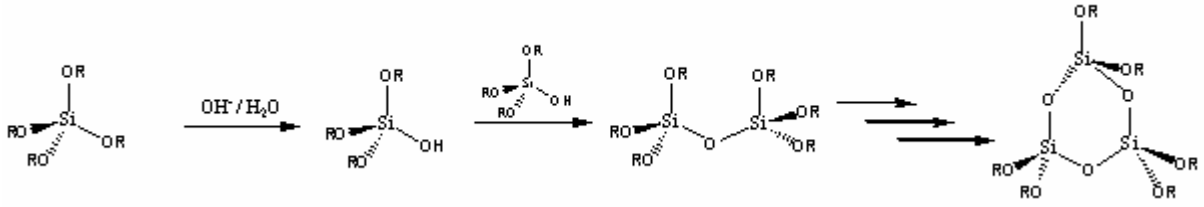
Wie aus Abbildung 7 zu entnehmen ist, verläuft die Hydrolysegeschwindigkeit bei pH 7 am langsamsten. Der Verlauf der gestrichelten Linie, der die pH-Abhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit aufzeigt, weist bei pH 3 bis 4 ein Minimum auf. Dieses Minimum in der Reaktionsgeschwindigkeit wird als der “Point of Zero Charge“ (PZC) bezeichnet. Der PZC für Silica-Agglomerate variiert je nach Kondensationsgrad zwischen pH 1.5 und 4.5. Je höher der Kondensationsgrad, desto niedriger ist der PZC. Für einzelne Silicamoleküle liegt der isoelektrische Punkt (IEP) bei 4.5.

Die Kondensationsgeschwindigkeit wird demnach stark von der Ladung der Silicaspezies beeinflusst. Bei pH-Werten unter dem PZC liegen die Silicaspezies protoniert und dadurch positiv geladen vor, während sie bei pH-Werten über dem PZC deprotoniert und somit negativ geladen vorliegen. Das bedeutet, dass bei pH < 5 bevorzugt Hydrolyse-, bei pH > 5 bevorzugt Kondensationsreaktionen ablaufen. Die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt bei höherem pH-Wert aufgrund der zunehmend stattfindenden Rückreaktionen wieder ab.
Liegen saure Bedingungen vor, so hat die sehr hohe Hydrolysegeschwindigkeit und die Bevorzugung von terminalen Si-Atomen die verstärkte Ausbildung von kettenförmigen Kolloiden zur Folge (Rgl. 1). Als Grund für die Bevorzugung von terminalen Si-Atomen unter sauren Bedingungen ist die bessere Stabilisierung der positiven Ladung durch eine hohe Elektronendichte am Übergangszustand zu nennen.[17]



Rgl. 1: Säurekatalysierter Sol-Gel Prozess ausgehend von Alkoxysilanen.

Im Gegensatz dazu läuft die Reaktion unter basischen Bedingungen mit einem S_N2-analogen Reaktionsmechanismus über einen Übergangszustand, bei dem der OH^--Angriff die Abgangsgruppe verdrängt. Unter basischen Bedingungen ist die Hydrolyse-geschwindigkeit geringer und eine Stabilisierung des negativ geladenen Si-Atoms nötig. In Folge dessen wird ein hochkondensiertes Netzwerk bevorzugt, da an höher kondensierten Si-Atomen eine Bevorzugung für die Kondensationsreaktion besteht (Rgl. 2).



Rgl. 2: Basenkatalysierter Sol-Gel Prozess ausgehend von Alkoxysilanen.

Die für die unterschiedlichen pH-Bedingungen zu erwartenden Netzwerke sind schematisch in Abbildung 8 gezeigt. Im Falle basischer Bedingungen ist die Ausbildung von kolloidalen Partikeln zu erwarten, wohingegen saure Reaktionsbedingungen zu einem flexibleren, polymeren Netzwerk führen.

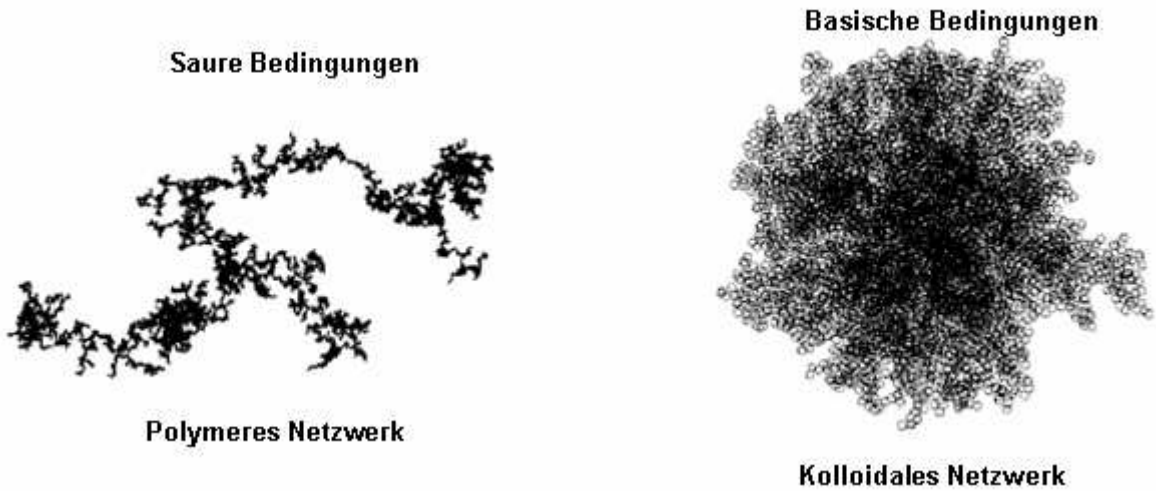


Abbildung 8: Schematische Darstellung der abhängig vom gewählten pH-Bereich entstehenden Silica-Netzwerkstrukturen.[17]

Die aus der Wahl des pH-Wertes folgenden Auswirkungen lassen sich auch makroskopisch beobachten, wie die Abbildung 9 zeigt.

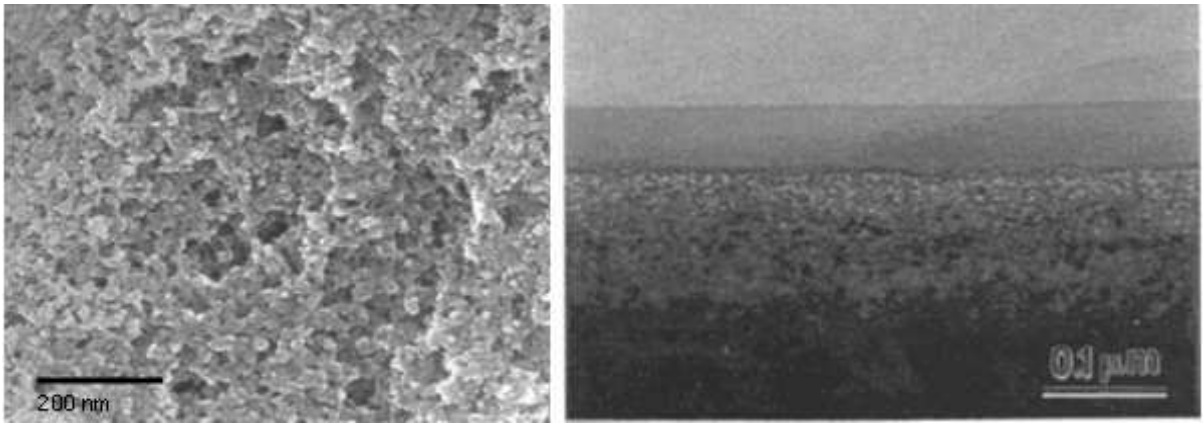


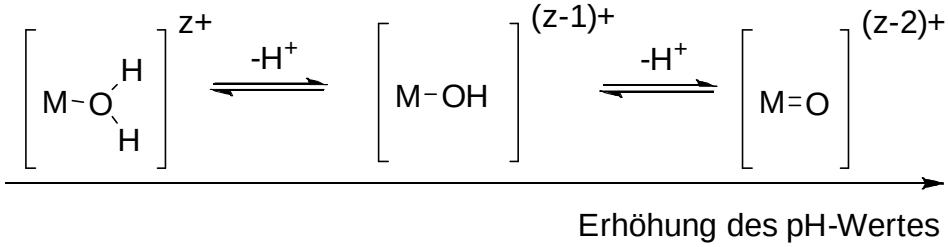
Abbildung 9: links: Aufsicht auf einen basenkatalysierten SiO_2-Films; rechts: Querschnittsaufnahme eines säurekatalysierten SiO_2-Films.[17]

Die linke Abbildung zeigt die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufsicht auf eine Beschichtung, die aus einer basischen Reaktionsführung resultiert. Sie weist eine wesentlich partikulärere und deutlich rauere Oberfläche auf. Im rechten Bild ist eine REM-Querschnitts-Aufnahme, eines unter sauren Bedingungen hergestellten Silica-Films wiedergegeben, welcher eine sehr homogene, dichte Schicht mit glatter Oberfläche zeigt.[17]

2.3.1.2. Sol-Gel Chemie von anderen Metalloxiden

Die oben anhand der für Silica-Materialien dargelegten, physikalischen Grundprinzipien sind ebenso für andere Metallprecursoren gültig. Diese zeigen aber aufgrund abweichender chemischer und physikalischer Eigenschaften in wässrigem Medium zum Teil deutliche Unterschiede.

Zum Beispiel sind Metallalkoxide die stärkeren Lewissäuren und somit wesentlich hydrolyseempfindlicher als Siliziumalkoxide. Außerdem kann die Koordinationszahl der stabilen Metallverbindungen variieren, während die Koordinationszahl von stabilen Siliziumverbindungen immer vier beträgt. Aufgrund dieser beiden Faktoren ist zum Beispiel die Hydrolysegeschwindigkeit von $Ti(OR)_4$ sehr viel größer als die von $Si(OR)_4$ (mit R = CH_2CH_3). Auch liegen die PZC´s von Metallen bei höheren pH-Werten, so z.B. von TiO_2 bei pH 6.0, der von Al_2O_3 bei pH 9.0 und der von MgO sogar bei pH 12.0.[16] Durch die Erhöhung des pH-Wertes bilden die Metallalkoxide in wässriger Lösung Hydroxo- oder Oxospezies aus (s. Rgl. 3).



Rgl. 3: Allgemeines Schema der Chemie von Me-Alkoxiden in wässrigem Medium in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Das bedeutet, dass die Metallalkoxidprecursoren über Olation oder Oxolation kondensieren, die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionsgeschwindigkeiten dabei von den gleichen Parametern beeinflusst werden, wie bei den oben beschriebenen Siliziumalkoxiden. Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass die anorganischen Precursoren immer als Monomere vorliegen, während Metallalkoxide untereinander verbrückt sein können, wenn sich dadurch eine stabilere Koordinationszahl ergibt.

Zum Beispiel ist die stabilste Koordinationszahl von Titan sechs, obwohl die Titanalkoxidprecursoren nominell nur vier Liganden besitzen. Somit kann die Reaktivität von Metallalkoxiden mit Wasser durch die Absättigung potentieller Koordinationsstellen mit Liganden (z.B. mit Acetylaceton) verlangsamt und dadurch gesteuert werden.

2.3.2. Über den Sol-Gel Prozess darstellbare Materialien

Der Sol-Gel Prozess stellt die Ausgangsbasis zur kostengünstigen Herstellung einer Vielzahl verschiedener Materialien dar. Abbildung 10 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Anwendungen des Sol-Gel Prozesses.[18]

Durch Gelieren in einem beliebig geformten Container können, abhängig von der anschließenden Aufarbeitung, formgetreue Aerogele oder Xerogele (Pulver) erhalten werden. Eine andere Möglichkeit ist die Ausfällung kleiner Partikel in definierten Größenordnungen aus der kolloidalen Lösung. Desweiteren können keramische Fasern aus dem Sol erzeugt und durch anschließende Temperaturbehandlung fixiert werden.

Aus diesem Grund kann der Sol-Gel Prozess als Ausgangspunkt für die Darstellung von dünnen Überzügen über verschiedene Beschichtungstechniken, wie z.B. Tauchbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Spraytechniken und anderen, dienen. Auf die einzelnen Beschichtungstechniken zur Darstellung dünner Filme wird im Abschnitt 2.5.6. detaillierter eingegangen.

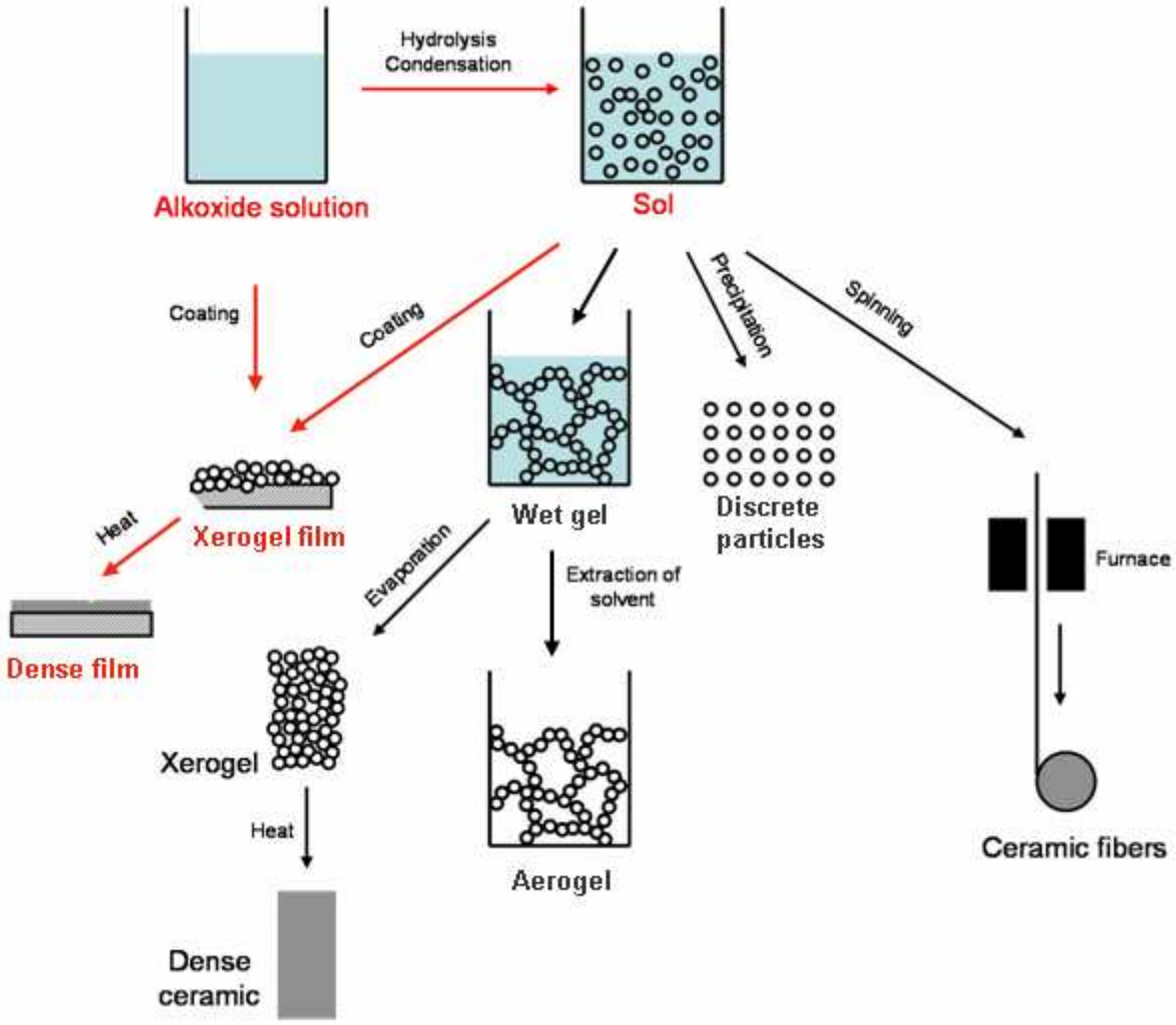


Abbildung 10: Übersicht über die diversen Materialklassen, die durch den Sol-Gel Prozess zugänglich sind.[18]

2.4. Poröse Materialien

Die über den Sol-Gel Prozess darstellbaren Materialien sind, wie in Abbildung 10 skizziert, entweder dichte, unporöse Materialen (Filme, Xerogele, Pulver oder Fasern) oder besitzen eine statistisch verteilte Porosität mit breiten Porenradienverteilungen, wie z.B. in Aerogelen zu finden. Deren Porosität geht auf die ungeordnete Vernetzung durch die Kondensation der Kolloide und die anschließende Lösemittelextraktion zurück.

Für die meisten Anwendungen, wie z.B. in der Katalyse, ist eine definierte Porosität aufgrund der damit einhergehenden höheren Selektivität absolut wünschenswert. Lange Zeit waren

als katalytische Materialien und Adsorbenzien nur die auch heute noch vielfach verwendeten Materialklassen der Zeolithe, Tonminerale und Aerogele bekannt.

Im Allgemeinen können poröse Materialien, wie in Abbildung 11 gezeigt, in drei Gruppen eingeteilt werden. Diese Zuordnung erfolgt in Abhängigkeit von ihrem Porendurchmesser.

Nach der Definition der IUPAC werden Mikro-, Meso- und Makroporen unterschieden.[19] Der Mikroporenbereich umfasst alle Poren mit einen Durchmesser kleiner 2 nm, bei Mesoporen handelt es sich um Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm, während Makroporen einen Durchmesser größer 50 nm aufweisen. Das Schaubild in Abbildung 11 zeigt die Porenradienverteilung einiger ausgewählter Systeme. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Porendurchmesser die Verteilung immer breiter wird. Die natürlich vorkommenden größerporigen Materialien zeigen meist eine sehr breite Verteilung und weisen sowohl meso- als auch makroporöse Anteile auf (z.B. Silicagel und Aktivkohle).

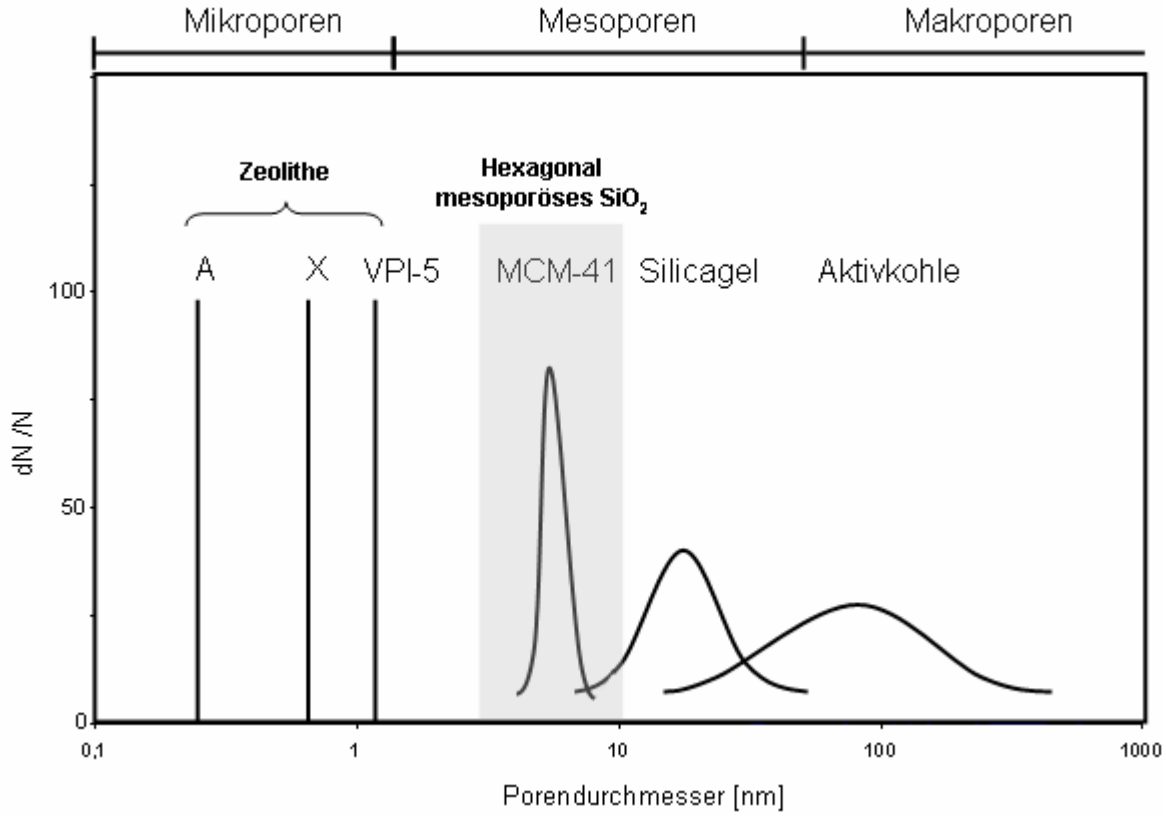


Abbildung 11: Porendurchmesser ausgewählter poröser Materialien. Grau: Porenweitenbereich in dem MCM-41 darstellbar ist.

2.4.1. Mikroporöse Materialien

Die bekanntesten mikroporösen Materialien sind die Zeolithe. Obwohl diese Materialklasse in Form der natürlich vorkommenden Zeolith-Minerale schon seit Jahrhunderten bekannt ist, hat sie erst in den letzten Jahrzehnten einen dafür umso stärkeren Aufschwung erlebt. Da Zeolithe über einen kristallinen Gerüstaufbau gebildet werden, weisen sie eine gut definierte, regelmäßige Porengeometrie und eine sehr scharfe Porenradienverteilung auf. Daher

können sie äußerst selektiv für die Adsorption bestimmter Moleküle oder für Katalyseanwendungen eingesetzt werden.

Die extrem enge Porenradienverteilung ist darauf zurückzuführen, dass die Kristallgitter aus einer hochgeordneten Käfigstruktur aus SiO_4- und AlO_4^--Tetraedern aufgebaut sind und dabei eine räumliche Anordnung gleichgebauter Adsorptions-Hohlräume entsteht. Diese Hohlräume sind untereinander über exakt gleich große Porenöffnungen (Fenster) bzw. Kanäle verbunden. Die Porengröße von Zeolithen bewegt sich mit 0.4 nm bis maximal knapp über einen Nanometer in einem sehr engen Bereich. Daher sind die oben beschriebenen Eigenschaften und Einsatzgebiete nur auf kleine Ionen und Moleküle beschränkt.

Einer der bekanntesten synthetisierten Zeolithe ist ZSM-5, der bei der großtechnischen Umwandlung von Erdöl in Benzin als Katalysator verwendet wird.[20] Die Zeolithe A, X und Y finden ebenfalls im großen Stil als Ionenaustauscher in Waschmitteln Einsatz. Dabei tauschen sie Ca- und Mg-Ionen gegen Na-Ionen aus, wodurch die Wasserhärte verringert wird.[21] Sie ersetzten die jahrzehntelang eingesetzten Natriumtriphosphate, die maßgeblich an der Gewässerüberdüngung beteiligt waren.[22]

Die Synthese der Zeolithe läuft üblicherweise über einen Hydrothermalansatz, wobei die Alkali- / Erdalkali-ionen als Templat für die geordnete Anlagerung der Aluminat- und Silikattetraeder sorgen. Als ein Beispiel ist die Struktur von Zeolith A in Abbildung 12 wiedergegeben.

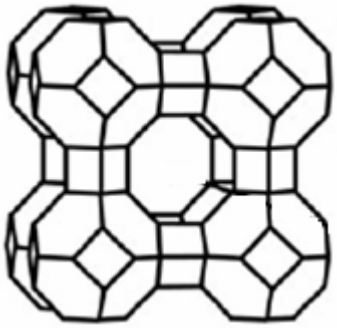


Abbildung 12: Aufbau des Zeolith A ($Me_{12}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12})$ * 27 H_2O), der als Trockenmittel, Ionenaustauscher oder Molekularsieb Verwendung findet. In Abhängigkeit mit welchem Gegenkation die Synthese erfolgt – MS 5 Å (Me = Ca^{2+}) – 3 Å (Me = K^+).[23]

Die Einsatzmöglichkeiten dieser Materialien werden durch ihre Porengröße und Porenstruktur vorgegeben und lassen sich – wenn überhaupt – nur in sehr geringem Maße modifizieren. Die Größe der Porenöffnung stellt eine starke Limitierung hinsichtlich ihres Einsatzgebietes dar, wobei die größten bisher bekannten Porenöffnungen bei Zeolithen der Alumosilikatklasse mit 1.2 nm beim Zeolith VPI-5 liegt, welches aus achtzehn, das innere Fenster bildende, Atomen aufgebaut ist.[24]

2.4.2. Makroporöse Materialien

Bei den makroporösen Materialien können zwei Materialklassen anhand ihrer unterschiedlichen Porenradienverteilung differenziert werden. Zum einen die der porösen Gele und Gläser (CPG = controlled pore glass),[25] die eine variabel einstellbare Porengröße zwischen 7.5 und 300 nm aufweisen und über eine definierte Porenradienverteilung verfügen.[26] Zum anderen gibt es Materialien, deren Porensystem eine Größenverteilung über sehr große Bereiche aufweist. Ein bekannter Vertreter dafür ist Aktivkohle, die als Adsorptionsmittel, zum Beispiel zur Abwasserreinigung oder Luftreinhaltung, seit langem Verwendung findet und sowohl über Makro-, Meso- und auch über Mikroporen verfügt.
Beispielhaft ist je ein Vertreter der beiden Klassen in der Abbildung 13 einander gegenüber gestellt.

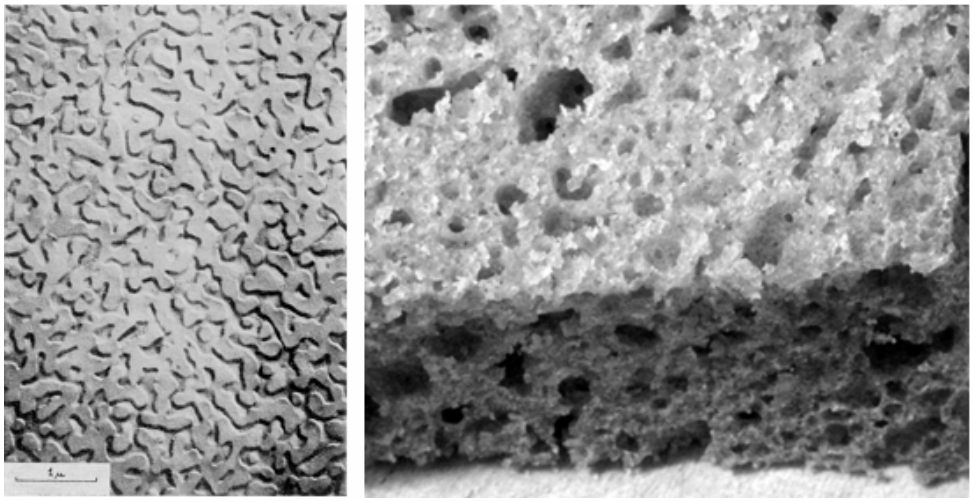


Abbildung 13: links: Aufnahme eines CPG, die gleichmäßige Porengröße gut aufgelöst,[25] rechts: Aktivkohle mit breit gefächerter Porengrößenverteilung.[27]

2.4.3. Mesoporöse Materialien

Zu den mesoporösen Materialien gehören die Silizium-haltigen, amorphen Xero- und Aerogele, desweiteren verschiedene geätzte Membrane, wobei vor allem in Aerogelen Oberflächen von ca. 1000 $m^2 g^{-1}$ und mehr erreicht werden können.[18] Die Unterscheidung zwischen Aerogel und Xerogel liegt in der Art der post-synthetischen Aufarbeitung. In beiden Fällen geht die Synthese von Metallalkoxiden aus, die durch Hydrolyse und Kondensationsreaktion in einem wässrig-organischen Lösemittelgemisch gelieren. Um das Lösemittel aus den Poren zu entfernen und gleichzeitig die dreidimensionale, makroskopische Gelstruktur zu erhalten wird meistens das Gefriertrocknungsverfahren oder die überkritische Lösemittel-Extraktion (z.B. mit CO_2) angewendet. Das somit erhaltene Gel wird als Aerogel bezeichnet und ist durch seine hohe Porosität für die Anwendung in der Katalyse oder Adsorption prädestiniert. Wird im Gegensatz dazu durch Temperaturerhöhung

(Kalzinierung) getrocknet, bricht die dreidimensionale Netzwerkstruktur weitgehend zusammen. Es resultiert ein weit weniger poröses Xerogel, welches zudem meist pulverförmig anfällt.

Ein Problem besteht allerdings in der breiten Porenradienverteilung und der nicht exakt einstellbaren Porendurchmesser dieser Materialien, wodurch sich eine geringere Selektivität ergibt und damit eine schlechte Reproduzierbarkeit der Porensysteme. Der Porendurchmesser dieser Materialien hängt dabei nicht von strukturdirigierenden Agenzien ab, sondern beruht auf den gewählten Syntheseparametern, wie Temperatur, Reaktionszeit sowie Art und Menge des Lösemittels.

Verwendung finden poröse Silicagele als Filter in der Chromatographie, zur Schall- und Wärmeisolation und als Trockenmittel, um nur einige Beispiele zu nennen.[18]

Seit der Entdeckung des Syntheseweges über amphiphile Strukturbildner hin zu mesoporösen Materialien mit einem geordneten Porennetzwerk, hat sich allerdings ein Weg aufgetan, die Nachteile der breiten Porenradienverteilung zu umgehen. Durch die größeren Porendurchmesser dieser Materialklasse konnten zudem größere Moleküle für eine katalytische Anwendung zugänglich gemacht werden.

2.5. Darstellung mesostrukturierter Materialien

Geordnete, mesoporöse Materialien kombinieren die Vorteile von Aerogelen mit denen von Zeolithen. Sie besitzen das einheitliche Porensystem der mikroporösen Zeolithe und weisen die Porenstruktur und amorphen Netzwerke von Aerogelen auf, welches die Möglichkeit zur Einlagerung größerer Moleküle eröffnet. Diese Materialien werden mit Hilfe von Templaten hergestellt, um die das anorganische Gerüst kondensieren kann.

Als Template werden nicht einzelne Moleküle, sondern supramolekulare Aggregate von grenzflächenaktiven Tensiden (strukturdirigierenden Agenzien = SDA) verwendet. Dieses Konzept der tensid-templatierten, anorganischen Materialien wurde schon 1969 von Chiola *et al.* zur Darstellung von Siliziumdioxid mit geringer Dichte verwendet.[28] Die strukturellen Eigenschaften blieben damals allerdings uncharakterisiert.

Erst nachdem 1992 Beck und Kresge[12] bei der Mobil Oil Company dieses Konzept aufgriffen und dessen Vorzüge erkannten, entwickelte sich diese Thematik rasch weiter und daraus gingen die Materialien der sogenannte M41S Familie hervor.

2.5.1. Mesostrukturierte Systeme

Die resultierende Struktur der mesostrukturierten Materialien lässt sich in Abhängigkeit des gewählten Tensids, des verwendeten anorganischen Precursors, des im Sol vorherrschenden pH-Werts und der Alterungszeit beeinflussen.

In Abhängigkeit von der Wahl des pH-Wertes haben sich zwei verschiedene Ansätze zur Darstellung mesostrukturierter Silica-Materialien entwickelt. Der eine Weg läuft über ein basenkatalysiertes System, wobei Materialien, wie z.B. die unter der Bezeichnung MCM (Mobil Composition of Matter) oder FSM (Folded Sheet Mesoporous Materials)[29-31] bekannten Systeme, resultieren. Die andere Gruppe stellt die im sauren Medium synthetisierten Silicamaterialien dar, wie z.B. die als SBA[31, 32] (Santa Barbara Amorphous). Die MCM Materialien können nach ihrer Mesophasenstruktur in drei verschiedene Kategorien unterteilt werden; in die hexagonalen Strukturen, die als MCM-41[11, 12] bezeichnet werden, in die kubischen mit dem Kürzel MCM-48[12, 33] und die lamellaren, die mit MCM-50[12] (Abbildung 14) bezeichnet werden.

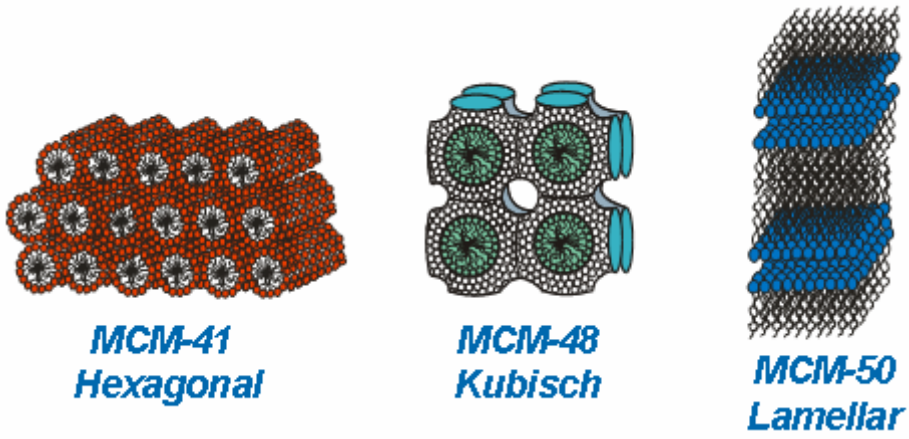


Abbildung 14: Lyotrope Templatphasen, links die 2-D hexagonale Mesophase (MCM-41), in der Mitte die kubische Mesophase (MCM-48) und rechts die lamellare Mesophase (MCM-50).[34]

In Abbildung 14 ist ein Beispiel für eine 2-D hexagonal geordnete Templatphase dargestellt, mithilfe derer eine anorganische Spezies in MCM-41 Struktur synthetisiert werden kann. Dieses System weist eine *P*6*mm*-Symmetrie auf, die wie hier gezeigt, auf die Anordnung der Tensidmoleküle zu zylindrischen Micellen zurückzuführen ist.

1992 wurde erstmals von den Entwicklern der Mobil Oil Company diese Struktur nachgewiesen. Es entwickelte sich daraus ein eigenständiges Forschungsgebiet, das nach Klärung des Phänomens der niedrigen Dichte durch Strukturaufklärung einen starken Aufschwung erlebte und die dieser neuen Materialklasse zu großer Aufmerksamkeit verhalfen. Erstmals waren gut definierte Porensysteme, in einer Größenordnung über den von Zeolithen her bekannten Porendurchmessern, möglich. Die Synthese dieser hexagonalen Variante der MCM´s ist als relativ einfach und gut reproduzierbar anzusehen.

Die kubisch strukturierte Templatphase besitzt, wie die Abbildung 14 zeigt, ein dreidimensionales Porennetzwerk, mit dem MCM-48 Materialien dargestellt werden können. Diese Templatphase hat den Vorteil, dass die resultierende anorganische Matrix Poren aufweist, die aus allen drei Raumrichtungen zugänglich sind und somit eine im Vergleich zum 2-D hexagonalen Porensystem wesentlich geringere Anfälligkeit für Porenverschlüsse

aufweist. Problematisch ist die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der MCM-48 - Synthese. Dies beruht auf der komplizierten Darstellungsweise, da kubische LC-Phasen in einem viel engeren Mischungsbereich als die hexagonalen Phasen auftreten.
Wird die Tensid-Konzentration weiter gesteigert, so kommt es zur Ausbildung von lamellar aufgebauten Templatphasen, wie in Abbildung 14 rechts dargestellt. Im Hinblick auf mesoporöse Materialien ist diese lyotrope Phase als Templat eher ungeeignet, da das anorganische Schichtsystem nach Entfernung des Templats, ob durch Auswaschen oder durch Kalzination, in sich zusammenbricht und somit ein größtenteils unporöses Material entsteht.

2.5.2. Aggregation der Tensid-Silica-Phase

Über weite Bereiche hängt die supramolekulare Aggregatstruktur von der Tensid-Konzentration in der Lösung ab. Allerdings zeigen sich je nach verwendetem Tensid unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen dessen Kopfgruppe und der anorganischen Spezies. In der Abbildung 15 sind die verschiedenen Möglichkeiten aufgezeigt, über die eine Aggregation erfolgen kann.
So wirken zwischen ionischen Tensiden und der anorganischen Spezies elektrostatische Kräfte, die auch über ein Vermittlerion, X^- oder M^+, verlaufen können. Bei nichtionischen Tensiden werden attraktive Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen mit der anorganischen Phase erzielt.
Im Falle von 15a liegt der Fall, basisches Milieu mit anorganischer Silicaspezies und einem kationischen Tensid ohne Vermittlerion vor. Dagegen ist in 15b ein saures Milieu mit kationischer Silicaspezies und kationischem Tensid dargestellt. Benötigt wird dazu ein Vermittlerion, meist in Form eines Halogenids.
15c zeigt ein Beispiel in basischem Milieu mit anionischer Silicaspezies und anionischem Tensid, wofür ein positives Vermittlerion, wie z.B. Metall-Kation notwendig ist. Gegenüber diesem wird für das Beispiel 15d in saurem Milieu und mit kationischer Silicaspezies mit anionischem Tensid kein Vermittlerion eingesetzt.

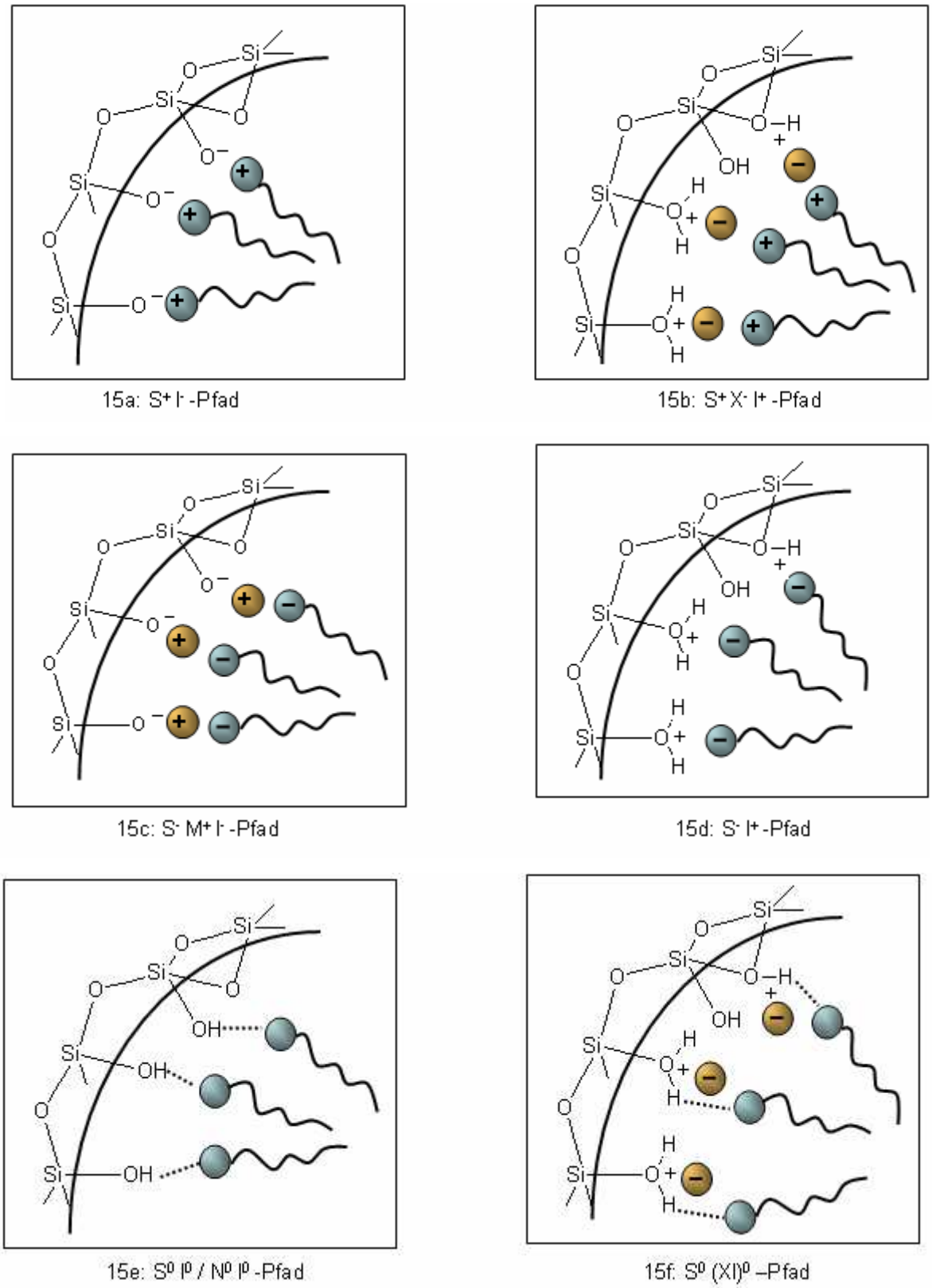


Abbildung 15: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen der anorganischen Spezies und der Kopfgruppe des Tensids im sauren, basischen und im neutralen Milieu.[35]

Die Abbildungen 15e und 15f zeigen die Situation für nichtionische Tenside – in (15f) mit und in (15e) ohne Ionenpaar. Beide weisen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen auf.

2.5.3. Templatierung

Generell wird zwischen zwei verschiedenen Templatierungstechniken unterschieden, dem Endotemplatverfahren und dem Exotemplatverfahren. Die hier aufgezeigten Templatierungsmöglichkeiten zur Synthese von mesostrukturierten Materialien sind allesamt Endotemplatverfahren. Dabei wirkt das Tensid nach Überschreiten der cmc durch die Aggregation zur flüssigkristallinen Phase als Schablone, um die die anorganische Matrix kondensiert und je nach Konzentration des SDA eben die oben angegebenen Strukturbildungen ermöglicht.

Beim sogenannten Exotemplatverfahren werden im Gegensatz zum Endotemplatverfahren poröse Festkörper als Templat verwendet und eine Art Negativabdruck durch Auffüllen und Vernetzen der Porensysteme des Templats erhalten.[13]

Am tatsächlichen Mechanismus, mit dem die Darstellung von MCM-41 Materialien erfolgt, wird sehr intensiv geforscht, wobei nach wie vor verschiedene potentielle Möglichkeiten diskutiert werden.

2.5.3.1. True liquid crystal templating

Ein bereits in den ersten Arbeiten diskutierter Mechanismus ist der sogenannte „true liquid crystal templating“-Mechanismus (TLCT), wie in Abbildung 16 dargestellt.[12]

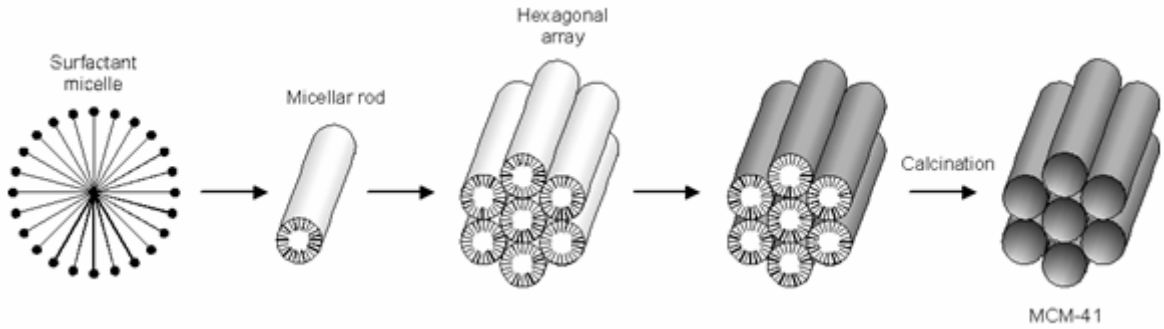


Abbildung 16: Möglicher Mechanismus zur Bildung von MCM-41; die graue Schattierung entspricht der Zugabe der kondensierbaren anorganischen Spezies bzw. der Kondensation von SiO_2 (TLCT).

Dieser Templatierungsprozess geht von freien Micellen in Lösung aus, die sich ab einer kritischen Konzentration zu supramolekularen Aggregaten zusammenlagern.

Diese bilden wiederum die energetisch günstigste, z.B. hexagonale Struktur aus, die erst in einem zweiten Schritt, bei der Kondensation der anorganischen Komponente von amorphem SiO_2 umhüllt wird.[36, 37] Mit *in-situ* ^{15}N-MAS-NMR spektroskopischen Untersuchungen von

Synthesegelen konnten jedoch keine vorgeformten hexagonalen flüssigkristallinen Phasen nachgewiesen werden, so dass dieser Mechanismus für die Herstellung von MCM-41 als eher unwahrscheinlich angenommen werden kann.

2.5.3.2. Kooperativer Flüssigkristall-Templat Mechanismus

Deshalb wird meistens einem anderen Mechanismus Vorrang gewährt, dem sogenannten kooperativen Mechanismus, wie er in Abbildung 17 gezeigt ist.

Bei diesem wird angenommen, dass die oberflächenaktive und die anorganische Komponente in Form eines „Nanokomposits“ zusammenwirken. Dieser kooperative Mechanismus liefert auch eine Begründung dafür, dass bei wesentlich niedrigeren Tensid-Konzentrationen, als aus dem Phasendiagramm ersichtlich ist, mesostrukturierte Materialien hergestellt werden können.[38]

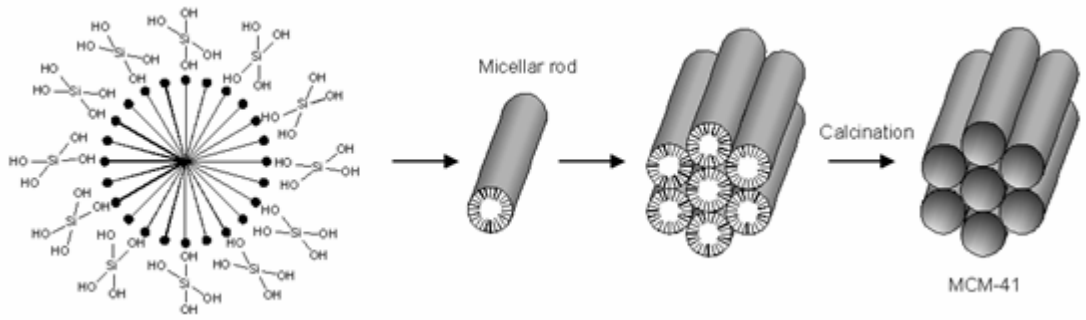


Abbildung 17: Kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus.

Trotz der vielen Untersuchungen zum Mechanismus der flüssigkristall-templatierten Siliziumdioxid-Materialien können keine allgemein gültigen Aussagen gemacht werden. So führt die Verwendung geringerer Tensid-Konzentrationen zu deutlichen Unterschieden im Micellaggregations-Mechanismus.

2.5.3.3. Charge density matching

Verschiedene Arbeitsgruppen berichten, im Anfangsstadium eine lamellare Tensid-Siliziumdioxid-Phase beobachtet zu haben, die sich sukzessiv in eine hexagonale Phase umwandelte.[37, 39, 40]

Diese Beobachtung brachte sie zu der Annahme eines „charge density matching“-Reaktionsmechanismus, nach dem die Tensidmoleküle oder Micellen in Lösung von Siliziumdioxid-Oligomeren ummantelt werden. Die vorhandene Ladung des Oligomers zwingt die Micelle aufgrund der Abstoßung der elektrostatischen Doppelschicht zu einer Strukturumwandlung während des Ionenaustausches.[41]

2.5.4. Darstellung mesoporöser Pulver

Das Templatierungsverfahren zur Darstellung mesoskopisch geordneter Materialien wurde 1992 erstmals von der Mobil Oil Company angewendet. Diese sogenannten M41S-Silicaphasen wurden unter hydrothermalen Bedingungen aus Si-Alkoxiden basenkatalysiert synthetisiert, wobei der Originalansatz bis heute soweit variiert wurde, dass sich beispielsweise durch die Verwendung von nichtionischen Block-Copolymer-Templaten sogenannte SBA-Silicaphasen (SBA: Santa Barbara Amorphous) auch im sauren Milieu synthetisieren lassen. Abhängig von den verwendeten Bedingungen können über den sogenannten Stöberprozess monodisperse Nanopartikel hergestellt werden, deren Durchmesser sich zwischen wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern variieren lassen. Durch ihre einheitliche Größe lassen sich diese Stöberpartikel dicht packen, womit sie für die Anwendung in der Chromatographie geradezu prädestiniert sind. Zudem können sie in andere Materialien wie z.B. Beschichtungen eingebracht werden und dadurch zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit beitragen. Modifiziert man die reinen Silicapartikel zusätzlich, eröffnet sich eine ganze Bandbreite an potentiellen Anwendungen. So ist es möglich durch post-synthetische Modifikation mit organischen Funktionalitäten die Stöberpartikel für bestimmte katalytische Anwendungen (z.B. heterogenkatalytische Polymerisation von Ethylen, dazu wurde der Ziegler-Natta Katalysator auf Silicapartikeln immobilisiert[42]) einzusetzen.

2.5.5. Darstellung mesoporöser Monolithen

Auf einem zur Pulverdarstellung analogen Weg lassen sich auch monolithische, mesoporöse Materialien erzeugen. So sind zahlreiche Methoden bzw. Modifikationen zur Darstellung von Silica-Monolithen bekannt, die neben einer Makroporosität auch Mesoporen aufweisen.[43] Allerdings wurde auch die Darstellung reiner mesoporöser Silicamonolithe unter Verwendung von nichtionischen Tensiden beschrieben.[44] Erreichen lässt sich dies z.B. durch Beimischung von Polyethylenoxiden (PEO) bzw. Polyethylenglykolen (PEG).

Die Reaktionsmischung aus LC-Phase und Silicaprecursor wird in den entsprechenden Gefäßen, die dem späteren Monolith als Form dienen, nach der Homogenisierung zur Gelierung stehen gelassen.[45] Diese Synthesestrategie läuft über ein zuvor mit Glykol modifiziertes Alkoxysilan, welches mit der vorgefertigten LC-Phase homogenisiert wird und anschließend nach Gelierung und Alterung als nasses Gel vorliegt. Durch Extraktion der organischen Phase mittels überkritischer Trocknung oder Silylierung und anschließender Kalzinierung kann das geordnete Porennetzwerk erhalten werden. Die auf diesem Weg hergestellten Monolithen zeigen sowohl eine durch die SDA bedingte Mesoporosität, als auch eine durch Phasenseparation bedingte Makroporosität. Verwendung finden

mesoporöse Monolithe zum Beispiel in der Flüssigkeitschromatographie als Säulenmaterial oder in der Katalyse als Trägermaterial.[46, 47]

2.5.6. Darstellung mesoporöser Filme

Für Anwendungen in der Mikroelektronik – auf Solarzellen oder auch als Sensoren – wird die Darstellung von mesoporösem SiO_2 als dünne Beschichtung gefordert, die zudem einen hohen Reinheitsgrad und eine möglichst große Oberfläche aufweisen sollte. Die Darstellung erfolgt durch die unten genauer beschriebenen Beschichtungsmethoden.

Die ersten Publikationen über geordnete mesoporöse Silica Beschichtungen wurden Mitte der 1990er Jahre veröffentlicht.[48, 49] Die üblichen Mechanismen für die Bildung von Filmschichten beruhen auf einer schnellen Verdampfung des Lösemittels, d.h. der eigentliche Prozess der Beschichtung ist nach einigen Sekunden abgeschlossen. Problematisch bei dieser kurzen Zeitspanne ist das richtige Einstellen der einflussreichen Parameter, in Bezug auf die Kondensation der anorganischen Spezies (kinetisch kontrollierter Prozess), sowie zur Ausbildung der lyotropen flüssigkristallinen Phase.

Um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, müssen äußere Parameter, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, möglichst konstant gehalten und für das jeweilige System optimiert werden. Dazu gehört auch, dass das Kondensieren der Siliziumdioxid-Komponente in Lösung durch Vorhydrolysieren des verwendeten Tetraethylorthosilikats (TEOS) unter den Bedingungen minimaler Siloxankondensation erfolgt (pH~2,5). In Folge dessen, wird die Anordnung von supramolekularen Tensid-Siliziumdioxid Einheiten bei der Filmbeschichtung begünstigt. Im Folgenden sind einige der wichtigsten Beschichtungstechniken kurz näher erläutert.

2.5.6.1. „Spin-coating“ (Rotationsbeschichten)

Im Jahre 1994 stellte Ogawa[50] zum ersten Mal einen durchgängig mesostrukturierten Tensid-Siliziumdioxid-Film aus teilweise hydrolysiertem Tetramethylorthosilikat (TMOS) bei pH 3 mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) (C_n = 16) durch Spin-coaten und anschließender Trocknung bei 100 °C dar. Die Filmdicke ließ sich durch Variation der Umdrehungszahl variieren, wobei aus einer Erhöhung der Umdrehungszahl eine Verringerung der Filmdicke folgte. Es zeigt sich, dass die Dicke des Films aufgrund limitierter Haftung auf maximal 1000 nm begrenzt ist.

Die so dargestellten Filme zeigten aufgrund ihrer Mesostrukturierung Reflexe im Pulverdiffraktogramm, die für die Alkylkettenlänge von n = 16 am deutlichsten ausgeprägt waren. Bei den Kettenlängen n = 6 und bei n = 8 wiesen die Filme dagegen nur eine sehr geringe Ordnung auf.

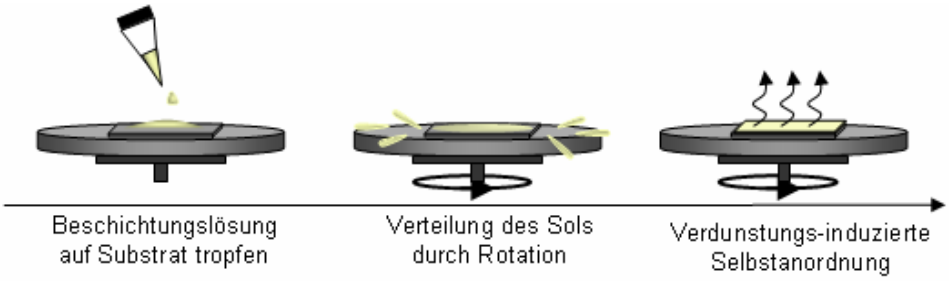


Abbildung 18: Schematischer Ablauf des „Spin-coating“ Prozesses.

Bei Einfachbeschichtungen können Filmdicken von normalerweise 300 bis 600 nm erreicht werden. Beschichtet man mehrmals hintereinander, sind Dicken von bis zu 3000 nm möglich. Filme mit solchen Filmdicken finden in der Mikroelektronik als Isolatoren Verwendung. Die Filme zeigen abhängig von ihrer Dicke unterschiedliche Interferenzfarben, anhand derer sich ihre Dicke und Homogenität abschätzen lässt. Schnelle Verdunstung des Lösemittels begünstigt ebenfalls eine bessere Anordnung auf dem Substrat. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Verdunstung des Lösungsmittels eine treibende Kraft hinsichtlich der geordneten Anordnung des Tensids ist, die dann sozusagen durch das auskondensierende Siliziumdioxid „einfriert“.

2.5.6.2. „Dip-coating“ (Tauchbeschichten)

Eine andere häufig verwendete Beschichtungstechnik zur Darstellung mesoporöser Filme ist das Dip-Coaten oder Tauchbeschichten. Dabei wird das Substrat in die Lösung getaucht und anschließend mit konstanter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 19 schematisch wiedergegeben.

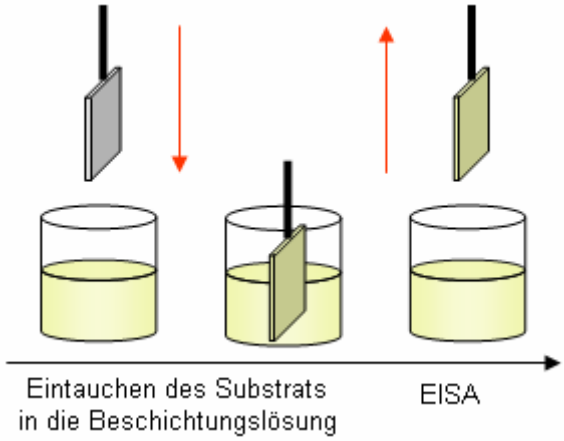


Abbildung 19: Schematischer Ablauf des „Dip-coating“ Prozesses.

Die erreichbaren Filmdicken liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei den durch Spin-Coaten erzeugten Filmen, wobei durch Variation der Ziehgeschwindigkeit die Filmdicke verändert werden kann. So werden durch langsames Herausziehen dünnere Filme erhalten als durch schnelleres Entfernen des Substrats aus der Lösung.

Die Anordnung der mesoporösen Strukturen erfolgt parallel zum Substrat, wobei die Ausbildung der periodischen Mesostrukturen nach dem sogenannten „Evaporation-Induced-Self-Assembly“ (EISA) Mechanismus abläuft. Dieser Mechanismus wurde erstmalig von Brinker *et al*. 1999, wie schematisch in Abbildung 20 dargestellt, skizziert.[51, 52]

Aus Abbildung 22 ist ersichtlich, dass in der hochverdünnten Ausgangslösung weder Micellen vorliegen, noch eine sonstige langreichweitige Ordnung der Tenside zu erkennen ist. Aufgrund der durch die Lösemittelverdunstung auf dem Substrat sich erhöhenden Tensid-Konzentration, wird die kritische Micell-Konzentration (cmc) überschritten und es kommt zur Ausbildung von sphärischen Micellen. Bei weiter fortschreitender Verdunstung des Lösemittels bilden sich aus den sphärischen Micellen stäbchenförmige Aggregate. Daran anschließend beginnt die Ausbildung von flüssig-kristallinen Strukturen, sowohl an der flüssig-fest-Phasengrenze als auch an der flüssig-gas-Phasengrenze.[51] Dies führt dazu, dass zwei geordnete, durch eine Grenzschicht voneinander getrennte Phasen entstehen können.

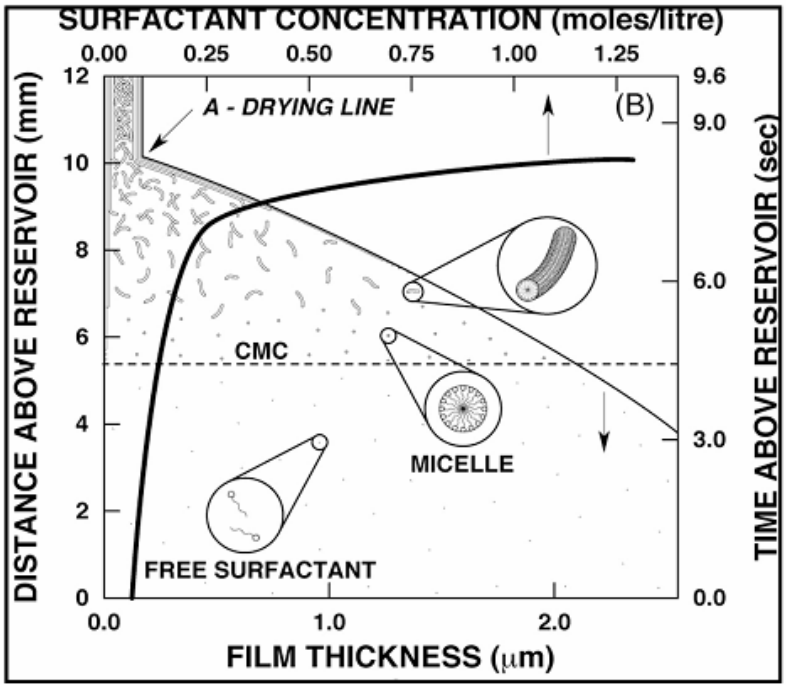


Abbildung 20: Schematischer Ablauf des EISA-Prozesses anhand eines Tauchbeschichtungsvorgangs. Die Grafik zeigt zum einen den Verlauf der Filmdicke in Abhängigkeit vom Abstand der Probe von der Lösung und zum anderen die Zunahme der Tensid-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit, die seit der Benetzung vergangen ist.[51]

Problematisch am „Dip-coating“ ist die große Menge an eingesetzten Chemikalien, die bei geringer Haltbarkeit des Sols größtenteils verloren gehen, da die Größe des Reservoirs an die Größe des zu beschichtenden Substrats angepasst werden muss.

Daher lohnt sich dieser Prozess nur für kleinere Bauteile bzw. kostengünstige Sole sowie bei hohen Stückzahlen.

2.5.6.3. Spray-coating

Die Beschichtung von Substraten mit beliebiger Form und großer Oberfläche lässt sich am effektivsten mittels Spraytechnik verwirklichen. Zum Spray-coating wird eine Luftdruckpistole verwendet, die durch Zuführung einer bestimmten Luftmenge das Sol zerstäubt und dieses in sehr kleinen Partikeln auf das Substrat befördert. Es können Sole mit geringer Stabilität ohne große Verluste (vgl. „Dip-coating“) verarbeitet werden. Problematisch an dieser Technik ist es, eine homogene Verteilung auf der gesamten Oberfläche zu erreichen. Dies ist nur mit viel Erfahrung bzw. durch aufwändige Automatisierungstechnik möglich.

2.5.6.4. Casting

Eine weitere Methode mesoporöse, strukturierte Filme zu erzeugen, ist das sogenannte Casting-Verfahren. Dabei wird die Syntheselösung auf das Substrat getropft und die Verdampfung des Lösemittels abgewartet. Auch die Darstellung von Filmen durch Casting beruht auf dem EISA-Mechanismus. Die so erzeugten Filme können wesentlich dicker sein, als die durch Dip- oder Spin-Coaten erzeugten.

Das Gießen von mesoporösen Siliziumdioxid-Tensid-Filmen wurde kurz von Attard[53] in einem Artikel über konzentrierte Flüssigkristall-Phasen als Template zur Darstellung mesoporösen Siliziumdioxids erwähnt. Dabei wurden nichtionische Tenside als Template und TMOS als Siliziumdioxid-Quelle verwendet. Die Tensid-Phase wurde durch Lösen des Tensids in Wasser bei pH 2 mit einem Verhältnis von 50% Tensid zu Wasser dargestellt. Zu dieser Lösung wurde bis zu 0.25 mol TMOS zu 1 mol Wasser zugegeben. Die so, nach dem TLCT-Mechanismus erhaltenen Filme zeigten in der Röntgenbeugung eine 2-D hexagonale Phase. Auf gleiche Art, aber mit noch höherer Tensid-Konzentration, ließen sich auch kubische (*Ia*3*d*) und lamellare Strukturen erzeugen.

2.6. Funktionalisierung von mesoporösen Silica-Filmen

Wie bereits erwähnt besitzen mesoporöse Silicamaterialien Vorteile, wie die hohe, spezifische Oberfläche, die Stabilität und die weitreichende Ordnung, die sie für viele Anwendungsgebiete interessant machen. Da reines Silica jedoch chemisch weitgehend inert ist, müssen für potentielle Anwendungen, z.B. in der Katalyse, aktive Zentren insertiert werden.[54, 55] Weitere Anwendungen wären die sogenannten drug-release Systeme, bei denen die Porenausgänge so modifiziert werden, dass Moleküle eingeschlossen und definiert wieder freigesetzt werden können.[56, 57]

Die gängigsten Modifizierungsmethoden für mesoporöse Matrizen können in drei Gruppen eingeteilt werden, die alle gewisse Vor- und Nachteile mit sich bringen.[58] Daher muss, je nach gewünschter Modifizierung und Einsatzgebiet, das jeweils angebrachteste Verfahren gewählt werden.

Bei diesen drei Möglichkeiten handelt es sich um die nachfolgend erläuterten Methoden der Pfropfung, der Co-Kondensation oder der Darstellung von periodischen, mesoporösen Organosilika – Materialien.

2.6.1. Pfropfung

Bei der Propfung wird eine vorgefertigte, mesoporöse Silicamatrix nachträglich modifiziert. Häufig finden dabei Halogenorganosilane Verwendung, die durch Reaktion mit freien Silanolgruppen an der Porenoberfläche gebunden werden. Auf diese Art lässt sich eine Vielzahl verschiedener organischer Funktionalisierungen in die Matrix einbauen. Allerdings kann es bei dieser Methode zu Inhomogenitäten in der Verteilung kommen. So kann der Poreneingang eine höhere Beladung aufweisen als weiter entfernte Bereiche, was gegebenenfalls auch zu Porenverschlüssen führen kann.
Desweiteren ist diese Methode relativ ineffizient, da die Matrix vollständig in die Lösung mit der Funktionalisierungsreagenz eingebracht werden muss. Dabei werden auch alle nicht relevanten Bereiche (Oberflächen) damit behandelt und ein gewisser Anteil der Funktionalisierungslösung geht dabei verloren. Allerdings findet der Einbau nur selektiv an der Oberfläche der Matrix statt.[58]

2.6.2. Co-Kondensation

Einen anderen, häufig gewählten Ansatz stellt die Modifizierung durch Co-Kondensation (Eintopfsynthese) dar. Dabei werden die Alkoxysilane mit der Ausgangsverbindung, die die Funktionalisierung bewirkt, zeitgleich über den Sol-Gel Prozess miteinander kondensiert. Bei dieser Methode kann bei ausreichender Mischbarkeit eine homogene Verteilung in dem Gel erhalten werden. Allerdings muss diese Ausgangsverbindung eine ähnliche Reaktivität wie der Silicaprecursor aufweisen, auch muss im Falle von organischen Funktionalisierungen die anschließende Templatentfernung (Temperaturempfindlichkeit) berücksichtigt werden. Eine zu hohe Konzentration kann sowohl Änderungen hinsichtlich der Mesostruktur bedingen, als auch zu unerwünschter Homokondensation der unterschiedlichen Silane führen.
Erste Arbeiten zur Darstellung von Hybridmaterialien via Co-Kondensation wurden z.B. von Mann mit Phenyl – bzw. Octyltriethoxysilanen beschrieben.[59] Seit dem sind eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, z.B. Thiole[60, 61], Aminogruppen[62, 63], Aromaten[64-66] usw. über diesen Weg eingebaut worden.
Für gemischtoxidische Materialien gibt es ebenfalls eine weite Reihe an Variationsmöglichkeiten. Auch die Darstellung von (unporösen) Ti-Si-Mischoxiden über die direkte Synthese wurde beschrieben. Allerdings unter Anwendung eher unüblicher Alkoxidreste.[67]
In neuerer Zeit wurden mehr oder weniger sämtliche zur Verfügung stehenden Haupt- und Übergangsmetalle in mesoporösen, mischoxidischen Schichten und Pulvern verarbeitet und

hinsichtlich ihrer Kompatibilität und, soweit vorhanden, im Hinblick auf ihre Anwendungseignung getestet.[68-71]

Eine weitere Syntheseroute, die unabhängig von der Mischbarkeit oder Reaktivität der Fremdmetallverbindung im Sol, zu gemischtoxidischen Materialien führt, verläuft über die Komplexierung des Metallalkoxids mit dem SDA. Über diese Synthesestrategie lässt sich eine zum Tensid äquimolare Menge an Fremdmetall in die Matrix insertieren. Allerdings stellt sich damit ein direkter Zusammenhang zwischen SDA- und Fremdmetall-Konzentration her, so dass in Abhängigkeit der eingesetzten Tensidmenge – um die gewünschte Mesophase zu erhalten – die Fremdmetallbeladung eine Limitierung erreicht (vgl. Phasendiagramm z.B. in Abb. 5).

2.6.3. Periodisch geordnete mesoporöse Organosilicas (PMO´s)

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von verbrückten Organosilanvorstufen anstelle der klassischen Precursoren aus Alkoxysilanen.[72, 73] Dabei lassen sich die organischen Gruppen vollständig homogen über mindestens zwei kovalente Bindungen in der Silicamatrix verankern. Allerdings müssen diese Vorstufen meist aufwändig synthetisiert werden und sind entsprechend teuer.[74, 75]

Reine PMO´s (periodic mesoporous organosilicas) sind erst seit relativ kurzer Zeit bekannt. So wurde 1999 von verschiedenen Gruppen BTME (bis(trimethoxysilyl)ethane) bzw. BTSE (bis(triethoxysilyl)ethane)[76, 77] oder ein ethenverbrücktes Silan[78] als Ausgangsstoff synthetisiert und anschließend, z.B. zu 2-D bzw. 3-D hexagonalen Mesostrukturen, mit sehr hohen spezifischen Oberflächen kondensiert.[76] Problematisch bei der Darstellung erwies sich, dass ab einer Länge des aliphatischen Bindeglieds von > C_2, keine Mesostrukturierung mehr aufgrund der zu großen Flexibilität längerer Ketten erhalten werden konnte. In Konsequenz dieser Erkenntnis erfolgte im Anschluss daran der Einbau von aromatischen Systemen, welche mittlerweile in einer großen Variation getestet wurden.[79, 80]

Inzwischen sind, auf Basis dieser Ausgangsstoffe, eine Vielzahl verschiedener Funktionalitäten dargestellt worden. So sind pH sensitive,[81-83] lumineszierende,[84, 85] oder verschiedenartige auf Sauerstoff,[86] TNT[87, 88] usw. sensitive Organosilyl-haltigen Materialien erfolgreich synthetisiert worden.[54]

2.7. Häufig angewandte Analytikmethoden

2.7.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Identifizierung und Charakterisierung kristalliner Stoffe eignet sich die Röntgenbeugung, da eine kristalline Substanz ein spezifisches Beugungsmuster liefert. Neben der reinen Identifizierung können anhand der Reflexlagen auch die Gittermetrik und die Gitterkonstanten ermittelt werden.

Die Röntgenbeugung beruht auf der Detektion des Beugungsmusters eines Röntgenstrahls an der sich wiederholenden Struktur im Kristall. Damit es zur Beugung des Röntgenstrahls kommt, muss die verwendete Wellenlänge in der Größenordnung der Struktur liegen. Nach dem Bragg´schen Gesetz (Gleichung 2) wird ein Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ an einem Kristall mit dem Netzebenenabstand *d* und der Beugungsordnung n beim Ein- und Austrittswinkel θ gebeugt:

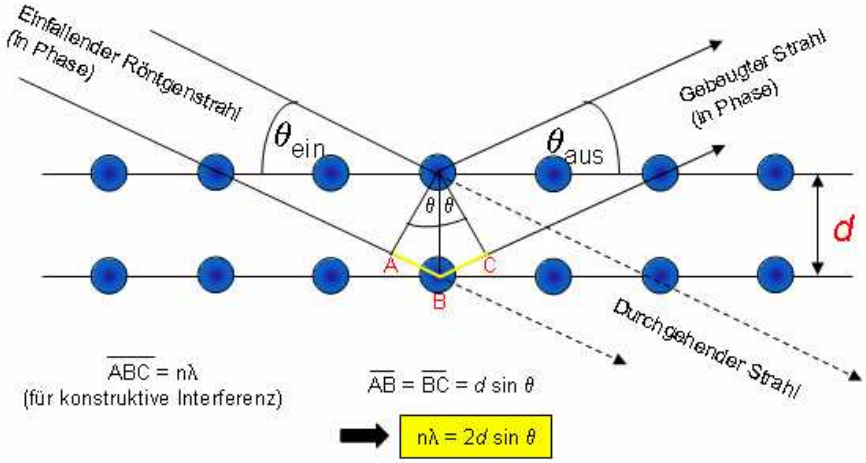


Abbildung 21: Bragg-Bedingung erfüllt, d.h. es liegen die Bedingungen vor, die zu konstruktiver Interferenz führen, da der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta} \qquad \text{(Gleichung 2)}$$

Man erhält die Intensität der Reflexe, die in „counts per second“ (cps) gegen den doppelten Einstrahlwinkel θ aufgetragen wird. Da meistens nur das Verhältnis der Reflexe zueinander, sowie deren relative Intensität und Lage von Interesse ist, wird häufig auf eine Einheit für die Intensität der Reflexe verzichtet.

Für Materialien bestehend aus amorphem Siliziumdioxid sollten keine Reflexe auftreten. Allerdings ergibt sich aus den periodisch angeordneten Mesoporen ein Dichtekontrast zwischen der Porenwand und der Pore, so dass trotz des amorphen Aufbaus des Silicagerüsts bei richtigem Einstrahlwinkel Interferenzen auftreten können. Aufgrund der für M41S-Materialien geordneten Porenstrukturen sind im Bereich von 2 - 6 °2 θ große, relativ breite Reflexe zu beobachten. Diese Reflexe beruhen nicht auf periodisch angeordneten Atomen in der festen Netzwerkstruktur, sondern auf den geordneten, periodisch wiederkehrenden Poren-Porenwand-Einheiten *d*.

Da im Rahmen dieser Arbeit die Strukturen nicht eindeutig gesichert und die strukturelle Umwandlung ausgehend von der lamellaren Form erfolgt, wurden die Angaben der Poren-Porenwand-Einheit *d* immer auf die lamellare Struktur bezogen.

2.7.2. N_2-Sorption

Eine für die Analyse von porösen Materialien sehr wichtige Methode ist die Adsorption von Gasen in den Poren.

Hierfür ist die geläufigste Variante die Stickstoffsorption, bei der bei einer konstanten Temperatur von 77 K und in Abhängigkeit vom Partialdruck, die Menge des adsorbierenden Stoffes an der Probe gemessen wird. Aus den Messungen der Adsorption und der Desorption des Stickstoffs in der Probe, resultiert eine für den jeweiligen Porentypus charakteristische Isotherme. Die Abbildung 24 zeigt die von der IUPAC definierten unterschiedlichen Isothermen und die zu unterscheidenden Hysteresen.[89]

Die Sorptionsmessungen wurden auf einer Quantachrome NOVA 4000e oder einer Quantachrome Autosorb MP1 vorgenommen. Vor der Messung wurden die Proben im Vakuum bei 340 °C für 3 h ausgeheizt, um evtl. in den Poren adsorbierte Feuchtigkeit zu entfernen. Aufgrund der überprüften Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zwischen den beiden Geräten, wurde bei der Ergebnisauswertung nicht auf das jeweils verwendete Messgerät geachtet.

Von der IUPAC wurden für die Einteilung verschiedener Porenstrukturen sechs verschiedene Isothermentypen definiert. In dem unter aufgeführten Schaubild (Abbildung 22) sind diese abgebildet. Der Typ I zeigt den typischen Verlauf einer Adsorptionsisotherme für mikroporöse Materialien, erkennbar an dem steilen Anstieg bei geringen Relativdrücken und der durch die rasche Sättigung der Mikroporen hervorgerufenen Plateaubildung bei den höheren Relativdrücken. Der Isothermenverlauf der als Typ II bezeichnet wird, ist typisch bei unporösen bzw. makroporösen Materialien. Er zeichnet sich durch einen weniger steilen Anstieg bei niedrigen Relativdrücken aus, zeigt im weiteren Verlauf einen steilen Anstieg und läuft auf kein Sättigungsplateau. Der Typ III wird nur sehr selten und nur bei Anlagerung von stark gegensätzlichen Polaritäten (z.B. Wasser auf Graphit) beobachtet.

Der für diese Arbeit wichtigste Isothermenverlauf ist der Typ IV, der für mesoporöse Materialien gilt. Hierbei sind sowohl ein starker Anstieg bei niedrigen Drücken, als auch eine zweite Steigung zu erkennen und dazwischen liegend ein linearer Verlauf, welcher zur Ermittlung der BET Oberfläche dient. Der daran anschließende Bereich, der eine starke Zunahme aufweist, resultiert aus der Kapillarkondensation in den Porenkanälen – um danach, bei sehr hohen Partialdrücken, wieder auf ein Plateau hinauszulaufen. Folgt man dem Verlauf der Desorption, so zeigt sich die Ausbildung einer Hysterese.

Der Typ V ist wie Typ III eher wenig bekannt und bildet sich ebenso nur bei schlechter Wechselwirkung zwischen Gas-Feststoff aus. Der Typ VI wird häufig an Oberflächen von Einkristallen oder anderen sehr homogenen, nicht porösen Oberflächen beobachtet, wenn die Adsorption schrittweise erfolgt.

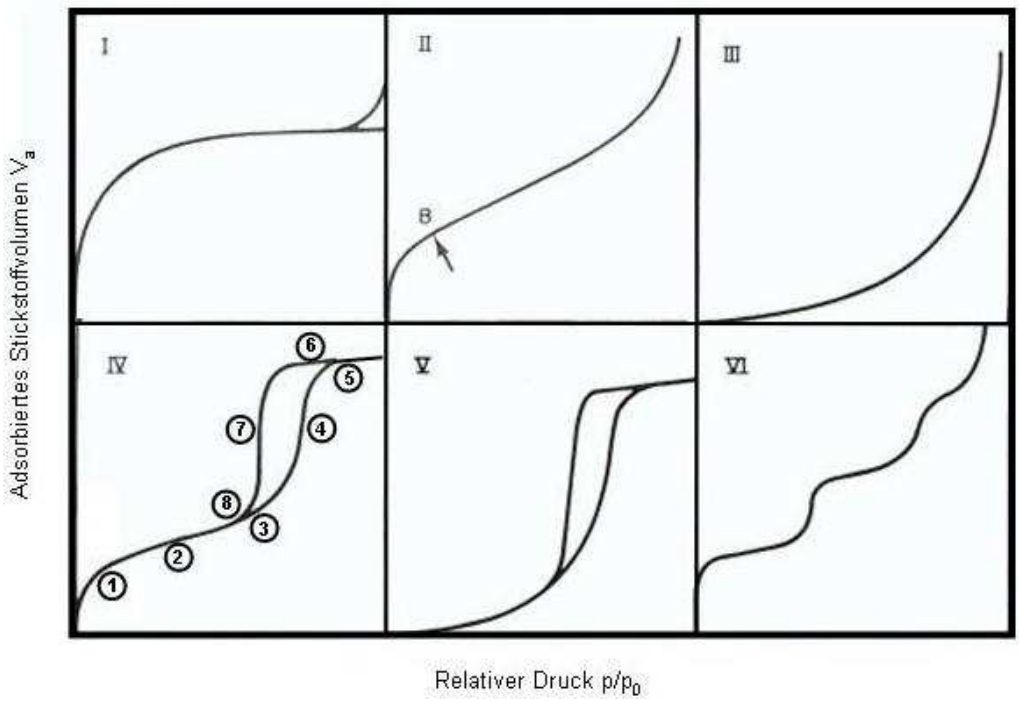


Abbildung 22: Die sechs geläufigsten Isothermentypen: I) mikroporös, II) unporös bzw. makroporös, III) makroporös mit geringen Fest-Gas-WW, IV) mesoporös, mit den 8 Einzelschritten der Sorptionsisotherme, V) mikro-mesoporös mit geringen Fest-Gas-WW, VI) unporös, sehr homogene Oberfläche, stufenweise Adsorption (Einkristall).[89]

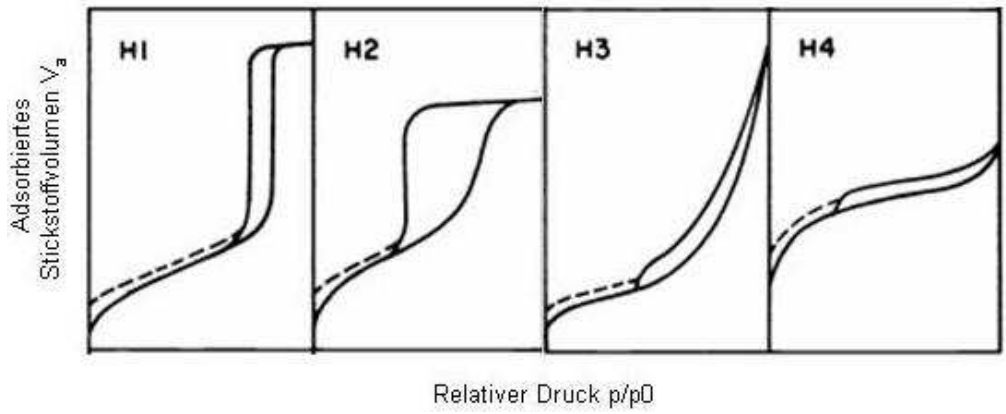


Abbildung 23: Zeigt die vier häufigsten Hysteresetypen, sowohl Typ H1 (plattenförmige Poren) als auch H4 (schlitzförmige Poren, Aktivkohle) sind recht ungewöhnlich. Die Typen H2 (typ. Mesostrukturierte Materialien) und H3 (Ink-Bottle Poren) treten häufiger in Erscheinung.

Der Verlauf der Isotherme IV kann in acht Einzelschritte aufgeteilt werden. Beginnend im Knie mit Punkt 1, der Monolagenadsorption, welche bei höheren Partialdrücken in Punkt 2 in eine Gerade der Isotherme läuft, die sogn. Multilagenadsorption. Bei Punkt 3 beginnt die Isotherme anzusteigen, Beginn der Kapillarkondensation, die sich bei Punkt 4 fortsetzt. Bei Punkt 5 geht die Isotherme wieder in eine Waagrechte über. Die Füllung der Poren ist abgeschlossen, die Adsorption erfolgt nun auf der äußeren Oberfläche der Probe. Bei

Erreichen des Partialdrucks $p/p_0 = 1$ wird die Desorption eingeleitet, beginnend mit der in Punkt 6 dargestellten Kapillardesorption, die sich über Punkt 7 hinweg vollzieht. Bei Erreichen von Punkt 8 ist nurmehr die t-Schicht vorhanden und theoretisch folgt die Desorptionsisotherme dem Verlauf der Adsorptionsisotherme.

2.7.2.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Die Auswertung erfolgte für die Probenoberfläche nach der Brunauer-Emmett-Teller Methode, kurz BET-Methode,[90] für die Porenradienverteilung nach der Theorie von Barrett, Joyner und Halenda (BJH).[91] Da bei der Röntgendiffraktometrie nur die Wiederholungseinheiten *d*, bestehend aus Poren und Porenwand, nicht aber der eigentliche Porendurchmesser erhalten werden kann, wurde mittels Stickstoffsorption sowohl der Porenradius und die Porenradienverteilung, als auch die BET-Oberfläche bestimmt.

Die Stickstoffsorption lässt Messungen bis zu kleinen Poren größer 0.35 nm zu. Kleinere Poren sind für das Stickstoffmolekül aufgrund seiner Größe nicht zugänglich. Gemessen werden somit alle Mikro-, Meso-, Makroporen und die äußere Partikeloberfläche. Damit ist die Stickstoffsorption sehr gut dafür geeignet, mesoporöse Materialien zu vermessen.

Durch die Adsorption von Stickstoff lässt sich die spezifische Oberfläche nach der von Brunauer Emmett und Teller 1938 entwickelten und nach ihnen benannten BET-Gleichung ermitteln, mit der die für eine Monoschicht benötigte Gasmenge V_m berechnet werden kann.[90]

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{(n \cdot (1 - \frac{p}{p_0}))} = \frac{1}{(n_m \cdot c)} + \frac{(c-1)}{(n_m \cdot c)} \cdot \frac{p}{p_0} \qquad \text{(Gleichung 3)}$$

mit

n, n_m	= adsorbierte Menge und Monolagenkapazität
p_0	= Sättigungsdampfdruck von Stickstoff bei 78 K
p	= Gleichgewichtsdruck
$\frac{p}{p_0}$	= relativer Dampfdruck
c	= Konstante, die das Adsorptionsvermögen der ersten adsorbierten Schicht und der darauf folgenden Schichten beschreibt

Aus der linearisierten BET-Gleichung erhält man den Anstieg (S) und den Ordinatenabschnitt (O). Die Monoschichtkapazität n_m berechnet sich daraus nach Gleichung 4.

$$n_m = \frac{1}{(O+S)} \qquad \text{(Gleichung 4)}$$

Als gültiger Messbereich der BET-Gleichung wird meist der Relativdruckbereich p/p_0 zwischen 0.05 bis 0.3 angegeben. Als Messgas findet auf 77 K abgekühlter Stickstoff Verwendung.

2.7.2.2. Bestimmung der Porenradienverteilung (BJH)

Die Bestimmung der Porenradienverteilung erfolgt nach dem von Barrett, Joyner und Halenda entwickelten und nach ihnen benannten BJH-Verfahren.[91] Die Methode liefert jedoch nur für den Porenbereich zwischen 1 und 200 nm eine genaue Porenradienverteilung. Für Mikroporen kleiner 1 nm lässt sich die Adsorption der Stickstoffmoleküle nicht mehr genau erfassen. Bei Poren größer 200 nm ist die zur Bestimmung der Porenradien notwendige Mehrschichtenadsorption nicht mehr gewährleistet.

Der Anstieg der Kurve bei p/p_0 von 0.2 – 0.3 zeigt an, dass die adsorbierten Stickstoffschichten sich einander so weit angenähert haben, dass es zur Kapillarkondensation kommt. Die Steilheit des Anstiegs gibt Auskunft darüber, wie homogen die Porengrößenverteilung ist. Aus der Lage der Hysterese erhält man Auskunft über die Porengröße; je weiter sie zu größeren Relativdrücken verschoben ist, desto größer sind die in der Probe enthaltenen Poren.

3. Mesoporöse SiO_2-Filme

3.1. Siliziumdioxid

Siliziumdioxid ist eines der häufigsten Minerale auf der Welt, vorkommend in insgesamt acht Modifikationen, wobei nur Quarz bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil ist. Abgesehen von der Höchstdruckmodifikation Stishovit weisen alle Modifikationen eine tetraedrische Koordination des Si-Atoms auf und zeigen einen beträchtlichen Dichteunterschied, der je nach Modifikation zwischen 1.9 und 4.35 g cm^{-3} liegt. Die Schmelztemperatur von Silica liegt bei 1723 °C, oberhalb derer eine amorphe Schmelze vorliegt, die bei schnellem Abschrecken zu Quarzglas erstarrt. Aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit, dem geringen Wärmeausdehnungskoeffizient, dem hohen Schmelzpunkt und der Durchlässigkeit für UV-Licht (bis < 185 nm), ist dieses Material in verschiedensten Bereichen von Interesse. Es findet in der chemischen Industrie, z.B. als Füllstoff in Farben, Lacken, Kunst- und Klebstoffen; aufgrund seiner Ungiftigkeit in pharmazeutischen Produkten, wie z.B. Kosmetika oder Zahnpasta, oder als piezoelektrische Quarzkristalle, sogenannte Schwingkristalle, als Oszillatoren für Quarzuhren als auch in der Schmuckindustrie Verwendung.[92]

3.2. Poröse Silicamaterialien

Die ersten Versuche poröse Silica-Materialien ausgehend von Siliziumalkoxiden zu synthetisieren reichen bis 1844 zurück, als Ebelmann durch Reaktion von Tetraethoxysilan mit Wasser erstmals Silica-Gele herstellte, welche allerdings nur als transparente, nasse Monolithe, nicht aber als Aerogele erhalten werden konnten.[93] Die Darstellung getrockneter Aerogele mit geringer Schrumpfung gelang erst Kistler in den 1930er Jahren, der die überkritische Trocknung der Monolithe zur Darstellung von Aerogelen aus Wasserglas und Salzsäure nutzte.[94] Dieses Herstellungsverfahren wurde in den späten 1960er Jahren von Teichner weiterentwickelt, der wiederum auf Alkoxysilane (TMOS) zurückgriff, wobei die hochporösen Aerogele ebenfalls durch überkritische Trocknung erhalten wurden.[95]

Ebenfalls Mitte der 1960er Jahren wurde die Synthese von Kieselsäuren über Flammenpyrolyse entwickelt, die sich allerdings nur zur Darstellung von Partikeln eignet. Auf diesem Weg werden Materialien mit hohen Oberflächen (Kieselgele ~ 800 $m^2 g^{-1}$) erhalten, die als Adsorbentien (Blaugel), in der Dünnschicht-Chromatographie (DC), bzw. als Trägermaterial für Katalysatoren Verwendung finden. Einen anderen Ansatz verfolgt die nasschemische Prozessführung über den Sol-Gel Prozess, der der großindustriellen Darstellung von hochreinen Kieselsäuren dient. Der Vorteil der nasschemischen Methode

zeigt sich in der breiteren Produktpalette, so sind über den Sol-Gel Prozess neben Pulvern auch Beschichtungen, Monolithe und Fasern zugänglich (s. auch Kapitel 2.3).

Zu annähernd der gleichen Zeit wurde von der Sylvania Electronic Products eine Patentschrift zur Darstellung von Silikatmaterial mit geringerer Dichte angemeldet.[28] Dieses Material wurde durch die Kondensation von TEOS in Anwesenheit des kationischen Tensids CTAB erhalten, jedoch erfolgte die Strukturaufklärung erst 1997, und somit 5 Jahre nach der Entwicklung der M41S-Materialen und der damals dann schon aufgeklärten, als MCM-41 bekannt gewordenen, Struktur. Es stellte sich dabei heraus, dass beide Proben die gleiche Porenanordnung aufweisen.[96]

Dieser eben erwähnte Durchbruch in der Synthese von amorphen Materialien mit großer Oberfläche und geordnetem Porensystem gelang 1992 mit der Entwicklung und Charakterisierung der M41S-Materialien durch Kresge und Beck bei Mobil.[12] Die Bedeutung dieser Materialklasse liegt in der Vereinigung der Vorzüge der monodispersen Porenradien von Zeolithen mit den größeren, flexibel dimensionierbaren Porenradien der ohne Templatierung herstellbaren Kieselgele.

Diese mesostrukturierten Materialien sind aufgrund des inerten Charakters hauptsächlich als Träger aktiver Gruppen von Interesse. Aufgrund ihrer großen Flexibilität in Bezug auf den variierbaren Porendurchmesser, die einstellbare Porenstruktur und die große Bandbreite an Funktionalisierungen sind die mesostrukturierten Silicamaterialien auf vielen aktuellen Anwendungsgebieten in der Diskussion. So sind sie z.B. auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, der Medizin (Einsatz als Medikamentenspeicher mit definierter Wirkstoffabgabe), sowie als Sensormaterial im Fokus der Materialentwickler, ebenso auf den Gebieten der Stofftrennung über Chromatographie oder als Adsorbensmaterial.

3.3. Mesostrukturierte SiO_2-Filme: Zielsetzung dieser Arbeit

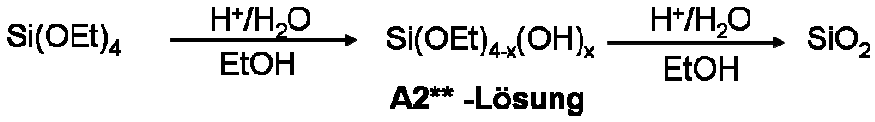
Erste Veröffentlichungen auf dem Gebiet der mesostrukturierten Beschichtungen erfolgten schon relativ schnell nach Bekanntwerden der Synthesestrategie für Partikel, so wurde die Darstellung mesostrukturierter Siliziumdioxidfilme schon 1994 von Ogawa *et al.* beschrieben (mit TMOS als Silicaprecursor bei pH 3).[50]

In dieser Arbeit wurde für die Darstellung von reinen SiO_2-Filmen der Ansatz nach Brinker *et al.* über eine acide Precursorlösung, bestehend aus Alkoxysilan (TEOS) in ethanolischer Lösung und zusätzlichem Katalysator (Säure), gewählt.[97] Die Synthese mesoporöser Silicafilme über diese bewährte Route erfolgte, um relevante Faktoren, sowohl bei der Darstellung der Filme, als auch bei deren Charakterisierung, kennenzulernen und die Syntheseparameter zu optimieren. Angelehnt an diese Erkenntnisse wurden die in Kapitel 4 beschriebenen, mit Metallionen beladenen Silica-Filme, synthetisiert und charakterisiert.

Im folgenden Unterkapitel 3.4. wird dann die Synthese reiner mesoporöser SiO_2-Filme ausgehend von einem weniger geläufigen Edukt, dem Ethylenglykol-modifizierten Silan (EGMS) und dessen Synthese behandelt. Die Filmdarstellung über diesen Precursor verläuft unter Verwendung einer vorpräparierten Flüssigkristallphase aus SDA in Wasser.

3.3.1. Darstellung mesostrukturierter SiO_2-Filme ausgehend von TEOS

Die Darstellung mesoporöser Filme über die erstgenannte, klassische Alkoxysilan-Route erfolgt über eine Precursorlösung, welche unter der Bezeichnung *A2*** geläufig ist (*A*-acid *2*-2-stufige Synthese **-2.Versuch).[97] Diese Precursorlösung setzt sich aus dem Alkoxysilan und dem korrespondierenden Alkohol als Lösemittel zusammen; zur Hydrolyse des Alkoxysilans ist eine definierte Menge Salzsäure und Wasser enthalten. Die Säure dient als Katalysator für die Sol-Gel Reaktionen und wird auf den pH-Wert eingestellt, an dem ungefähr der PZC des Silicasol vorliegt (pH 2 - 3). Auf diese Weise wird ein vorhydrolysiertes und teilweise vorkondensiertes Sol erhalten (vgl. Reaktionsgleichung 4) und soweit stabilisiert, dass es für längere Zeit unter Argon - Schutzgasatmosphäre und bei -20 ℃ eine nur sehr geringe Kondensationrate aufweist.[98] Die NMR-spektroskopische Analyse der frisch hergestellten A2**-Lösung zeigt sowohl den Q^0-Peak der für unkondensiertes, freies TEOS bzw. $Si(OR)_4$ (R = H, Alkylrest) steht, als auch Signale für Q^1- und Q^2-Signale, welche aus einfacher bzw. zweifacher Siloxankondensation - (-Si-O-Si-) Bindungen - resultieren und somit einen höheren Kondensationsgrad aufzeigen.
Diese Precursorlösung kann dann direkt vor der Verwendung durch Zugabe von weiterer Säure für die Beschichtungslösung zeitnah und einfach aktiviert werden.



Rgl. 4: Hydrolyse von TEOS zur Herstellung der A2**-Lösung. Ausgehend von dieser vorhydrolysierten Lösung entsteht durch weitere säurekatalysierte Hydrolyse- und Kondensations-reaktionen amorphes Silica.

Die Viskosität, die einen großen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke hat, kann über die Menge an zugegebenem Lösemittel, innerhalb bestimmter Grenzen, variiert werden. Zugleich wird das Templatierungsagenz, in dieser Arbeit das nichtionische Tensid Brij56 bzw. das Block-Copolymer P123, zugegeben und mit dem Sol homogenisiert. Dieses Sol kann nach einer gewissen Alterungszeit durch die bekannten Beschichtungsprozesse wie “dip- oder „Spin-coating“ auf diverse Substrate aufgebracht werden. Durch die

verdampfungsinduzierte Selbstaggregation (EISA-Prozess) erfolgt innerhalb weniger Sekunden die Anordnung der vorkondensierten Silicaphase um die supramolekularen Template. Um bei diesem komplexen Prozess eine mesostrukturierte Beschichtung zu erhalten, sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. So wird der entscheidende kooperative Selbstorganisations-Schritt durch die Verdampfung des im Sol enthaltenen Lösemittels ausgelöst und erfordert die exakte Einstellung aller weiterer Parameter, wie z.B. die genaue quantitative Zusammensetzung des Sols, des Kondensationsgrads der Si-Komponente zum Zeitpunkt der Beschichtung, beinhaltet weiterhin die Tensidmenge, die entscheidend für die sich ausbildende Mesophase ist, und setzt natürlich auch die vollständige Homogenität aller Zusätze im Sol voraus. Ebenso müssen die äußeren Parameter, wie die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit innerhalb bestimmter Grenzen liegen. Weiterhin hat die Beschaffenheit der Substratoberfläche hinsichtlich Rauigkeit, Reinheit, Hydrophilie großen Einfluss auf die resultierende Strukturierung.
Ist die Beschichtung erfolgt, werden die Filme über Nacht bei RT zur weiteren Kondensation und Trocknung gelagert. Anschließend werden sie mit einer definierten Aufheizrate, langsam auf die Kalzinierungstemperatur erhitzt, bei der die Kondensation der anorganischen Matrix vollendet wird, während die eventuell noch in der Matrix enthaltenen organischen Bestandteile und die die Templatphase aufbauenden Tenside thermisch zersetzt und entfernt werden.
Die nach dem Beschichtungsprozess verbleibende Restlösung, wird in Petrischalen gecastet und ebenfalls über Nacht bei RT zur Kondensation belassen. Nach erfolgter, vollständiger Trocknung wird die Beschichtung ausgekratzt und die Pulver ebenfalls kalziniert und für die N_2-Sorptionsmessung eingesetzt.

3.3.1.1. Brij56 als Templat

Erste Ansätze zur Darstellung mesostrukturierter Silicafilme wurden unter Verwendung des nichtionischen Tensides Brij56 als SDA durchgeführt ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_nOH$, n~10; $M_{Gew.}$ = 683 g mol^{-1}). Dieses Tensid wurde verwendet, da die resultierenden SiO_2-Filme eine gut geordnete, hexagonale Mesostruktur aufweisen und mit Porendurchmessern von ca. 2.0-2.5 nm und recht hohen spezifischen Oberflächen, in einem gut detektierbaren Bereich liegen.
Da die Templat-Konzentration in der Beschichtungslösung einen großen Einfluss auf die resultierende Mesostruktur ausübt, wurde bei einer Ansatzreihe die Tensidmenge in dem Bereich zwischen 1 bis 10 Gew% Brij56 auf die Gesamtlösung variiert und per „Spin-coating“ auf Si-Wafer aufgebracht. Diese Beschichtungen wurden nach Kalzinierung – bei 500 °C für 3 h – mittels Röntgendiffraktometrie im Bereich von 0.6 bis 10 °2θ vermessen. Die gecasteten Pulver wurden mit der N_2-Sorption hinsichtlich ihrer Porosität analysiert und die daraus ermittelten Strukturen anschließend mittels transmissionselektronenmikroskopischer

Untersuchungen belegt. Dazu wurde von den kalzinierten Proben geringe Substanzmengen auf die mit Kohlenstoff beschichteten Cu-Grids aufgetragen. Ausnahmen stellen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 26 und 27 dar, für die mit den Proben vor der transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchung eine Querschnittspräparation durchgeführt wurde.

Die Proben sind im Weiteren nach der in Tabelle 1 erläuterten Nomenklatur bezeichnet:

Tabelle 1: Nomenklatur für über TEOS dargestellte SiO_2-Filme.

SiO_2 Beschichtung	**Tensid –X-**	**Gewichtsanteil (x) des Tensids im Sol**
SiO_2	**Brij56 = B**	**(x) x = 1 bis 10**
SiO_2	**P123 = P**	**(x) x = 1 bis 10**

Für die Proben, SiO_2-B-(1), (5), (8) und (10), sind die resultierenden Diffraktogramme in Abbildung 24 exemplarisch zusammengefasst. Dabei zeigt sich für die Probe SiO_2-B-(5), eine hexagonale Mesostrukturierung, bei der allerdings, wie häufig bei Filmen mit geringer Schichtdicke und einer Vorzugsrichtung der Poren parallel zum Substrat, der dafür charakteristische (110) Reflex nicht aufgelöst ist. Die hexagonale Struktur lässt sich allerdings durch die nachfolgend in Abbildung 25 gezeigten, auf dem herkömmlichen Weg präparierten, TEM-Aufnahmen belegen. Ebenso lässt sich die Schichtdicke und die hexagonale Struktur auch in den querschnittspräparierten TEM-Aufnahmen gut erkennen (Abbildungen 26 und 27).

Aus dem Diffraktogramm kann ein Reflexmaximum bei 2.44 °2 θ (d_{100}= 3.6 nm) für die Probe SiO_2-B-(5) abgelesen werden.

Die Diffraktogramme der Proben, sowohl für höhere, als auch niedrigere Tensidgehalte, zeigen eine deutlich schlechter ausgeprägte Qualität der Strukturierung bzw. keine Reflexe, was auf eine wesentlich geringere Ordnung des Porensystems hindeutet.

Dabei muss zwischen Proben mit höherem Tensidgehalt – bei denen der Übergang zu ungeordneten Porensystemen angenommen werden muss – und der Probe SiO_2-B-(1) unterschieden werden, welche aufgrund zu geringer Tensid-Konzentration fast keine supramolekularen Mesophasen ausgebildet haben kann. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass es sich bei den dort ausgebildeten Micellen um sphärische bzw. zylindrische Aggregate ohne Verbindung nach außen handelt. Diese wären somit vollständig von der Silica Matrix umschlossen und für Stickstoffmoleküle bei der Sorptionmessung nicht oder nur schwer zugänglich. Dadurch würde sich deren Beitrag zur Oberfläche nicht mitberücksichtigen lassen (vgl. Tabelle 2).

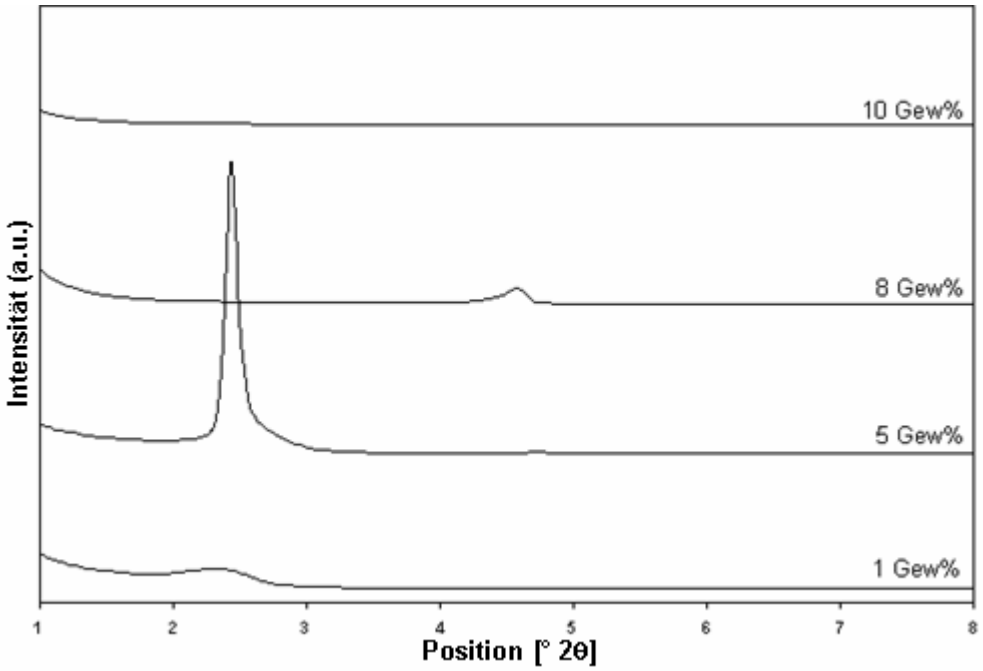


Abbildung 24: Vergleich der Diffraktogramme von SiO_2-Filmen mit steigendem Tensidgehalt (1 bis 10 Gew%.

Dies wird im Falle der Proben mit höherem Tensidgehalt durch die relativ großen und durch die, bei SiO_2-B-(1), sehr geringe spezifische Oberfläche belegt, die auf eine annähernd unporöse Schicht schließen lässt.

Anhand eines Phasendiagramms (Abbildung 5 – nicht explizit dieses System aber tendenziell vergleichbar) lässt sich dies nachvollziehen. Außerhalb des Phasenbereichs für die hexagonale Mesophase befinden sich größere Bereiche mit ungeordneten Porensystemen. Für die Porenradien zeigt sich hingegen ein einheitlicheres Bild, mit Ausnahme der Probe SiO_2-B-(1) sind sie für alle Proben fast identisch und zeigen bei Betrachtung der Porenradienverteilung einen sehr engen, gut definierten Bereich, der mit 2.3 bis 2.4 nm im literaturbekannten Rahmen für mit Brij56 als SDA synthetisierte Filme liegt.[99]

Tabelle 2: N_2-Sorptionsdaten für ausgewählte SiO_2-Proben, hergestellt unter Verwendung von Brij56 als Templatbildner (Ausheiztemperatur 350 ℃ für 3h).

Probe	**SiO_2-B-(1)**	**SiO_2-B-(5)**	**SiO_2-B-(8)**	**SiO_2-B-(10)**
spezifische Oberfläche [m^2 g^{-1}]	17	834	1026	1508
BJH-Porenradien-verteilung [nm]	2.8*	2.3	2.4	2.3*

(*breite Verteilung)

Im Falle der TEM-Aufnahme von SiO_2-B-(5) (Abbildung 25 Mitte) ist eine Aufsicht und im kleinen Ausschnitt die Betrachtung in das Porensystem möglich. Es ist deutlich die

hexagonale Anordnung der zylindrischen Micellen zu erkennen. Die durch Röntgendiffraktometriemessung erhaltenen *d*-Werten, können unter Verwendung der mittels N_2-Sorptionsmessungen erhaltenen Porengrößen, zur Berechnung der Stärke der Porenwandung verwendet werden. Für ein strukturiertes, hexagonales System wie der Probe SiO_2-B-(5) bedeutet dies eine Porenwandstärke von ungefähr 1.0 bis 1.5 nm.

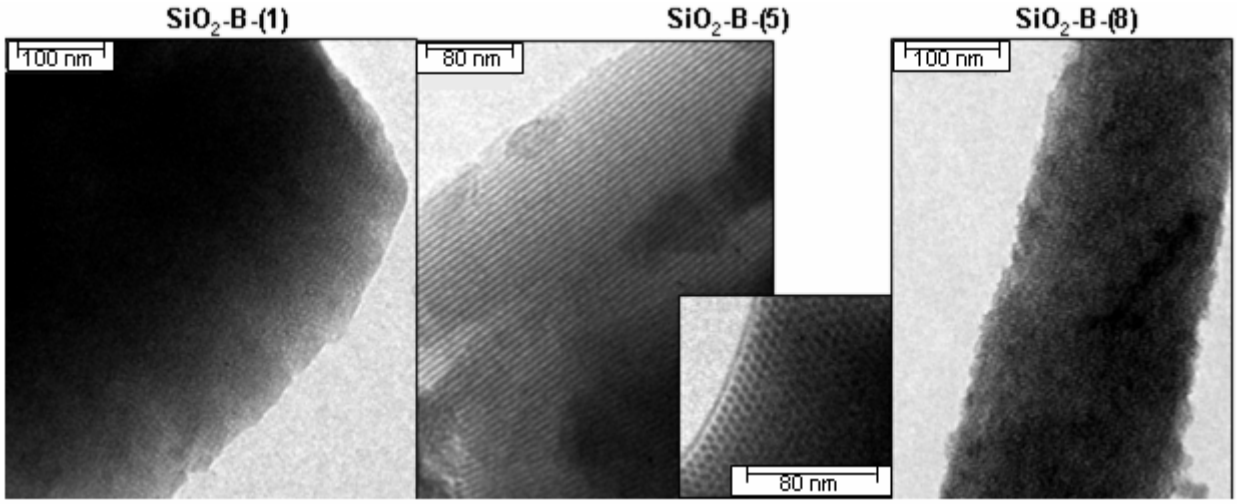


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen von SiO_2-Filmen mit unterschiedlicher Brij56-Konzentration, gute weitreichende Porenordnung nur bei der Probe mit der mittleren Tensid-Konzentration SiO_2-B-(5) erkennbar.

Für die Proben SiO_2-B-(1) und SiO_2-B-(8) ist der Grad der Strukturierung bei weitem geringer, was wiederum gut mit den Ergebnissen der anderen Analysemethoden korreliert.

Die Problematik der Probenanalyse mittels transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen, liegt in der durch die geringe Durchstrahltiefe bedingten Größe und Orientierung, die die zu betrachtenden Partikel aufweisen dürfen. Daher ist eine genaue Zuordnung der abgebildeten Struktur zur Lage auf dem Substrat nicht direkt möglich.

Eine besser geeignete, aber auch sehr viel aufwändigere Methode zur Probenvorbereitung ist die Querschnittspräparation. Diese wurde für ein paar wenige Proben in der Abteilung Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie durchgeführt. Die Filme wurden dazu nach einer von Barna entwickelten Präparationsmethode durch Ionendünnen und Polieren vorbereitet.[100, 101] Dazu werden Teile aus dem beschichteten Substrat geschnitten, mit Epoxid-Klebstoff aufeinander geklebt und in kleine Stücke geschnitten. Diese werden mit einem Netz verklebt und in diesem auf ca. 100 µm herunter gedünnt, woraufhin die Schichtdicke durch Polieren weiter auf ca. 10 µm verringert wird. Anschließend wird durch Beschuss mit Argon-Ionen weiter heruntergedünnt, bis diese Probestelle für den Elektronenstrahl durchlässig ist. Auf diese Weise können die Ausrichtung des Porensystems und die Filmdicke exakt bestimmt werden.

Exemplarisch sind die nachfolgenden Aufnahmen der querschnittspräparierten Proben eines auf Si-Wafer tauch- und eines rotationsbeschichteten SiO_2-B-(5) Films, abgebildet.

Beginnend in Abbildung 26 mit einer Aufnahme eines Films, der eine Schichtdicke von ca. 130 nm aufweist, mit Blickrichtung senkrecht zur C-Achse, direkt auf das hexagonale Porensystem.

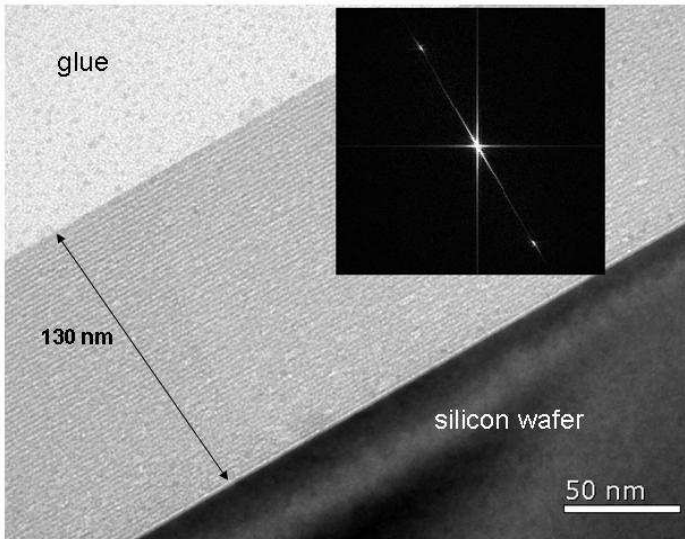


Abbildung 26: Querschnitt durch einen hexagonal geordneten mesoporösen SiO_2-Film (SiO_2-B-(5)). Unten rechts ist das Substrat (Si-Wafer) abgebildet, in der oberen linken Ecke ist der Klebstoff zu erkennen, mit dem zwei beschichtete Wafer fixiert wurden.

In Abbildung 27 ist eine weitere Aufnahme einer schleuderbeschichteten Probe gezeigt, ebenfalls senkrecht zur Porenkanalrichtung. Der Film weist eine Schichtdicke von ungefähr 140 nm auf.

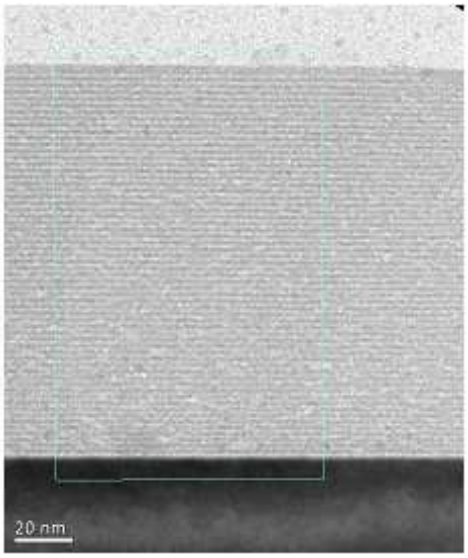


Abbildung 27: Querschnittspräparation eines schleuderbeschichteten SiO_2-Filmes (SiO_2-B-(5)) wie zuvor, Blickrichtung senkrecht zu den Porenkanälen.

Aus diesen Abbildungen lässt sich die zweidimensionale, weitreichende Ordnung in den mesostrukturieren Proben ablesen. Nicht nur die in der Aufsicht gezeigte hexagonale Ordnung, die lediglich von Defekten, die an „Korngrenzen“ erinnern, durchzogen ist, sondern

auch die seitliche Aufsicht auf die Porenkanäle beweist die weitreichende Strukturierung dieser Probe.

Die aus diesen Aufnahmen erhaltenen Schichtdicken korrelieren recht gut mit den über Profilometermessungen erhaltenen Schichtdicken in den folgenden Kapiteln 3.4 und 4, d.h. für Filme die über dieses System hergestellt wurden.

In Abbildung 28 ist nochmals das Diffraktogramm der Probe SiO_2-B-(5) abgebildet. Durch Vergrößerung des Bereiches zwischen 4.2 und 5.4 °2θ um den Faktor 10, wird die Lage des d_{200} Reflexes besser ersichtlich.

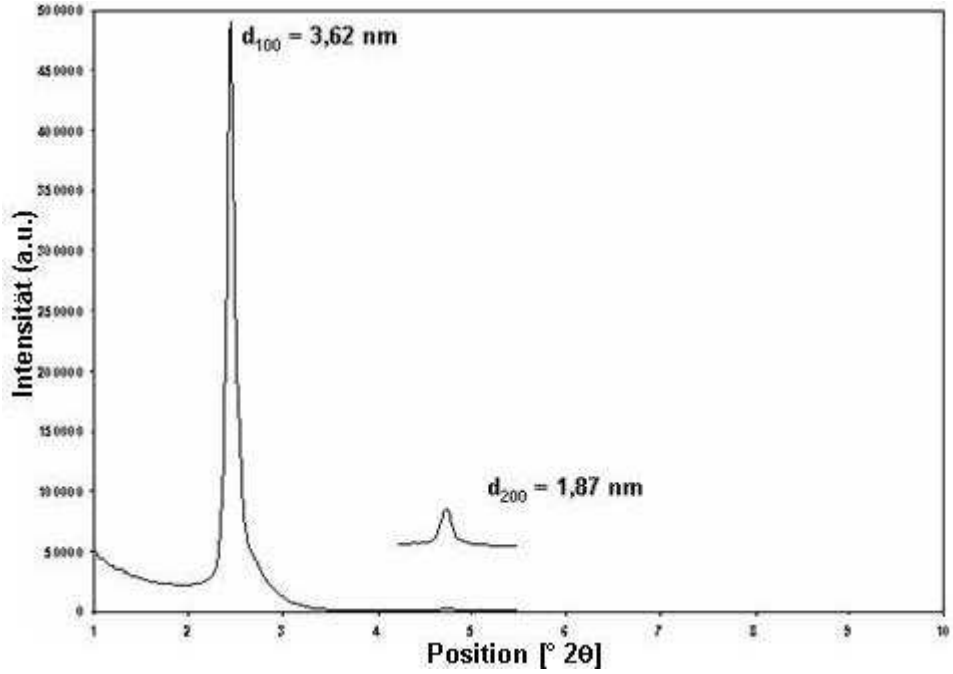


Abbildung 28: Typisches Diffraktogramm des mesoporösen Silica-Films SiO_2-B-(5). Der *d*-Wert gibt die Wiederholungseinheit des Porensystems und damit die Poren - Porenwand Einheit wieder.

Die Reflexlage gibt die Wiederholungseinheiten an, die Schärfe des Reflexes spricht für die Güte der Mesostrukturierung, je breiter – verlaufender – der Reflex, desto geringer die konstruktive Interferenz.

Von dieser Probe wurden die in Tabelle 2 angegebene spezifische Oberfläche und die BJH-Porenradienverteilung erhalten. Diese wurden aus den Daten der durch die N_2-Sorptionsmessung erhaltenen Isotherme berechnet. Die Isotherme ist in Abbildung 29 wiedergegeben und zeigt einen für mesoporöse Materialien typischen Verlauf. Das Volumen wird gegen einen bestimmten Relativdruck gemessen, die zwei Kurven resultieren aus der Messung der Adsorption und der Desorption. In Abbildung 30 ist die Porenradienverteilung aus der Desorption aufgetragen und das Maximum der Verteilung angegeben.

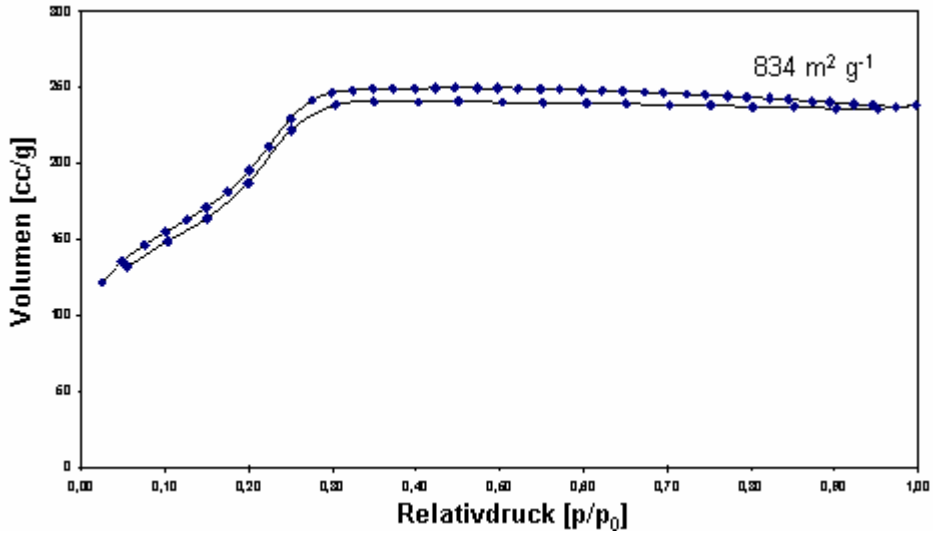


Abbildung 29: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe SiO_2-B-(5) und die aus dem Relativdruckbereich zwischen 0.05 und 0.3 ermittelte spezifische Oberfläche.

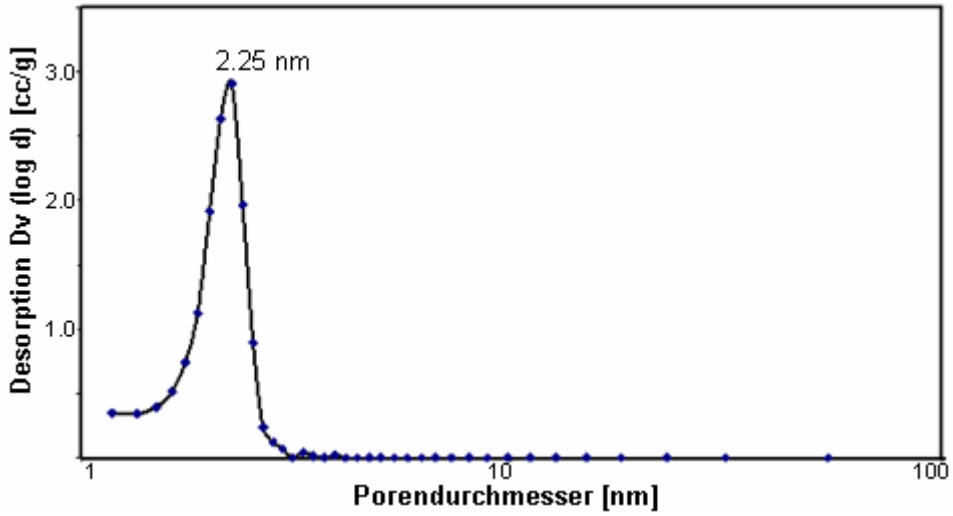


Abbildung 30: Nach der BJH-Theorie aus dem Desorptionszweig der Isotherme berechnete Porenradienverteilung der Probe SiO_2-B-(5).

3.3.1.2. P123 als Templat

Analog zu oben gezeigter Synthese von Silicafilmen mit Brij56 kann durch Verwendung eines anderen SDA´s eine Veränderung der Porenstruktur und des Porendurchmessers erreicht werden. Dies erfolgte mit dem Triblock-Copolymer P123 (Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol), (PEO_{20}-b-PPO_{70}-b-PEO_{20}), M = 5800 g mol^{-1}), welches aufgrund seiner höheren Molmasse und der längeren Ketten zu größeren Porendurchmessern führt.

Die Präparation erfolgte analog zum Ansatz in Kapitel 3.3.1.1. mit Brij56 auf Si-Wafern, allerdings wurde zusätzlich Tacphan-Folie beschichtet (diese Filme wurden aufgrund zu geringer Temperaturbeständigkeit nicht kalziniert).

Die über Stickstoffsorptionsmessung ermittelten BET- und BJH-Daten für einen kalzinierten Film (500 °C, 3 h) sind in Tabelle 3 mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung für die unkalzinierte und kalzinierte Probe zusammengefasst. Die spezifische Oberfläche ist relativ gering, der ermittelte durchschnittliche Porenradius hingegen liegt genau in dem zu erwartenden Bereich von ca. 3.5 nm, ebenso die *d*-Werte, die aus den Diffraktogrammen eines kalzinierten (calc) und eines unkalzinierten (as) Films ermittelt werden konnten (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Die Daten aus N_2-Sorption und Röntgendiffraktometrie für die Probe SiO_2-P-(5).

spezifische Oberfläche [m^2 g^{-1}]	N_2-Sorption BJH [nm]	XRD d_{100} as [nm]	XRD d_{100} calc [nm]
233	3.46	7.34	3.77

Die Verwendung dieses Tensids erwies sich als hilfreich, um die genaue Strukturierung von solchen mesoporösen Dünnschichten auch mit einer anderen Analysenmethode, der Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering = SAXS), zu verifizieren.

Diese Messmethode beruht auf der aus der Bragg-Gleichung hervorgehenden Gesetzmäßigkeit, dass die Größe eines streuenden Objektes umgekehrt proportional zum Winkel ist, bei welchem die Streustrahlung auftritt (Reziprozitätsprinzip). Daher kann mit dieser Methode die Untersuchung von mesoskopischen Strukturen (Größenordnung 0.1 - 100 nm) durchgeführt werden. Durch SAXS-Messungen können sowohl flüssigkristalline Phasen, mesoporöse Pulver als auch mesoporöse Filme – abhängig von der Durchstrahlbarkeit des Substrats – untersucht werden. Durch Einbau der Probendreheinheit M-116 von PI konnten durchstrahlbare Substrate, wie z.B. Tacphan Folie oder Scotch-Tape in einem beliebigen Winkel zwischen 0 - 90 ° zur Röntgenquelle ausgelenkt und darauf befindliche Beschichtungen hinsichtlich ihrer Strukturierung untersucht werden (Abbildung 32).

Vorteil bei der Verwendung dieser Probendreheinheit ist die sehr exakt einstellbare Auslenkung der Probe. So können bei sehr kleinen Winkeln – im streifenden Einfall – Filme vermessen werden und das Streubild wird direkt auf dem 2-D Detektor, wie in Abbildung 31 skizziert, wiedergegeben, was bedeutet, dass der direkte Nachweis der vorliegenden Strukturierung auf diese Weise ermöglicht wird.

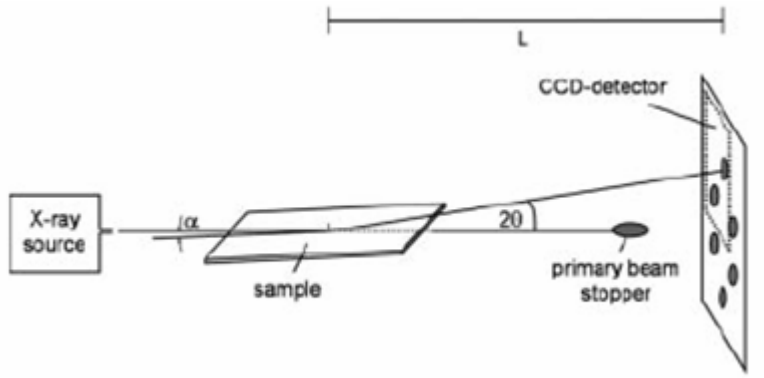


Abbildung 31: Schema Aufbau für GI-SAXS, mit α = Auslenkwinkel und θ = Braggwinkel.[102]

In Abbildung 32 sind die Streubilder dieser GI-SAXS (Grazing-Incidence-SAXS) Messung für die Probe SiO_2-P-(5) wiedergegeben.

Der große Vorteil dieser Methode ist, dass die Mesostruktur direkt abgebildet wird. Die gezeigten Streumuster stammen von einem reinen, unkalzinierten SiO_2-Film auf Tacphan-Folie, mit gut ausgeprägter hexagonaler (*P6mm*) Strukturierung. Der Messbereich wurde zwischen 2 und 90 ° in 2° Schritten gewählt, so das s die Änderung Schritt für Schritt nachvollziehbar ist. Eindrucksvoll lässt sich die hexagonale Mesostrukturierung aus den detektierten Streubildern ohne Umrechnung oder aufwändige Probenpräparation (Querschnittspräparation für TEM) bei kleinen Winkeln nachweisen.

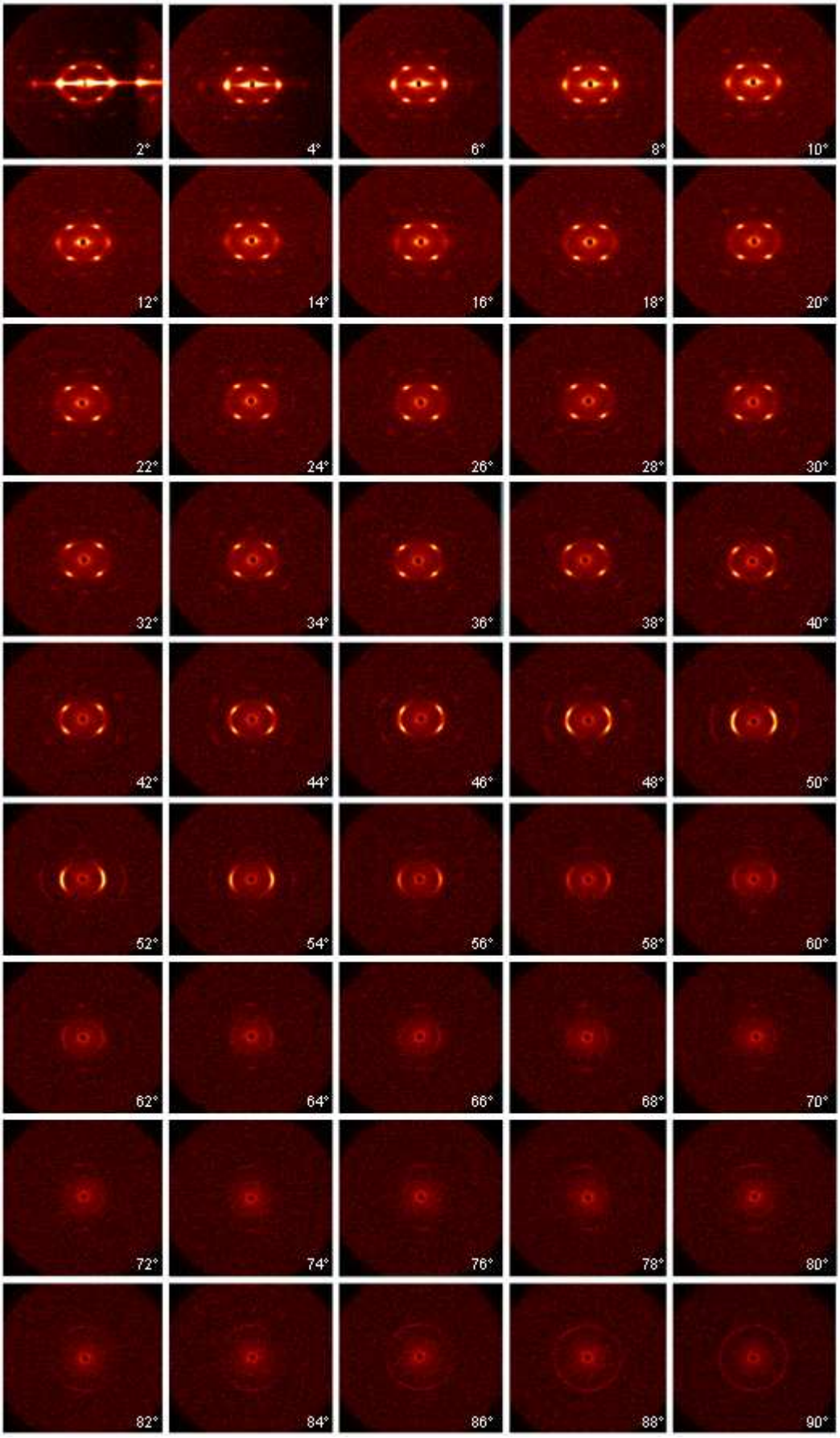
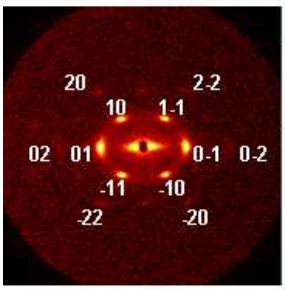
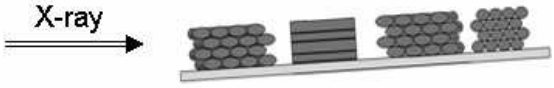


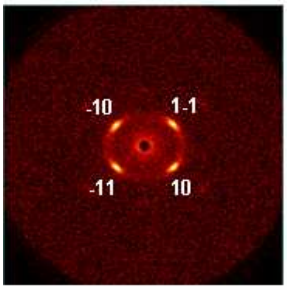
Abbildung 32: SAXS-Aufnahmen des hexagonal geordneten Silicafilms SiO_2-P-(5), hergestellt mit dem Coblock-Polymer P123, in 2 °-Schritten von 2 bis 90 °.

In Abbildung 33 sind drei Streubilder (Aufnahmen bei Winkeln von 6 °, 44 ° und 60 °) abgebildet und indiziert, die sich bei fortschreitender Probendrehung ergeben haben.

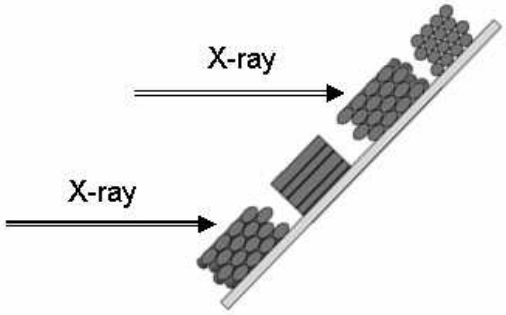


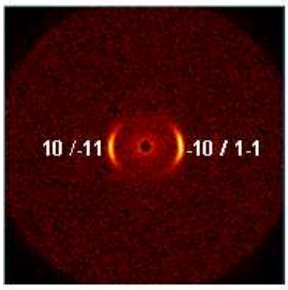
Beginnend mit der Abbildung bei sehr flachem Einfallswinkel: die hexagonale Struktur ist direkt ersichtlich ist, da die Porenkanäle alle parallel zum Substrat verlaufen und alle Vorzugsrichtungen berücksichtigt werden. Aufgrund der gut ausgeprägten hexagonalen Strukturierung der Probe, lassen sich auch Streumaximas höherer Ordnung indizieren.





Bei einem Einfallswinkel von ca. 45° weißt das Beugungsbild nur noch 4 Maxima auf, die auf die beiden rechts abgebildeten Einfallsmöglichkeiten basieren.





Bei weiterer Drehung der Probe bis ca. 60° treten nur noch 2 Verstärkungen auf, die auf die Streuung des Röntgenstrahls an den senkrecht stehenden langen zylindrisch angeordneten Porenkanälen beruht.

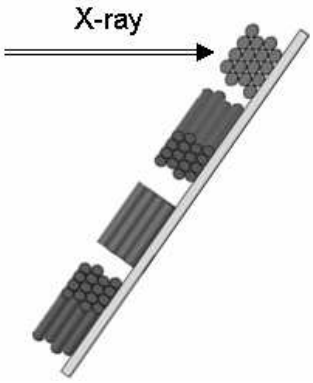


Abbildung 33: Die Streubilder die bei einem Probenwinkel von 6 ° (oben), 44 ° (mitte) und 60 ° (unten) zum Röntgenstrahl resultieren.

Mit steigendem Durchstrahlwinkel verliert sich immer mehr Information, bei direkter Durchstrahlung (90 °) ist nur noch ein schwacher Streuring zu erkennen. Die hieraus erhältlichen Informationen sind identisch mit denen einer normalen, eindimensionalen röntgendiffraktometrischen Analyse.

Jedoch müssen auch bei GI-SAXS Messungen gewisse Einschränkungen hingenommen werden, denn der sehr hohe Zeitaufwand aufgrund der zu geringen Intensität der Strahlungsquelle ist problematisch bei dieser Analysemethode. Damit einhergehend ist eine recht geringe Intensität der detektierbaren Streuung, so dass für jede einzelne Winkelaufnahme ca. 1 h Messzeit benötigt wurde.

3.3.2. Experimenteller Teil

3.3.2.1. Precursorlösung A2**

Darstellung der Standard-Ausgangslösung zur Synthese mesoporöser Silicafilme:

Ansatz:

Tabelle 3.1: Ansatz der A2** Lösung

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mol]
Tetraethylorthosilikat	61.0 mL	208.3	0.933	0.27
Ethanol	61.0 mL	46.07	0.79	1.05
Wasser	4.87 mL	18.02	1.00	0.27
HCl (0.07N)	0.2 mL	-	1.00	0.39

Durchführung:

In einen ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben wurde unter Argon-Atmosphäre Ethanol (1.05 mol) vorgelegt. Hierzu wurden Tetraethylorthosilikat (0.27 mol), Wasser (0.27 mol) und 0.07 molare Salzsäure (0.39 mol) gegeben.

Diese Lösung wurde für 90 Minuten bei 60 °C unter Rückfluss erhitzt. Diese Precursorlösung (A2**) kann bei -20 °C mehrere Wochen aufbewahrt werden.[18]

Analytik mit ^{29}Si-NMR:

TEOS: ^{29}Si-NMR (CD_3OD, 79,49 MHz): δ_{Si} = -82,26 ppm (s, $Si(OC_2H_5)_4$)

A2**: ^{29}Si-NMR (CD_3OD, 79,49 MHz): δ_{Si} = -75,50 – -82,26 (s, Q^0);

δ_{Si} = -80,26 – -89,00 (s, Q^1); δ_{Si} < -96,40 (s, Q^2)

3.3.2.2. Beschichtungslösung

Syntheselösung für mesoporöse Silicafilme, ausgehend von der zuvor hergestellten A2**-Precursorlösung:

Ansatz:

Tabelle 3.2: Ansatz Standard-Beschichtungslösung

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mol]
Precursorlösung A2**	5.0 mL	-	-	-
Ethanol	10.0 mL	46.07	0.79	7.9
Wasser	0.4 mL	18.02	1.00	0.02
HCl (0.07 M)	0.4 mL		1.00	0.02
SDA (Brij56 / P123)	0.1 - 1.0 g	683 / 5800	0.98 / 1.02	-

Durchführung:

Die Beschichtungslösung wurde durch Verdünnen von 10 mL A2**-Lösung (TEOS : Ethanol : demin. H_2O : 0.07 M HCl = 1 : 3,8 : 0,98 : $5.09*10^{-5}$) mit 20 mL Ethanol und Zugabe von 0.8 mL (0.07 M) Salzsäure (0.155 mmol) und 0.8 mL Wasser (0.04 mol) hergestellt.

Von dieser Lösung wurden 10 g entnommen und eine bestimmte Menge – meist 5 Gew.% (7.3 mmol) – Tensid darin gelöst.

Tabelle 3.3: Ansatz Standard-Beschichtungslösung

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mol]
Beschichtungslösung	10.0 g	-	-	-
SDA (Brij56 / P123)	0.1 - 1.0 g	683 / 5800	0.98 / 1.02	

Anschließend wurde die Lösung mittels „Dip-coating“ (Ziehgeschwindigkeit: 250 mm/min) oder „Spin-coating“ (4000 rpm / 30 sec) auf Silizium-Einkristallwafer bzw. Objektträger beschichtet und für 3 h bei 350 ℃ kalziniert. Die Restlösung wurde in Petrischalen gecastet und nach 24 h Alterungszeit mittels Rasierklinge ausgekratzt und bei 550 ℃ für 3 h kalziniert.
Die Mesostrukturierung der SiO_2-Filme wurde mittels Röntgendiffraktometrie und durch TEM-Aufnahmen überprüft. Die über Casten erhaltenen Pulver wurden sowohl für die Bestimmung der spezifische Oberfläche und BJH-Porenradienverteilung, als auch für TEM-Aufnahmen verwendet.

3.3.2.3. Substrate

Als Standardsubstrate wurden n-dotierte (As) Siliziumwafer (Orientierung [111], CZ) der Stärke 625 µm von der Siltronic AG bzw. Glas-Objektträger von der Menzel GmbH in den Abmessungen 76 x 26 x 1 mm verwendet.
Für die Querschnittspräparationen in der Materialwissenschaftlichen Elektronenmikroskopie wurden spezielle, dünnere Si-Wafer von ABC GmbH verwendet. Dicke 200 µm, ebenfalls [111] Orientierung, CZ, n-dotiert (P).
Für SAXS-Messungen in streifendem Einfall wurde Scotch-Tape (3M) bzw. Tacphan (Lofo High Tech Film) verwendet, da hierfür ein Substrat benötigt wurde, welches durchstrahlbar sein muss und selbst eine geringe Streuung aufweist.

Die Si-Wafer wurden, je nach Beschichtungsmethode, mittels Diamantstift in ca. 15 x 15 mm (spin-coaten) bzw. 10 x 25 mm (dip-coaten) große Stücke gebrochen. Zur Reinigung und Entfettung wurden die Si-Wafer und die Objektträger 15 min, in Ethanol sonifiziert. Vor der Beschichtung wurden die Substrate an Luftatmosphäre getrocknet.

3.4. Allgemeine Synthese von SiO_2-Filmen aus EGMS

3.4.1. Glykol-modifizierte Silane und ihre Anwendungen

Im Gegensatz zu den Tetraalkoxysilanen, wie TMOS oder TEOS, zeigen Diol- bzw. Polyol-modifizierte Silane einige interessante, davon abweichende Eigenschaften, wie z.B. eine gute Kompatibilität mit Biomolekülen, da sie bei der Kondensation keine Zellgifte wie Methanol und Ethanol freisetzen. Desweiteren zeigen diese modifizierten Silane eine bessere Mischbarkeit in rein wässrigen Medien und eine geringere pH-Abhängigkeit, d.h. die Ausbildung des anorganischen Netzwerks ist weniger pH-sensitiv und das Silan somit flexibler einsetzbar. Obwohl die Modifizierung von Silanen mit Glykolen oder Diolen schon seit einigen Jahrzehnten bekannt ist, wurde ihr Potential aufgrund der höheren Hydrolysesensibilität und dem höheren Aufwand bei der Synthese erst in den 1990ern erkannt.

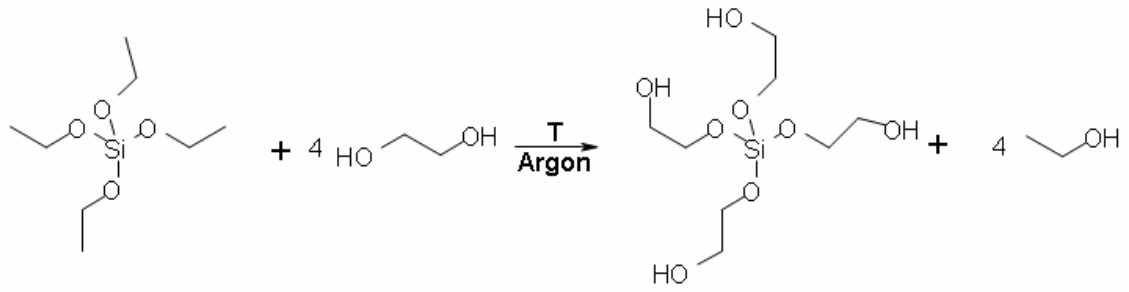
In den letzten Jahren wurde eine große Vielzahl verschiedenartig, modifizierter Silane entwickelt, so zum Beispiel die Diglycerylsilane.[103] Die daraus hergestellten Silica-Monolithe zeigen nicht nur eine sehr geringe Schrumpfung, sondern können auch als Matrix zum Einbau von Enzymen genutzt werden. Ein weiteres bekanntes Silan ist das Ethylenglykol-modifizierte Silan (EGMS, Tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilikat)[104-106], welches den großen Vorteil guter Wasserlöslichkeit mit dem der Ausbildung von geordneten hierarchischen Netzwerksarchitekturen verbindet.

In dieser Arbeit wurde erstmals die Darstellung mesostrukturierter Silica-Beschichtungen mit diesem Precursor untersucht.

3.4.1.1. Darstellung von EGMS

Die Darstellung von EGMS verläuft über eine Transalkoxylierung des Alkoxysilans mit Ethylenglykol.

Die Synthese geht auf eine Vorschrift von Mehrotra *et al*.[107] aus den 1960er Jahren zurück. Dabei wurde EGMS aus Tetraethylorthosilikat und Ethylenglykol (EG) im molaren Verhältnis von 1 : 4 (es wurde ein geringer Überschuss an EG verwendet, damit die vollständige Umsetzung von TEOS gewährleistet wird) unter Argon-Atmosphäre bei 140 °C, nach folgendem, in Reaktionsgleichung 5 gezeigten Schema, synthetisiert. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, wurde das Reaktionsgleichgewicht durch kontinuierliche Destillation des entstehenden Ethanols unter reduziertem Druck über eine Vigreuxkolonne in Produktrichtung verschoben.



Rgl. 5: Darstellung von EGMS aus Ethylenglykol und TEOS

Zur Bestimmung des Siliziumgehaltes wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Typische Werte, für die zur Filmdarstellung verwendeten EGMS Chargen, liegen bei ca. 20% Feststoffgehalt SiO_2. Bei einem Verhältnis von Ethylenglykol zu Silizium von 4:1 ergibt sich ein theoretischer Wert für den SiO_2-Gehalt von 22%.
Ein höherer SiO_2-Gehalt würde allerdings mit einer zu hohen Viskosität einhergehen, wodurch die Homogenisierung mit der LC-Phase nicht mehr gewährleistet wäre. In Abbildung 34 sind die TGA / DTA Diagramme des EGMS - Ansatzes mit 20.4 Gew% SiO_2 angegeben.

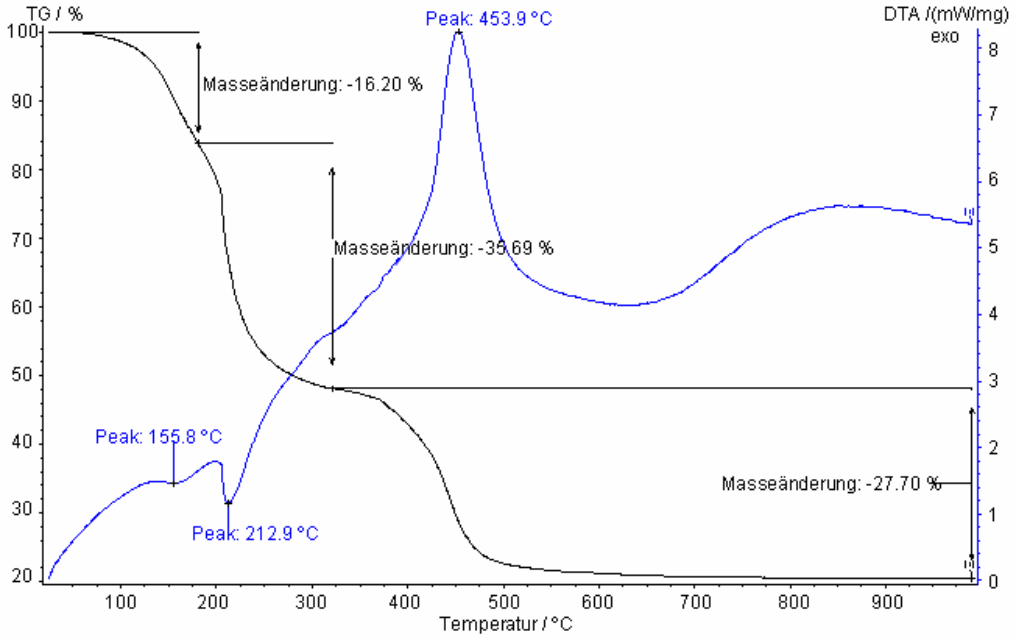


Abbildung 34: TGA / DTA Auswertung einer EGMS Probe mit 20.4 Gew% Feststoffgehalt.

Der Gewichtsverlust der Probe wurde von RT bis 1000 ℃ gemessen, wobei dann nur noch SiO_2 vorhanden sein sollte. Die Kurve, die die Gewichtsabnahme in Abhängigkeit der Temperatur zeigt, weist drei Stufen auf, die erste Massenänderung bis ca. 200 ℃ lässt sich auf die Verdampfung von Ethylenglykol und evtl. doch noch enthaltenes TEOS zurückführen. Hierbei handelt es sich laut DTA-Kurve um eine endotherme Reaktion.

Die vollständige Zersetzung des EGMS zu SiO_2 verläuft bei 400 bis 500 °C, wobei CO_2 entweicht. Bei der danach erhaltenen Restmasse handelt es sich um den Feststoffgehalt von SiO_2 in der Probe.

3.4.1.2. Beschichtungen ausgehend von EGMS

Bei der Verwendung des resultierenden EGMS zeigt sich zusätzlich zu den oben genannten Vorteilen noch ein weiterer in Form einer großen Variabilität hinsichtlich der darstellbaren Schichtdicken, der durch Verwendung herkömmlicher Precursoren nur schwer erreichbar ist. Dies beruht auf der recht hohen Viskosität des anorganischen Precursors an sich, der mit der flüssigkristallinen (LC) Phase vor Beschichtung homogenisiert werden muss. Dazu kommt, dass der Tensidgehalt in der LC-Phase, bestehend aus dem nichtionischen Block-Copolymer P123 und einer wässrigen Salzsäurelösung, über einen weiten Bereich variiert werden kann. Daher kann diese Beschichtungslösung zur Darstellung von Filmen mit Schichtdicken von mehreren µm verwendet werden.

Durch Zugabe eines geeigneten Lösemittels wie z.B. Tetrahydrofuran, lässt sich diese Lösung allerdings auch soweit verdünnen, dass auch Filme mit Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern hergestellt werden können, die den Schichtdicken der über Alkoxysilane dargestellten, herkömmlichen mesoporösen Filme entspricht.

Weitere Parameter wie die Alterungszeit des hergestellten Sols, als auch die Veränderung der Beschichtungsgeschwindigkeit wurden ebenfalls untersucht. Desweiteren wurden der Einfluss der Tensid-Konzentration und des pH-Werts der LC-Phase getestet. Zusätzlich wurden zur Verrringerung der Viskosität des Sols verschiedene Mengen an Lösemittel zugesetzt und die Auswirkungen auf die Film-Morphologie überprüft.

Die LC-Phasen wurden mit folgenden vier SDA / HCl_{aq} –Verhältnissen hergestellt: 15 / 85, 20 / 80, 30 / 70 und 40 / 60. Dazu wurden die Mischungen bei 0 °C im Eisbad homogenisiert.

Bei der Homogenisierung dieser flüssigkristallinen Phasen zeigte sich, dass die Konzentration von 40 Gew% P123 in der 40 / 60 Phase die Grenze an noch mischbarer Tensidmenge dargestellt, die noch in einem akzeptablen Zeitraum lös- und homogenisierbar war.

Zur Synthese reiner, mesoporöser SiO_2-Filme basierend auf EGMS als Precursor, wurden ebenfalls Si-Wafer und Glasobjektträger als Substrate verwendet, die mittels “Spin- bzw. „Dip-coating“ beschichtet wurden. Die Restlösung wurde analog zum Ansatz mit TEOS, in Petrischalen gecastet und nach dem Kalzinieren für N_2-Sorptions-Messungen eingesetzt.[108]

Zur Identifizierung der Probenzusammensetzungen wurde die in Tabelle 4 erläuterte Nomenklatur für die Probenbezeichnung eingeführt. Bei der Probenbezeichnung wird die in Unterkapitel 3.3.2. genauer beschriebene Verdünnung der Beschichtungslösung mit aufgenommen. Die in der rechten Spalte angegeben Werte sind die Gewichtsanteile an

Lösemittel, mit denen die LC-Phase verdünnt wird (z.B. 2 = 1 g LC wird mit 2 g THF verdünnt).

Tabelle 4: Nomenklatur für über EGMS dargestellte SiO_2-Filme.

LC-Phase P123 / HCl_{aq}	pH-Wert z.B. pH 2	Ohne Verdünnung	Verdünnung mit THF 1-1, 1-2 oder 1-4
15/	**2/**	**-**	**1 (2 oder 4)**

Der Einfluss der Beschichtungsgeschwindigkeit beim Spin-coaten wurde anhand Probe 30/0/- untersucht. Dabei wurde die Alterungszeit der Beschichtungslösung in allen drei Fällen bei 2 h gehalten, während die Rotations-geschwindigkeit zwischen 1000 rpm, über 4000 rpm bis hin zu maximal 8000 rpm variiert wurde. Die daraus resultierenden Schichtdicken wurden nach der Kalzinierung (bei 350 °C) über Profilometr ie - Messungen ermittelt (s. Tabelle 5).

Tabelle 5: Schichtdickenmessung kalzinierter SiO_2-Filme (Kalzinierungstemperatur hier 350 °C) bei versch. Rotationsgeschwindigkeiten (rpm).

	1000	4000	8000
30/0/-	1460 nm	520 nm	280 nm

Es ist ersichtlich, dass die Rotationsgeschwindigkeit – unter sonst identischen Bedingungen – einen großen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke ausübt. Die bei 8000 rpm hergestellten Filme weisen mit ca. 300 nm eine Schichtdicke auf, die im Rahmen dessen liegen, was mit der herkömmlichen Beschichtungslösung, auf Basis von TEOS, üblich ist. Die bei 1000 rpm erzeugten Schichtdicken liegen dagegen mit ca. 1.5 µm am oberen Ende dessen, was auf glatten Substraten (Si-Wafern) gerade noch haftet.[50]
Für Proben die mittels Tauchbeschichtung bei hohen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden, resultieren noch dickere Schichten (mehrere µm), die allerdings selbst auf rauhen Substraten, wie Glas-Objektträgern, eine schlechte Haftung aufweisen und großflächig abplatzen. Daher wurden in den meisten Testreihen die Proben mittels Schleuderbeschichtung hergestellt.

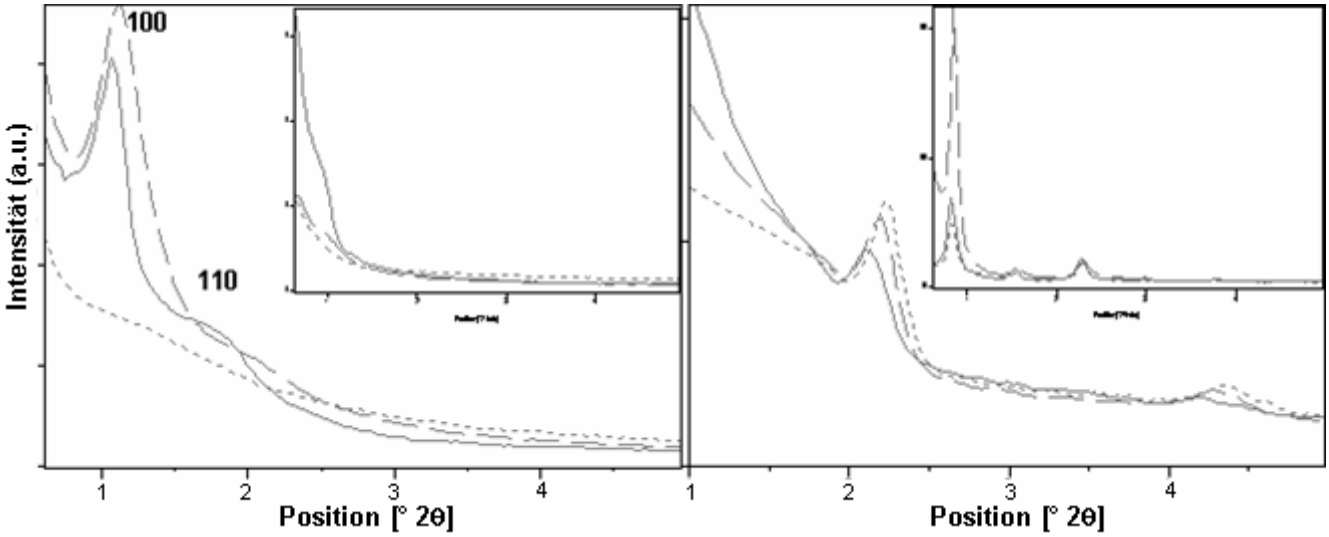


Abbildung 35: links) Spin-coaten: EGMS Beschichtungen mit variabler Rotationsgeschwindigkeit (1000 rpm punktiert, 4000 rpm gestrichelt, 8000 rpm durchgehend) nach Kalzinieren und im kleineren Bild unkalziniert. Bei den Proben 8000 rpm und 4000 rpm kann die hexagonale Ordnung erkannt werden. Rechts) Dip-coaten: unterschiedliche Ziehgeschwindigkeit (60 mm/min punktiert, 250 mm/min gestrichelt, 720 mm/min durchgehend) hergestellte Filme vor und nach dem Kalzinieren.

Alle weiteren Filme wurden einheitlich, bei den mittleren Geschwindigkeitsstufen – beim Rotationsbeschichten („Spin-coating“) mit 4000 rpm bzw. beim Tauchbeschichten („Dip-coating“) mit 250 mm/min– hergestellt, um die Vergleichbarkeit mit den in anderen Kapiteln angeführten Ergebnissen zu gewährleisten.

Der Einfluss der Alterungszeit des Sols auf die Mesostrukturierung wurde unter Berücksichtigung der literaturbekannten Angaben, mit LC-Phase 30 / 70 bei pH 0, getestet.[109]

Dazu wurde die Beschichtungslösung, nach Homogenisieren der LC-Phase mit EGMS, im Eisbad bei 0 ℃ gealtert und in bestimmten Zeitabst änden zur Beschichtung verwendet. Das Ergebnis dieser Alterungsreihe zwischen 0 und 2 h ist in der Abbildung 36 wiedergegeben. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Alterungszeit auf die Qualität der Strukturierung des Systems einen wesentlichen Einfluss ausübt und für die Ausbildung einer gut strukturierten, organisch-anorganischen Mesophase, verantwortlich ist. Dies zeigt, dass die hexagonale Anordnung des Nanokomposits von der Alterungszeit des Sols abhängig ist. Bei Beschichtungen, die direkt nach dem Homogenisieren des Sols erfolgten, ist im resultierenden Diffraktogramm lediglich eine breite Schulter sichtbar, während das System über den Zeitraum von 2 h einen kontinuierlich zunehmenden Grad an Ordnung aufweist. Die so hergestellten Filme wurden bei 350 ℃ für 3 h kalziniert.

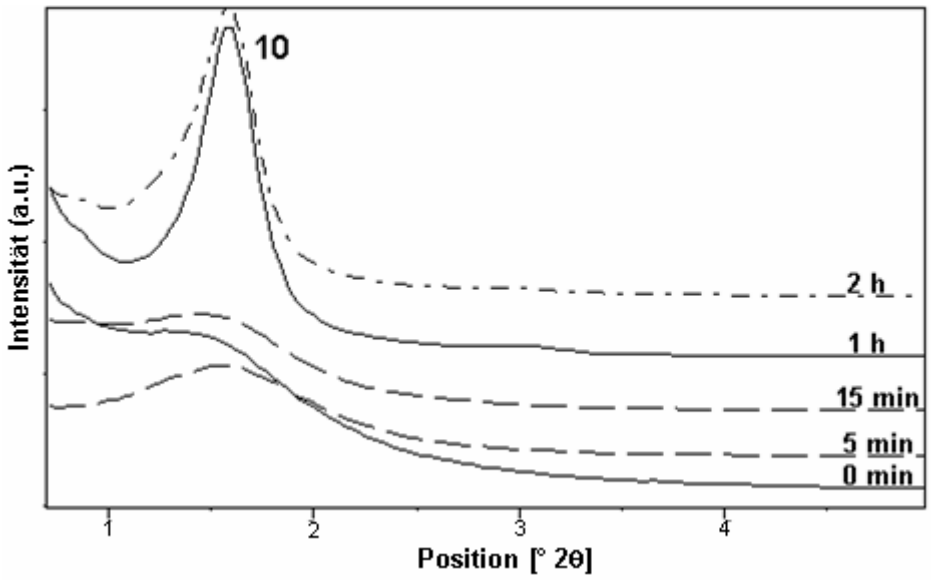


Abbildung 36: Alterungsabhängigkeit der periodischen Porenanordnung für die Probe 30/0/- (kalziniert 350 °C / 3 h).

Eine solche Probe wurde temperaturabhängig im Bereich von 30 bis 550 °C in 50 °C Schritten röntgendiffraktographisch untersucht (s. Abbildung 37), um den Einfluss der Temperatur auf die Mesostruktur zu analysieren. Dabei ist die Schrumpfung des Porensystems über den Temperaturbereich, die auf die Entfernung des Templats und die Kontraktion des Siliziumdioxid-Netzwerks während der vollständigen Kondensation zurückzuführen ist, gut nachvollziehbar.

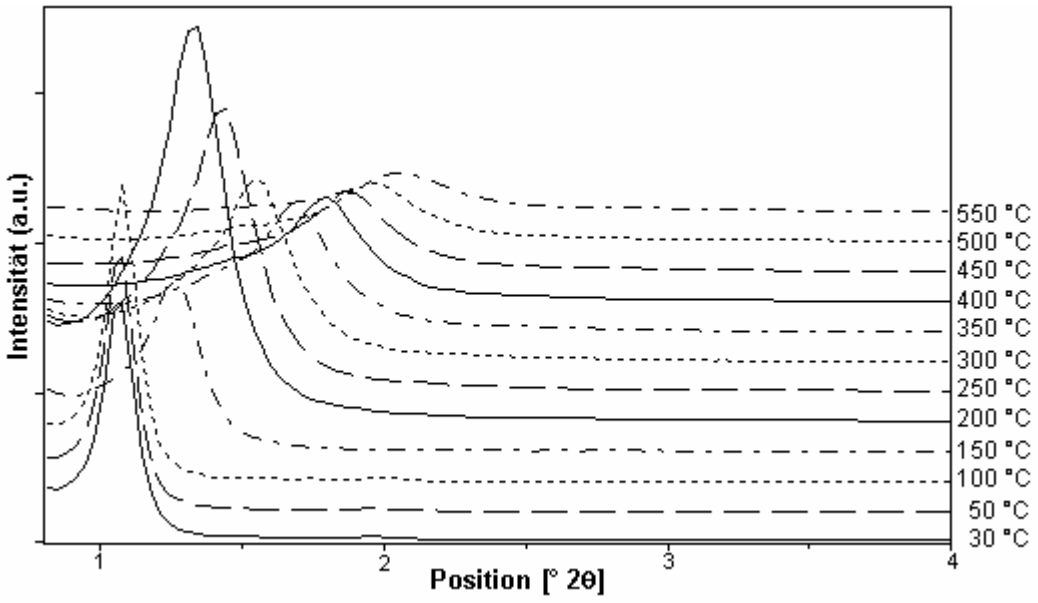


Abbildung 37:Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme der Probe 30/0/-.

Der Vergleich der bei 30 °C im unkalzinierten Zustand gemessenen Reflexe (d_{10} = 8.30 nm) mit denen nach 550 °C, (d_{10} = 4.29 nm) ergibt eine Schrumpfung der Wiederholungseinheit (Pore + Porenwandung) von knapp 50%. Desweiteren ist eine eindeutige Tendenz zu einer

Verbreiterung der Reflexe bei hohen Temperaturen zu beobachten, d.h. das Netzwerk beginnt sich zu verzerren und die Qualität der periodischen Ordnung geht zurück. Die REM-Aufnahme zeigt eine Aufsicht (in Abbildung 38 links) auf die Probe 30/0/- mit einer relativ glatten Oberfläche. Risse resultieren aus der Bedampfung mit Pd/C für eine bessere Leitfähigkeit. Aus der TEM-Aufnahme rechts ist die periodische Porenanordnung im Film zu erkennen.

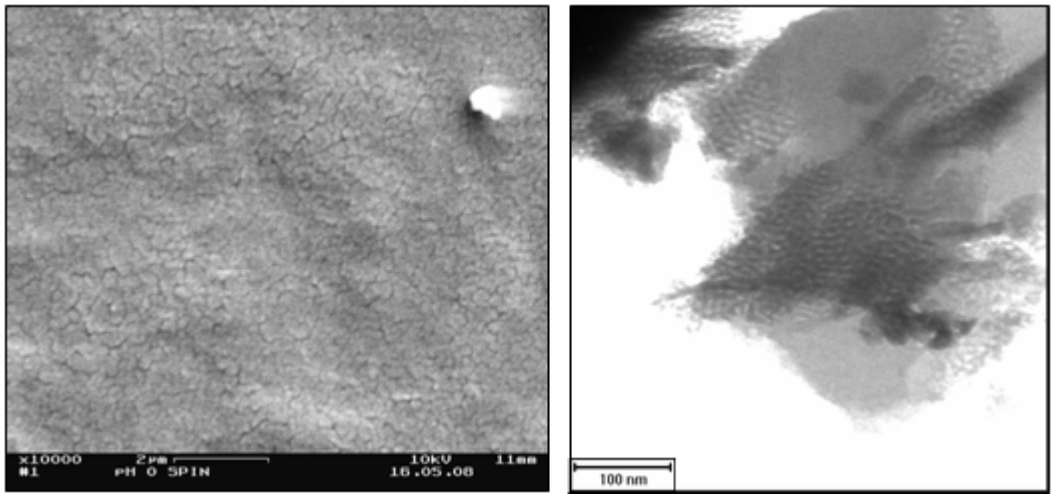


Abbildung 38: REM Aufnahme links, Aufsicht auf die Oberfläche der Probe 30/0/-, rechts TEM-Aufnahme dieser Probe.

Einer der einflussreichsten Parameter für die Darstellung mesostrukturierter SiO_2-Filme ist der Anteil an strukturdirigierendem Agens, da die resultierende Mesophase entscheidend von der Menge an Tensid geprägt wird (s. Abb. 5, Kapitel 2.2).

Deshalb wurde auf der Suche nach der bestmöglich ausgeprägten hexagonalen Mesophasenanordnung das Verhältnis zwischen SDA und HCl_{aq} variiert. Dazu wurden die LC-Phasen in vier unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt, wobei die Tensid-Konzentration zwischen 15 Gew% und 40 Gew% variiert wurde. Das Verhältnis von LC-Phase zu EGMS wurde dabei konstant gehalten. Die Abbildung 39 zeigt eine Zusammenstellung der resultierenden Diffraktogramme der kalzinierten Proben.

Die hier miteinander verglichenen Tensid-Konzentrationen wurden in Anlehnung an Literaturangaben zur Darstellung monolithischer Materialen mit EGMS gewählt und um den dort als ideal beschriebenen Wert von 30 Gew% variiert.[45] Dabei zeigte sich bei Vergleich der Röntgenbeugungsergebnisse, dass die Probenzusammensetzung 20/2/- eindeutig die am besten ausgebildete Mesostruktur liefert.

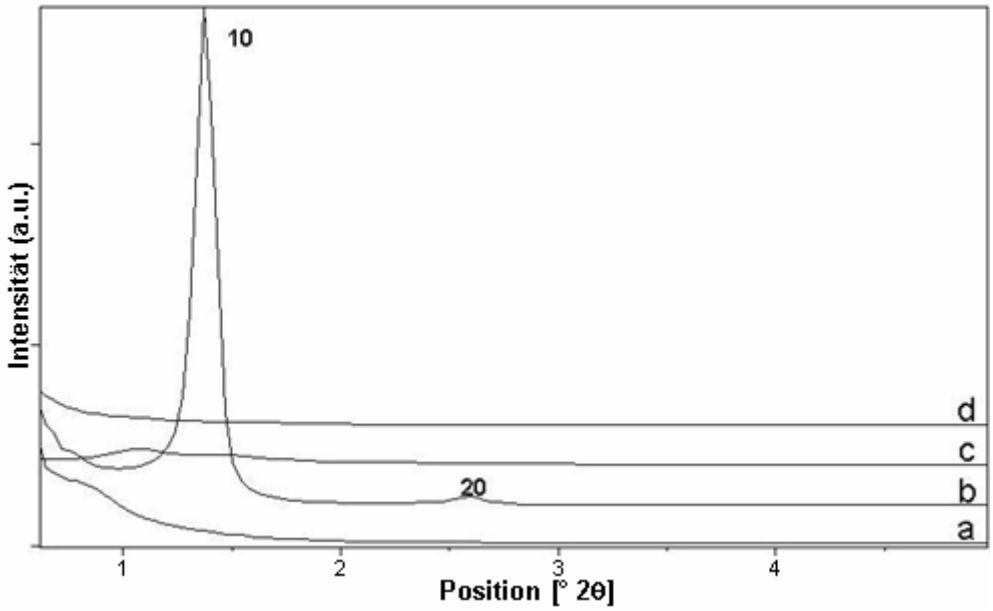


Abbildung 39: Vergleich der Mesostrukturierung von EGMS-Filmen, hergestellt bei pH 2, in Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration: a = 15/2/-, b = 20/2/-, c = 30/2/-, d = 40/2/- (500 ℃ kalziniert)

Dieses von der Literatur abweichende Resultat kann auf die geänderten Reaktionsparameter zurückzuführen sein. So wurde bei anderen Homogenisierungs- und Alterungstemperaturen (jeweils 0 ℃) gearbeitet. Desweiteren traten Störu ngen des Systems bei Entnahme von Beschichtungslösung zu unterschiedlichen Zeiten auf und auch die Ansatzgröße wurde hier verändert.

Die oben gezeigten Proben wurden ebenfalls mit der Stickstoffsorption untersucht um die Oberfläche und die Porenradienverteilung zu ermitteln. Dabei wurde für die am besten strukturierte Probe 20/2/- eine recht hohe spezifische Oberfläche von 430 $m^2 g^{-1}$ und ein Porendurchmesser von 12.3 nm (aus der Adsorptionskurve) gemessen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Stickstoffsorptionsmessungen von Proben, die mit unterschiedlich konzentrierten LC-Mischungen, bei pH 2 synthetisiert wurden

	15/2/-	**20/2/-**	**30/2/-**	**40/2/-**
spezifische Oberfläche [m²/g]	111	430	289	444
BJH_{ads}-Porenradien-verteilung [nm]	17.3*	12.3	17.3	17.5

(*breite Verteilung)

Der Grund für die Verwendung einer LC-Phase mit dem pH-Wert 2 geht auf eine Testreihe zum Einfluss der Acidität der flüssigkristallinen Phase auf die resultierende Mesostrukturierung zurück. Dazu wurde die LC-Phase mit dem Verhältnis 20 / 80 verwendet und deren pH-Wert im Bereich zwischen pH 0 und pH 5 variiert (Abbildung 40).

Überraschenderweise musste bei der Darstellung der pH-abhängigen LC-Phasenreihe festgestellt werden, dass sich oberhalb eines pH-Wertes von 2, der eingestellte pH-Wert innerhalb weniger Stunden in Richtung pH 5 verschiebt. Dieser Nivellierungseffekt wirkt sich besonders bei den LC-Phasen mit eingestelltem pH-Wert 3 und 4 aus. So wiesen diese bei einer Überprüfung einen Tag nach dem Lösungsansatz einen pH-Wert von 5 auf.

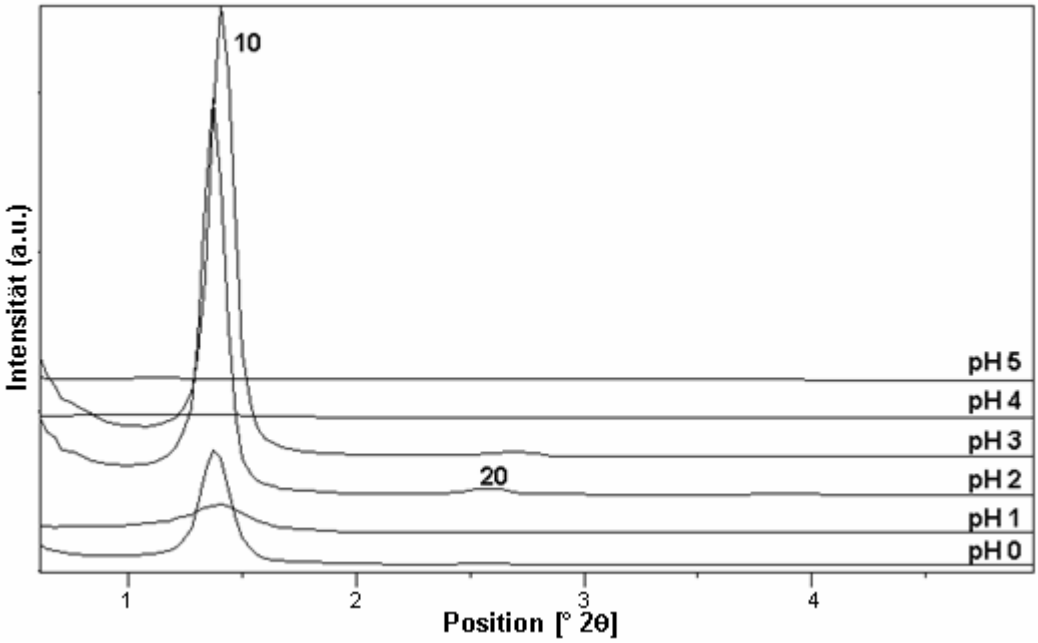


Abbildung 40: XRD Vergleich der bei 20/x/- (x = 0 bis 5) dargestellten, bei 500 ℃ kalzinierten, Filme .

Die dabei erhaltenen Filme wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf die Qualität ihrer Mesostruktur hin analysiert. Die eindeutig besten Ergebnisse wurden bei pH 2 und pH 3 erzielt, also jenen Säure-Konzentrationen, die um den Ladungsneutralitätspunkt (PZC) von Silica liegen. Proben mit einer höheren bzw. niedrigeren Acidität zeigten eine deutlich geringere Qualität der Strukturierung, erkennbar an der Intensität und Ausprägung ihrer Reflexe. Dies lässt die Folgerung zu, dass die Geliergeschwindigkeit und damit die Kondensation des anorganischen Netzwerkes um die organische flüssigkristalline Templatphase, einen wesentlichen Einfluss bei der Darstellung gut strukturierter Filme besitzt.

Da die Kondensation im Falle der gut strukturierten Proben langsam und im Falle der Proben die keine Reflexe aufweisen, besonders schnell abläuft, muss als Schlussfolgerung gezogen werden, dass das System nach Homogenisieren der LC-Phase mit dem EGMS eine gewisse Zeit zur erneuten Ausbildung und Aggregierung der Mesophase benötigt.

Bei einem Vergleich mit den Stickstoffsorptions-Ergebnissen fällt dagegen allerdings auf, dass die resultierende spezifische Oberfläche von der Kondensationsgeschwindigkeit wenig beeinflusst wird, da diese mit Ausnahme von Probe 20/1/- relativ konstant zwischen 430 und 520 $m^2\ g^{-1}$ liegen. Allerdings zeigt sich bei den Porenradienverteilungen eine signifikante

Änderung der Porengröße zwischen den Proben die mit LC-Phasen mit pH 0 bis pH 2 und denen die mit LC-Phasen höherer pH-Werte hergestellt wurden. Ein Vergleich mit den in der Literatur für monolithischen Proben angegebenen Resultaten zeigt deutliche Unterschiede, z.B. werden für Monolithe spezifische Oberflächen in Bereichen zwischen 800 und 1000 $m^2 g^{-1}$ angegeben.[109] Allerdings kann dies auf die abweichenden Präparations-bedingungen (hinsichtlich Temperatur und Alterungszeit der Beschichtungslösung) und die unterschiedlichen Aufarbeitungsprozessen nach der Beschichtung (Templatentfernung über Kalzinierung statt überkritische Trocknung) zurückgeführt werden.

Tabelle 7: Stickstoffsorptionsmessungen in Abhängigkeit vom pH Wert, bei konstantem P123 Anteil in der LC-Phase.

	20/0/-	**20/1/-**	**20/2/-**	**20/3/-**	**20/4/-**	**20/5/-**
spezifische Oberfläche [m²/g]	460	282	430	503	522	447
BJH_{ads}-Porenradien-verteilung [nm]	12.3	17.5*	12.3	4.9	4.8	4.8

(*breite Verteilung)

Da die Alterungszeit des Sols vor Beschichtung bei allen Ansätzen konstant gehalten wurde, sind auch die Daten der Schichtdickenbestimmung stimmig mit den oben erwähnten Schlussfolgerungen. Es zeigt sich zum einen, dass die LC-Phase mit zunehmender Tensidmenge eine steigende Viskosität aufweist und damit zu dickeren Schichten führt. Zum anderen besteht eine tendenzielle Abhängigkeit der Schichtdicke von der $[H^+]$-Konzentration, da für in neutralerem Medium dargestellte Proben eine Schichtdickenzunahme zu verzeichnen ist.

Die in Tabelle 8 fehlenden Werte betreffen diejenigen LC-Phasen, bei denen nach Herstellung und Homogenisieren der pH-Wert nicht mehr dem ursprünglich eingestellten pH-Wert entsprach. Dies betraf insbesondere die LC-Phasen mit pH-Wert 3 und 4, bei denen ein Anstieg auf pH 5 gemessen wurde.

Tabelle 8: Schichtdickenmessung [nm] in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	**15/x/-**	**20/x/-**	**30/x/-**	**40/x/-**
0	287	369	446	588
1	270	484	480	675
2	269	287	679	-
3	-	-	686	-
4	-	-	597	-
5	345	-	837	838

3.4.2. Mit THF verdünnte Beschichtungslösungen

Die Herstellung von Siliziumdioxidfilmen mit dem Precursor EGMS verläuft aufgrund der hohen Viskosität des Sols und des niedrigen Dampfdrucks des Glykols weitgehend nach dem TLCT-Mechanismus ab. Von diesem Mechanismus kann durch Zugabe eines geeigneten Lösemittels hin zum kooperativen Mechanismus abgewichen werden. Die Anforderungen an dieses Lösemittel sind neben einer hohen Flüchtigkeit und der guten Löslichkeit aller eingesetzten Komponenten auch der Ausschluss der Rückreaktion (Transalkoxylierung) des Precursors. Ein Lösemittel, welches diese Bedingungen erfüllt ist z.B. Tetrahydrofuran welches daher bei dieser Versuchsreihe eingesetzt wurde.

Bezogen auf den Gewichtsanteil der LC-Phase (2.5 g) wurde die einfache, doppelte und vierfache Menge THF (2.5 g, 5.0 g, 10.0 g) zur Verdünnung zugegeben.

In der Abbildung 41 sind die Diffraktogramme der kalzinierten Filme, hergestellt mit den vier zur Verfügung stehenden LC-Phasen (P123 / HCl_{aq} –Verhältnisse: 15 / 85; 20 / 80; 30 / 70 und 40 / 60), verdünnt mit der doppelten Menge an Lösemittel, wiedergegeben. Es zeigt sich auch hier, dass eher die 20 / 80 und die 30 / 70-Mischungen die besten Ergebnisse in Hinsicht auf die Qualität der Mesophase liefern.

Aus diesem Grund wurden insgesamt drei Versuchsreihen, alle bei pH 0 und alle mit der LC-Phase 20 / 80 und 30 / 70, in verschieden starken Verdünnungen durchgeführt.

Die daraus resultierenden Filme wurden wiederum nach Kalzinieren mittels Röntgenbeugung, N_2-Sorption und Profilometrie charakterisiert.

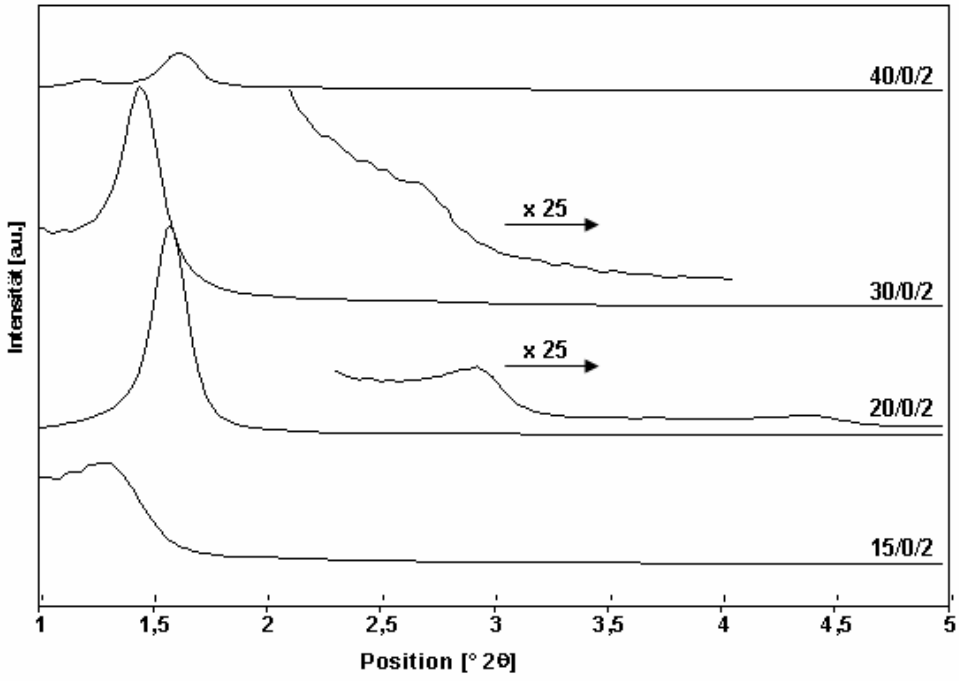


Abbildung 41: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der SiO_2-Filme, dargestellt mit den vier verschiedenen LC-Phasen in der Verdünnung THF : LC von 2 : 1 bei pH 0, von 15/0/2 unten, bis 40/0/2 oben.

Die in Abbildung 42 aufgetragenen Diffraktogramme zeigen die Proben 20 / 80, für alle Verdünnungsstufen, mit einer einheitlichen Reflexlage des d_{10} Reflexes und im Wesentlichen einer gleichbleibenden Strukturierung. Das bedeutet, dass die Zugabe von Lösemittel und deren Menge keinen unmittelbaren Einfluss auf die Mesostrukturierung des Filmes hat.

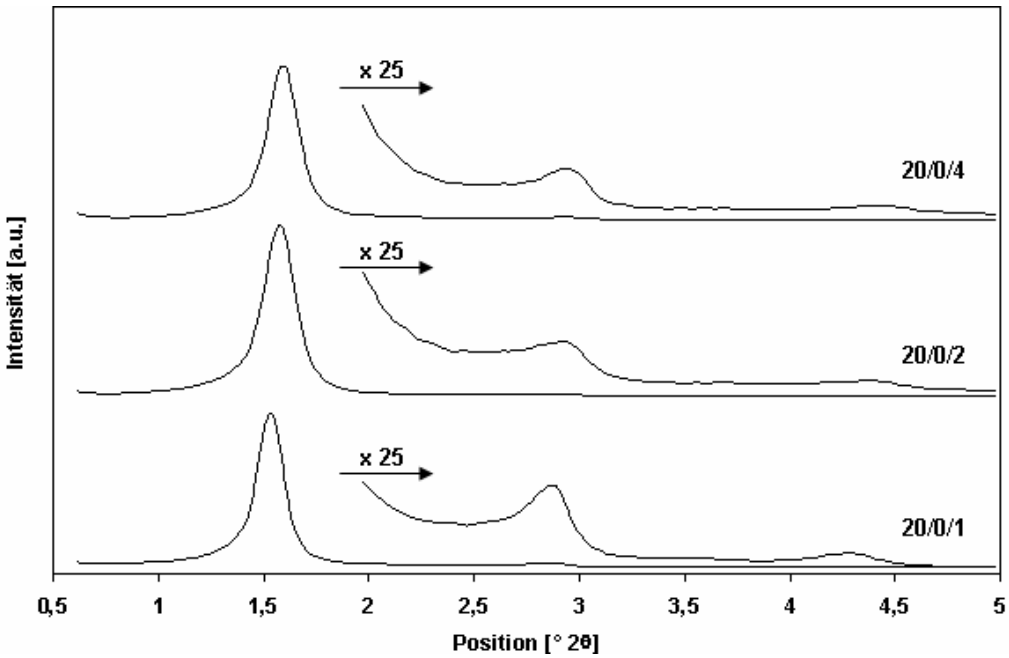


Abbildung 42: XRD Vergleich der Verdünnungsreihe, (Unten 20/0/1, Mitte 20/0/2, Oben 20/0/4), alle kalziniert (350 ℃, 3 h).

So zeigt der Vergleich der *d*-Werte der verschiedenen Ansätze einen minimalen Trend zu kleineren Wiederholungseinheiten. Allerdings ist die Ausprägung der hexagonalen mesoporösen Struktur in allen Verdünnungen vergleichbar.

Tabelle 9: Vergleich der Reflexe von reinen EGMS-basierenden Silica-Filmen und denen mit verschiedenen Verdünnungsgraden

	20/0/-	**20/0/1**	**20/0/2**	**20/0/4**
d_{10} **[nm]**	6.40	5.76	5.60	5.54
d_{20} **[nm]**	3.40	3.07	2.99	2.97

Die Schichtdickenmessungen bestätigen den Einfluss der Viskosität des Sols auf die resultierende Schichtdicke. Alle Proben wurden bei der gleichen Rotationsgeschwindigkeit – 4000 rpm – per „Spin-coating“ hergestellt. Die Schichtdicken liegen für die Ansätze mit geringem Tensidgehalt und hohem Lösemittelanteil auf bzw. unter dem Niveau vergleichbarer Filme auf Basis von TEOS (Tabelle 10).

Tabelle 10: Schichtdicken [nm] der kalzinierten Filme.

	15/0/x	**20/0/x**	**30/0/x**	**40/0/x**
x = 1	373	439	654	920
x = 2	315	330	345	435
x = 4	76	240	225	225

Die in Abbildung 43 gezeigte REM-Aufnahme der Probe 20/0/1 bestätigt die aufgrund des Diffraktogramms zu erwartende, hexagonale Strukturierung des Films und die mittels Profilometrie ermittelte Schichtdicke von ca. 440 nm. Es ist allerdings auch festzustellen, dass die Orientierung der Mesostruktur zum Substrat hin weniger gut ausgeprägt ist als bei den TEOS Filmen.

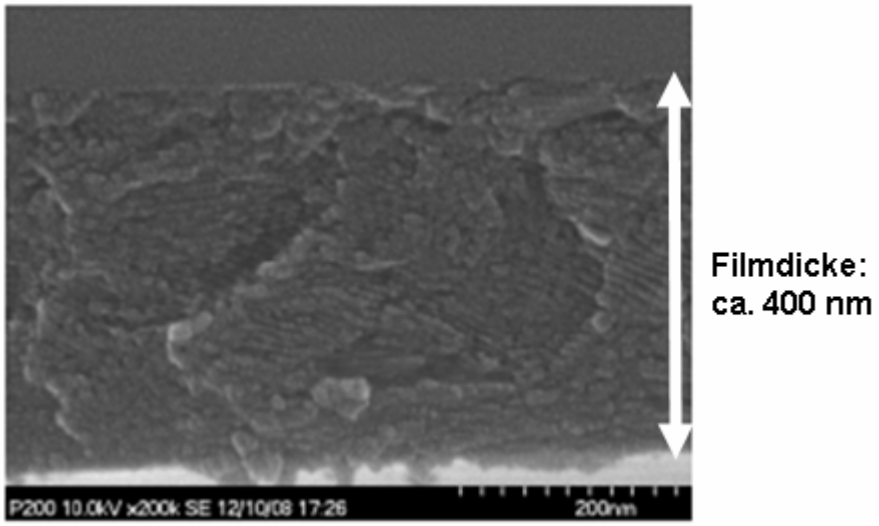


Abbildung 43: Die REM-Aufnahme zeigt einen Querschnitt durch die Probe 20/0/1, deutlich sichtbar die Mesostrukturierung.

Für höhere Tensidgehalte geht diese Ordnung leicht zurück, wie die TEM-Aufnahmen in Abbildung 44 zeigen. Es sind vermehrt wurmartige Strukturen in den Aufnahmen der Proben 30/0/6 und 30/0/4 zu erkennen, die zwar nach wie vor eine einheitliche Porengröße zeigen, aber eine geringere mesoskopische Ordnung aufweisen.

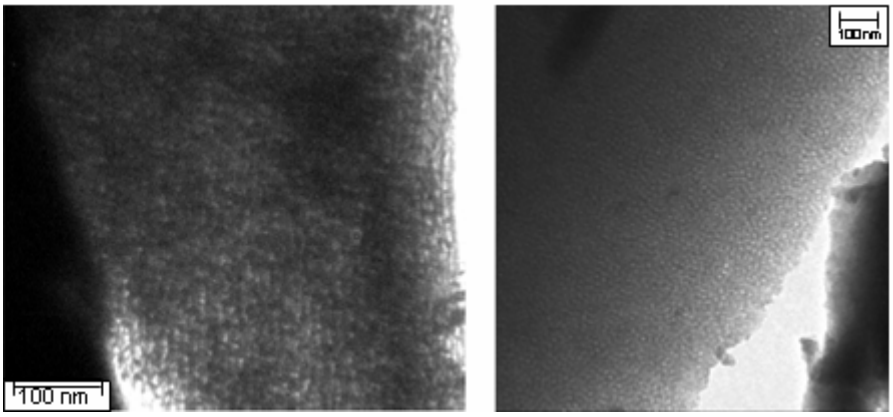


Abbildung 44: TEM-Aufnahmen von 30/0/1 (links) und 30/0/4 (rechts).

Die Daten aus der N_2-Sorption zeigen ebenso, dass die 1-1 Verdünnung keinen Einfluss auf die Porosität der Beschichtungen ausübt.

Tabelle 11: Vergleich der N_2-Sorptionsdaten von reinen EGMS Silica-Filmen mit 1-1 THF Verdünnungen

	15/0/1	**20/0/1**	**30/0/1**	**40/0/1**
spezifische Oberfläche [m²/g]	486	460	505	505
BJH_{ads}-Porenradien-verteilung [nm]	4.32	12.3*	17.6*	17.6*

(*breite Verteilung)

Zusammenfassend lässt sich durch Vergleich der Analysenergebnisse die Aussage treffen, dass die Darstellung von Silica-Filmen ausgehend von EGMS erfolgreich verläuft, ebenso die Darstellung von Beschichtungen mit sehr variabler Schichtdicke durch die Erniedrigung der Viskosität über Zugabe von Lösemittel.
Es resultieren Filme mit über weite Bereiche einheitlicher Mesostruktur und Porosität, die aber hinsichtlich der darstellbaren Schichtdicken über einen wesentlich größeren Bereich variierbar sind.
Darüberhinaus sind die Beschichtungen mit EGMS in einem wesentlich größeren pH-Bereich darstellbar.

3.4.3. Experimenteller Teil

3.4.3.1. Darstellung von EGMS

Die Synthese des Precursors EGMS wurde nach der Synthesevorschrift von Mehrotra *et al*.[107] aus Tetraethylorthosilikat und Ethylenglykol (EG) im molaren Verhältnis von 1 : 4 unter Argon-Atmosphäre bei 140 ℃ durchgeführt.

Ansatz:

Tabelle 3.4: Ansatz für Synthese von EGMS

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mol]
Ethylenglykol	436.1 g	62.07	1.13	7.026
TEOS	390.0 mL	208.33	0.94	1.757

Versuchsvorbereitung:

Ethylenglykol wurde zunächst mehrere Tage mit wasserfreiem Na_2SO_4 vorgetrocknet, anschließend wurde die Trocknung mit Magnesiumspänen in einer Dauerdestillationsapparatur abgeschlossen.

Durchführung:

In einem 1000 mL Schlenkkolben wurde zu 436.1 g (7.026 mol) vorgetrocknetem Ethylenglykol 390.0 mL (1.757 mol) Tetraethylorthosilikat zugegeben und unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Um das Gleichgewicht der Reaktion z um Produkt zu verschieben, wurde das bei der Reaktion entstandene Ethanol kontinuierlich über eine Destillationsapparatur mit Vigreuxkolonne bei 140 °C und anschließend bei Raum temperatur im Vakuum abdestilliert. Dabei verbleibendes Ethanol und nicht umgesetztes Tetraethylorthosilikat wurden anschließend im Ölpumpen-Vakuum abdestilliert.

Thermogravimetrische Untersuchung:

Das Temperaturprogramm mit dem die Messungen vorgenommen wurden, verläuft mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} von RT auf 1000 °C.

Tabelle 3.5 gibt die temperaturabhängigen Gewichtsverluste der Probe und den resultierenden SiO_2-Anteil wieder, der theoretische Wert liegt bei 22.4%.

Tabelle 3.5: Ergebnis der TGA-Analyse für EMGS

Precursor	Δm [%]	T [°C]	Abspaltung	SiO_2-Gehalt [%]
EGMS	16.20	80 - 212	freies Ethylenglykol und EtOH (ΔH > 0)	20.4
	35.69	212 – 375	gebundenes Ethylenglykol (ΔH < 0)	
	27.70	375 – 989	oxidative Zersetzung (ΔH < 0)	

Kernresonanzspektroskopische Untersuchung:

Als Lösungsmittel wurde für die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR-Spektren jeweils deuteriertes DMSO-d_6 verwendet. Die ^{29}Si-NMR-Spektren wurden mit der Spinlock-Methode aufgenommen. Die

chemischen Verschiebungen wurden mit δ [ppm] angegeben und auf das Lösungsmittel DMSO-d_6 bezogen. Desweiteren wurden folgende Abkürzungen verwendet:
s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett

^{13}C-NMR:
δC (DMSO-D_6, ppm): 60.414 [s, $CH_3\underline{C}H_2OH$]; 62.054 [s, $HO\underline{C}H_2\underline{C}H_2OH$]; 62.919 [s, $Si(O\underline{C}H_2CH_2OH)_4$]; 63.951 [s, zyklische Verbindung]; 64.853 [s, $[Si(OCH_2\underline{C}H_2OH)_4]$.
^{29}Si-NMR:
δSi((DMSO-D_6, ppm): -81.704 [s, $\underline{Si}(OCH_2CH_2OH)_4$]; -82.350 [s, Nebenprodukt]; -83.533 [s, Nebenprodukt].

3.4.3.2. Darstellung reiner EGMS / P123-Filme

Für einen Ansatz zur Darstellung reiner, mesostrukturierter SiO_2-Filme mit EGMS wurden 2.3 g EGMS und 2.5 g LC-Phase (mit P123 : HCl = 100 - x : x; x = 15, 20, 30, 40), durch abwechselndes schütteln (ca. 30 s) und einige Minuten im Eisbad bei 0 ℃ Ruhen, homogenisiert. Bei der Variante, bei der mit Lösemittel die Precursorlösung verdünnt wurde, wurde zusätzlich THF zugegeben.

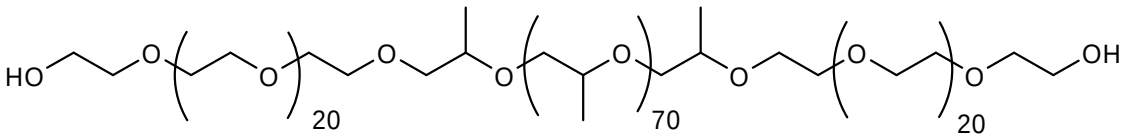


Abbildung 3.2: Strukturformel für P123

Die LC-Phasen bestehen aus P123 und HCl_{aq} (pH Variation zwischen 0 und 5) und wurden zuvor in vier verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt und im Kühlschrank bei 7 ℃ gelagert. Dabei zeigte sich bei Überprüfung des pH-Werts (1 d nach Ansatz), für Lösungen mit pH-Werten > 3, ein Nivellierungseffekt. D.h. teilweise wiesen die LC-Phasen, pH 3 und pH 4, den identischen pH-Wert ca. pH 5 auf. Diese LC-Phasen wurden daher nicht zur Herstellung von Beschichtungslösung weiterverwendet.

Gemessener pH-Wert der LC-Phasen

Die jeweiligen Lösungen werden wie in Tabelle 3.6 - 3.9 angegeben, aus P123 und der wässrigen Salzsäurelösung (pH 0 – pH 5) in den jeweiligen Gewichtsanteilen homogenisiert. Anschließend wurden die LC-Phasen mittels Acilitstäbchen auf ihren pH-Wert nach Homogenisierung getestet. Dies wurde später wiederholt. Die zugehörigen Ergebnisse sind aufgeführt und zeigen z.T. eine erhebliche Abweichung vom theoretischen Wert.

Tabelle 3.6: LC – Phase 15 / 85

P123 / HCl	pH-Wert	tatsächlicher pH-Wert (direkt nach Homogenisieren)	tatsächlicher pH-Wert (nach zwei Tagen)
15 / 85	pH = 0	pH = 0	pH = 0
15 / 85	pH = 1	pH = 1	pH = 1
15 / 85	pH = 2	pH = 2	pH = 2
15 / 85	pH = 3	pH = 4	pH = 5
15 / 85	pH = 4	pH = 4.5	pH = 4.5
15 / 85	pH = 5	pH = 5	pH = 5

Tabelle 3.7: LC – Phase 20 / 80

P123 / HCl	pH-Wert	tatsächlicher pH-Wert (direkt nach Homogenisieren)	tatsächlicher pH-Wert (nach zwei Tagen)
20 / 80	pH = 0	pH = 0	pH = 0
20 / 80	pH = 1	pH = 1	pH = 1
20 / 80	pH = 2	pH = 2	pH = 2
20 / 80	pH = 3	pH = 5	pH = 5
20 / 80	pH = 4	pH = 5	pH = 5.5
20 / 80	pH = 5	pH = 5	pH = 5.5

Tabelle 3.8: LC – Phase 30 / 70 (Proben die mit „-“ gekennzeichnet sind, wurden aufgrund nicht vollständiger Homogenität erst nach 3 d auf ihren pH-Wert überprüft)

P123 / HCl	pH-Wert	tatsächlicher pH-Wert (direkt nach Homogenisieren)	tatsächlicher pH-Wert (nach zwei Tagen)
30 / 70	pH = 0	pH = 0	pH = 0
30 / 70	pH = 1	pH = 1	pH = 1
30 / 70	pH = 2	pH = 2	pH = 2.5
30 / 70	pH = 3	-	pH = 5
30 / 70	pH = 4	-	pH = 5.5
30 / 70	pH = 5	pH = 5.5	pH = 6

Tabelle 3.9: LC – Phase 40 / 60 (Proben die mit „-“ gekennzeichnet sind, wurden aufgrund nicht vollständiger Homogenität erst nach 3 d auf ihren pH-Wert überprüft)

P123 / HCl	pH-Wert	tatsächlicher pH-Wert (direkt nach Homogenisieren)	tatsächlicher pH-Wert (nach zwei Tagen)
40 / 60	pH = 0	pH = 0	pH = 0
40 / 60	pH = 1	pH = 1	pH = 1
40 / 60	pH = 2	-	pH = 5
40 / 60	pH = 3	-	pH = 6
40 / 60	pH = 4	-	pH = 5.5
40 / 60	pH = 5	pH = 5.5	pH = 6

Daher sollten die bisher in Veröffentlichungen angegebenen Konzentrationen mit Vorsicht bewertet werden. Die hier nach nur 2 d Lagerung gemessenen Abweichungen zeigen, dass ein Abwarten bis die LC-Phase vollständig homogenisiert sein sollte (mehrere d), unrealistisch für die Verwendung dieser Ansätze über den kompletten pH-Bereich von sauer bis neutral ist. Im weiteren Verlauf wurden die Lösungen, die eine zu große Differenz zwischen eingestelltem und erhaltenem pH-Wert zeigten, nicht weiter verwendet.

Ansatz:

Tabelle 3.10: Ansatz für Darstellung von EGMS-Beschichtungen

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mmol]
LC-Phase	2.50 g	-	-	-
EGMS	2.31 g	272.33	-	8.48 mmol

Durchführung:

Zu 2.50 g einer bei 7 °C gelagerten LC-Phase aus dem Triblockcopolymer Pluronic P123 und HCl (P123 : HCl = 70 : 30) wurden 2.31 g (8.48 mmol) EGMS gegeben und das Gemisch mit Hilfe eines Vortexers homogenisiert. Nach 2 h bei 0 °C im Eisbad, wurde die Lösung über „Spin-coating“ (4000 rpm / 30 s) auf einen Si-Wafer und einen Glasobjektträger abgeschieden. Die Filme wurden anschließend bei 40 °C für ca. 20 h gealtert und danach für 3 h bei 500 °C kalziniert. Restlösungen wurden gecastet und ebenfalls nach Alterung bei 500 °C kalziniert.

3.4.3.3. Darstellung von EGMS / P123 Filmen mit THF-Verdünnung

Verdünnung der reinen Templatphase mit THF, unter Konstanthaltung des EGMS/LC Verhältnisses. Zur Verringerung der Viskosität und der variableren Einstellung der Schichtdicke des Filmes wurde die Verdünnung mit THF getestet. Dazu wurden die im Folgenden angegebenen Ansätze verwendet.

Ansatz:

Tabelle 3.11: Ansatz für Darstellung von EGMS-Beschichtungen mit verschiedenen Anteilen an Lösemittel zur Verdünnung.

EGMS [g]	P123/HCl [g]	THF [g]	THF/LC
2.3	2.5	-	-
2.29	2.5	2.5	1-1
2.29	2.5	5.0	2-1
2.29	2.5	10.0	4-1

Verwendete LC-Phasen:

Tabelle 3.12: Verwendete LC-Phasen und pH-Wert

P123/HCl	pH-Wert
15/85	0
20/80	0
30/70	0
40/60	0

3.5. Zusammenfassung

Die erfolgreiche Darstellung reiner mesostrukturierter Silicafilme ausgehend vom Precursor Tetraethylorthosilikat konnte sowohl mit dem nichtionischen Brij56, als auch mit dem Block-Copolymer P123, gezeigt werden. Die Abhängigkeit der Qualität der Strukturierung von Parametern wie Tensid-Konzentration und Alterungszeit konnten belegt werden, ebenso der Einfluss der unterschiedlichen Tenside auf die Porosität der Beschichtungen. Die Strukturaufklärung dieser Proben konnte von den klassischen Analysemethoden wie der Röntgendiffraktometrie, der Stickstoffsorption und den Transmissions- und Rasterelektronen-mikroskopischen Verfahren um eine weitere Methode, der winkelabhängigen Röntgenklein-winkelstreuung ergänzt werden, die sich gerade für hochgeordnete Strukturen als gut geeignet erweisen konnte, da diese die Möglichkeit eine direkte Abbildung der Struktur bietet und damit die Resultate der klassischen Analysemethoden bestätigen konnte.

Aufgrund der erfolgreichen Synthese mesostrukturierter Beschichtungen über die Precursorlösung A2** und die Tenside Brij56 und P123, kann dieses System bei den in Kapitel 4 beschriebenen gemischtoxidischen Beschichtungen angewendet werden.

Ebenso ist die Verwendung des Precursors EGMS zur Synthese von reinen mesoporösen Silica-Filmen, die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beschrieben ist, erfolgreich verlaufen. Die Vorteile dieses Systems bei der Herstellung von Beschichtungen bei variablem pH-Wert und die größere Flexibilität hinsichtlich der darstellbaren Schichtdicken konnte anhand der Versuchsreihen aufgezeigt werden. Die Möglichkeit reine SiO_2-Filme unabhängig vom pH-Wert in einem Schichtdickenbereich von knapp 100 nm bis in den µm Bereich hin zu variieren zeigen die Vorteile dieses Precursors deutlich auf.

4. Gemischtoxidische, mesoporöse SiO_2-Filme

4.1 Haupt- und Nebengruppenmetall dotierte SiO_2-Filme

Die in Kapitel 3 beschriebenen, reinen mesostrukturierten Filme weisen mit den hohen spezifischen Oberflächen und – über die Wahl des Tensids in ihrer Größe – einstellbaren, wohl definierten Porenradien, beste Vorraussetzungen für ihre Verwendung in diversen Einsatzgebieten auf. Für ihren Einsatz in der Sensorik, Katalyse oder als optische Materialien muss allerdings der inerte Charakter von Silica für die jeweilige Anwendung angepasst werden. Eine Möglichkeit dafür stellt die Insertion von Metallzentren in die Silicamatrix dar, da auf diesem Weg die jeweils benötigten charakteristischen Eigenschaften, in die Silicamatrix implementiert werden können.

Diese Funktionalisierung kann, wie in Kapitel 2.6 ausgeführt, über verschiedene Wege erfolgen. So kann das mesoporöse Silica nachträglich mit der aktiven Spezies über das sogenannten “post-treatment“ Verfahren dotiert werden. Beispiele dafür sind z.B. das Einbringen von Al^{3+} durch Imprägnierung eines porösen Silicamaterials mit einer Aluminiumsalzlösung und anschließender Kalzinierung.[110] Ebenso ist die Darstellung von Titan- und Vanadium-haltigen Silica-Materialien über “post-treatment“ Reaktionen bekannt, die durch Verwendung von Metall-Acetylaceton-Komplexen in wässrigen oder ethanolischen Lösungen hergestellt werden, wobei die organischen Restgruppen durch Kalzinieren oder Extrahieren entfernt werden.[111] Die Probleme, die dabei auftreten können, reichen von einem relativ niedrigen Dotierungsgrad, über Inhomogenitäten bei der Verteilung innerhalb des Porensystems, bis zur Verstopfung der Poren mit dem Fremdmetalloxid, wodurch die hohe spezifische Oberfläche und damit ein wesentlicher Vorteil dieser Materialklasse verloren gehen kann.

Eine andere Vorgehensweise erfolgt über den Weg der Co-Kondensation. Bei dieser Methode werden Metallalkoxide bzw. Metallsalze zu einem Sol zugegeben und somit bei der Kondensation homogen eingebaut. Hierbei zu berücksichtigen sind Probleme in Bezug auf die unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten, welche bei zu großen Abweichungen zur vorzeitigen Ausfällung einer der Komponenten führen können. Der Weg der Co-Kondensation ist von vielen Gruppen für diverse Fremdmetalle beschrieben worden.[112-114]

Auf dem Gebiet der seltenerdendotierten Silicamaterialien stellt neben dem Einbau von Ln^{3+}-Oxiden, die Dotierung mit Ln^{3+}-Chelatkomplexen ein wichtiges Gebiet dar, aus dem

organisch-anorganische Hybridmaterialien resultieren, die zur optischen Verstärkung verwendet werden.[115-119]

Über die beiden oben genannten Funktionalisierungsmöglichkeiten wurde eine Vielzahl an gemischtmetallischen, oxidischen Materialien synthetisiert. So wurden beispielsweise Aluminium-[110]; Chrom-[120]; Vanadium-[121]; Titan-[112, 122-125]; Eisen-[126, 127], Hafnium-[102] und Germanium-haltige[128-130] Silicamaterialien so dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung gemischt-oxidischer Monolithe und Filme wurde von Dag *et al.* aufgezeigt.[131] Dabei wurden Silber-, Goldchlorid- und Platinchlorid-Ionen in die aus nichtionischen Tensiden aufgebaute LC-Phase eingebracht und durch Wechselwirkung mit den Kopfgruppen der Tenside in der Mesophase fixiert. Dadurch konnten nach dem Kalzinieren und Reduzieren der eingebrachten Metallionen Partikel von der Größe weniger Nanometer in dem Porensystem nachgewiesen werden.

Eine andere Variante zur Darstellung gemischtmetallischer Silicamaterialien ist die in Abbildung 45 aufgezeichnete Route über Tensid-komplexierte Metallalkoxide, die zum Einbau von Haupt- und Nebengruppenmetallionen wie Ge-, Al-, Ti- und Fe-Ionen verwendet werden kann.[102, 132] Desweiteren wurde erstmals der Einbau von Lanthanoidhalogeniden über diese Syntheseroute am Beispiel des Einbaus von Eu-, Tb-, Yb-, Er- und Nd-Ionen in die Silicamatrix getestet.

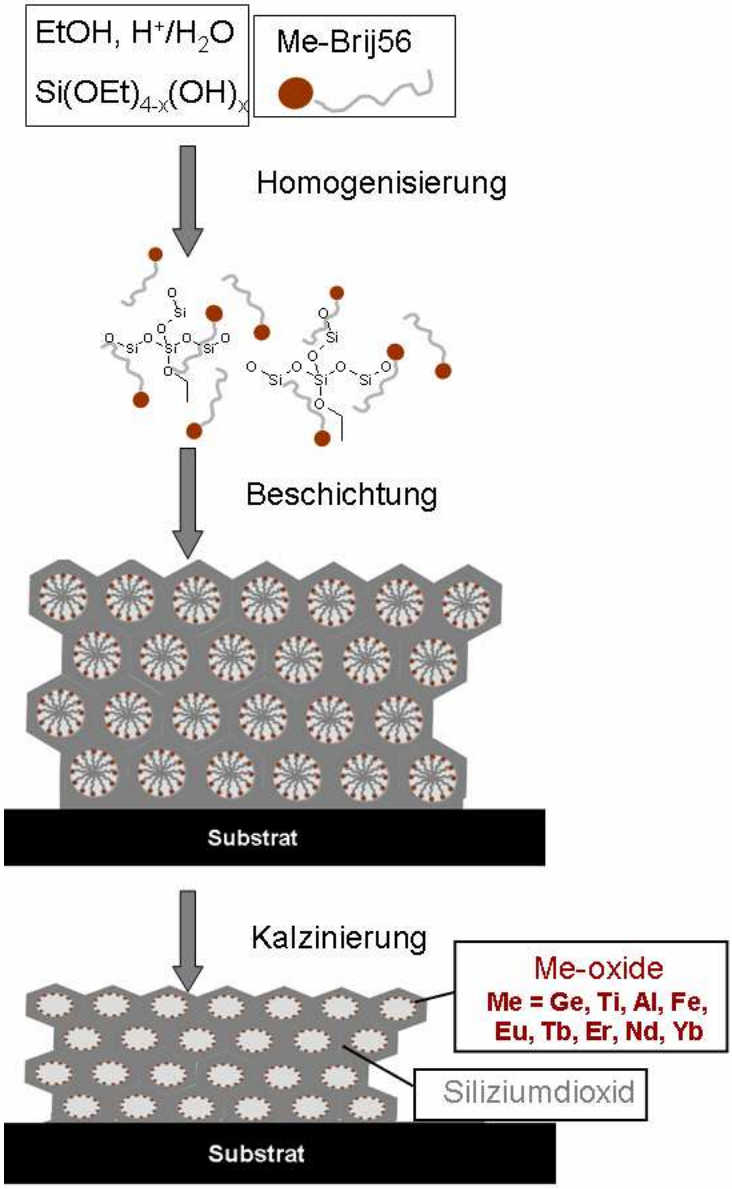


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Darstellung Metall-haltiger Siliziumdioxid-Beschichtungen am Beispiel vom Einbau von Metall-Brij56 Komplexen in eine SiO_2-Matrix.

Vorteil dieser Methode ist die homogene Verteilung des Metalls innerhalb des Porensystems, da die Fremdmetallionen durch die aggregierenden Tensidmoleküle eingebracht werden. Diese Tensidmoleküle bilden bei der Beschichtung über den EISA-Prozess durch Lösemittelverdunstung die Mesophase aus und fixieren die Metallionen an der Grenzfläche zwischen der hydrophilen Micellwand und der kondensierenden anorganischen Matrix.

Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass die Beladung durch die einsetzbare Tensidmenge limitiert wird, da ein höherer Tensidgehalt als ca. 10 Gew%, eine Änderung der Mesophase, hin zu einer lamellaren Struktur bedeuten würde.[112, 133]

Aus diesem Grund wird im Kapitel 5 eine Möglichkeit aufgezeigt, wie eine höhere Fremdmetallbeladung erreicht werden kann. Dazu wird ein Organosilan verwendet, bei dem

das Fremdmetall-Alkoxid an die funktionelle Gruppe des Si-Precursor mit angebunden ist. Dazu wurde ein spezieller SSP synthetisiert, mit dem die Fremdmetall-Konzentration auf bis zu 50 mol% erhöht werden kann.

Dieser Precursor wurde in den Gruppen Corriu[134] und Schubert[135] schon erfolgreich synthetisiert und zur Herstellung von Pulvern verwendet. In dieser Arbeit wird die Anwendung auf mesoporöse Beschichtungen erweitert.

4.1.1 Allgemeine Darstellung der Me-Tensid Komplexe

Die Synthese der Metall-Tensid (Me-Tensid) Komplexe wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Destillationsbrücke unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Um eventuell freigesetztes Wasser zu entfernen, wurde zuvor das Tensid mit Toluol für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und das entstehende Toluol / Wasser Azeotrop abdestilliert. Nach der Trocknung wurde langsam das Metallalkoxid zugegeben und anschließend über Nacht unter Rückfluss gekocht. Es wurden verschiedene Metallalkoxid-Brij56 Verhältnisse hergestellt.

Die Abbildung 46 gibt das Reaktionschema für eine Auswahl an Me-Tensid Komplexen (Me = Ge-, Ti-, Fe-, Tensid = Brij56) schematisch wieder.

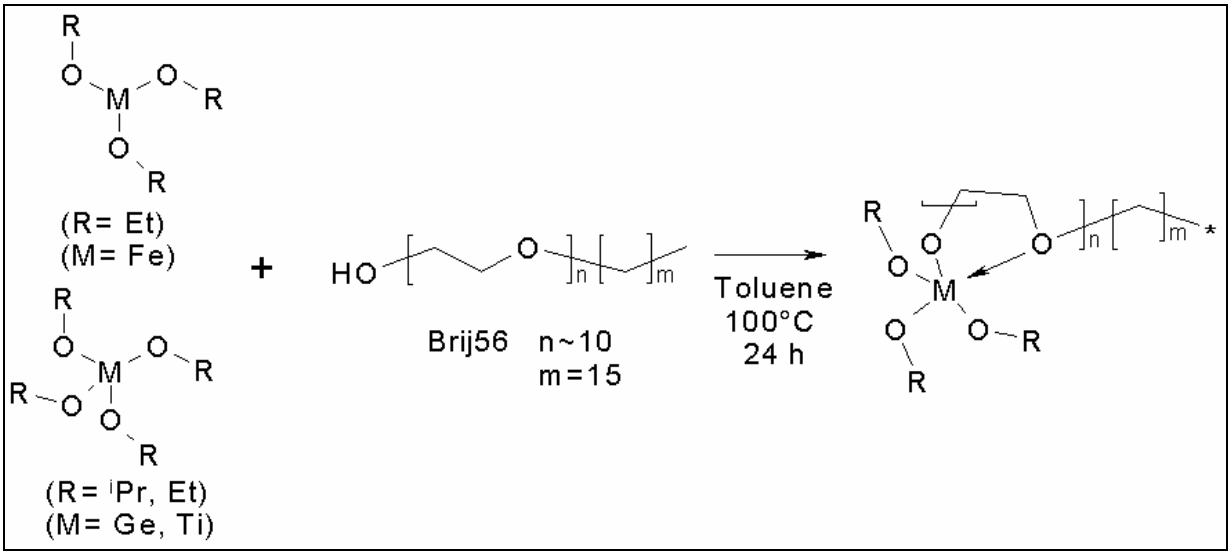


Abbildung 46: Schema zur Darstellung der Me-Tensid Komplexe am Beispiel für Ge-/Ti-/Fe-Brij56 - Komplexe.

Me-Brij56 1-1 bezeichnet den äquimolaren (d.h. 1 Mol Metallalkoxid zu 1 Mol Brij56) Umsatz, Me-Brij56 1-2 den Umsatz von 1 Mol Metallalkoxid mit 2 Mol Brij56 und Me-Brij56 1-3 den Austausch von drei Alkoxidresten gegen Brij56.

Anschließend wurde das Lösemittel und der entstandene Alkohol mittels Vakuumdestillation entfernt und der resultierende Metall-Tensid Komplex als gelblich- oder rötlich-weißer, wachsartiger Feststoff in hohen Ausbeuten, die in der Regel > 90% waren, erhalten.

4.1.2 Ge-dotierte SiO_2-Filme

Aufgrund der guten optischen Eigenschaften gemischt-oxidischer Germaniumoxid-Siliziumdioxid Materialien werden diese häufig in der Glasfasertechnik verwendet.[136] Problematisch bei der Herstellung sind allerdings die hohen Reaktivitäten der Edukte, die bei Zugabe zum Silicaprecursor zu einer Phasenseparation führen können.[137] Da gerade für den Einsatz in der Glasfasertechnik die homogene Verteilung in der Probe von großer Wichtigkeit ist, muss darauf bei der Synthese das Hauptaugenmerk gelegt werden.

Verschiedene Ansätze führen über Alkyl- bzw. längerkettige Alkoxidprecursoren oder müssen aufgrund der hohen Reaktivität von Tetraethoxyorthosilikat mit Germanium(IV)isopropylat unter Schutzgas ausgeführt werden. Über diesen Weg wurden Beschichtungen auf Si-Wafern dargestellt, die ein GeO_2 : SiO_2-Verhältnis von 20 : 80 aufweisen, bei einer Schichtdicke von 3 µm.[138] Ein weiterer recht aktueller Ansatz zur Darstellung mesoporöser Ge-dotierter Silicaschichten erfolgte ausgehend von den Metallchloriden, wobei der Ge-Anteil von 10 bis 40% variiert wurde. Mittels „Dip-coating“ wurden dabei Filmdicken zwischen 300 und 900 nm erzielt.[128]

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode, wird TEOS als Silicaprecursor verwendet und das ebenfalls leicht und kostengünstig erhältliche Germanium(IV)isopropoxid. Dieses wird vor Zugabe zum Silica-Sol mit dem strukturdirigierenden Agens Brij56 komplexiert, sodass die ursprünglich zu reaktive Germaniumverbindung nun, komplexiert, zugegeben werden kann. Darüber hinaus bietet dieser Weg die Gewährleistung der homogenen Verteilung in der Matrix, da die Anbindung selektiv an der Porenwandung erfolgt.

Germanium-haltige Brij56-Komplexe wurden über den in 4.1.1. beschriebenen Syntheseweg erhalten und exemplarisch auch für die nachfolgenden Me-Brij56 Komplexe mittels ^{1}H-, ^{13}C-NMR – und unter Verwendung von 2-D NMR HSQC-Spektroskopie analysiert. Der Vorteil dieser mehrdimensionalen Spektroskopie liegt in der größeren Übersichtlichkeit des resultierenden Spektrums, da nur Signale detektiert werden, bei denen die ^{1}H- und ^{13}C-Isotope miteinander korrelieren.

In Abbildung 47 ist zum einen die Strukturformel mit der Signalzuordnung abgebildet und zum anderen sind in Abbildung 48 die HSQC-Spektren für Germanium(IV)isopropoxid (a) und des reinen Brij56 (b), im Vergleich zu Ge-Brij56 1-1 (c), Ge-Brij56 1-2 (d) und Ge-Brij56 1-3 (e) einander gegenüber gestellt.

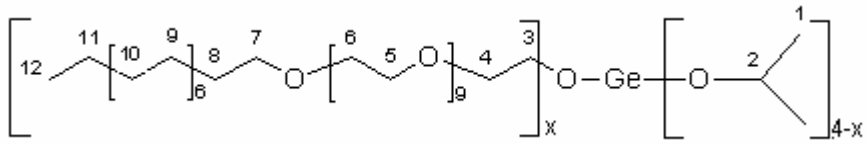


Abbildung 47: Allgemeine Strukturformel der Ge-Brij56 Komplexe mit den Signalzuordnungen für die NMR-Spektren.

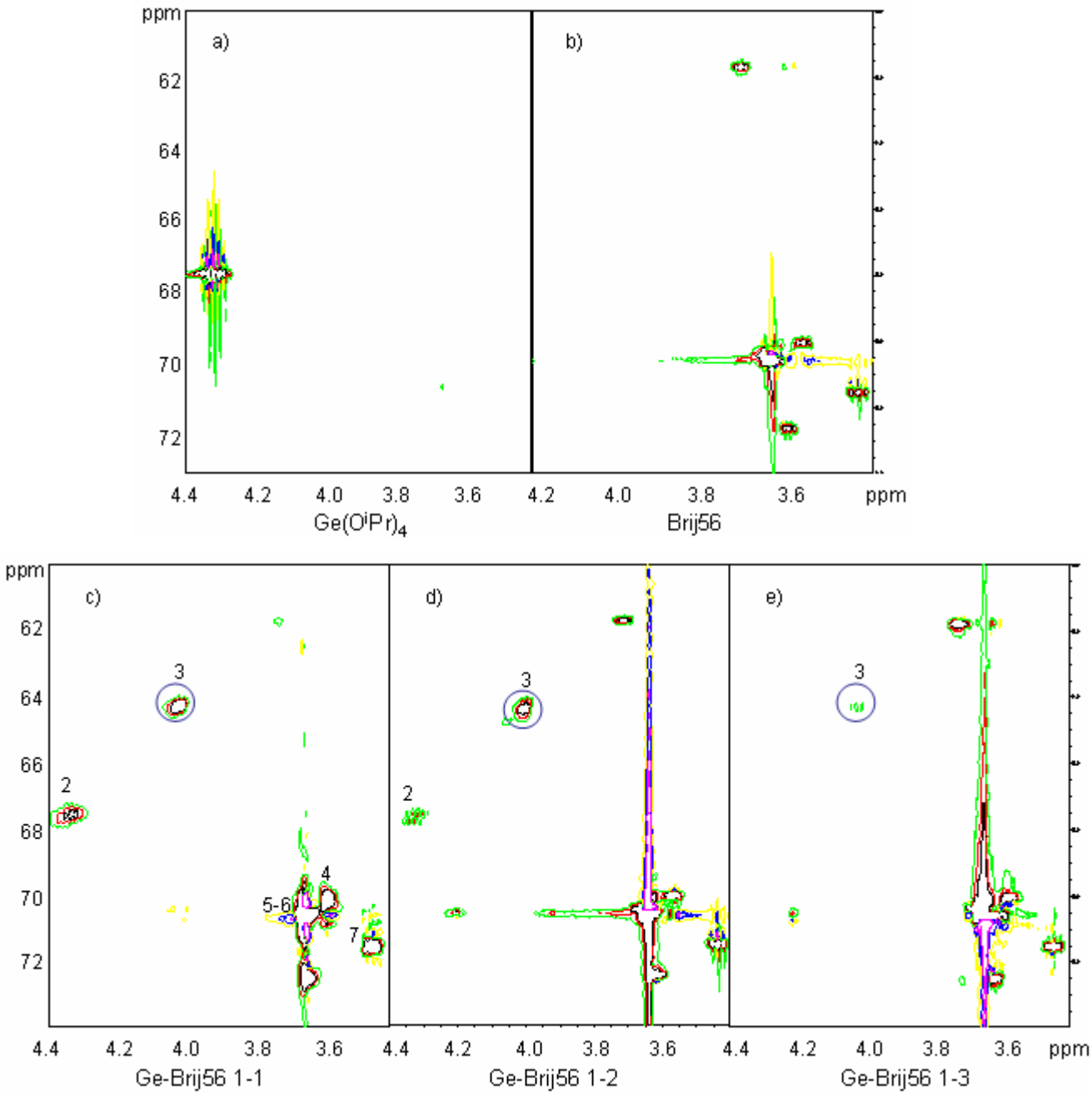


Abbildung 48: 2-D NMR (HSQC) Spektren von (a) $Ge(O^iPr)_4$, (b) Brij56 und den Komplexen (c) Ge-Brij56 1-1, (d) Ge-Brij56 1-2, (e) Ge-Brij56 1-3.

Das entscheidende Signal (3), für die kovalente Anbindung des Metalls an die Tensidkette, ist im Gegensatz zu den unübersichtlichen, eindimensionalen Spektren sehr deutlich

sichtbar. Desweiteren ist das Verschwinden des Signals (2), dem sekundären C-Atom der Isopropylkette zugeordnet, ein Zeichen für den sukzessiven Austausch der originären Isopropoxy-Liganden gegen den Tensidkomplex.

Zur Filmpräparation wurde die in Kapitel 3.3.1 beschriebene A2**-Precursorlösung verwendet, mit der analog zu den reinen SiO_2-Filmen, die Beschichtungslösung hergestellt wurde. Diese wurde mit einer definierten Menge an Ge-Tensid Komplex homogenisiert und für 2 h vor der Beschichtung gealtert.
Die Tensidmenge im Sol bestimmt die gebildete Mesophase und deren Fernordung. Daher wurde zuerst eine Variation im Bereich von 1 bis 10 Gew% vorgenommen und mittels Röntgendiffraktometrie analysiert (Abbildung 49). Dazu wurde der Ansatz Ge-Brij56 1-1 verwendet. Die Diffraktogramme für unkalzinierte und kalzinierte Filme zeigen für die mit Tensid-Konzentration zwischen 2 und 7 Gew% hergestellten Filme den höchsten Grad an Strukturierung. Aufgrund der in Kapitel 3.3. für reine Silicafilme erhaltenen Daten wurde auch der Vergleich zwischen den drei synthetisierten Ge-Brij56 Komplexen mit 5 Gew% Tensid zum Sol durchgeführt.

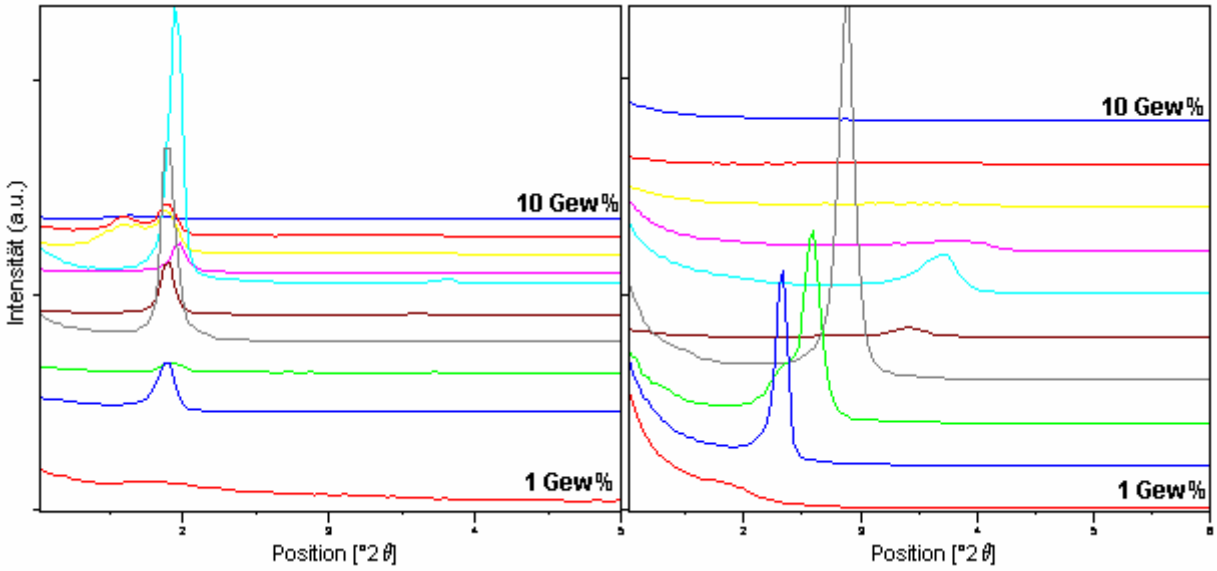


Abbildung 49: Diffraktogramme für Ge-SiO_2 1-1 unkalziniert (links) kalziniert (rechts), mit Anteilen von Ge-Tensid im Beschichtungssol von 1 bis 10 Gew%.

Die (100)-Reflexe der kalzinierten Filme weisen mit zunehmendem Tensidgehalt eine Verschiebung zu höheren Winkeln auf, was mit einer Verringerung der Wiederholungseinheit *d* einhergeht. Eine Erklärung dafür könnte in der durch den steigenden Tensidgehalt ausgelösten Zunahme der zylindrischen Micellen begründet sein – je mehr Micellen in der Schicht enthalten sind, desto dünner werden die Porenwände, die Micellen sind enger zueinander angeordnet.

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 50 zeigen eine für 5 Gew% Tensid typische hexagonale Anordnung sowie die charakteristische Schrumpfung der Porensysteme nach der Kalzinierung.

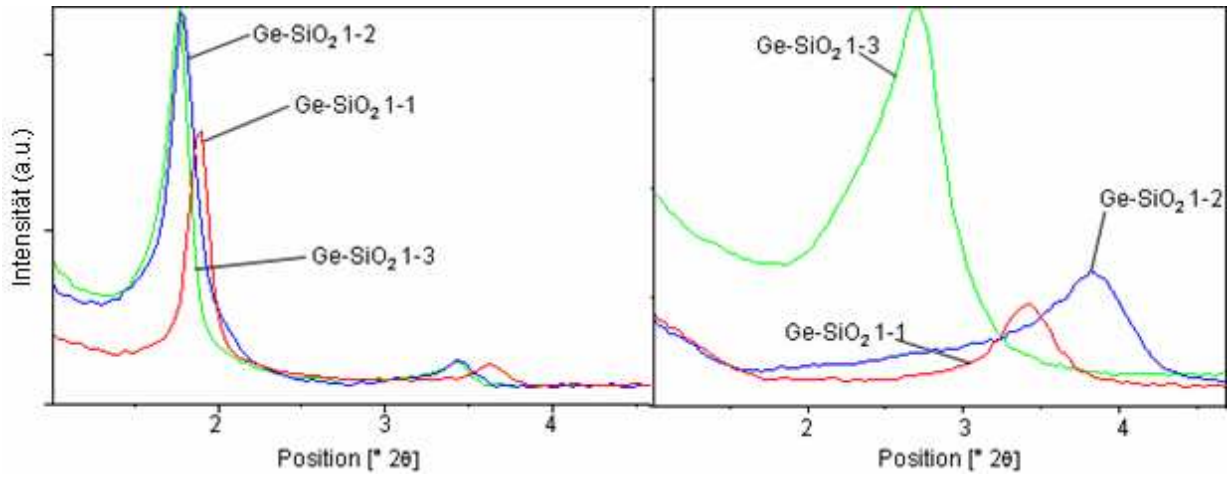


Abbildung 50: Diffraktogramme von unkalzinierten Ge-SiO_2 Filmen bei Verwendung der drei verschiedenen Ge-Brij56 Komplexe (je 5 Gew%) (links). Zum Vergleich die gleichen Proben nach dem Kalzinieren bei 350 ℃ für 3 h (rechts).

Im Vergleich zu den reinen SiO_2-Filmen, die in Kapitel 3.3.1.1 behandelt wurden, zeigt sich eine gewisse Übereinstimmung hinsichtlich der Wiederholungseinheiten. So zeigte der vergleichbare, kalzinierte Film mit 5 Gew% Brij56 eine Wiederholungseinheit d_{100} von 3.62 nm.

Tabelle 12: Zusammenfassung der d_{100}-Werte für die verschiedenen Ge-Brij56 Komplexe in SiO_2 vor und nach Kalzinierung.

	Ge-SiO_2 1:1	**Ge-SiO_2 1:2**	**Ge-SiO_2 1:3**
XRD d_{100} (as)	4.63	4.92	4.98
XRD d_{100} (calc)	2.59	2.32	3.26

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wurde jeweils ein kalzinierter Film mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Dabei wurde vor jeder Messung die oberste Schicht durch Ar-Ionen abgesputtert; so sollten Messfehler durch Verunreinigungen aus der Umgebungsluft verringert werden.

Dabei zeigte sich, dass die gemessenen Werte mit den erwarteten Verhältnissen relativ gut übereinstimmen. Dies lässt auf einen, der Theorie konformen, Einbau der Fremdmetallionen in die Silica-Matrix schließen. Die Ergebnisse der XPS-Messung sind in Tabelle 13 mit den Ergebnissen von Oberfläche und den Porenradien aus den Stickstoffsorptionsmessungen zusammengestellt. Die spezifische Oberfläche und die BJH-Porenradienverteilung liegen

beide in Bereichen, die typisch für Brij56-templatierte Filme sind. Die tatsächlichen Anteile von Germanium in Relation zum Si-Gehalt liegen etwas unter den berechneten Werten.

Tabelle 13: Analyse-Ergebnisse für Germanium-haltige Silica-Filme, hergestellt mit jeweils 5 Gew% Ge-Brij56 Komplex, Germaniumgehalt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt, spezifische Oberfläche und BJH-Porenradienverteilung über N_2-Sorptionsmessungen.

	Ge-SiO_2 1:1	**Ge-SiO_2 1:2**	**Ge-SiO_2 1:3**
XPS [at%] theo. / gemessen	6.4 / 3.4	3.8 / 3.2	2.7 / 2.2
spezifische Oberfläche [m^2 g^{-1}]	400	711	551
BJH-Porenradien -verteilung [nm]	2.2	2.3	2.2

Zusätzlich wurden TEM-Aufnahmen erstellt, die die hexagonale Mesostrukturierung der Ge-SiO_2-Filme über große Areale belegen. In der Abbildung 51 sind die transmissions-elektronischen Aufnahmen von Ge-SiO_2 1-1, 1-2 und 1-3 (mit 5 Gew% des jeweiligen Ge-Brij56 Komplex) von links nach rechts abgebildet.

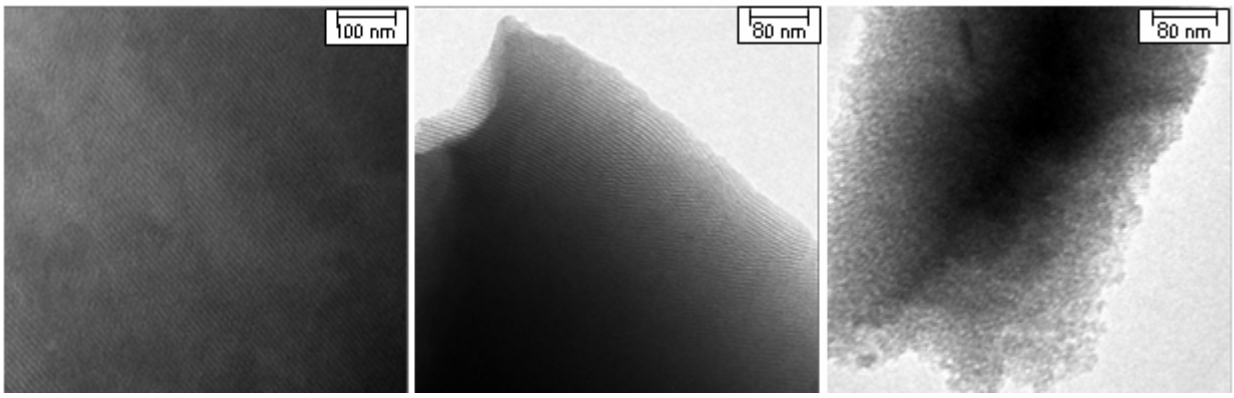


Abbildung 51: TEM-Aufnahmen der Ge-SiO_2 Filme hergestellt mit je 5 Gew% der drei zur Verfügung stehenden Ge-Brij56 Komplexen: links Ge-SiO_2 1-1, mitte Ge-SiO_2 1-2, rechts Ge-SiO_2 1-3.

SAXS-Messung: Ge-Brij56 (5 Gew%) / H_2O

Zum Vergleich der erhaltenen Reflexlagen in den Film-Diffraktogrammen mit der LC-Phase, wurden SAXS-Messungen an den in Wasser gelösten Ge-Brij56 Komplexen durchgeführt (Abbildung 52). Die ausbleibende Trübung der wässrigen Komplex-Lösungen lässt den Rückschluss zu, dass die Komplexierung des Metallalkoxids mit der Ethylenglykolkette stark genug ist, um die Hydrolyse und Kondensationsreaktion des Germaniumalkoxids zu Germaniumdioxid, zu verhindern.

Es wurden zusätzliche Messungen von reinem Brij56 und von einem Germanium-P123 Komplex durchgeführt und mit den Ge-Brij56 Komplexen verglichen. Die Graphik zeigt, dass sich zwischen dem reinen und dem Me-komplexierten Brij56 keine signifikante Verschiebung des *d*-Wertes ergibt. Das zeigt, dass die zusätzlichen Me-OR Gruppen, auf die Größe der Micellstrukturen keine Auswirkung haben.

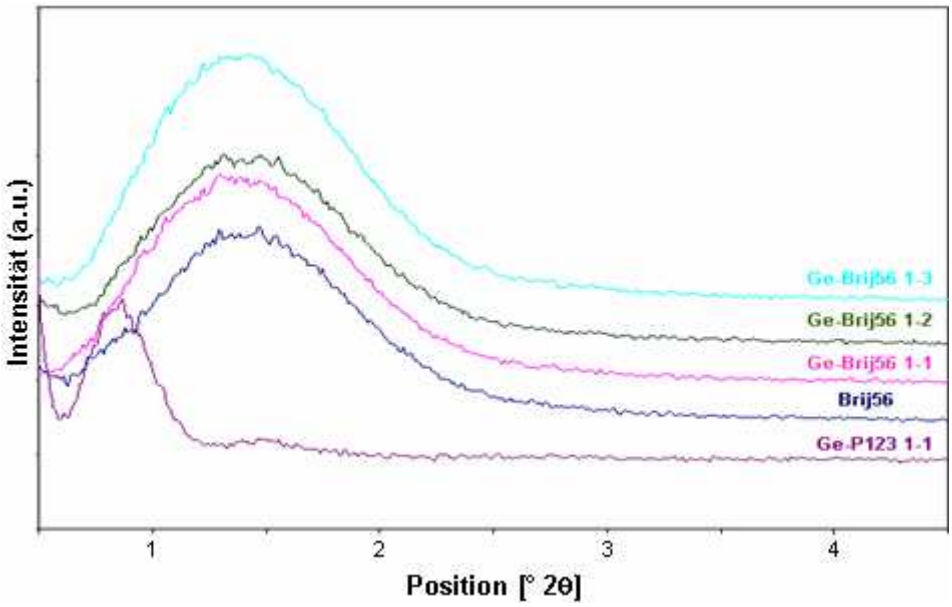


Abbildung 52: SAXS - Messungen der flüssigkristallinen Phasen (5 Gew% / H_2O), gebildet aus Brij56, den Ge-Brij56 1-1, 1-2 und 1-3 Komplexen und zum Vergleich das Ge-modifizierte P123.

4.1.3 Ti-dotierte SiO_2-Filme

Anfang der 1990er Jahre wurde die katalytische Aktivität von in SiO_2 isomorph eingebauten Titanzentren bei Zeolithen,[139] TS-1[140] bzw. TS-2[141] für Epoxidierungs-Reaktionen nachgewiesen. Als logischer Schritt folgte daraufhin die Suche nach größerporigen Materialien,[142] die die gleichen selektiven Epoxidierungen, nur eben an größeren Molekülen, ermöglichen.

Schon kurz nach der ersten Beschreibung der mesoporösen Silica-Materialien wurden auf diesem Gebiet Erfolge verbucht. So wurde 1994 von Corma[143] die erfolgreiche Synthese eines MCM-41 analogen, hexagonalen Ti-Si-Mischoxids veröffentlicht. In der gleichen Publikation wurde die Eignung dieses Materials für die katalytischen Epoxidierung von 1-Hexen mit *tert*-Butylhydroperoxid beschrieben. Bei der Synthese dieses Materials wurde allerdings auf kommerziell erhältliche SiO_2-Nanopartikel (Aerosil 200 – Degussa) und Tetraethylorthotitanat (TEOT) zurückgegriffen, das unter Hydrothermalbedingungen zu einem pulverförmigen Komposit reagierte. Auf diese Weise wurde die kritische Hürde der unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten umgangen und die Ausfällung des reaktiveren Precursors vermieden.

Kurz darauf wurde von Pinnavaia eine Synthese von Ti-HMS[144] und Ti-MCM-41[145] veröffentlicht, die erstmals von TEOS und TIP als Precursoren ausging. Diese Materialien wurden erfolgreich in der katalytischen Epoxidierung von Benzol zu Phenol eingesetzt.

In der Folgezeit wurden viele verschiedene Systeme aus mesoporösen Ti/Si-Mischoxiden synthetisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Selektivität an verschiedenen Systemen getestet.[146]

Für die Darstellung von Titan-haltigem, mesoporösem SiO_2 wurde in dieser Arbeit die oben beschriebene Synthesestrategie angewendet. Analog zum Germaniumalkoxid-Brij56 Komplex wurde auch der Titanalkoxid-Tensid Komplex dargestellt, der Unterschied beschränkt sich auf die Verwendung von Titan(IV)isopropoxid anstelle von Germanium(IV)isopropoxid. Anschließend wurde dieser analog zu 4.1.1. in der Darstellung mesoporöser Titan-dotierter Silicafilme eingesetzt.

Analog zu den Germanium-haltigen Beschichtungen konnte so Titanoxid in die Silica-Matrix eingebaut werden. Die Mesostrukturierung blieb, wie den TEM-Aufnahmen in Abbildung 53 zu entnehmen, für alle drei Ti-Brij56-Verhältnisse erhalten.

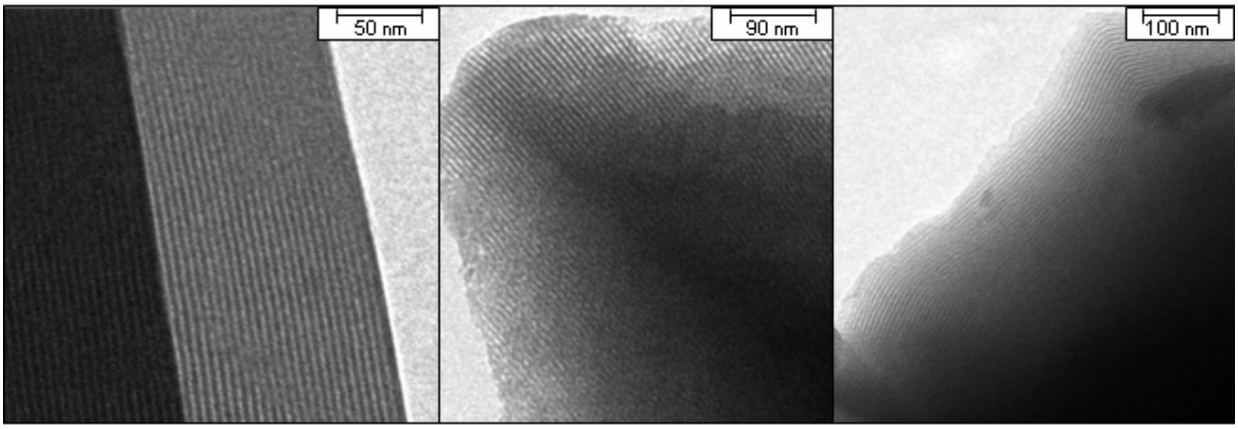


Abbildung 53: TEM-Aufnahmen der verschiedenen Ti-SiO_2 Filme, die mit 5 Gew% der drei Ti-Brij56 Komplexe hergestellt wurden: links Ti-SiO_2 1-1, mitte Ti-SiO_2 1-2, rechts Ti-SiO_2 1-3.

Die Ergebnisse der Elementanalyse mittels XPS und der N_2-Sorption, die in Tabelle 14 zusammengefasst sind, bestätigen die erfolgreiche Synthese. Mit einer Oberfläche von über 1100 $m^2\ g^{-1}$ liegt die 1-2 Probe am oberen Ende dessen, was über diesen Syntheseweg möglich ist.

Tabelle 14: Analyse-Ergebnisse für Titan-haltige Silica-Filme; Titangehalt mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie, spezifische Oberfläche und BJH-Porenradienverteilung aus N_2-Sorptionsmessungen.

	Ti- SiO_2 1:1	**Ti- SiO_2 1:2**	**Ti- SiO_2 1:3**
XPS [at%] theo. / gemessen	6.5 / 7.3	3.9 / 5.4	2.8 / 2.6
spezifische Oberfläche [$m^2\ g^{-1}$]	690	1111	773
BJH-Porenradien -verteilung [nm]	2.3	2.2	2.2

Durch Zugabe definierter Mengen an Ti-Brij56-Komplex 1-1 zum Silicasol wurde die unten aufgeführte Diffraktogramm-Reihe erstellt (Abbildung 54). Sie zeigt den Verlauf der Reflexe und ihre Abhängigkeit von der Tensid-Konzentration im Bereich von 1 bis 10 Gew% Ti-Brij56 1-1.

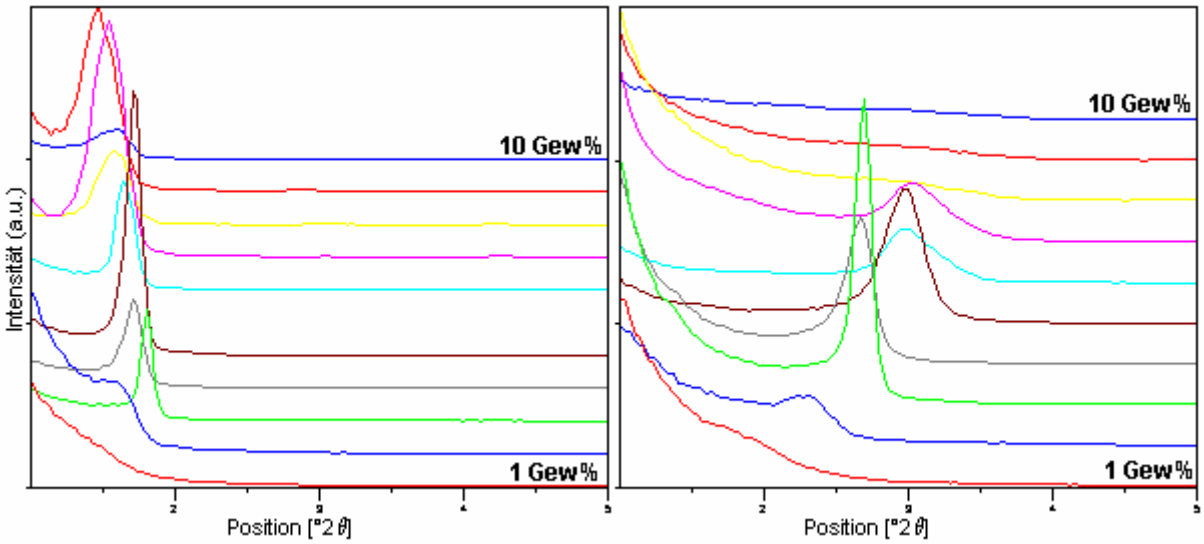


Abbildung 54: Ti-SiO_2-Filme unkalziniert (links) und kalziniert (rechts), hergestellt mit 1 bis 10 Gew% Ti-Brij56 1-1 Komplex.

Dabei zeigt sich wiederum die beste Strukturierung für die mittleren Tensid-Konzentrationen zwischen 2 und 7 Gew%. Die unkalzinierten Beschichtungen zeigen einen Trend zu größeren Wiederholungseinheiten mit zunehmender Tensid-Konzentration, was auf größere Micellen schließen lässt.

Im Vergleich mit den literaturbekannten Daten[112] zeigt sich eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Strukturierung der Proben und deren Porosität. Die für die Probe Ti-SiO_2 1-1 mit 5 Gew% angegebenen *d*-Werte von 3.1 nm stimmen annähernd mit den 2.9 nm der literaturbekannten Ti-SiO_2 Filme überein. Die in der Literatur angegebene spezifische Oberfläche liegt mit 569 $m^2\,g^{-1}$ um gut 120 $m^2\,g^{-1}$ unter der in dieser Arbeit ermittelten, während die Porenradien mit 2.2 nm übereinstimmen. Die Elementverhältnisse hingegen

zeigen einen gegensätzlichen Trend. So liegen sie über den berechneten Verhältnissen, während in dieser Arbeit die gemessenen Werte meist unterhalb der theoretischen Verhältnisse liegen.

4.1.4 Al-dotierte SiO_2-Filme

Ebenfalls von katalytischem Interesse ist ein mit Aluminium-dotiertes Silica. So wurde die katalytische Wirkung bei der Acetylierung von Phenol durch Al-MCM-41 Materialien nachgewiesen.[147] Jacobs *et al*. katalysierten mit Al-MCM-41 die Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid.[148] Eine andere Studie wies nach, dass durch nachträgliches Dotieren von mesoporösem Silica mit Aluminium, eine höhere Stabilität gegen Feuchtigkeit erreicht werden kann.[149]

Analog zu der unter 4.1.1. beschriebenen Synthese des Metallalkoxid-Brij56 Komplex wurde auch das Al-dotierte Tensid dargestellt, für dessen Synthese Aluminium(III)isopropoxid verwendet wurde. Anschließend wurde es wie in Kapitel 4.1.2. beschrieben in der Darstellung mesoporöser Fremdmetall-dotierter Silicafilme eingesetzt.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse für die Stickstoffsorptionsmessungen angegeben. Auffällig ist die sehr niedrige spezifische Oberfläche für Al-SiO_2 1-1, die sich allerdings nicht in einer schlechteren Mesostrukturierung zeigt.

Tabelle 15: Analyse-Ergebnisse für Aluminium-haltige Silica-Filme, spezifische Oberfläche und Porendurchmesser aus N_2-Sorptionsmessungen

	Al- SiO_2 1:1	**Al- SiO_2 1:2**	**Al- SiO_2 1:3**
spezifische Oberfläche [m^2 g^{-1}]	135	697	730
BJH-Porenradien -verteilung [nm]	1,6*	2,6	2,6

(*breite Verteilung)

Die Abbildung 55 zeigt einen Vergleich der Diffraktogramme für unkalzinierte und kalzinierte Al-dotierte Filme mit Tensidgehalten zwischen 1 Gew% Tensid und 10 Gew% Tensid, am Beispiel des Al-SiO_2 1-2.

Der Reflexverlauf ähnelt auch hier dem der anderen Me-dotierten Filme. Im unkalzinierten Film bildet sich bis ca. 3 Gew% eine Mesophase aus, die ab ca. 7 Gew% in eine lamellare Phase übergeht. Dies zeigt sich in den Diffraktogrammen der kalzinierten Filme deutlicher. In diesen wird nur für den Bereich zwischen 3 Gew% und 7 Gew% ein deutlich ausgeprägter Reflex erhalten.

Auffällig ist das Auftreten der Doppelreflexe, die in den unkalzinierten Proben bei den Beschichtungen mit 5 bis 9 Gew% Tensidkomplex auftreten. Dies deutet auf die Ausbildung einer ungeordneten Phasengrenze innerhalb der Beschichtung hin, die dadurch entstehen

kann, dass die Mesophasenaggregation die vom Substrat bzw. von der flüssig-gas Grenzfläche ausgehend verläuft, sich nach dem Tauchbeschichtungsprozess nicht homogenisiert (vgl. Abbildung 20, EISA-Prozess beim Beschichtungsvorgang).[150] Dies erfolgt im Falle der Al-SiO_2 Beschichtungen erst im Rahmen des Kalzinierungsprozesses.

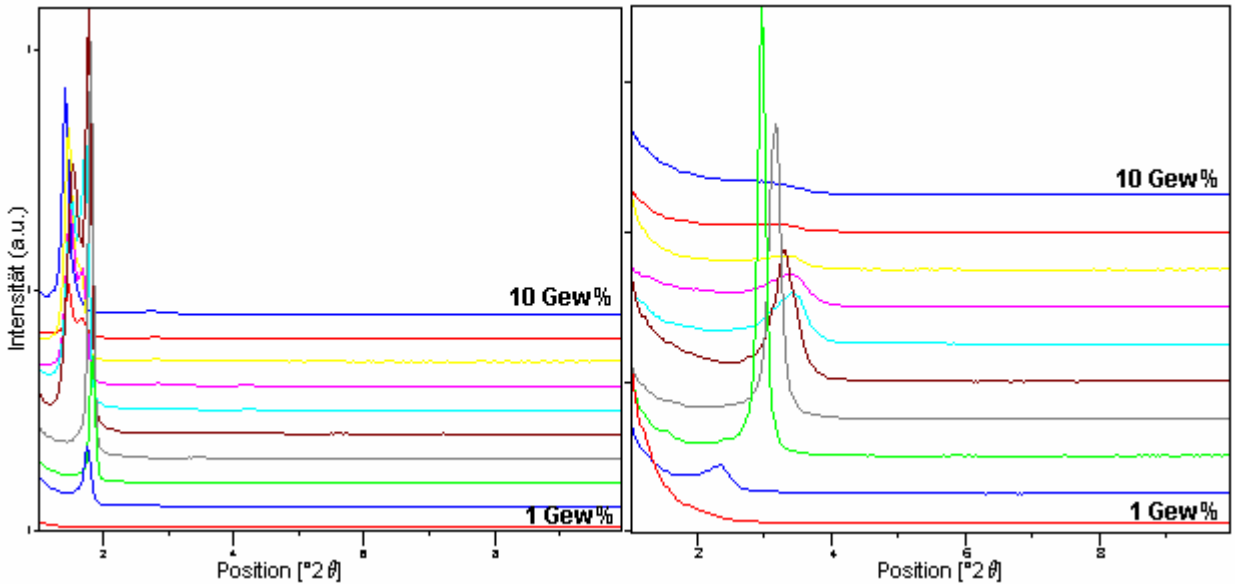


Abbildung 55: Al-SiO_2-Filme unkalziniert (links) und kalziniert (rechts), hergestellt mit 1 bis 10 Gew% Al-Brij56 1-2 Komplex.

Die zusätzlich aufgenommen TEM-Bilder bestätigen die gute Mesostrukturierung der Aluminium-haltigen SiO_2-Filme. In der Abbildung 56 sind die Proben Al-SiO_2 1-1, 1-2 und 1-3 dargestellt.

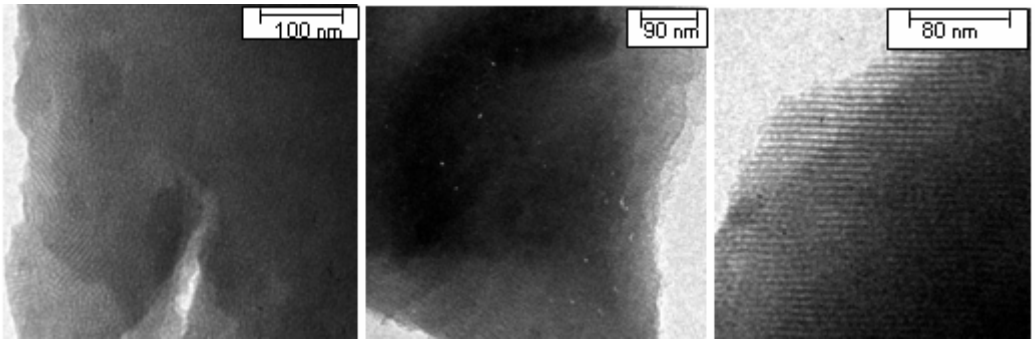


Abbildung 56: TEM-Aufnahmen der Al-SiO_2 Filme hergestellt mit je 5 Gew% der drei zur Verfügung stehenden Al-Brij56 Komplexe: links Al-SiO_2 1-1; mitte Al-SiO_2 1-2, rechts Al-SiO_2 1-3.

4.1.5 Fe-dotierte SiO_2-Filme

Eisen-dotiertes Siliziumdioxid ist ebenfalls für eine Reihe von katalytischen Anwendungen von Interesse. So wurde zum Beispiel die katalytische Wirkung eines Fe_2O_3-haltigen SBA-15 Nanokomposits bei der Umsetzung von Methan zu Formaldehyd oder beim Abbau von Methanol oder Phenol untersucht.[151]

Daher wurde in dieser Arbeit die Hydroxylierung von Phenol zu Catechol und Hydrochinon zur Überprüfung und zum Test der katalytischen Aktivität von mesoporösem Fe-SiO_2 nach Choi *et al*. verwendet.[152]

Die Darstellung erfolgt in den meisten Fällen über die postsynthetische Imprägnierung[153] der aktiven Metallverbindung und anschließendem Kalzinieren, um die Umwandlung des Eisenprecursors zu Eisen(III)oxid zu erreichen.

Die Darstellung von Fe-MCM Materialien über diesen Weg, kann wie eingangs schon dargelegt, zu zweierlei Problemen führen. Einerseits kann die Anlagerung ebenso auf der äußeren Oberfläche des Silica erfolgen, was zur Bildung von inaktiven Agglomeraten führen kann, andererseits können die in den Poren aggregierenden Partikel zur Blockade und damit zur Herabsetzung der Aktivität führen. Da die direkte Synthese dieses Materials aufgrund der zu schnellen Hydrolyse des Eisenprecursors nur durch Vorhydrolysieren[154] des Silica-Precursors durchgeführt werden kann, wurde eine Synthese entwickelt, die unter Verwendung des Me-Tensid Komplexes ohne diese Problematik durchgeführt werden kann.[155]

Analog zu der unter 4.1.1. beschriebenen Synthese des Metallalkoxid-Brij56 Komplex wurde auch das Fe-dotierte Tensid dargestellt, für dessen Synthese Eisen(III)ethoxid verwendet wurde. Anschließend wurde es wie in Kapitel 4.1.2. beschrieben, in der Darstellung mesoporöser Fremdmetall-dotierter Silicafilme eingesetzt.

Der Eisengehalt wurde mittels XPS bestimmt und liegt wie bei den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Me-SiO_2 Beschichtungen etwas unter den rechnerischen Werten. Die Porosität liegt recht konstant in dem üblichen Wertebereich. Sowohl bei der spezifische Oberfläche, als auch der BJH-Porenradienverteilung weisen die Proben untereinander nur sehr geringe Abweichungen auf.

Alle Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengefasst. Die Probe Fe-SiO_2 1-8 wurde noch zusätzlich mit aufgenommen, da für die katalytischen Tests eine noch geringere Fe-Konzentration getestet wurde. Die für die N_2-Sorptionmessungen hergestellten Pulver wurden anschließend für die katalytischen Tests verwendet.

Tabelle 16: Analyse-Ergebnisse für Fe-SiO_2-Filme; Fe-Gehalt aus der Röntgenphotoelektronen-spektroskopie, spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung aus N_2-Sorptionsmessungen.

	Fe-SiO_2 1:1	**Fe-SiO_2 1:2**	**Fe-SiO_2 1:3**	**Fe-SiO_2 1:8**
XPS [at%] theo. / gemessen	7.2 / 6.6	4.1 / 2.0	2.8 / 0.5	1.1 / 0.8
spezifische Oberfläche [m^2 g^{-1}]	588	585	667	572
BJH-Porenradien -verteilung [nm]	2.7	2.7	2.8	2.4*

(*breite Verteilung)

Mit diesen Eisen-haltigen Tensidkomplexen wurden ebenfalls Proben mit Tensid-Konzentrationen im Bereich zwischen 1 Gew% und 10 Gew% hergestellt und mittels Röntgendiffraktometrie hinsichtlich ihrer Mesostrukturierung analysiert. In Abbildung 57 sind die resultierenden Diffraktogramme für die mit Eisen-Brij56 1-1 Komplex hergestellten Proben abgebildet.

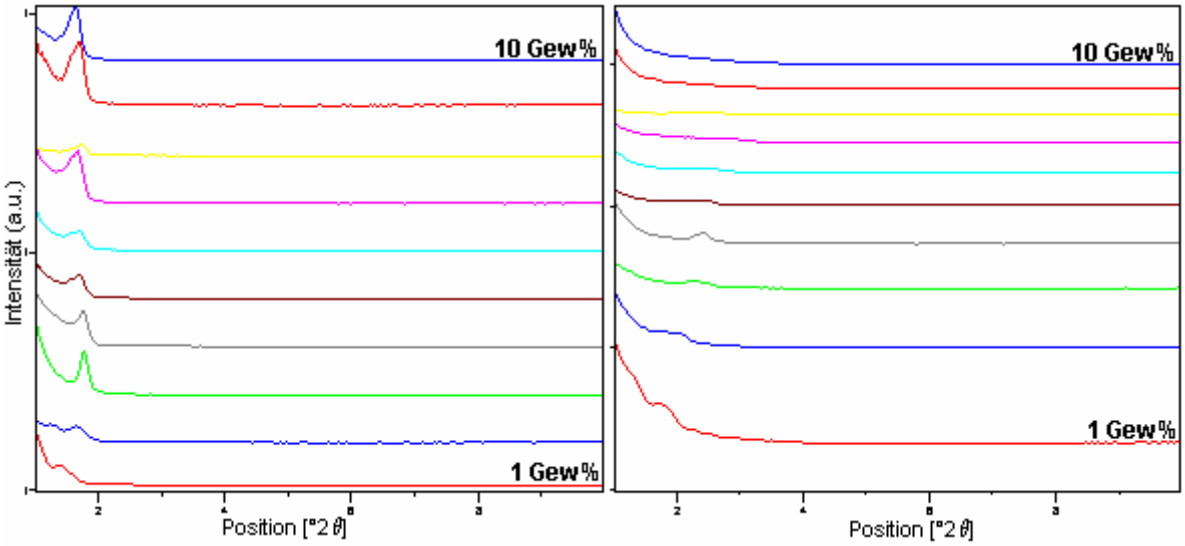


Abbildung 57: Fe-SiO_2 Filme unkalziniert (links) und kalziniert (rechts), hergestellt mit 1 bis 10 Gew% Fe-Brij56 1-1 Komplex.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 58 zeigen eine weitreichende, hexagonale Mesostrukturierung der Fe-SiO_2 Proben.

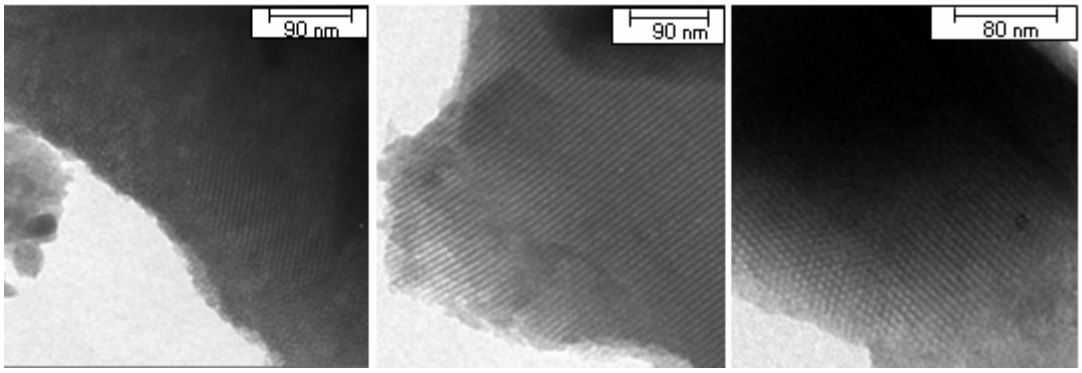


Abbildung 58: TEM-Aufnahmen der Fe-SiO_2 Filme mit unterschiedlichen Fe-Brij56 Komplexen. Alle Proben wurden mit 5 Gew% Komplex hergestellt: links Fe-SiO_2 1-1, mitte Fe-SiO_2 1-2, rechts Fe-SiO_2 1-3.

Diese ermittelten strukturellen Daten stehen mit den Literaturangaben von ähnlich hergestellten Proben im Einklang.[155] Dort wurden ebenfalls über diese Syntheseroute Eisen-haltige Silicabeschichtungen dargestellt und charakterisiert. Die spezifische Oberfläche mit 552 $m^2\ g^{-1}$ und die Porengröße von 2.7 nm stimmen mit den hier gezeigten fast überein. Der

Eisengehalt, ebenfalls durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt, liegt auch im Bereich von 5 - 6 at%.

Die Ergebnisse der Pulverproben, die für die Katalysetests verwendet wurden, sind im anschließenden Kapitel 4.3.2.1. wiedergegeben.

4.1.6 Vergleich der Me- (Ge-, Ti-, Al- und Fe-) dotierten SiO_2-Filme

Die Darstellung Haupt- und Nebengruppen-Elementdotierter, mesoporöser Silicafilme wurde in den vorherigen Unterkapiteln für die jeweiligen Elemente behandelt. Die Abbildung 59 zeigt die Diffraktogramme der mit 5 Gew% Me-Brij56 1-1 Komplex synthetisierten Proben im Vergleich zu einer analog hergestellten, undotierten Silicabeschichtung. Wie in den jeweiligen Unterkapiteln schon einzeln nachgewiesen, weisen die Filme mit 5 Gew% des Tensid-Komplexes eine in den Diffraktogrammen und TEM-Aufnahme sichtbare Mesostrukturierung auf. Der Vergleich mit einer ansonsten gleich synthetisierten Probe, aus reinem SiO_2, gibt jedoch einen Hinweis auf den Rückgang an Strukturierung der gemischtoxidischen Beschichtungen – die Reflexe sind breit und flach.

Dahingegen zeigen die Ergebnisse aus der N_2-Sorption hinsichtlich der Porosität wesentlich größere Ähnlichkeiten. So weist die reine SiO_2 Beschichtung zwar die höchste spezifische Oberfläche auf, aber mit knapp 700 $m^2\ g^{-1}$ liegt die Titan-dotierte Probe lediglich 140 $m^2\ g^{-1}$ darunter. Das gleiche Bild zeigt sich auch beim Vergleich der Porendurchmesser, wo einzig die Eisen-dotierte Probe, die mit 2.7 nm einen größeren Wert aufweist als die 2.2 bis 2.3 nm der anderen Proben.

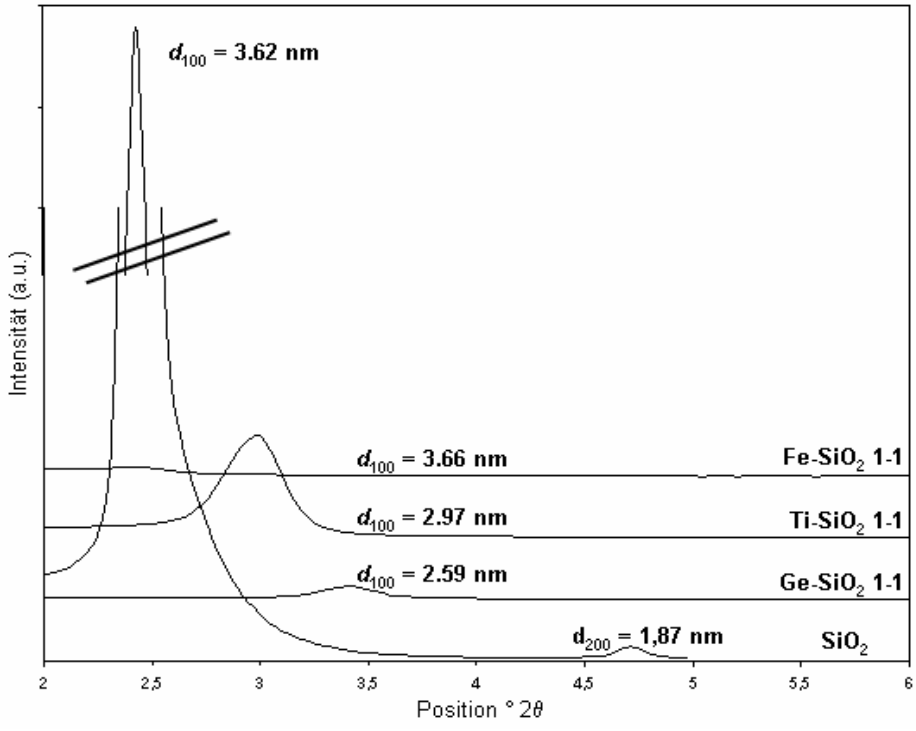


Abbildung 59: Vergleich der Diffraktogramme der Me-SiO_2 1-1 (5 Gew% Me-Brij56 Komplexe) mit SiO_2-B-(5).

Ein einheitlicher Trend ist auch bei der Elementzusammensetzung zu sehen. Die meisten Me-dotierten Proben weisen einen niedrigeren Beladungsgrad auf, als nach der berechneten Menge eigentlich enthalten sein sollte. Eine Ausnahme bilden die Proben Ti-SiO_2 1-1 und Ti-SiO_2 1-2, bei denen ein etwas höherer Gehalt an Titan gemessen wurde als eigentlich enthalten sein sollte. In Abbildung 60 sind die theoretischen Metallbeladungen gegen die tatsächlich enthaltenen Gehalte aufgetragen.

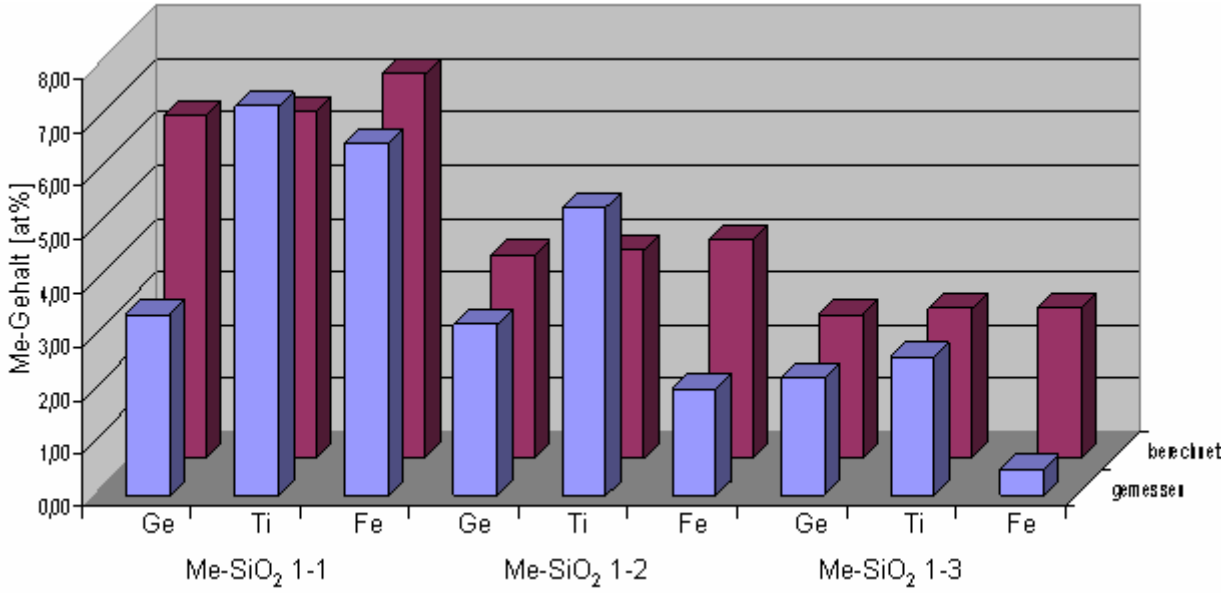


Abbildung 60: Vergleich der berechneten Fremdmetallgehalte zu den tatsächlich mittels Röntgen-photoelektronenspektroskopie bestimmten Gehalten.

Der geringere Gehalt an Me-Beladung könnte durch die nicht vollständig gegebene Stabilität der Metallalkoxid-Tensid Komplexe in Lösung liegen, oder durch eine nicht vollständig homogene Verteilung in der Silicamatrix.[155]

4.2 Lanthanoid-dotierte SiO_2-Filme

4.2.1 Allgemeines

Der Einbau von Seltenerd-Elementen, wie Europium, Terbium, Ytterbium, Erbium und Neodym in Siliziumdioxid wurde analog der in Kapitel 4.1.2. beschriebenen Methode über Me-Tensid Komplexe vorgenommen, wobei neben Brij56 auch das Block-Copolymer P123 verwendet wurde. Bei den Ausgangsstoffen wurde aus Kostengründen auf die jeweiligen Metall(III)chloride und nicht auf die Metallalkoxide zurückgegriffen.

Da Seltenerdionen über eine unvollständig gefüllte 4f Schale verfügen, die von vollständig besetzten $5s^2$ und $5p^6$ Orbitalen abgeschirmt wird, ist die Beeinflussung der optischen Übergänge in der f-Schale durch die Umgebung gering. Diese optische Absorption ist nach der Paritätsregel verboten, die direkte Anregung daher nicht effektiv möglich.[156] Deshalb

müssen die Seltenerdionen indirekt über den sogenannten Antenneneffekt angeregt werden. Dabei wird die Anregungsenergie über ein einfacher anregbares Elektronensystem von außen auf das Seltenerdion übertragen. Solche leicht anregbaren Systeme sind z.B. konjugierte π - Systeme[157, 158] oder anorganische Matrizes wie z.B. TiO_2 oder SiO_2.[159] Zur Anregung der Seltenerdionen kommen grundsätzlich drei verschiedene Prozesse in Frage, die in Abbildung 61 schematisch wiedergegeben sind.[160]

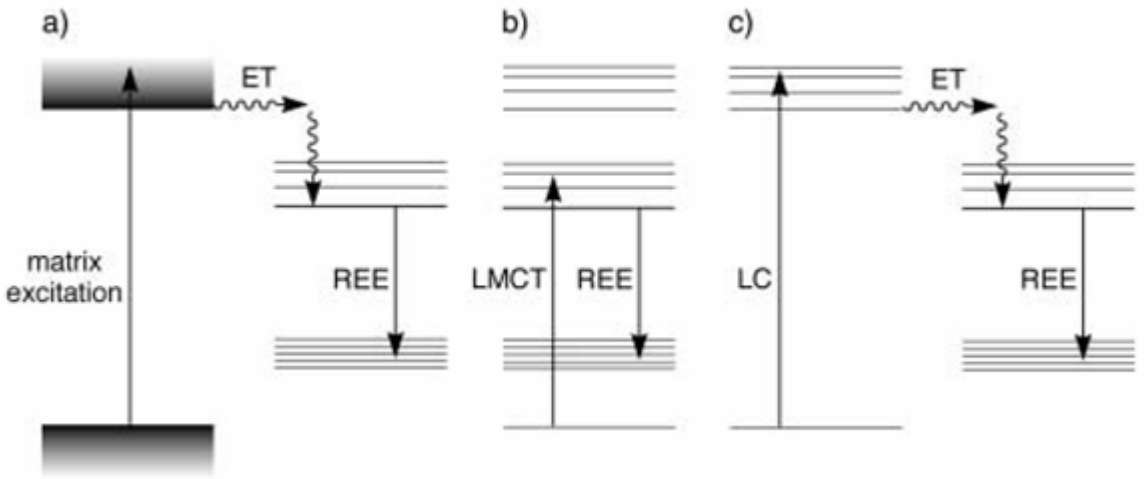


Abbildung 61: Die drei Möglichkeiten eine effiziente Lumineszenz von Seltenerdionen zu bewirken (ET = Energietransfer, REE = Seltenerd-Emission, LMCT = Ligand ➔ Metall Charge-Transfer Absorption, LC = Ligand-Absorption): a) Eine geeignete Matrix wird über die nötige Energie der Bandlücke angeregt und gibt diese über einen Energietransfer an das Seltenerdion weiter, welches diese Energie emittiert. b) LMCT - Absorption führt zu einem angeregten Seltenerdion, welches lumineszieret. c) Ligandenabsorption, der angeregte Ligand transferiert die Anregungsenergie auf das Seltenerdion welches fluoreszierend auf das Grundniveau zurückgeht.[160]

Für den Einbau von Seltenerdionen eignen sich auch verschiedene mesoporöse Materialien, so wurden neben SiO_2 und TiO_2 auch Al_2O_3, $SiTiO_4$ oder $ZrTiO_4$ als Träger getestet.[161, 162]
In diesem Kapitel wird die Integration der Seltenerdionen über den bereits vorgestellten Me-Tensid-Komplex in SiO_2 beschrieben. Der Einbau von Europium konnte auch in mesoporöses TiO_2 erfolgreich durchgeführt werden, verlief in diesem Fall aber über die direkte Co-Kondensation der Edukte, daher wird dieser Teil separat, im Kapitel 6 „TiO_2-Filme“, behandelt.
Das besondere Interesse an Lanthanoid (Ln)-dotierten Siliziumdioxid Materialien lag darin begründet, dass seitens der Halbleiterindustrie seit einiger Zeit die Umstellung der Kommunikation zwischen Prozessoren, die derzeit elektronisch verläuft, auf die optische Übertragung angestrebt wird, da die Geschwindigkeit der elektronischen Übergänge nicht mehr weiter gesteigert werden kann. Daher sind vor allem die im Nahinfrarot (NIR) strahlenden Ln-SiO_2 Materialien – Er, Nd, Yb – von großem Interesse.[163]

Die Erbium-dotierten Silicaverbindungen sind seit längerem in der Diskussion für die Datenvermittlung. Dort werden sie als sogenannte optische Faserverstärker (erbium-doped fibre amplifier = EDFA) eingesetzt, da Erbium im Wellenlängenbereich von 1.54 µm emittiert und dies in einem Minimum im Verlustspektum von optischen Si-Fasern liegt.[164, 165] Neodym-dotierte Silicafilme zeigen mit einer Photolumineszenz mit Hauptemission bei 1.06 µm und einer Lebensdauer von 300 µs ebenfalls eine Emission im NIR-Bereich und sind für Laseranwendungen angedacht.[163] Ytterbium-dotierte Silicafilme weisen ein Emissionsmaximum bei 974 nm auf und sind daher genauso von Interesse für die Herstellung von Lasern oder Verstärkern.[166, 167]

4.2.2 Eu-, Tb-, Tb/Eu-dotierte SiO_2-Filme und Pulver (über P123)

Die Darstellung von europium- und terbiumdotierten Silicamaterialien wurde analog der in Kapitel 4.1.1. beschriebenen Synthese durch Europium- und Terbiumkomplexierte Tenside durchgeführt.

Lanthanoide besitzen allgemein die Eigenschaft einer leicht anregbaren charakteristischen Lumineszenz. Der Vorteil der beiden Lanthanoide Europium und Terbium, im Unterschied zu den später behandelten Elementen, liegt darin, dass diese eine Hauptemission im sichtbaren Bereich aufweisen (Europium rötlich bei λ_{em}^{max} = 614 nm, Terbium grünlich bei λ_{em}^{max} = 544 nm).[168] Daher kann der erfolgreiche Einbau direkt, durch Anregung der Lumineszenz, mit einer handelsüblichen UV-Lampe, optisch nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 64).

Die in diesem Unterkapitel behandelten Ln-SiO_2 Materialien wurden aus Ln-P123 Komplexen hergestellt, die aus den jeweiligen Lanthanoidchloriden mit P123 in äquimolaren Verhältnissen komplexiert wurden (Eu-P123 1-1 und Tb-P123 1-1 Komplexe). Dieses metallkoordinierte Tensid wurde verwendet, um sehr geringe, aber dennoch definierte Lanthanoid-Beladungen zu erzielen, um die Lumineszenzeigenschaften von Ln-SiO_2 bei geringem Ln-Anteil testen zu können.

Die Filmdarstellung erfolgte ausgehend der in Kapitel 3.3.2.1. beschriebenen Precursorlösung A2**, wobei die Zugabe des Ln-Tensid Komplexes bei einem molaren Si zu Tensid Verhältnis von 1 zu 0.007 eingestellt wurde. Hinsichtlich der verwendeten Seltenerdionen-Konzentration wurde in Anlehnung an die Literatur von Accorsi *et al.,* mit verschiedenen Ln zu Si-Verhältnissen experimentiert.[168] Zum Erhalt dieser recht geringen, definierten Zusammensetzungen, unter Beibehaltung einer konstanten Tensidmenge (5 Gew%), wurde die fehlende Tensidmenge zu der Menge an Ln-P123 1-1 durch Zugabe von reinem P123 ausgeglichen. Die so erhaltenen Beschichtungslösungen wurden nach dem Homogenisieren und Altern (3 h bei RT) auf Si-Wafer bzw. Glasträger mittels „Spin-“ oder „Dip-coating“ aufgetragen, die Restlösung gecastet. Zusätzlich zu den beiden reinen Eu- und

Tb-SiO_2 Proben wurden noch Proben synthetisiert, die beide Lanthanoide in bestimmten Zusammensetzungen enthalten, so z.B. Filme mit der Zusammensetzung Tb/Eu 2/1, wobei das molare Verhältnis zwischen Lanthanoid zu Silizium nach wie vor 1 zu 400 betrug.
In Abbildung 62 sind die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für ausgewählte Proben zusammengefasst.

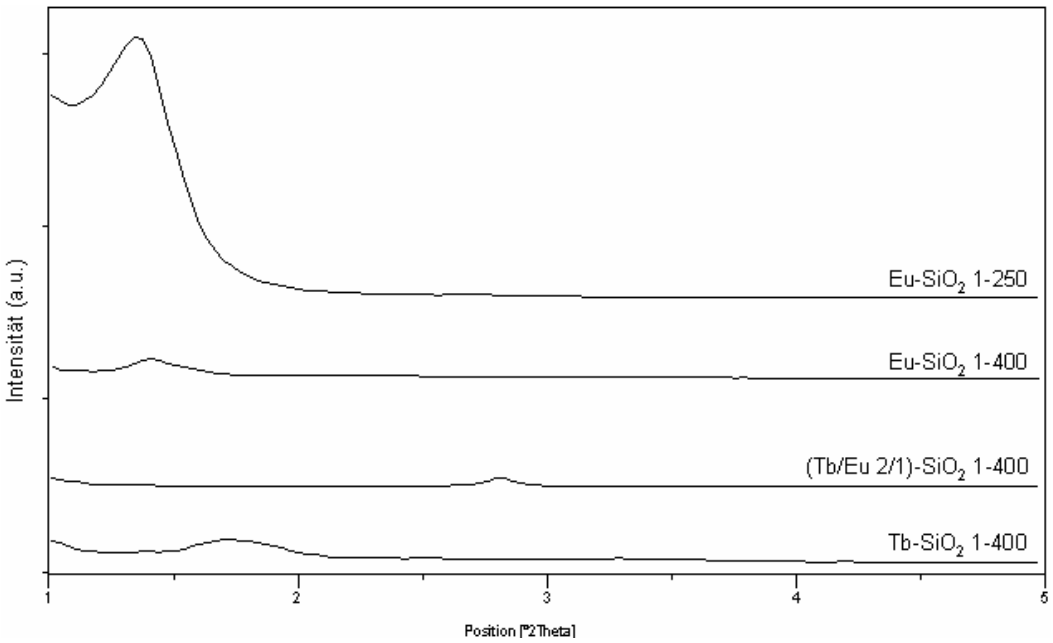


Abbildung 62: Die Röntgendiffraktogramme der Proben Eu-SiO_2 1-400, Eu-SiO_2 1-250; Tb-SiO_2 1-400 und (Tb/Eu 2/1)-SiO_2 1-400 nach Kalzinieren bei 350 ℃ für 3 h.

Mit der Probe Tb-SiO_2 1-400 wurde nach Kalzinieren profilometrisch eine Schichtdickenbestimmung vorgenommen. Dabei wurde eine Schichtdicke von ca. 140 bis 160 nm festgestellt.
Die gecasteten Proben wurden zur Bestimmung der spezifische Oberfläche und der BJH-Porenradienverteilung verwendet. Die Ergebnisse dieser Analytik sind mit den *d*-Werten, die aus den Diffraktogrammen für die kalzinierten Proben ermittelt wurden und den über Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelten Ln-Verhältnissen, in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Vergleich der spezifische Oberflächen und BJH-Porenradien, mit den *d*-Werten und den theoretischen und gemessenen Ln/Si-Verhältnissen.

	Eu-SiO_2 1-400	**Eu-SiO_2 1-250**	**Tb-SiO_2 1-400**	**(Tb/Eu 2/1)-SiO_2 1-400**
Spez. Oberfläche [m^2 g^{-1}] / Porendurchmesser [nm]	452 / 3.49	-	348 / -	184 / 4.41
***d_{100}*-Werte [nm]**	6.38	6.52	5.90	3.23
Ln-Gehalt [at%] Theo. / gemessen	0.25 / 0.34	-	0.25 / 0.30	0.30

Aus den erhaltenen Daten konnte der Schluss gezogen werden, dass die Ausweitung dieser Synthesestrategie auf den Einbau von Lanthanoiden in die Silicamatrix erfolgreich war. Der Einbau von Europium und Terbium wurde, durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (λ = 366 nm) überprüft. Während die Europium-dotierten Proben die erwartete rote Lumineszenz zeigten, konnte bei den Terbium-haltigen Proben die eigentlich grünliche Lumineszenz nicht beobachtet werden.

Eine genauere Untersuchung der Proben erfolgte daher in der Gruppe von Prof. Wickleder durch Aufnahme von Photolumineszenzspektren, wobei sowohl die für die Tb-SiO_2 Probe als auch für das Tb/Eu-mischdotierte SiO_2 die charakteristischen Emissionsbanden von Terbium detektiert werden konnten.

Exemplarisch ist in Abbildung 63 das resultierende Schaubild mit Anregungs- und Emisionsspektrum für die Probe Eu-SiO_2 1-400 wiedergegeben, wobei die Hauptemissionsbande, wie von den Literaturdaten bekannt, bei λ_{em}^{max} = 614 nm beobachtet werden konnte.

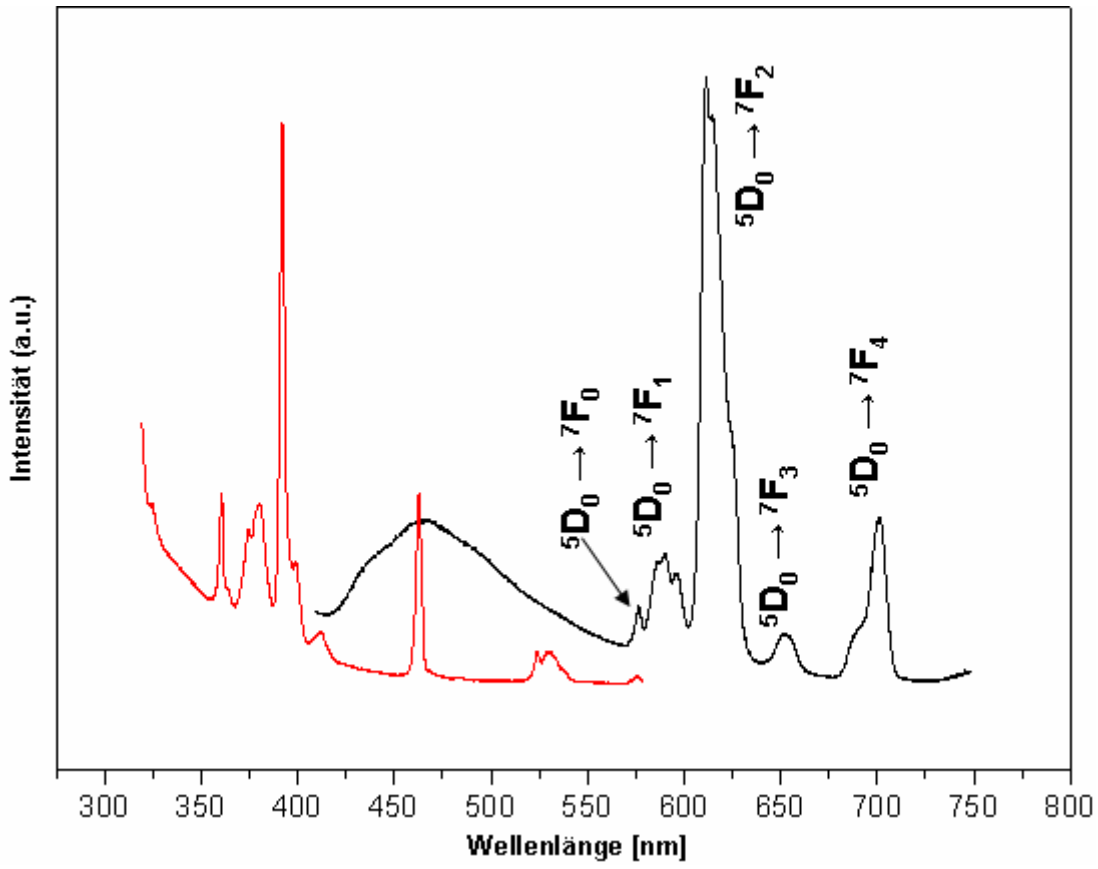


Abbildung 63: Photolumineszenzspektrum der Probe Eu-SiO_2 1-400, rot: Anregungs-, schwarz: Emissionspektrum.

4.2.3 Eu-, Er-, Nd- und Yb-dotierte SiO_2-Filme und Pulver (über Brij56)

Im Unterschied zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Eu- und Tb-dotierten Silicamaterialien wurden die oben genannten Lanthanoidionen über den Ln-Komplex mit Brij56 in die Silicamatrix eingebracht. Durch Verwendung dieses Tensids mit seiner, im Vergleich zu P123, wesentlich geringeren Molmasse, konnte die Beladungs-Konzentration in den Proben wesentlich erhöht werden und somit die Auswirkungen einer höheren Ln-Konzentration auf die Lumineszenzeigenschaften des Materials getestet werden. Dies erfolgte am Beispiel eines mit 5 Gew% Europium-dotierten Silicafilms, da es im Gegensatz zu den mit Erbium, Neodym oder Ytterbium dotierten Silica-Filmen eine Hauptemission im sichtbaren Wellenlängen-bereich zeigt. Daher lies sich eine erfolgreiche Dotierung wesentlich einfacher überprüfen, durch Nachweis der roten Lumineszenz, die mit einer UV-Lampe (mit monochromatischer Strahlung, λ = 366 nm) angeregt werden konnte.

Zur Synthese von Ln-dotierten Silicafilmen musste zuerst der jeweilige Ln-Brij56 Komplex hergestellt werden. Dazu wurde der äquimolar aus Ln(III)chlorid und Brij56 bestehende Ln-Brij56 1-1 Komplex, analog der Darstellung anderer Metall-Tensid Komplexe, hergestellt (s. Tabelle 4.5 in Kap. 4.4.3.) und anschließend zur Darstellung von dotierten mesoporösen Silicafilmen in drei unterschiedlichen Konzentrationen (5.0 Gew%, 7.5 Gew% und 10.0 Gew%) verwendet. Dabei werden im Folgenden die Proben, die mit „x“ Gew% Ln-Brij56 Komplex synthetisiert wurden mit Ln-SiO_2 (x) bezeichnet.

Die Filme wurden nicht nur auf Si-Wafer und Glasobjektträger, sondern auch auf Quarzglasträger aufgebracht, um die Photolumineszenz bestimmen zu können. In der Abbildung 64 ist die rote Lumineszenz der Europium-dotierten Silica-Probe im Vergleich zu den anderen, Ln-dotierten, sowie zu einer undotierten Silicaprobe wiedergegeben.

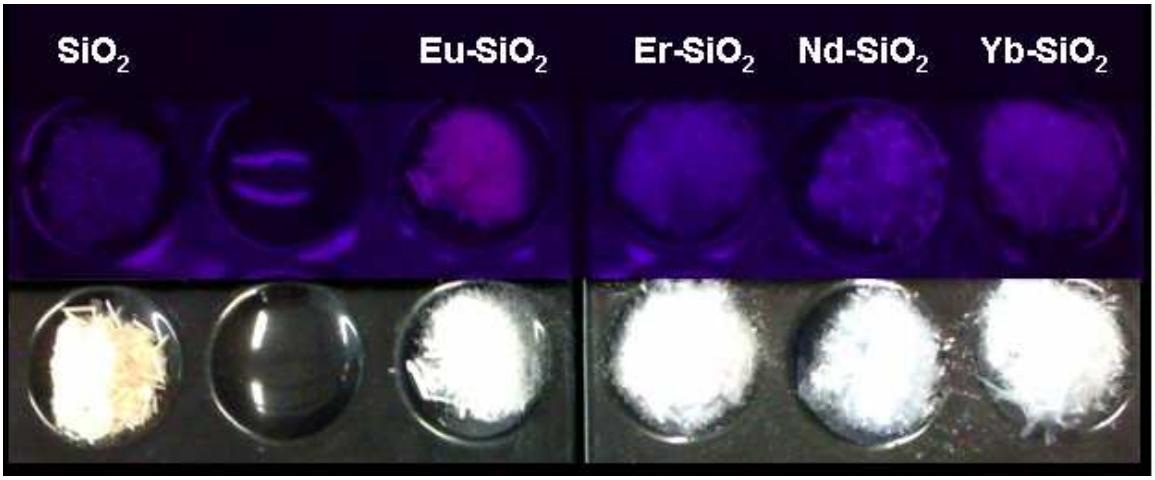


Abbildung 64: Vergleich von reinem mesoporösem SiO_2 mit verschiedenen Ln-SiO_2 (5) Pulvern unter UV-Bestrahlung (oben) und Tageslicht (unten). Alle Ln-dotierten Proben wurden mit 5 Gew% Brij56 bzw. Ln-Brij56 1-1 Komplex hergestellt; die Eu-dotierte Probe lumineszierte klar rötlich.

Die Resultate der Röntgendiffraktometrie sind für alle Proben in der Tabelle 18 zusammengefasst. Die *d*-Werte für den (100)-Reflex liegen für alle Proben im Bereich zwischen 2.1 und 3.2 nm und sind damit kleiner als die d_{100}-Werte reiner SiO_2-Filme (d_{100} = 3.6 nm). Jedoch ist für die Proben, die mit 10 Gew% Ln-Brij56 Komplex synthetisiert wurden zu vermerken, dass z.T. nur noch eine Schulter im Diffraktogramm sichtbar ist und daher von einer sehr viel geringeren Qualität der Mesostrukturierung auszugehen ist. Dies wird auch durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 66 bis 69 (jeweils die rechte Aufnahme) deutlich.

Tabelle 18: Vergleich der über Röntgendiffraktometrie ermittelten d_{100}-Werte.

d_{100} [nm]	Eu-SiO_2 (x)	Er-SiO_2 (x)	Nd-SiO_2 (x)	Yb-SiO_2 (x)
(x) 5.0 Gew%	2.80	2.62	3.20	2.67
(x) 7.5Gew%	2.45	2.41	2.19	2.86
(x) 10 Gew%	2.22	2.08	2.21	2.25

Die Daten für die Stickstoffsorptionsmessungen sind für alle Proben in der Tabelle 19 zusammengefasst. Mit Ausnahme der Probe Yb-SiO_2 5 Gew% sind die Werte für die spezifische Oberflächen recht homogen im Bereich zwischen 500 und 730 $m^2 g^{-1}$ angesiedelt. Auch die Porenradien weisen mit Werten zwischen 2.0 und 2.6 nm die typischen Werte auf, die mit dem SDA Brij56 zu erwarten sind.

Tabelle 19: Vergleich der durch die N_2-Sorption ermittelten spezifische Oberflächen und Porenradien.

Spez. Oberfläche [$m^2 g^{-1}$] / Porendurchmesser [nm]	Eu-SiO_2 (x)	Er-SiO_2 (x)	Nd-SiO_2 (x)	Yb-SiO_2 (x)
(x) 5.0 Gew%	602 / -	564 / -	551 / -	202 / 2.5
(x) 7.5 Gew%	590 / 2.3	724 / 2.3	715 / 2.3	496 / 2.0*
(x) 10 Gew%	686 / 2.5	582 / 2.5	640 / 2.6	698 / 2.0*

(*breite Verteilung)

Abbildung 65 zeigt exemplarisch die Diffraktogramme der Lanthanoid-dotierten SiO_2-Filme die mit 7.5 Gew% Ln-Brij56 1-1 Komplex hergestellt wurden nach dem Kalzinieren.

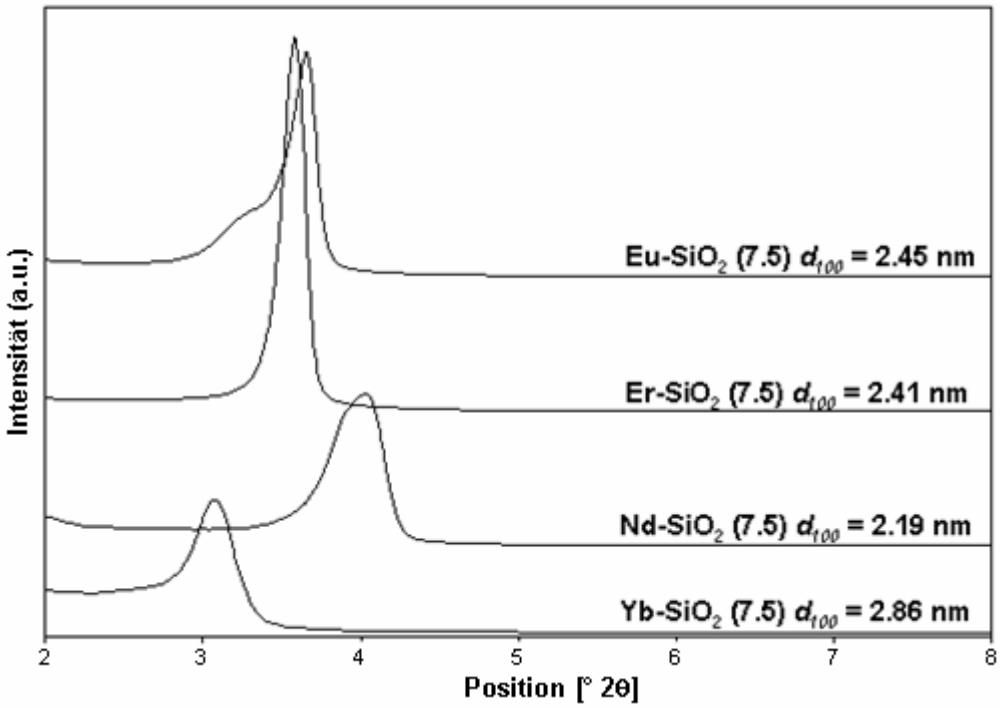


Abbildung 65: Vergleich der Röntgendiffraktogramme, von oben nach unten, Eu-, Er-, Nd- und Yb-SiO_2 7.5 Gew% schleuderbeschichtet und Kalziniert (350 °C / 3 h).

Die Mesostrukturierung nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Tensid-Konzentration ab. So weisen die Proben mit 5.0 und 7.5 Gew% Tensidkomplex, im Gegensatz zu der 10 Gew% Probe, noch einen relativ scharfen d_{100} Reflex auf, allerdings lässt sich auch bei der Probe mit 10 Gew% der d_{100} Reflex noch angeben.

Die gute Mesostrukturierung der Proben kann auch in den in Abbildung 66 bis 69 gezeigten TEM-Aufnahmen nachvollzogen werden.

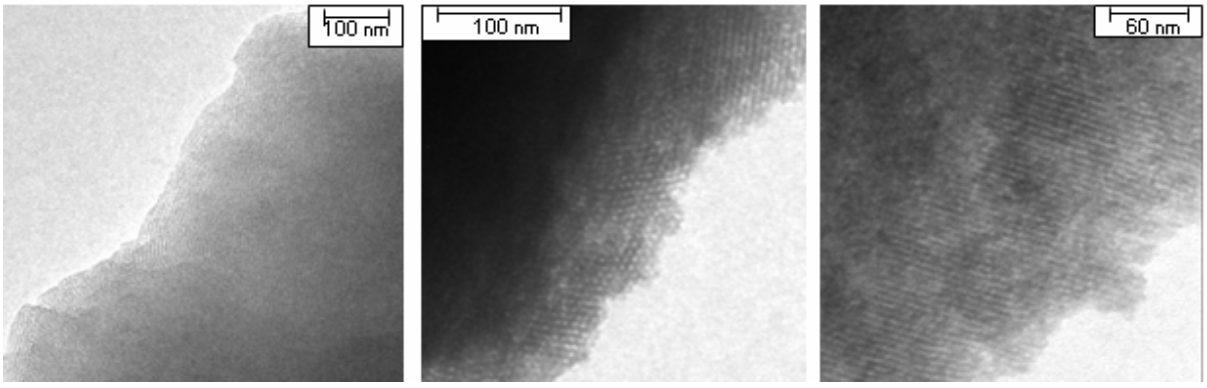


Abbildung 66: TEM-Aufnahmen der Eu-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Eu-SiO_2 (5) (links), Eu-SiO_2 (7.5) (mitte) und Eu-SiO_2 (10) (rechts).

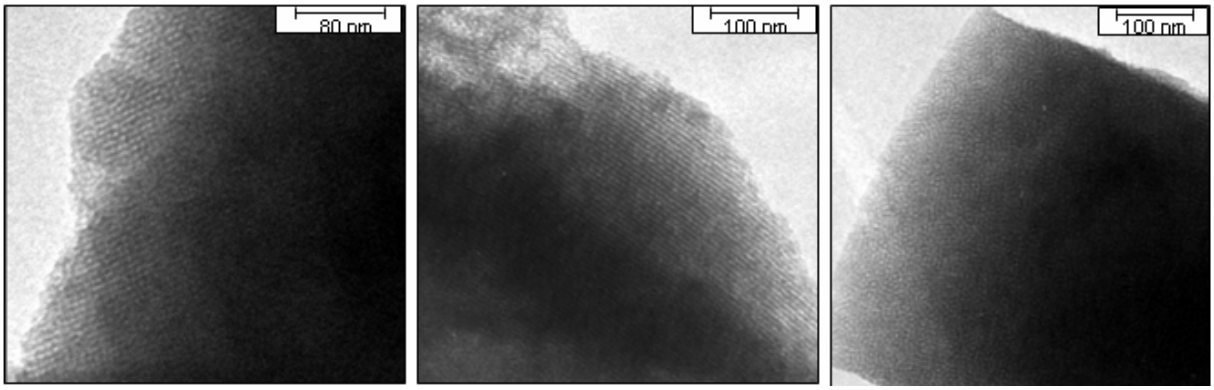


Abbildung 67: TEM-Aufnahmen der Er-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Er-SiO_2 (5) (links), Er-SiO_2 (7.5) (mitte) und Er-SiO_2 (10) (rechts).

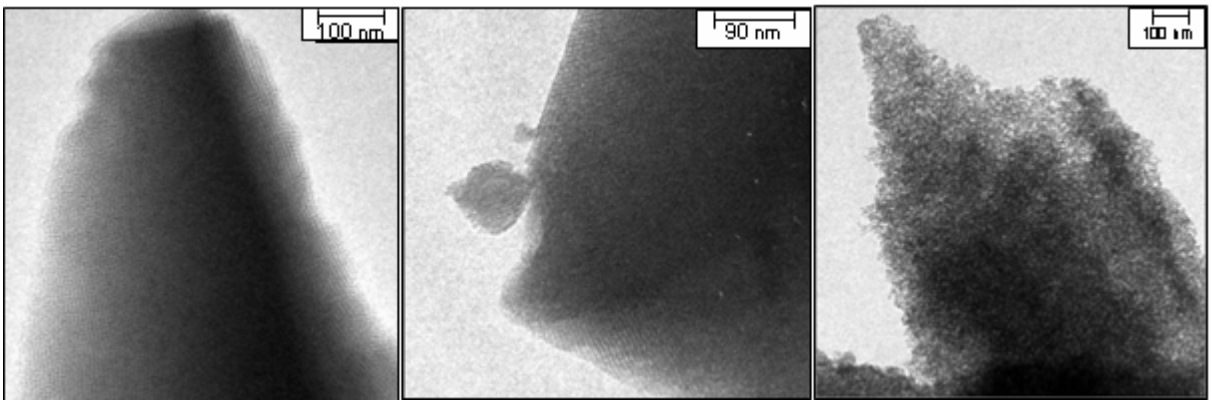


Abbildung 68: TEM-Aufnahmen der Nd-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Nd-SiO_2 (5) (links), Nd-SiO_2 (7.5) (mitte) und Nd-SiO_2 (10) (rechts).

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 69 zeigen die gut ausgeprägte Mesostrukturierung der Probe mit 5 Gew%, die auch von der zusätzlich erstellten GI-SAXS Messung (3°) belegt wird. Auch die Diffraktogramme zeigen den für eine 2-D hexagonale Strukturierung typischen Verlauf.

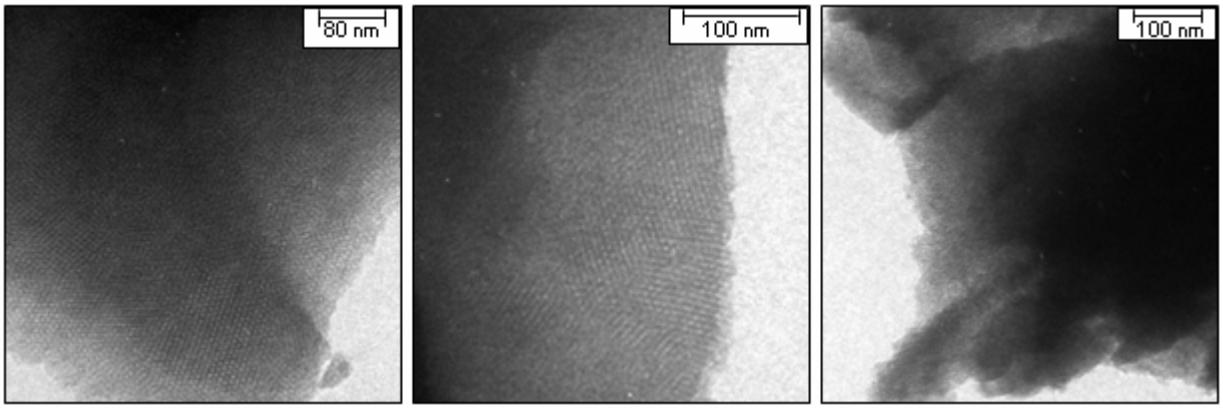


Abbildung 69: TEM-Aufnahmen der Yb-haltigen SiO_2 Beschichtungen, Yb-SiO_2 (5) (links), Yb-SiO_2 (7.5) (mitte) und Yb-SiO_2 (10) (rechts).

Von der Probe Yb-SiO_2 (5) wurde zusätzlich noch ein Film auf Scotch-Tape hergestellt und unkalziniert, mittels Röntgenkleinwinkelstreuung im streifenden Einfall vermessen. Um einen direkten Eindruck von der Strukturierung der Probe zu erhalten, wurde im streifenden Einfall bei einem Winkel von 3° zwischen Probe und Strahl gemessen. Das zwei-dimensionale Streubild zeigt eine hexagonale Mesostruktur, die typisch für diesen Tensidgehalt ist.
Das Streubild ist in Abbildung 70 wiedergegeben und mit dem dazugehörigen Beugungsbild, des ebenfalls unkalzinierten Films, verglichen.

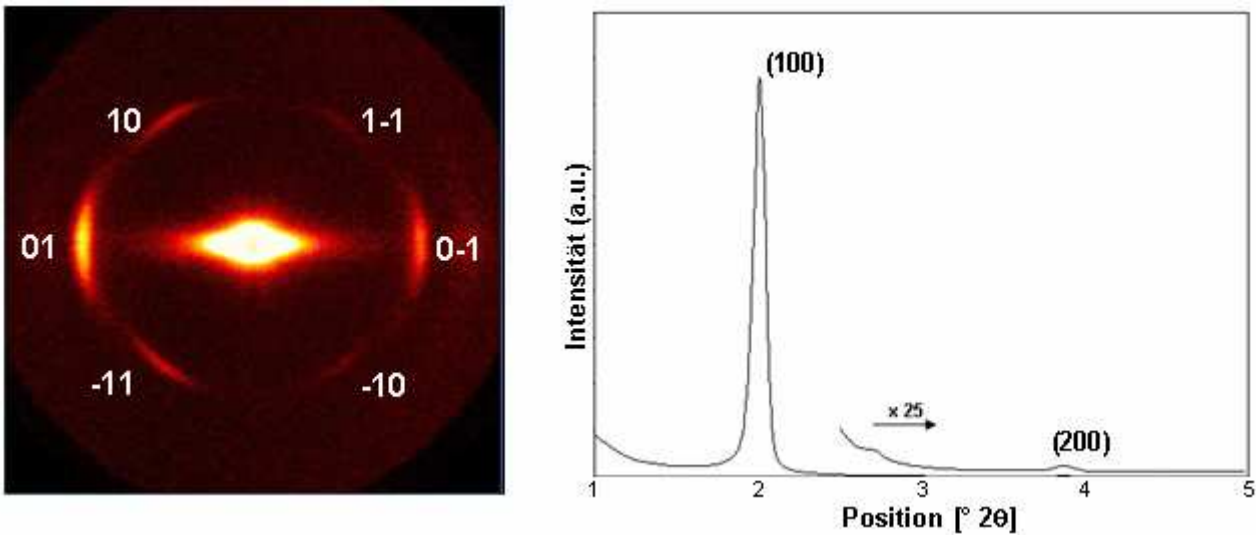


Abbildung 70: GI-SAXS Messung im 3 °-Winkel der unkalzinierten Yb-SiO_2 (5) Probe auf Tacphan-Folie.

Die Elementzusammensetzung der einzelnen Lanthanoid-dotierten SiO_2 Beschichtungen wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen, um den Beladungsgrad der Silica-Matrix mit den jeweiligen Seltenerdionen zu erhalten. In Tabelle 20 sind die Ln-Si Verhältnisse, zusammen mit dem theoretischen Ln-Anteil angegeben.

Tabelle 20: Vergleich der Ln-Si Verhältnisse, die über die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermittelt wurden.

XPS [at%]	Eu-SiO_2 (5)	Er-SiO_2 (5)	Nd-SiO_2 (5)	Yb-SiO_2 (5)
Si (gemessen)	92.4	92.6	92.0	91.2
Ln (gemessen)	7.6	7.4	8.0	8.8
Ln (theoretisch)	5	5	5	5

Es zeigt sich, dass der tatsächliche Gehalt an Seltenerdionen generell über dem theoretischen Wert liegt. Das könnte auf die höhere Sensitivität der Analysemethode für die schweren Seltenerden gegebenüber dem wesentlich leichteren Silizium liegen.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass die Synthese der Ln-Tensid Komplexe, die sämtlich aus den Hydratwasser-haltigen Halogeniden erfolgte, genau so unproblematisch verlief wie die zuvor gezeigten, Haupt- und Nebengruppenelement Tensid-Komplexe, die aus den entsprechenden Alkoxiden hergestellt wurden.
Die Darstellung der Lanthanoid-haltigen, mesoporösen Silica-Kompositschichten konnte ebenso problemlos durchgeführt werden. Der erfolgreiche Einbau der Lanthanoidionen konnte neben den gängigen Analysemethoden auch durch Photolumineszenz nachgewiesen werden, wobei dafür die Eu und Tb-haltigen Proben mit sehr geringem Ln-Anteil verwendet wurden. Dabei konnte auch für die Terbium-haltigen Proben, die bei einer optischen Prüfung keine Lumineszenz zeigten, ein Emissionsspektrum erhalten werden, woraus der Rückschluss gezogen werden kann, dass auch dabei der Einbau in die Silicamatrix erfolgreich verlaufen ist.
Ebenso sind die mit den Ln-Brij56 Komplexen hergestellten Proben, mit wesentlich höheren Ln-Anteilen in der SiO_2-Matrix, erfolgreich auf ihre Lumineszenzeigenschaften hin untersucht worden.
Daher kann festgehalten werden, dass sich der Syntheseweg über Ln-Tensid-Komplexe zur Darstellung von lumineszierenden, mesoporösen Silicamaterialien, über einen sehr weiten Konzentrationsbereich – von ungefähr 0.25 Gew% bis 10 Gew% Ln-Anteil in der Matrix – als geeignet erwiesen hat.

4.3 Mesoporöse Fe-SiO_2 Pulver zur Hydroxylierung von Phenol

4.3.1 Grundlagen

Der Beweis für die katalytische Aktivität von dotierten, mesoporösen Silicamaterialien (s. Kapitel 4.1), sollte durch die heterogenkatalytische Hydroxylierung von Phenol unter milden Bedingungen erbracht werden. Zu diesem Zweck wurden mesoporöse Fe-SiO_2 Pulver mit unterschiedlichen Fe/Si-Verhältnissen synthetisiert, wobei das Eisen über den vorher beschriebenen Me-Tensid-Komplex in die Silica-Matrix eingebracht wurde.
Herkömmliche Verfahren zur Darstellung dieser beiden Diphenole – Catechol und Hydrochinon – verlaufen unter Einsatz starker Mineralsäuren. So zum Beispiel beim Verfahren nach Rhone-Poulenc[169] bei dem konzentrierte Perchlorsäure und Schwefelsäure, mit Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Bei einem anderen Verfahren, nach M. Pailer *et al.*,[170] wurde Schwefelsäure und Eisensulfat verwendet. Bei beiden Verfahren handelt es sich um homogenkatalytische Prozesse.
Diese Verfahren wurden aufgrund diverser Probleme, wie der nicht ausreichenden Prozessstabilität und Separierung sowie der problematischen Rückgewinnung des

Katalysators, durch das heterogenkatalytische Verfahren über TS-1-Molekularsiebe ersetzt.[152]

Als weiterer Vorteil bei Verwendung dieser porösen Ti-SiO_2 Systeme zeigte sich die hohe Selektivität zugunsten eines Produktverhältnisses HQ/Cat von ungefähr 1. Zudem weist dieses Verfahren einen geringeren Teeranteil auf und nutzt das hierbei verwendete Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid mit hoher Effizienz. Allerdings lässt die Umsatzrate von Phenol mit diesen TS-1 Katalysatoren noch Verbesserungen zu. So wurde von Sun *et al*.[171] ein Cu-Bi-V-O Komplex hergestellt, von Dai[172] ein mit Übergangsmetallionen beladenes $AlPO_4$-11 oder von der Gruppe um Maurya**[173]** ein mit Cr^{3+}-, Fe^{3+}-, Bi^{3+}-, Ni^{2+}- oder Zn^{2+}-Ionen beladener Y-Zeolith getestet, wobei für das mit Fe^{3+}-beladene Material die höchste Aktivität ermittelt wurde.

Schon kurz nach der Entwicklung der M41S-Materialien wurden diese, mit diversen Eisenverbindungen direkt oder nachträglich behandelt und auf ihre katalytische Aktivität getestet. Dabei stellte sich heraus, dass die Beladung mit Eisenionen an der Porenoberfläche nur bis zu einer gewissen Konzentration sinnvoll ist, da sich bei Überschreiten dieses Limits Eisenoxid-Nanokritallite bilden, die zu einer Verringerung der Aktivität führen.[174]

Die hohe katalytische Aktivität dieser Materialien lässt sich bei näherer Betrachtung auf ein, aus der organischen Chemie bekanntes, Zusammenspiel zwischen Eisen(II)salzen und Wasserstoffperoxid zurückführen. Diese beiden Chemikalien bilden das als Fenton´s Reagenz bekannte Gemisch, welches in saurer Lösung mit Wasserstoffperoxid Eisen(III)-katalysiert Hydroxy-Radikale bildet. Bei diesem System handelt es sich mit einem Redoxpotential von +2.85 V um eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel. Dabei wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert und die Hydroxy-Radikale lagern sich bevorzugt an Doppelbindungen an oder abstrahieren ein Wasserstoff-Atom. Die Fe^{3+}-Ionen werden über verschiedene Reaktionen wieder zu Fe^{2+}-Ionen reduziert.

Nach diesem Mechanismus wird die Hydroxylierung von Phenol zu Dihydroxybenzolen von verschiedenen Gruppen beschrieben. Neben den beiden Hauptprodukten, ist die Entstehung von Benzochinon in geringen Mengen belegt, welches durch Polymerisation zu Teeren führen kann, die eine Verfärbung der Syntheselösung bedingen. In den meisten Arbeiten wird sowohl die Bildung, als auch entstandene Menge dieses Nebenproduktes nicht näher erläutert.

In Abbildung 71 ist der für die Phenolhydroxylierung von Choi *et al.* vorgeschlagene, mechanistische Ansatz skizziert.[152]

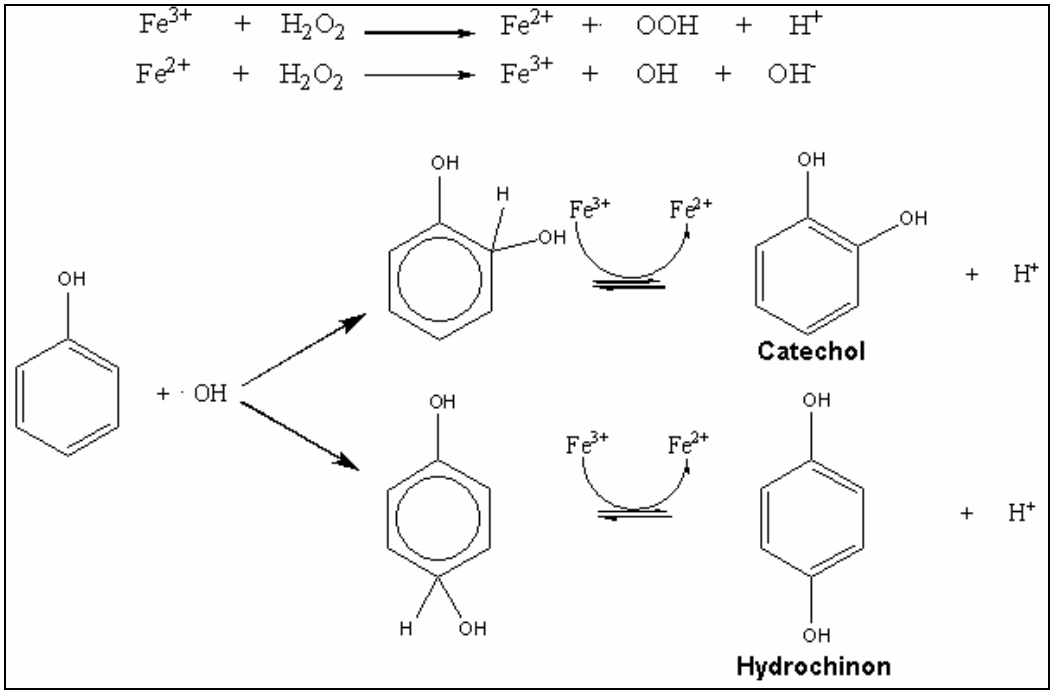


Abbildung 71: Mechanismus für die Hydroxylierung von Phenol zu Catechol und Hydrochinon mit Fenton´s Reagenz nach Choi *et al*.[152]

Die erreichbaren Verhältnisse zwischen den Produkten Catechol und Hydrochinon unterliegen allerdings gewissen Schwankungen. Es sind Catechol / Hydrochinon-Verhältnisse von Hydrochinon im Überschuss und umgekehrt in der Literatur beschrieben. So kann ein bis zu dreifacher Überschuss an Catechol zu Hydrochinon entstehen.[152] Dieser kann auf die vorliegenden geometrischen Anordnungen der aktiven Fe^{3+}-Plätze zurückgeführt werden, wobei die Ausbeuteverhältnisse durch Polymerisation bzw. weitere Oxidation des entstandenen Hydrochinon auch nachträglich reduziert werden könnte.

Ein plausibler Mechanismus zum Erreichen höherer Catechol / Hydrochinon-Verhältnisse wurde von Preethi *et al*. postuliert (s. Abbildung 72). Dieser verläuft über einen 5-Ring als Übergangszustand, durch den die Bevorzugung der Catecholbildung plausibel wird. **[175]**

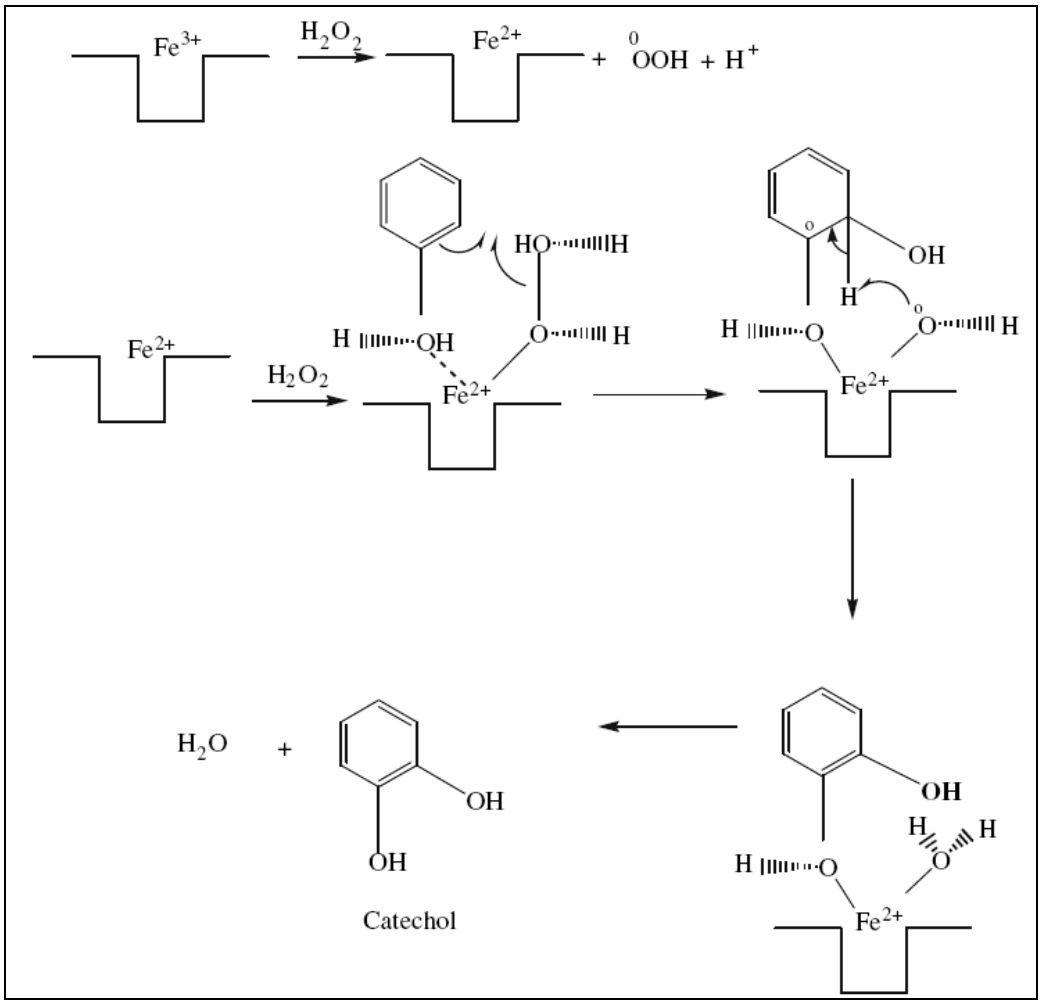


Abbildung 72: Vorgeschlagener Mechanismus von Preethi *et al*. für die Hydroxylierung von Phenol, der zu einem höheren Catechol / Hydrochinon-Verhältnis führt und über einen zyklischen Übergangszustand verläuft.[175]

Allerdings ist der genaue, diesem Prozess zugrundeliegende Mechanismus, wie häufig bei heterogenen Katalysesystemen, noch nicht vollständig geklärt und Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.[176]

4.3.2 Aktivität der Fe-SiO_2 Pulver in der Phenolhydroxylierung

4.3.2.1 Charakterisierung der verwendeten Fe-SiO_2 Pulver

Die für die Katalysetests zur Phenolhydroxylierung verwendeten mesoporösen Fe-SiO_2 Pulver wurden mit derselben Precursorlösung wie die Beschichtungen hergestellt, allerdings wurde die Lösung gecastet (vgl. Kap. 4.4.2.4.). Die Fe-SiO_2 Pulver wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie auf ihre Zusammensetzung (Fe : Si-Verhältnis) überprüft. Mit Ausnahme der Ergebnisse für die Probe Fe-SiO_2 1-1 stimmen die gemessenen Zusammensetzungen mit den erwarteten Werten überein. Da es sich dabei um diejenige Probe handelt, die die höchste Eisenbeladung aufweisen sollte, aber laut Analyse weit unter

dem berechneten Wert liegt, muss davon ausgegangen werden, dass unter Umständen ein Teil des Eisens aus der Beschichtungslösung ausgefallen ist.
Zusätzlich wurden noch die Daten eines regenerierten Katalysators mit aufgenommen. Dazu wurde eine bereits verwendete Pulverprobe nach Beendigung des Katalysezyklus getrocknet und durch Kalzinieren regeneriert. In Tabelle 21 sind die genauen Element-Zusammensetzungen für die Proben aufgelistet.

Tabelle 21: XPS Ergebnisse für die zur Katalyse verwendeten Fe-haltigen Silicapulvern.

	Fe-SiO_2 1-8 (5 Gew%)	**Fe-SiO_2 1-3 (7 Gew%)**	**Fe-SiO_2 1-2 (7 Gew%)**	**Fe-SiO_2 1-1 (7 Gew%)**	**Fe-SiO_2 1-8 (7 Gew%) regeneriert**
Si [%]	27.31	28.68	25.53	28.35	23.06
C [%]	15.52	9.77	12.8	6.78	11.29
O [%]	56.95	61.03	58.74	62.19	57.48
Fe [%]	0.22	0.52	2.93	2.67	8.17
Si/Fe	124.1	55.2	8.7	10.6	2.8

Die Daten der regenerierten Probe zeigen im Vergleich mit den noch nicht verwendeten Proben eine drastische Veränderung hinsichtlich der Zusammensetzung des Katalysatormaterials. Die Konzentration an Eisen ist um ca. 5.5 Gew% angestiegen, die des Siliziums um den gleichen Wert abgefallen. Dies lässt darauf schließen, dass ein Teil der Matrix während des Tests in Lösung gegangen ist. Der Einfluss des Eisengehaltes auf die Aktivität des Katalysators wird im Kapitel 4.3.2.4, die mehrfache Verwendung eines Katalysatormaterials nach Regeneration in Kapitel 4.3.2.5 behandelt.
Die N_2-Sorption ergab die in Tabelle 22 zusammengefassten, recht hohen spezifische Oberflächen und die für Brij56 üblichen Porenradien.

Tabelle 22: Die Fe-SiO_2 Pulver Ergebnisse der N_2-Sorptionsmessungen

	Fe-SiO_2 1-8 (5 Gew%)	**Fe-SiO_2 1-3 (7 Gew%)**	**Fe-SiO_2 1-2 (7 Gew%)**	**Fe-SiO_2 1-1 (7 Gew%)**
spezifische Oberfläche [$m^2\ g^{-1}$]	572	883	958	931
BJH-Porenradien -verteilung [nm]	2.4*	2.7	2.5	2.2

(*breite Verteilung)

Abbildung 73 zeigt eine Übersicht an Diffraktogrammen der verwendeten Fe-SiO_2 Pulver. Die hier verglichenen Diffraktogramme aller hergestellten mesoporösen Fe-SiO_2 Pulver wurden

mit Ausnahme der Probe Fe-SiO_2 1-8 mit einem Me-Tensid Gehalt von 7 Gew% hergestellt, Probe Fe-SiO_2 1-8 nur mit 5 Gew%.

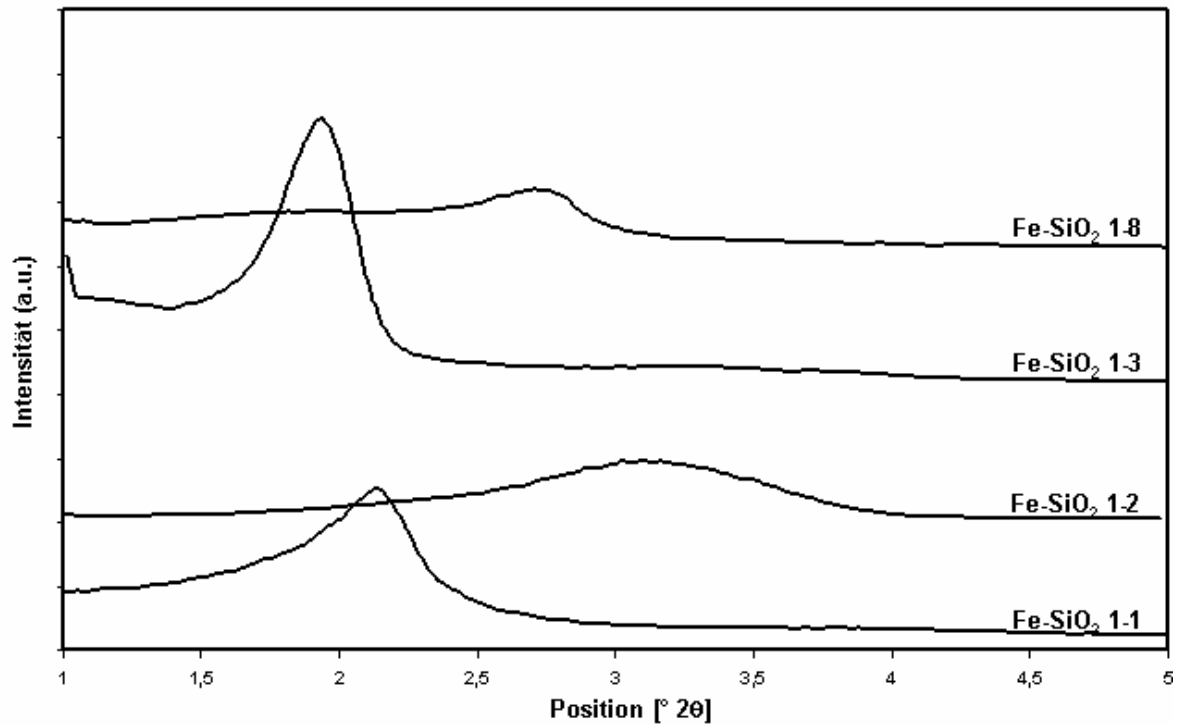


Abbildung 73: Vergleich der Diffraktogramme der hergestellte Fe-SiO_2 Pulverproben.

Die Probe Fe-SiO_2 1-3 zeigt eine hochgeordnete hexagonale Strukturierung, mit einer hohen spezifischen Oberfläche und engen BJH-Porenradienverteilung (vgl. Tabelle 22). Daher wurde dieses Probenmaterial bevorzugt zur Untersuchung der katalytischen Aktivität eingesetzt. Die Probendarstellung erfolgte in allen Fällen über den Casting-Prozess in Petrischalen, der nach Verdunstung und Kondensation über Nacht durch Kalzinierung bei 500 ℃ für 3 h abgeschlossen wurde.

4.3.2.2 Katalysetests mit GC-MS Auswertung

Die Katalyseversuche wurden standardmäßig mit den oben angegebenen Eisen-haltigen Siliziumdioxidpulvern unter Verwendung von handelsüblichem Phenol (Reinheit 99%) in einem Rundkolben ohne Schutzgas durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur, die Katalysatormenge, die Reaktionszeit und auch der Peroxidanteil variiert, um die optimalen Bedingungen für eine hohe Umsatzrate bei geringem Zeiteinsatz unter möglichst milden Bedingungen zu finden. Die Produktzusammensetzung wurde dabei allerdings nicht berücksichtigt – d.h. Parameter die das Catechol zu Hydrochinon Verhältnis beeinflussen, sollten nicht Gegenstand dieser Untersuchung sein. Ebenso ausgeklammert blieb die Frage nach dem Anteil an entstandenen Teeren, deren Anteil unter Umständen aufgrund hoher Peroxid-Konzentrationen verstärkt werden kann.[177]

Um die bei den Testreihen angewendeten Katalysatorzusammensetzungen und Reaktionsbedingungen exakt wiedergeben zu können, wurde die in Tabelle 23 erläuterte Nomenklatur eingeführt.

Tabelle 23: Nomenklatur für die bei den Katalysezyklen für die Phenolhydroxylierung verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen.

Katalysator	**Reaktions-temperatur [℃]**	**H_2O_2-Konzentration**	**Anzahl der Wiederholungs-zyklen**
Fe-SiO_2-(X) (X = -1, -2, -3, -8)	-xx- (xx = 30, 40, 60, 80)	Standardmenge = 1 (doppelt = 2, vierfach = 4)	Neuer Kat. = - 1.Wh. = 1Wh 2.Wh. = 2Wh
Bsp.: Fe-SiO_2 1-3	60 ℃	0.49 mL = 1	-
Fe-SiO_2-(3)	-60-	1	

Der erste Punkt, der geklärt werden musste, ist ob das angedachte Reaktionssystem sich überhaupt für diese Art von Umsetzung eignet oder ob die Reaktion nicht auch in Abwesenheit eines Katalysators erfolgt.

Um diese grundlegende Frage zu beantworten, wurde das Standard-Reaktionsgemisch (vgl. Kap. 4.4.4.) ohne Katalysator getestet und durch gaschromatographische Analyse eine Umsatzrate von 0.22% bei 30 ℃ nach 4 h Reaktionsdauer festgestellt. Zum gleichen Ergebnis führte derselbe, nochmals durchgeführte Versuch bei 60 ℃ nach 2 h Reaktionsdauer und anschließender Untersuchung mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS). Dabei konnte außer Phenol weder Catechol noch Hydrochinon nachgewiesen werden.

Die Umsatzrate bei Verwendung von Eisen(III)oxid-Pulver lag nach 2 h Reaktionsdauer (60 ℃) bei vernachlässigbaren 0.02%. Dies bedeutet, dass bei Berücksichtigung eines Auswertefehlers von ungefähr 0.5% davon ausgegangen werden kann, dass dieses System zum Test der Fe-SiO_2 Katalysatoren geeignet ist, da es nur bei Verwendung eines Katalysators zu nennenswerten Umsätzen kommt.

Die katalytische Hydroxylierung von Phenol wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Zhao *et al.* durchgeführt.[178] Nach Auflösen des Phenols in Wasser, wurde der Katalysator zugegeben und nach Erreichen der Reaktionstemperatur, die Katalysereaktion durch Zugabe des Wasserstoffperoxids gestartet. Die angegebenen Reaktionszeiten sind ab diesem Zeitpunkt zu verstehen.

Bei den Vorversuchen, die mittels GC-MS analysiert wurden, erfolgte die Probenentnahme erst nach einer Reaktionszeit von 4 h, um sicherzustellen, dass ein hoher Reaktionsumsatz erfolgen konnte. Dies wurde notwendig, da die verwendete Analysemethode nur einen sehr geringen Probendurchsatz zuließ.

Ein dabei erhaltenes, typisches GC-Spektrum ist in Abbildung 74 dargestellt. Farblich markiert sind die drei relevanten Signale für Phenol, Catechol und Hydrochinon.

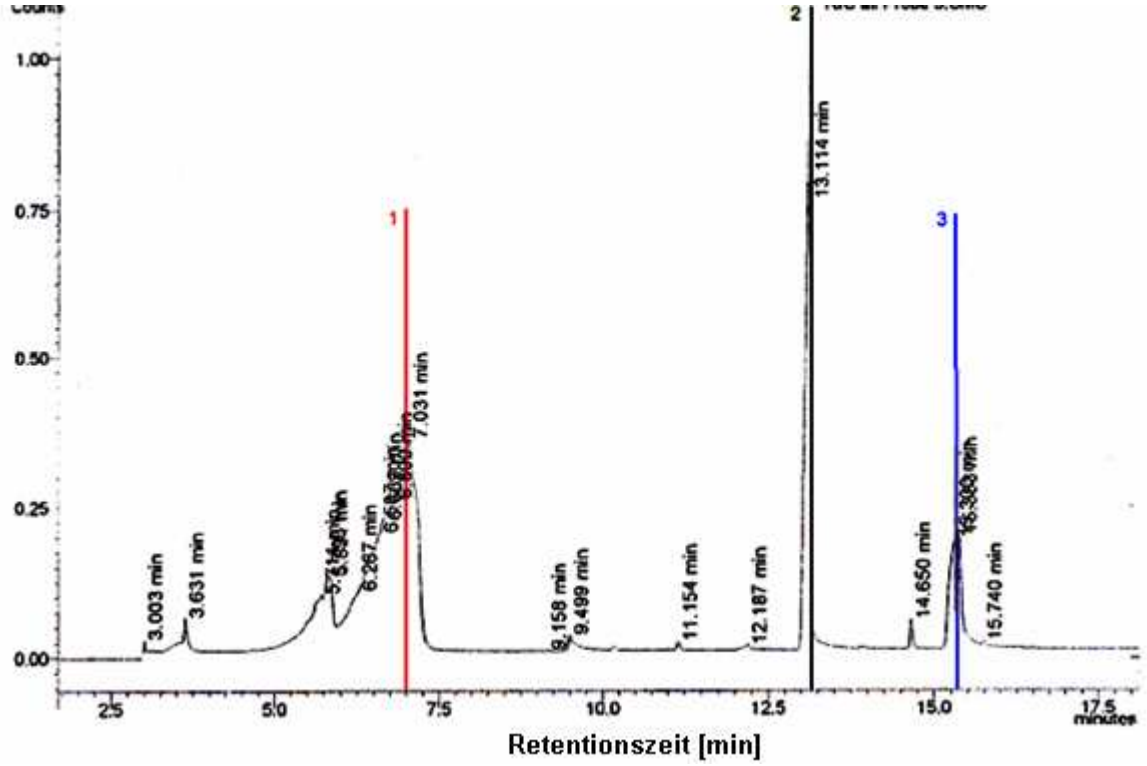


Abbildung 74: GC-Spektrum der Probe Fe-SiO_2-(3)-60-1, Markierungen rot für Phenol, schwarz für Catechol und blau für Hydrochinon.

Desweiteren sind einige Verunreinigungen detektiert worden, die zum einen Verunreinigungen aus dem Phenol sein könnten, zum anderen aber auch Rückstände von früheren Messungen, die auf der Säule adsorbiert geblieben sind. Zum anderen sind die für die drei Hauptsignale erhaltenen Massen und deren Fragmentierungen durch die massenspektrometrische Untersuchung analysiert worden.

Der Gesamtumsatz der Probe Fe-SiO_2-(3)-60-1 beträgt 38.8% bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge Phenol. Das bei diesem Ansatz ermittelte Produktverhältnis liegt bei der ca. 2.5 fachen Verhältnis Catechol zu Hydrochinon.

Auf analoge Weise wurden weitere Hydroxylierungen, mit anderen Katalysatoren, wie dem Fe-SiO_2 1-8 Pulver, durchgeführt. Zur Analytik wurde ebenfalls mittels GC-MS der Umsatz und die Produkte bestimmt und anschließend mittels Cut&Weight Methode ausgewertet. Es wurden Proben nach 2 h und 4 h Reaktionzeit genommen und analysiert. Diese sind durch die in Klammern angegebene Zeit unterscheidbar. Interessanterweise zeigt sich, dass eine kürzere Reaktionszeit im Vergleich zur vierstündigen Reaktionszeit einen höheren Umsatz erbringt – ca. 5% Differenz. Dieser Rückgang könnte durch die Weiterreaktion der Produkte zu Oligomeren bedingt sein, die aufgrund ihrer höheren Masse, nicht mehr gaschromatographisch nachgewiesen werden können.

Der Ansatz ergab einen Gesamtumsatz von Phenol zu den Dihydroxybenzolen von 37.0% nach 2 h, und 32.2% nach 4 h. Das Verhältnis zwischen den beiden Produkten Catechol zu Hydrochinon lag bei Cat/Hq = 1.72 (2 h) und 1.50 (4 h). Die erhöhte Ausbeute an Catechol bei der längeren Reaktionsdauer kann auf die oben angedeutete Oligomerisierung von Hydrochinon zurückzuführen sein.

Dieselben Versuchsparameter, mit Ausnahme einer höheren Reaktionstemperatur von 80 ℃ statt 60 ℃, wurden auch für den Ansatz Fe-SiO_2-(8)-80-1 verwendet (Reaktionszeit 4 h).

Der Ansatz ergab einen Gesamtumsatz von Phenol zu den Dihydroxybenzolen von 31.4%. Das Verhältnis zwischen den beiden Produkten Catechol zu Hydrochinon lag bei Cat/HQ = 1.96. In dem Balkendiagramm in Abbildung 75 sind die drei Ansätze hinsichtlich der Gesamtumsätze und der einzelnen Produktumsätze miteinander verglichen.

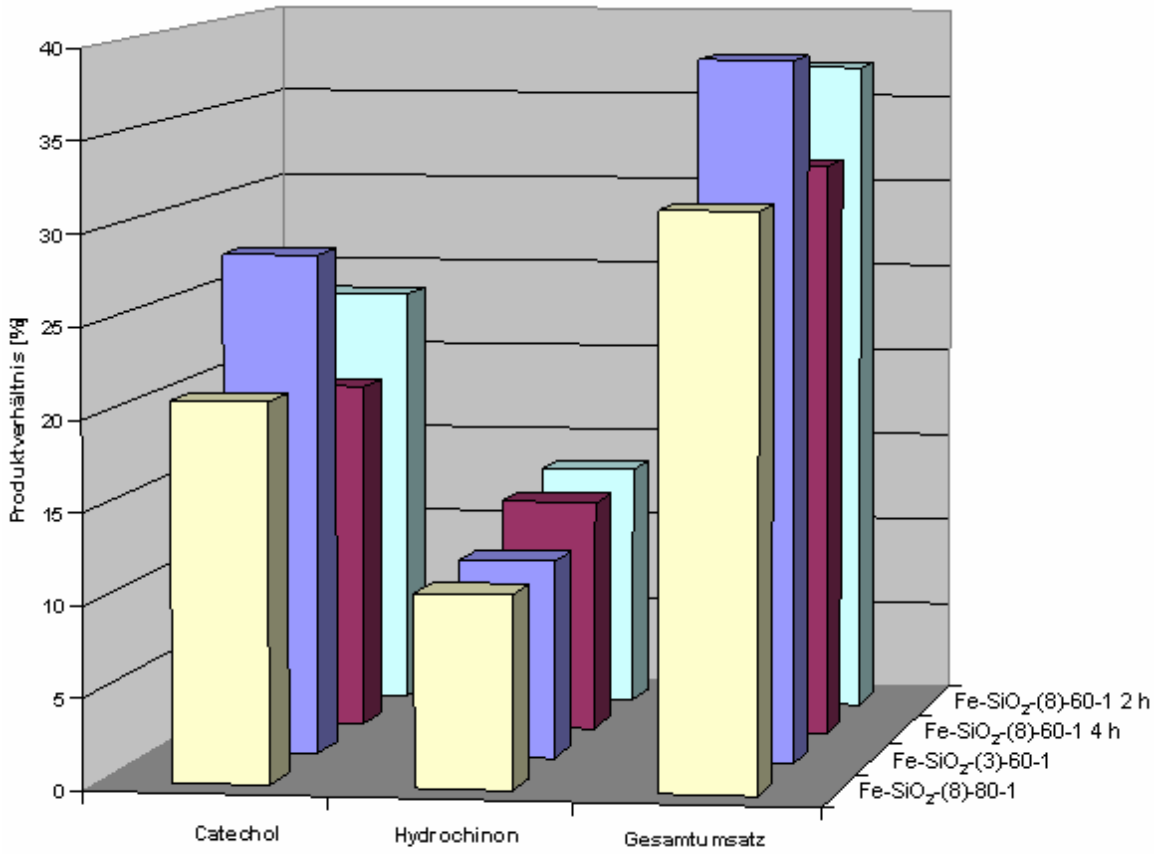


Abbildung 75: Vergleich der Umsätze der Proben Fe-SiO_2-(3)-60-1, Fe-SiO_2-(8)-60-1 bei zwei verschiedenen Reaktionszeiten und Fe-SiO_2-(8)-80-1. Diese Testreihen wurden mittels GC-MS Analytik ausgewertet.

Der Vergleich der Probenreihe Fe-SiO_2-(8)-60-1 mit Fe-SiO_2-(8)-80-1 mit 4 h Reaktionsdauer zeigt, unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Auswertemethode, im Wesentlichen keine Unterschiede hinsichtlich der Umsatzrate, d.h. der Gesamtumsatz ist bei langen Reaktionszeiten temperaturunabhängig. Allerdings ergibt sich für höhere Temperaturen eine leicht veränderte Produktzusammensetzung, bei der vermehrt Catechol gebildet wird.

Bei Vergleich der zwei Proben mit der Probe Fe-SiO_2-(3)-60-1, fällt der geringere Gesamtumsatz von ca. 5% auf. Gleichzeitig liegt das Catechol / Hydrochinon-Verhältnis der Probe Fe-SiO_2-(3)-60-1 höher, als das, der beiden anderen Proben. Dies lässt den Schluss zu, dass die Anzahl zur Verfügung stehender Eisenzentren im Katalysator einen Einfluss auf den Gesamtumsatz hat, gleichzeitig aber auch einen Einfluss auf die Produktverteilung, da diese wiederum höher ausfällt als bei den beiden Vergleichsproben.
Bei allen Proben muss allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund der aufwändigeren Messung mit GC-MS nur Proben nach relativ langen Reaktionzeiten untersucht wurden. Für genauere Analysen, auch hinsichtlich der Reaktionszeit und dem Reaktionsfortschritt, wurden diverse Probenreihen mittels GC analysiert. Die bisherigen Proben sind somit eher als Vorversuche zu sehen, mit denen die Lage der Signale verifiziert wurde und mit denen die grundsätzliche Frage, ob die Hydroxylierungsreaktion heterogenkatalysiert mit diesem System betrieben werden kann, geklärt werden sollte.
Zudem sind die durch die Cut&Weight Methode ausgewerteten Proben und die mittels GC gemessenen und direkt an der Software ausgewerten Daten, nur bedingt miteinander vergleichbar.
Die Umsatzraten der Probenreihen, die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden, wurden durch GC-Analyse ermittelt. Die Messung mittels GC ermöglichte eine schnellere Probenmessung und somit auch einen wesentlich größeren Probendurchsatz. Daher konnten nun mehrere Proben einer Reihe analysiert werden. Probenentnahmen konnten so in Minuten- oder Stundenabständen aus dem Reaktionsgemisch erfolgen und zeitnah untersucht und ausgewertet werden.
Damit konnte auf mehrere Parameter hinsichtlich der Katalysetauglichkeit des mesoporösen eisenhaltigen Silicas eingegangen werden. Der erste zu untersuchende Faktor war der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute und die Geschwindigkeit der Reaktion, der im Vorfeld schon erwähnt wurde.
Desweiteren wurden der Einfluss des Eisenanteils im Katalysatormaterial und die Regenerierbarkeit des Katalysators, sowie dessen Aktivitätsänderung in Wiederholungs-Zyklen getestet. Zuletzt wurde noch der Einfluss der Peroxid-Konzentration auf die Umsatzrate untersucht.

4.3.2.3 Katalytische Aktivität und ihre Temperaturabhängigkeit

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Umsatzrate und die Reaktionsgeschwindigkeit wurde anhand der Katalysatoren Fe-SiO_2 1-1 und Fe-SiO_2 1-2 überprüft.
Dazu wurden die Testreihen Fe-SiO_2-(1)-60-1 und Fe-SiO_2-(1)-30-1 durchgeführt und mehrmals Reaktionsproben entnommen und gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Der Gesamtumsatz dieses Systems in Abhängigkeit der Reaktionsdauer ist in Abbildung 76 aufgetragen. Die Testreihe Fe-SiO_2-(1)-60-1 wurde nach 2 h, die Testreihe Fe-SiO_2-(1)-30-1 aufgrund der niedrigeren Umsatzrate erst nach 4 h abgebrochen.

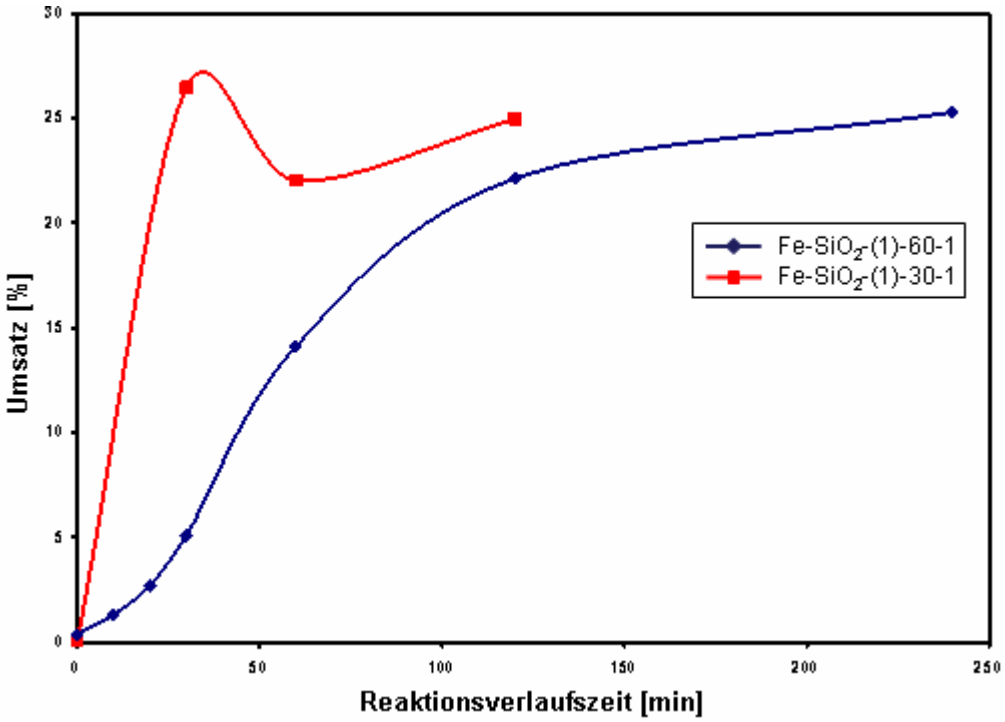


Abbildung 76: Direkter Vergleich der Umsatzrate der Testreihen Fe-SiO_2-(1)-60-1 (blau) und Fe-SiO_2-(1)-30-1 (rot).

Bei der Verwendung des Katalysators Fe-SiO_2 1-2 wurden drei Testreihen durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Testreihen Fe-SiO_2-(2)-60-1, Fe-SiO_2-(2)-40-1 und Fe-SiO_2-(2)-30-1, wobei ebenfalls nach bestimmten Reaktionszeiten Proben entnommen und mittels gaschromatischer Auftrennung auf ihre Zusammensetzung untersucht wurden. Die daraus resultierenden Gesamtumsätze sind in der Abbildung 77 in Abhängigkeit der Reaktionszeit aufgetragen.

Aufgrund des sehr schnellen Reaktionsverlaufs der Testreihen wurden die Reaktionen nach 2 h beendet.

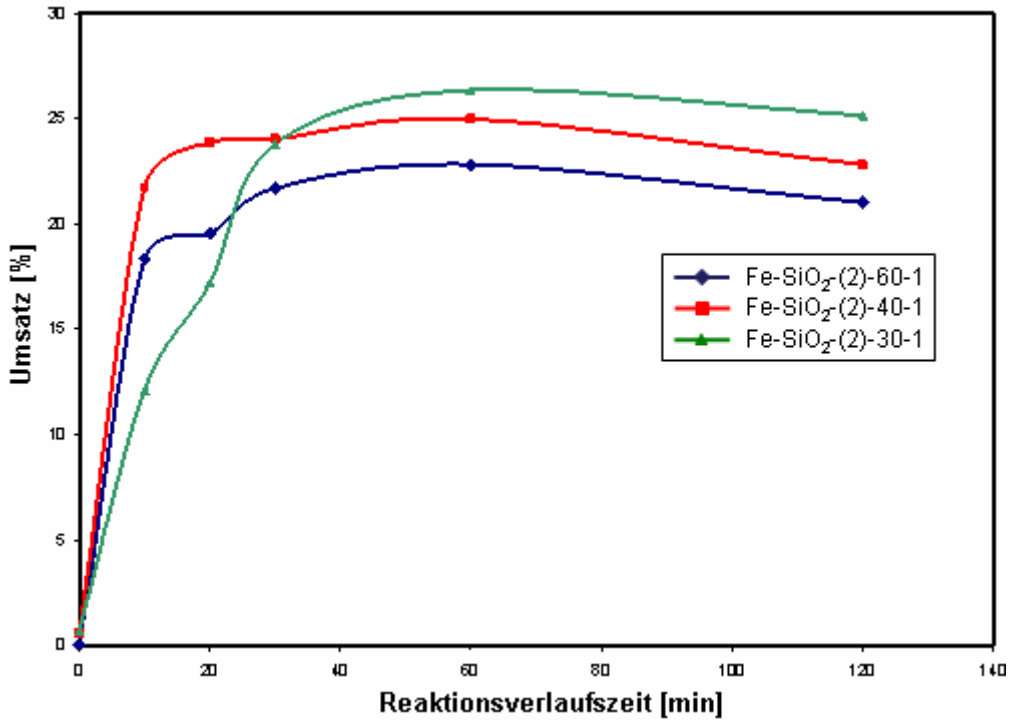


Abbildung 77: Direkter Vergleich der Umsatzraten der Testreihen Fe-SiO_2-(2)-60-1 (blau), Fe-SiO_2-(2)-40-1 (rot) und Fe-SiO_2-(2)-30-1 (grün).

Aus den beiden Diagrammen geht recht eindeutig hervor, dass die Temperatur nur einen vergleichsweise geringen Effekt auf die Umsatzrate (ca. 5%) ausübt, allerdings tendenziell die höheren Umsätze bei niedrigeren Temperaturen erzielt werden können.
Desweiteren verlangsamt sich bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C die Reaktion. Bei der ursprünglichen Temperatur von 60 °C ist das Maximum schon in den Anfangsminuten erreicht, ebenso steil steigt die Umsatzrate für die mittlere Temperatur (40 °C) an. Beide zeigen in den ersten Minuten ein sprunghaftes Ansteigen an Produktmenge, wobei bereits nach wenigen Minuten nur noch margiale Umsatzzuwächse zu verzeichnen sind. Nach mehreren Stunden zeichnet sich ein Abfallen der Produktmenge ab, das möglicherweise durch Weiterreaktion der Produkte zu Benzochinon oder Oligomeren (Teerbildung) bedingt ist.

Eine genauere Untersuchung über den Verlauf der Reaktion in den ersten Minuten, direkt nach Zugabe des Wasserstoffperoxids wurde mit der Testreihe Fe-SiO_2-(3)-60-1 durchgeführt (Abbildung 78), wobei im engen Minutentakt Probenentnahmen erfolgten, dafür allerdings nur der Reaktionsverlauf in der erste halben Stunde analysiert wurde.
Aus dem Diagramm 78 geht hervor, dass die relevante Reaktionsdauer nur wenige Minuten umfasst. Nach gerademal 5 Minuten ist die Umsetzung schon fast komplett erfolgt. Danach erreicht der Umsatz ein Plateau.

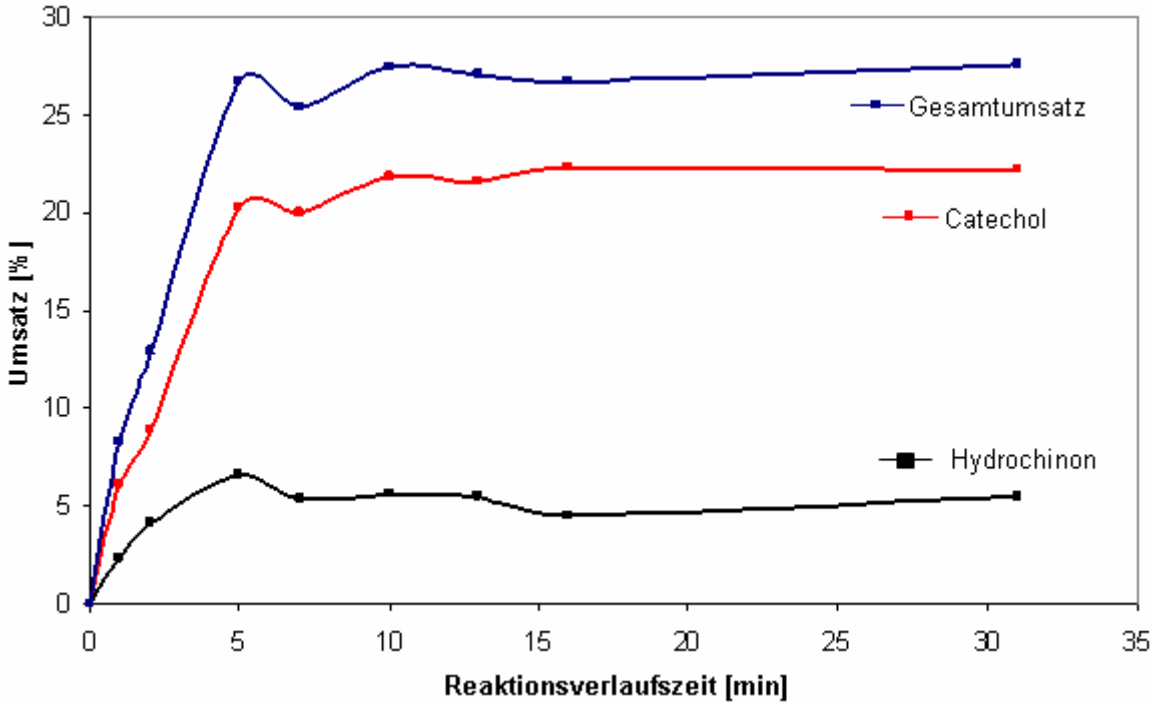


Abbildung 78: Testreihe Fe-SiO_2-(3)-60-1: die Reaktionsverlaufszeit gegen den Umsatz zeigt die hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn (mit Trendlinien, schwarz).

Der zuvor, in Abbildung 77, gezeigte rückläufige Umsatz konnte hier nicht beobachtet werden, da die Reaktion nach 31 Minuten gestoppt wurde. Nach einer Reaktionsdauer von 13 Minuten beträgt das Catechol / Hydrochinon Verhältnis 2.5 und bleibt anschließend wie die Umsatzraten konstant.

4.3.2.4 Katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Eisengehalt

Zusätzlich zum Einfluss der Temperatur wurde der Einfluss der Eisen-Konzentration im Katalysatormaterial untersucht. Dazu wurden sowohl bei 60 ℃ als auch bei 30 ℃ die obigen Versuchsreihen wiederholt. Verwendung fanden dabei die verfügbaren Katalysatoren, von Fe-SiO_2 1-8 über Fe-SiO_2 1-3 zu Fe-SiO_2 1-2, das den höchsten Eisengehalt aller Katalysatoren aufweis.

In Abbildung 79 sind die Umsatzraten für die 60 ℃ Reihe aufgetragen.

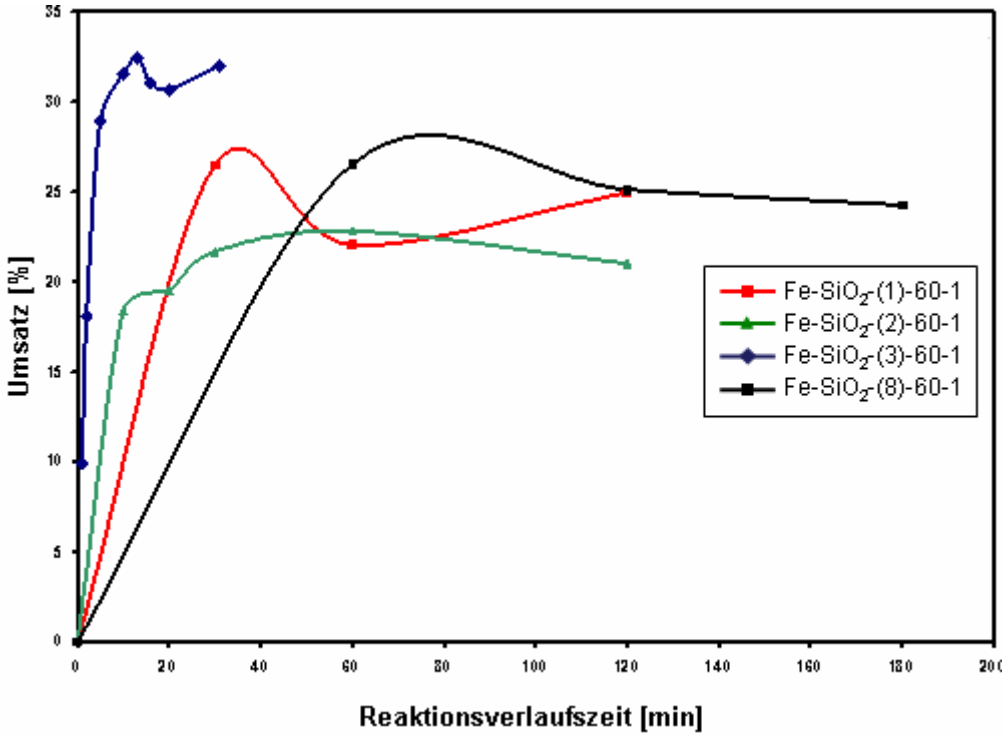


Abbildung 79: Ansatz bei 60 ℃ mit den vier verschiedenen Fe-SiO_2 Pulverproben.

Aus dem Diagramm ist kein eindeutiger Trend abzulesen, der den Katalysator mit der höchsten Beladung als den aktivsten ausweisen würde. Vielmehr zeigt der Katalysator mit einer mittleren Fe-Konzentration (Fe-SiO_2 1-3) die höchste Umsatzrate. Die Reaktionsmischungen mit Fe-SiO_2 1-1 und Fe-SiO_2 1-8 wurden erst nach 1 h bzw. 0.5 h Reaktionszeit erstmals gemessen. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass auch bei diesen Proben der gleiche Umsatzverlauf vorliegt wie für die beiden anderen Katalysatoren.

Für die Probenreihe, die bei 30 ℃ Reaktionstemperatur durchgeführt wurde, zeigt sich hingegen ein relativ einheitlicher Trend. Hier bestätigt sich die Vermutung, dass bei höherer Eisen-Konzentration ein schnellerer Umsatz als auch eine höhere Ausbeute erzielt werden kann. Dieser Trend lässt sich aus der Abbildung 80 gut nachvollziehen.

Desweiteren zeigt sich, dass sich bei niedrigeren Reaktionstemperaturen die Unterschiede zwischen den Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren verstärkt bemerkbar machen, die entsprechend der unterschiedlichen Fe-Konzentrationen vorhanden sind. So ist die Umsatzrate für Katalysatoren mit geringerer Eisen-Konzentration weit langsamer und erreicht, auch durch verlängerte Reaktionzeiten, nicht die Maxima, die die Katalysatoren mit höherer Eisen-Konzentration (1-2 und 1-1) zeigen.

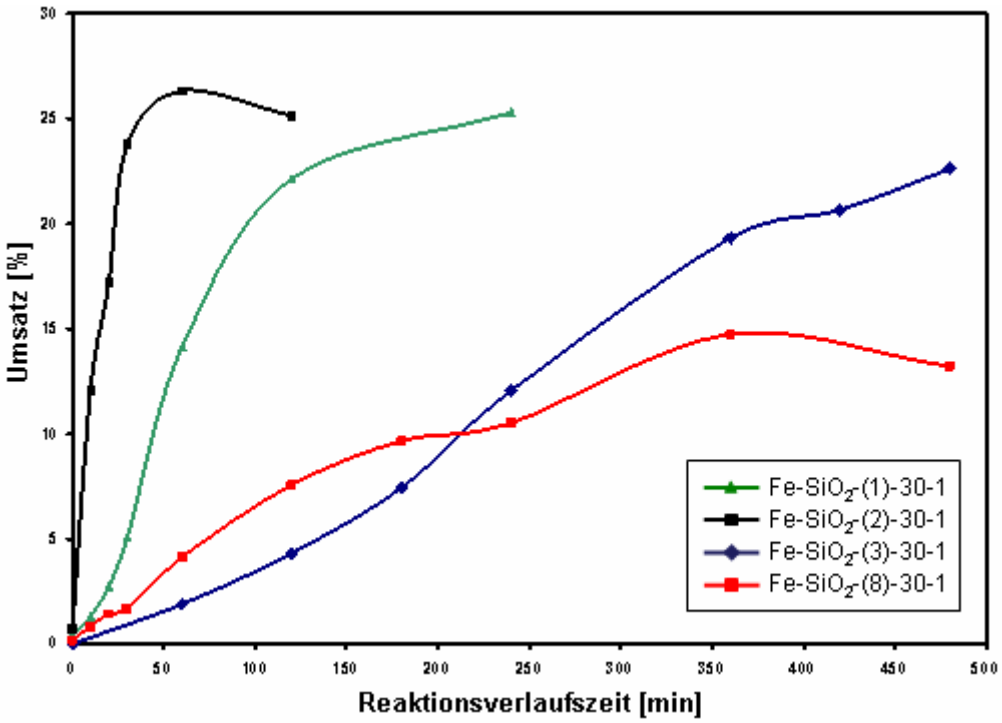


Abbildung 80: Umsatzrate für den analogen Ansatz von Abbildung 79, nur bei 30 ℃ mit den vier verschiedenen Fe-SiO_2 Pulverproben.

Allerdings muss festgehalten werden, dass selbst nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden, für die Katalysatoren mit geringer Beladung, noch nicht das Umsatzmaximum erreicht wurde. Für den Katalysator Fe-SiO_2 1-3 zeigt sich auch nach dieser Zeit nach wie vor ein linearer Anstieg.

4.3.2.5 Mehrfache Verwendung der gleichen Katalysatorprobe

Die Regenerierbarkeit und Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren wurde durch mehrmalige Verwendung des gleichen Katalysatorpulvers für die Testzyklen überprüft. Die Regenerierbarkeit, unter Erhalt der katalytischen Eigenschaften ist gerade im Hinblick auf eine technische Anwendbarkeit von Bedeutung.

Für diesen Test wurde nach Beendigung des Testzykluses die Reaktionslösung zur Verdunstung des Lösemittels in Petrischalen verteilt und nach vollständiger Trocknung herausgekratzt und anschließend kalziniert (500 ℃, 3 h). Danach wurde als erstes die Qualität der Mesostrukturierung des regenerierten Pulvers mittels Röntgenbeugung überprüft. In Abbildung 81 sind die Beugungsbilder der regenerierten und der noch neuen, nicht verwendeten Probe verglichen.

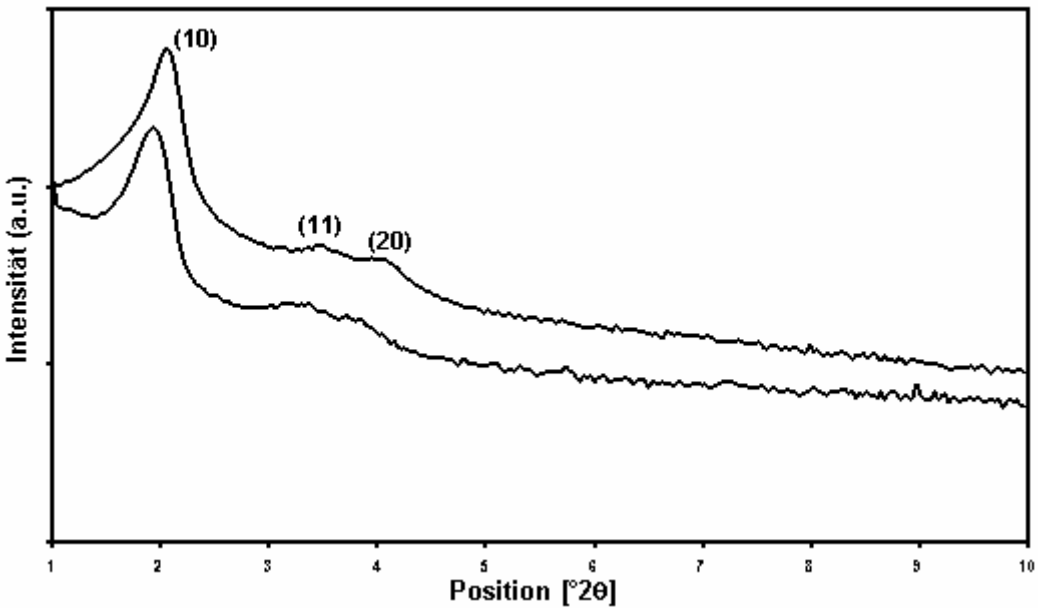


Abbildung 81: XRD-Messung der Pulverproben Fe-SiO_2 1-3. Unten: frisches Katalysatorpulver, oben: nach einmaliger Regeneration.

Hier zeigt sich, dass die erneute Kalzinierung nach durchlaufenem Katalysezyklus keinen Einfluss auf die Mesostrukturierung des Katalysators hatte. So sind die Reflexlagen und Reflexhöhen nahezu identisch, wobei die Regenerierung zu einer geringen Schrumpfung von ca. 7% führte. Die erhaltenen Werte aus der Röntgendiffraktometrie sind in Tabelle 24 angeführt. Da in diesem Fall Pulverproben vermessen wurden, ließ sich auch der, bei Messung von dünnen Filmen üblicherweise nicht detektierbare, (110)-Reflex indizieren.

Tabelle 24: Vergleich der Reflexlagen des neuen und des regenerierten Katalysators Fe-SiO_2 1-3.

	d_{100} [nm]	d_{110} [nm]	d_{200} [nm]
Fe-SiO_2 1-3 neu	4.57	2.72	2.30
Fe-SiO_2 1-3 reg.	4.26	2.53	2.16

Mit dem so regenerierten Katalysator wurde derselbe Testzyklus ein zweites Mal und nach erneuter Regenerierung nochmals ein drittes Mal durchlaufen.
Der zeitliche Verlauf der Umsatzraten dieser drei Katalysezyklen, die alle bei 60 ℃ durchgeführt wurden, ist in Abbildung 82 zusammengefasst.

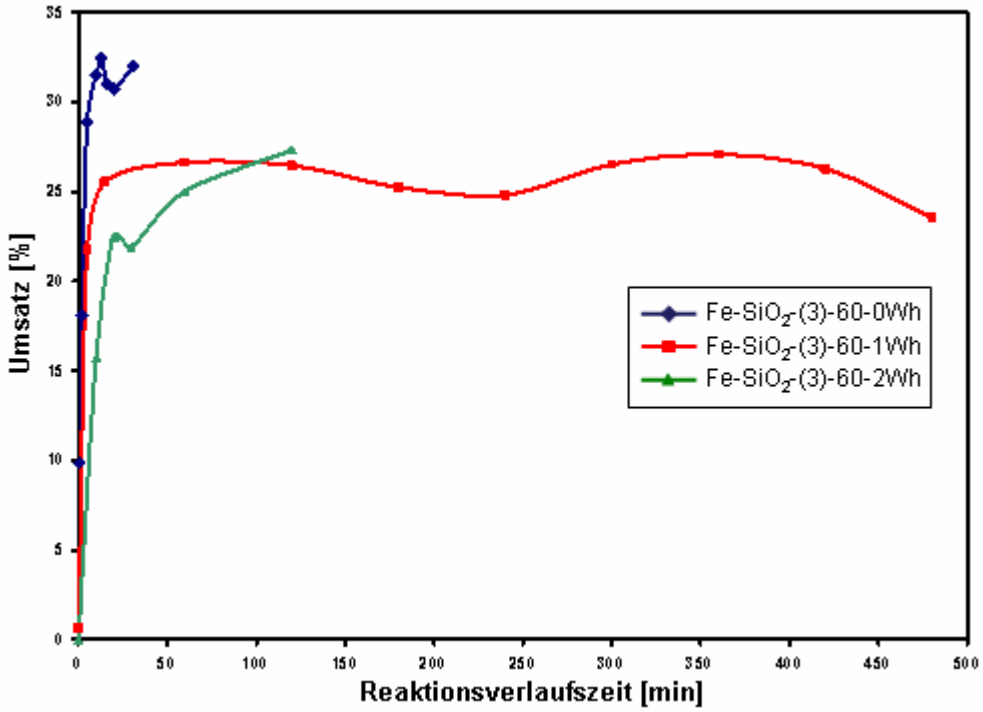


Abbildung 82: Umsatzraten des neuen Fe-SiO_2 1-4 (blau), des einmal regenerierten (rot) und des zum zweiten Mal (grün) regenerierten Katalysators.

Der wiederholte Einsatz des Katalysators (50 = neu, 62 = 1. Wiederholung, 67 = 2. Wiederholung) nach jeweils erneuter Kalzinierung, zeigt keinen signifikanten Aktivitätsverlust. Das Erreichen der Umsatzmaxima wird zwar mit jedem Durchgang etwas verzögert, die erreichbare maximale Umsatzrate bleibt allerdings bei allen Testzyklen nahezu konstant.

4.3.2.6 Test des Einflusses der Peroxid-Konzentration

Der letzte Parameter der für dieses Katalysatorsystem variiert wurde, war der Einfluss der Peroxid-Konzentration auf die Umsatzrate. Dafür wurde der Standardansatz, unter Variation der eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit den Fe-SiO_2 1-3 Katalysator bei 60 ℃ analysiert.

Es wurden drei unterschiedlich hohe Peroxid-Konzentrationen verwendet. Neben der sonst standardmäßigen Konzentration wurde davon die doppelte bzw. die vierfache Menge verwendet.

Wie aus Abbildung 83 zu Entnehmen, korreliert die eingesetzte Peroxidmenge direkt mit der erhaltenen Ausbeute.

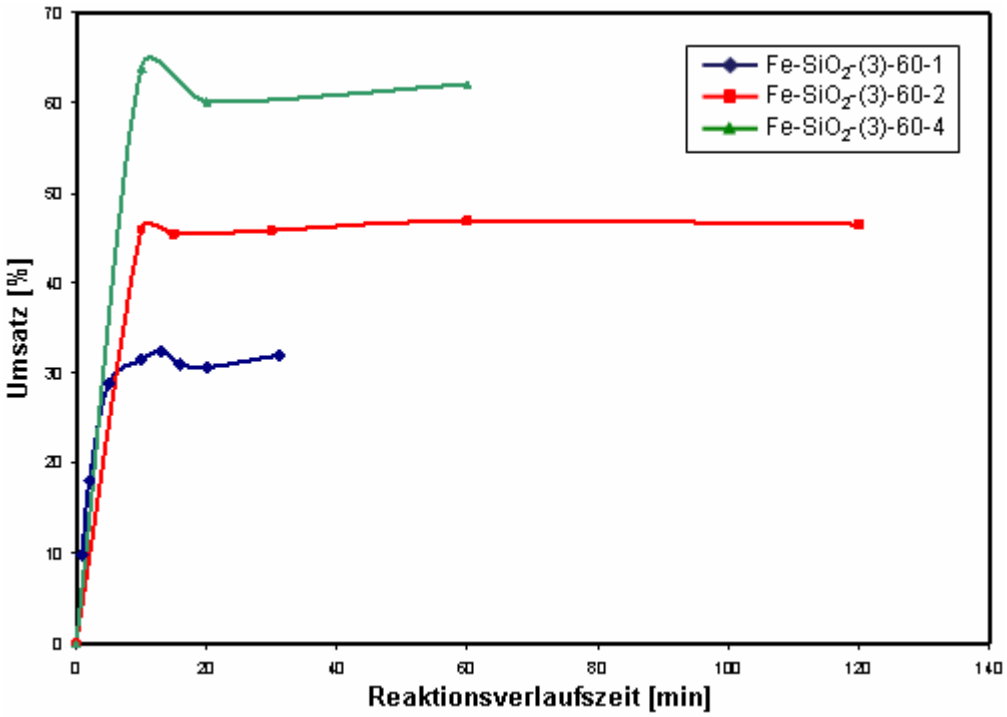


Abbildung 83: Vergleich des Einflusses der Peroxidmenge auf die Umsatzrate.

Durch Verwendung der doppelten bzw. vierfachen Menge, wurden Umsatzerhöhungen um 20 bzw. 40% erzielt.

Durch hohe Peroxid-Konzentrationen konnten sehr hohe Umsätze erzielt werden. Durch Zugabe der vierfachen Peroxid-Konzentration wurden Ausbeuten von über 60% innerhalb weniger Minuten erreicht.

Für einige Probenreihen wurde für eine bessere Vergleichbarkeit eine Bestimmung der katalytischen Effizienz über die turnover number (TON) vorgenommen (Abbildung 84). Diese gibt die durchschnittliche Effizienz eines Katalysators in umgesetzten Eduktmolekülen pro Katalysatorzentrum an.

Dabei wurde zur Bestimmung der Aktivität der Fe-SiO_2 Proben folgende Ausgangsbedingung festgelegt. Es wurde angenommen, dass sämtliche eingebauten Fe-Ionen so in der Silicamatrix verteilt vorliegen, dass sie die gleiche Aktivität aufweisen. Die Festlegung des Fe-Gehalts der Probe wurde auf Grundlage der Daten aus der Röntgenphotoelektronen-spektroskopie vorgenommen.

Die Produktverteilung zwischen Catechol und Hydrochinon ergab zusammen immer eins. Das bedeutet, dass die ebenfalls entstandenen Benzochinon-Derivate oder Oligomere, aus denen sich die ungewollten Teere ausbilden können, bei der Produktverteilung nicht mit berücksichtigt worden sind.

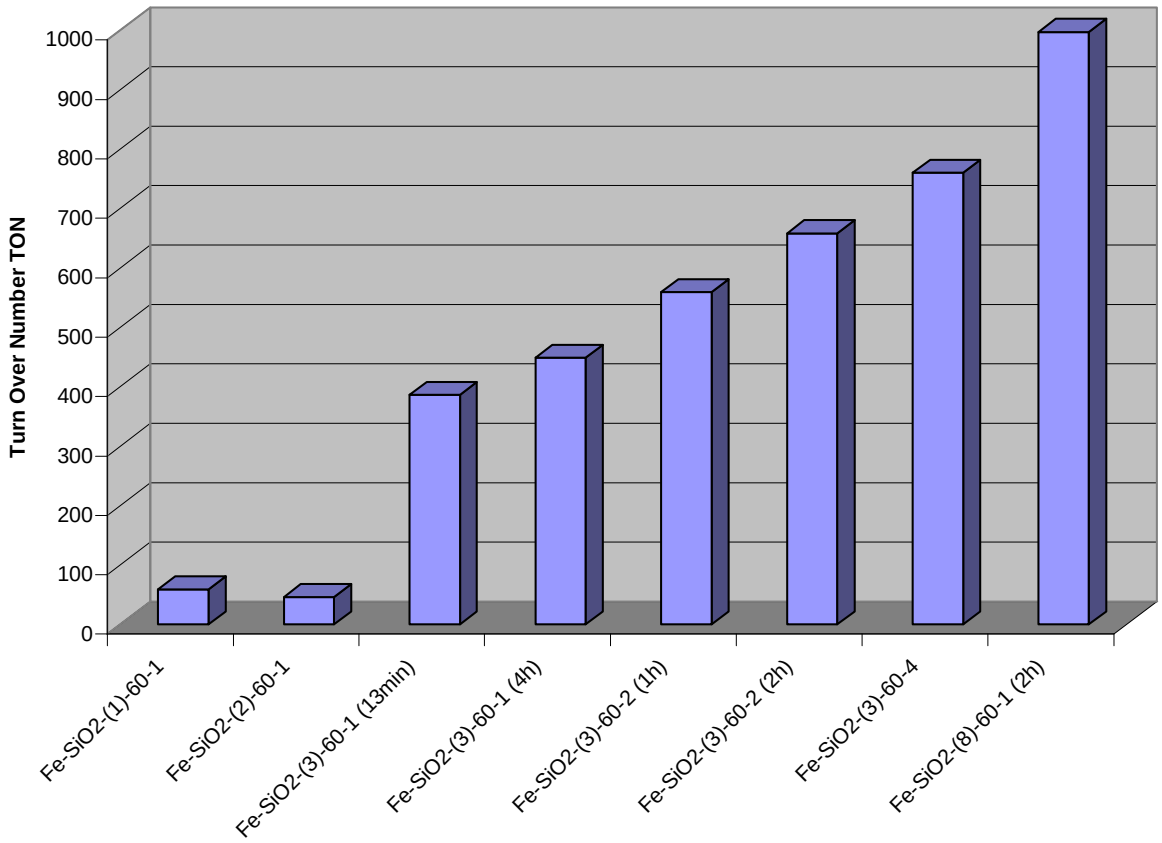


Abbildung 84: Vergleich ausgewählter Proben hinsichtlich ihrer TON.

Aus dem Diagramm in Abbildung 84 zeigt sich recht eindrucksvoll, wie unterschiedlich die Wechselzahlen für die verschiedenen Katalysatormaterialien sind. Bei Vergleich der Gesamtumsätze sind Differenzen von gerade einmal 10 bis 15% möglich. Die auf die Eisenzentren bezogene Berechnung zeigt, dass Katalysatoren die mit vielen Eisenzentren beladen sind, dadurch keinerlei Aktivitätssteigerung bedingen. Die TON der Probe mit der niedrigsten Beladung ist im Vergleich mit den hochbeladenen Proben um 10 bis 15-mal höher. Mit einem Wert von knapp 1000 Wiederholungen liegt die TON dieses Katalysators im Bereich dessen, was für mesoporöses Eisen-haltiges Silicamaterial literaturbekannt ist.[179] Auch hinsichtlich des Gesamtumsatzes sind die erzielten Umsatzraten mit der Literatur weitgehend übereinstimmend, so wurde von Zhao *et al*. mit Eisen-haltigem kubischen MCM-48 analogem Katalysator unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls ein Umsatz von ca. 40% erzielt.[178]

Für die in Abbildung 84 hinsichtlich ihrer TON miteinander verglichenen Katalysematerialien, wurde auch ein Diagramm erstellt, in dem sie hinsichtlich ihrer Catechol / Hydrochinon-Produktverhältnisse verglichen werden. Dieses Diagramm ist in Abbildung 85 wiedergegeben und belegt, dass das in der Literatur beschriebene Hauptprodukt Catechol, auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Katalysezyklen überwiegend entsteht. Interessanterweise zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen der Effektivität (TON) und der Produktverteilung. Da Katalysatoren mit hohen Eisengehalten und einer geringen TON

höhere Catechol / Hydrochinon-Verhältnisse generieren, als Katalysatoren mit niedrigerem Eisengehalt und hohen TON. Für die Katalysezyklen, die mit den Katalysatoren Fe-SiO_2-(3) oder Fe-SiO_2-(8) durchgeführt wurden, resultieren signifikant höhere TON, was aber auf die Produktverhältnisse scheinbar keine Auswirkung hat, da dieses sich bei einem ungefähren Produktverhältnis zwischen Catechol und Hydrochinon von 2 einpendelt und damit knapp unter dem literaturbekannten Wert von 3 liegt.

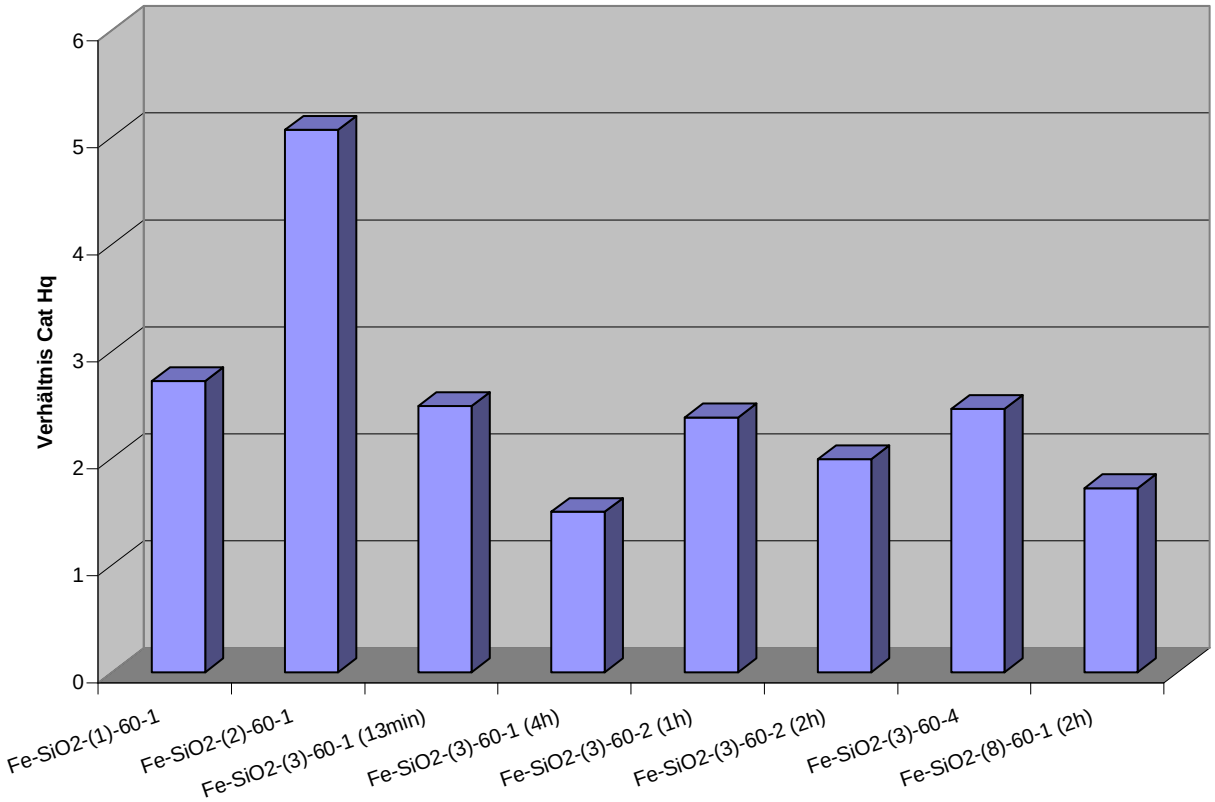


Abbildung 85: Das Verhältnis Catechol zu Hydrochinon dieser Proben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die getesteten mesoporösen Fe-SiO_2 Pulver katalytische Aktivität für die Hydroxylierungsreaktion von Phenol zu Catechol bzw. Hydrochinon aufweisen. Dies konnte durch die Vorversuche ohne Eisen-haltiges Material, bzw. durch die Verwendung von Eisen(III)oxid belegt werden.

Desweiteren wurde festgestellt, dass die Konzentration der Katalysatorbeladung einen Einfluss auf die Effizienz hat. Der Katalysator mit dem geringsten Eisenanteil (Fe-SiO_2 1-8), weist die höchste TON (Umsatzrate pro Fe-Ion) auf. Katalysatoren mit hohen Eisengehalten hingegen zeigen einen deutlichen Abfall hinsichtlich der TON, aber auch auf das Gesamtsystem betrachtet einen geringeren Umsatz.

Die Reaktionstemperatur hingegen scheint keinen Einfluss auf den Gesamtumsatz auszuüben. Allerdings zeigt sich, dass bei höherer Temperatur der maximale Umsatz schneller erreicht wird. Die höchsten Produkt-Konzentrationen wurden allerdings durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid in großem Überschuss erzielt.

4.4 Experimenteller Teil

4.4.1. Filmdarstellung allgemein (SiO_2-Filme)

Die Darstellung der Precursorlösung A2** und der Beschichtungslösung wurde analog der in Kapitel 3.3.2.1. und 3.3.2.2. durchgeführt. Die einzige Änderung betraf das verwendete SDA, da die reinen Tenside gegen die jeweiligen Me-Tensid (P123 bzw. Brij56) Komplexe getauscht wurden, bzw. in Kapitel 4.4.3. zusätzlich zu den reinen Tensiden verwendet wurde.

4.4.2. Ge-, Ti-, Al- und Fe-Brij56 Komplexe:

Darstellung von Ge-Brij56 Komplexen

Tabelle 4.1: Ansatzmengen zur Darstellung von Ge-Brij56 1-1, Ge-Brij56 1-2 und Ge-Brij56 1-3:

Komplex	Germanium(IV) isopropoxid [g]	Brij56 [g]	Toluol [mL]
Ge-Brij56 1-1	1.93	5.00	70
Ge-Brij56 1-2	0.48	2.50	50
Ge-Brij56 1-3	0.24	2.50	50

Durchführung:

Brij56 wird in einem Zweihalskolben vorgelegt, in Toluol gelöst und auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Nach 3 h unter Rückfluss wurde das H_2O/Toluol-Azeotrop abdestilliert.

Anschließend durch tropfenweise Zugabe, das zuvor in Toluol gelöste, Germanium(IV)isopropoxid der Reaktion zugeführt und bei ca. 115 ℃ über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach Reaktionsende wurden das Lösemittel und entstandenes Isopropanol im Ölpumpenvakuum aus dem Reaktionsgemisch abgezogen.

Die resultierenden Komplexe weisen eine wachsartige Konsistenz und eine weißliche Färbung auf; es wurden Ausbeuten > 95% erzielt.

NMR-Analyse:

Ge-Brij56 (1-1) Komplex: ^{1}H-NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.87–0.91 (m, 3 H, 12-H), 1.20–1.29 (m, 44 H, 1-H, 9-H, 10-H, 11-H), 1.56-1.60 (m, 2 H, 8-H), 3.44 (t, J = 6.82 Hz, 2 H, 7-H), 3.58 (m, 2 H, 4-H), 3.66 (m, 36 H, 5-H, 6-H), 4.02 (m, 2 H, 3-H), 4.30-4.36 (m, 3 H, 2-H).

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (12), 22.6 (11), 25.7-26.0 (1), 29.3 – 29.6 (9 – 10), 31.9 (8), 64.1 (3), 67.3 – 67.6 (2), 70.0 (7), 70.5 (6), 71.5 (5), 72.4 (4).

Ge-Brij56 (1-2) Komplex: ^{1}H-NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.87–0.91 (m,6 H, 12-H), 1.20–1.29 (m, 62 H, 1-H, 9-H, 10-H, 11-H), 1.56-1.60 (m, 4 H, 8-H), 3.44 (t, J = 6.82 Hz, 4 H, 7-H), 3.58 (m, 4 H, 4-H), 3.62 (m, 74 H, 5-H, 6-H), 3.98 (m, 4 H, 3-H), 4.30-4.36 (m, 2 H, 2-H).
^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (12), 22.6 (11), 25.7-26.0 (1), 29.3 – 29.6 (9 – 10), 31.9 (8), 64.1 (3), 67.3 – 67.6 (2), 70.0 (7), 70.5 (6), 71.5 (5), 72.4 (4).

Ge-Brij56 (1-3) Komplex: ^{1}H-NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.87–0.91 (m,9 H, 12-H), 1.20–1.29 (m, 82 H, 1-H, 9-H, 10-H, 11-H), 1.56-1.60 (m, 6 H, 8-H), 3.44 (t, J = 6.82 Hz, 6 H, 7-H), 3.58 (m, 6 H, 4-H), 3.62 (m, 108 H, 5-H, 6-H), 3.98 (m, 6 H, 3-H), 4.30-4.36 (m, 1 H, 2-H).
^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 (12), 22.6 (11), 25.7-26.0 (1), 29.3 – 29.6 (9 – 10), 31.9 (8), 64.1 (3), 67.3 – 67.6 (2), 70.0 (7), 70.5 (6), 71.5 (5), 72.4 (4).

Darstellung von Ti-Brij56 Komplexen

Tabelle 4.2: Ansatzmengen zur Darstellung von Ti-Brij56 1-1, Ti-Brij56 1-2 und Ti-Brij56 1-3:

Komplex	Titan(IV) isopropoxid [g]	Brij56 [g]	Toluol [mL]
Ti-Brij56 1-1	1.77	5.00	70
Ti-Brij56 1-2	0.89	5.00	70
Ti-Brij56 1-3	0.44	5.00	70

Durchführung:

Die Darstellung der Ti-Brij56 Komplexe erfolgte analog der Sythese der Ge-Brij56 Komplexe. Die resultierenden Komplexe weisen eine wachsartige Konsistenz und eine gelbliche Färbung auf; es wurden Ausbeuten > 95% erzielt.

Darstellung von Al-Brij56 Komplexen

Tabelle 4.3: Ansatzmengen zur Darstellung von Al-Brij56 1-1, Al-Brij56 1-2 und Al-Brij56 1-3:

Komplex	Aluminium(III) isopropoxid [g]	Brij56 [g]	Toluol [mL]
Al-Brij56 1-1	1.50	5.00	70
Al-Brij56 1-2	0.75	5.00	70
Al-Brij56 1-3	0.36	5.00	70

Durchführung:

Die Darstellung der Al-Brij56 Komplexe erfolgte analog der Sythese der Ge-Brij56 Komplexe. Die resultierenden Komplexe weisen eine wachsartige Konsistenz und eine weiß-gelbliche Färbung auf; es wurden Ausbeuten > 95% erzielt.

Darstellung von Fe-Brij56 Komplexen

Tabelle 4.4: Ansatzmengen zur Darstellung von Fe-Brij56 1-1, Fe-Brij56 1-2, Fe-Brij56 1-3 und Fe-Brij56 1-8:

Komplex	Eisen(III)ethoxid [g]	Brij56 [g]	Toluol [mL]
Fe-Brij56 1-1	0.60	2.50	50
Fe-Brij56 1-2	0.30	2.50	50
Fe-Brij56 1-3	0.15	2.50	50
Fe-Brij56 1-8	0.08	2.50	40

Durchführung:

Die Darstellung der Fe-Brij56 Komplexe erfolgte analog der Sythese der Ge-Brij56 Komplexe.

Die resultierenden Komplexe weisen eine wachsartige Konsistenz und eine rötlich braune Färbung auf; es wurden Ausbeuten > 95% erzielt.

4.4.3. Experimenteller Teil Ln-SiO_2 Materialien

4.4.3.1. Eu-, Tb-P123 Komplexe, Eu-, Tb-, Tb/Eu-SiO_2 Filme & Pulver

Darstellung der Eu- und Tb-P123 1-1 Komplexe :

Tabelle 4.5: Ansatzmengen zur Darstellung von Eu-P123 1-1 und Tb-P123 1-1:

Komplex	Ln(III)chlorid hexahydrat [g]	P123 [g]	Toluol [mL]
Eu-P123 1-1	0.17	5.0	60
Tb-P123 1-1	0.18	5.0	60

Durchführung:

P123 wird in einem Zweihalskolben vorgelegt, in Toluol gelöst und auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Nach 3 h unter Rückfluss wurde das H_2O/Toluol-Azeotrop abdestilliert.

Anschließend wird durch tropfenweise Zugabe, das zuvor in ca. 20 mL Toluol gelöste, jeweilige Eu-, bzw. Tb-(III)chlorid der Reaktion zugeführt und bei ca. 115 ℃ über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach Reaktionsende wurde das Lösemittel im Ölpumpenvakuum aus dem Reaktionsgemisch abgezogen.

Die resultierenden Komplexe weisen eine wachsartige Konsistenz auf, es wurden Ausbeuten > 95% erzielt.

Darstellung der Beschichtung:

Zur Filmdarstellung wurde die in Kapitel 3.3.2.1. beschriebene A2**-Lösung zu der in Kapitel 3.3.2.2. beschriebenen Precursorlösung verdünnt. Durch Zugabe der in Tabelle 4.6 angegebenen Mengen Ln-P123 1-1 Komplex und P123 wurden die verschiedenen Ln-Konzentrationen in den Lösungen zur Darstellung der Ln-SiO_2 Beschichtungen erhalten. Das P123/Si-Verhältnis wurde bei allen Proben konstant bei 0.007 zu 1 belassen. Es wurde jeweils 10 g der Precursorlösung für einen Ansatz verwendet.

Tabelle 4.6: Ansatzmengen zur Darstellung von Eu-SiO_2 1-400, Eu-SiO_2 1-250, Tb-SiO_2 1-400 und (Tb/Eu 2/1)-SiO_2 1:400:

	Eu-P123 1-1 [g]	**Tb-P123 1-1 [g]**	**P123 [g]**
Eu-SiO_2 1-400	0.125	-	0.235
Eu-SiO_2 1-250	0.19	-	0.17
Tb-SiO_2 1-400	-	0.13	0.24
(Tb/Eu 2/1)-SiO_2 1-400	0.053	0.106	0.22

4.4.3.2. Eu-, Er-, Nd- und Yb-Brij56 Komplexe, Filme & Pulver

Darstellung der Eu-, Er-, Nd- und Yb-Brij56 1-1 Komplexe :

Tabelle 4.7: Ansatzmengen zur Darstellung von Eu-Brij56 1-1, Er-Brij56 1-1, Nd-Brij56 1-1 und Yb-Brij56 1-1:

Komplex	**Ln(III)chlorid hexahydrat [g]**	**Brij56 [g]**	**Toluol [mL]**
Eu-Brij56 1-1	1.95	5.00	90
Er-Brij56 1-1	2.30	5.00	90
Nd-Brij56 1-1	2.60	5.00	90
Yb-Brij56 1-1	2.80	5.00	90

Durchführung:

Brij56 wird in einem Zweihalskolben vorgelegt, in Toluol gelöst und auf dessen Siedetemperatur erhitzt. Nach 3 h unter Rückfluss wurde das H_2O/Toluol-Azeotrop abdestilliert.

Anschließend wird durch tropfenweise Zugabe, das zuvor in ca. 30 mL Toluol gelöste, jeweilige Lanthanoid(III)chlorid der Reaktion zugeführt und bei ca. 115 °C über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach Reaktionsende wurde das Lösemittel im Ölpumpenvakuum aus dem Reaktionsgemisch abgezogen.

Die resultierenden Komplexe weisen eine wachsartige Konsistenz auf, es wurden Ausbeuten > 95% erzielt.

Darstellung der Beschichtung:

Zur Filmdarstellung wurde die in Kapitel 3.3.2.1. beschriebene A2**-Lösung zu der in Kapitel 3.3.2.2. beschriebenen Precursorlösung verdünnt. Durch Zugabe der in Tabelle 4.8 angegebenen Mengen Ln-Brij56 1-1 Komplex wurden drei verschieden hoch konzentrierte Lösungen zur Darstellung der Ln-SiO_2 Beschichtungen erhalten.

Tabelle 4.8: Ansatzdaten der Eu-SiO_2 Filme:

Ln-Brij56 1-1 Konzentration [Gew%]	**5**	**7.5**	**10**
(x) Ln-Brij56 1-1 [g]	0.5	0.75	1.0

In Tabelle 4.9 sind die über N_2-Sorptionsmessungen ermittelten spezifischen Oberflächen und Porenradienmaxima der Lanthanoid-dotierten Silica-Filme zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Proben Daten:

Probe / Probennummer	**spezifische Oberfläche [$m^2\ g^{-1}$]**			**BJH-Porenradienverteilung [nm]**		
	5 Gew%	**7,5 Gew%**	**10 Gew%**	**5 Gew%**	**7,5 Gew%**	**10 Gew%**
Eu / 1.	602	590	686	-	2.3	2.5
Er / 2.	564	724	582	-	2.3	2.5
Nd / 3.	551	715	640	-	2.3	2.6
Yb / 4.	202	496	698	2.5	2.0	2.0

4.4.4. Experimenteller Teil zur Katalytische Phenolhydroxylierung

Die katalytische Hydroxylierung von Phenol wurde analog der Vorschrift von Zhao *et al*. durchgeführt.[178]

Die Durchführung erfolgte in einem Rundkolben mit Rückflusskühler, zu festgelegten Zeiten wurde mittels Spritze für die GC-Messung eine Probe entnommen. Zur Verhinderung einer Verstopfung der Säule, wurde über einen Spritzenvorsatzfilter evtl. enthaltenes Katalysatormaterial abgetrennt.

Vorversuche:

Die beiden Testreaktionen ohne Katalysator, bzw. mit einem partikulären, reinen Eisenoxid-Pulver, sollten den Nachweis dafür liefern, dass die vorgesehene Hydroxylierungsreaktion ohne mesoporöses, Eisen-haltiges Silica, keine oder nur eine sehr geringe Umsetzung von Phenol ermöglicht.

Standardansatz ohne Katalysator (30 °C)

Tabelle 4.10: Ansatzmengen für Vorversuch ohne Katalysator:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Ohne Kat.	-	1.00	10.4	1.00

Tabelle 4.11: Quantifizierung durch Integration:

Ph Anteil	Cat Anteil	Hq Anteil	GesUmsatz	Cat/Hq
99.78	0.22	0.00	**0.22**	-

Nach 4 h Reaktionsdauer wurde durch gaschromatographischer Analyse ein minimaler Gesamtumsatz von ca. 0.22% im Vergleich zu Phenol festgestellt werden.

Standardansatz mit Eisen(III)Oxid (60 °C)

Tabelle 4.12: Ansatzmengen für Vorversuch mit Katalysator Fe_2O_3:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Fe_2O_3	11.3	1.70	15.0	1.70

Tabelle 4.13: Quantifizierung durch Integration:

Ph Anteil	Cat Anteil	Hq Anteil	GesUmsatz	Cat/Hq
99.98	0.02	0.00	**0.02**	-

Die Überprüfung nach 2 h Reaktionsdauer, ob auch mit reinen Eisenoxid-Partikeln in der Reaktionsmischung ebenfalls katalytische Umsätze erzielt werden können, kann somit verneint werden.

4.4.4.1. Vorprobenanalyse mit GC-MS

Um die Chromatogramme auswerten zu können, musste zuerst eine Zuordnung der Signale zu den zugehörigen Substanzen erfolgen. Dies erfolgte durch Messung der Reinstoffe – des Phenols und der zwei Hauptprodukte – und erster Katalyseversuche an einem GC mit angeschlossenem Massenspektrometer. Nachdem das für die jeweilige Verbindung charakteristische Massenspektrum bestimmt war, konnten die Verbindungen aufgrund der ebenfalls spezifischen Retentionszeiten, verifiziert werden. Somit wurde es möglich, die Zusammensetzung der nachfolgenden Proben (Kapitel 4.4.4.2.), mit einem Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) zu analysieren, da die Säulenmaterialien und Säulenparameter bei beiden Geräten ähnlich waren. Damit erfolgte die Auftrennung der Stoffe in derselben Reihenfolge und da die Messungen wesentlich weniger zeitintensiv waren, konnten mehr Proben analysiert werden und die Messungen erfolgten zeitnaher als sie mittels GC-MS möglich gewesen wären.

Zur Zuordnung der jeweiligen Signale zu dem zugehörigen Produkt, wurde eine GC-MS Analyse mit reinem Phenol und mit reinem Hydrochinon durchgeführt (Tabelle 4.14 und 4.15).

Tabelle 4.14: Phenol Reinsubstanz zum Nachweis:

Retentions-zeit [min]	Fragment 1 [m/z]	Fragment 2 [m/z]	Fragment 3 [m/z]	Fragment 4 [m/z]	Substanz
7.095	94	65	55		Phenol

Tabelle 4.15: Hydrochinon Reinsubstanz zum Nachweis:

Retentions-zeit [min]	Fragment 1 [m/z]	Fragment 2 [m/z]	Fragment 3 [m/z]	Fragment 4 [m/z]	Substanz
16.018	110	81	53		Hydrochinon

Erste Testreihen:

Tabelle 4.16: Ansatz für Probereihen Fe-SiO_2-(3)-60-1, Fe-SiO_2-(8)-60-1 und Fe-SiO_2-(8)-80-1:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Fe-SiO_2-(3)-60-1 Fe-SiO_2-(8)-60-1 Fe-SiO_2-(8)-80-1	50.0	0.50	5.3	0.49

Durchführung[170]:

In einen 25 mL Einhalskolben wurden 50.0 mg des Katalysators, 0.50 g (5.31 mmol) Phenol und 5.3 mL Wasser als Lösungsmittel vorgelegt. Dieses leicht gelblich gefärbte Reaktionsgemisch auf die jeweilige Reaktionstemperatur erhitzt. Um die Reaktion zu starten wurden anschließend 0.49 mL (16.0 mmol) einer 30%-igen H_2O_2-Lösung zugegeben. Schon nach wenigen Minuten entstand eine braun - schwarz verfärbte Suspension. Aus dieser Lösung erfolgte nach festgelegten Reaktionszeiten eine Probeentnahme. Die Lösung wurde filtriert und mit Methanol auf eine 1:30 Mischung verdünnt. Die so präparierte Reaktionsmischung wurde per GC-MS analysiert.

Die so ermittelten Daten wurden für eine quantitative Bestimmung des Gesamtumsatzes herangezogen. Diese quantitative Auswertung musste aufgrund des fehlenden Softwaretools, für die direkte Integration und Quantifizierung, durch die Cut&Weight Methode erfolgen. Dazu wurden die relevanten Signale bis zur Grundlinie aus dem ausgedruckten Spektrum ausgeschnitten und auf einer Feinwaage ausgewogen. Anschließend konnte aus der Auswaage die Zusammensetzung der analysierten Probe ermittelt werden. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 4.17 zusammen mit dem Gesamtumsatz angegeben.

Tabelle 4.17: Durch Cut&Weight Methode ermittelte Produktzusammensetzung der Proben Fe-SiO_2-(3)-60-1 ,Fe-SiO_2-(8)-60-1 und Fe-SiO_2-(8)-80-1 mittels GC-MS Messung:

	Fe-SiO_2-(3)-60-1 4h	**Fe-SiO_2-(8)-60-1 4h**	**Fe-SiO_2-(8)-60-1 2h**	**Fe-SiO_2-(8)-80-1 4h**
Phenol	61.2	67.8	62.9	68.5
Catechol	27.8	19.3	23.6	20.8
Hydrochinon	11.0	12.9	13.5	10.6
Gesamt-umsatz	**38.8**	**32.2**	**37.1**	**31.4**
Catechol / Hydrochinon Verhältnis	**2.53**	**1.50**	**1.74**	**1.96**

4.4.4.2. Probenanalyse über GC

Weiterführende Versuchsreihen wurden aufgrund der schnelleren Bearbeitung und dem höheren Probendurchsatz auf einem CarloErba GC 8000 mit FID-Detektor auf einer Varian CP8579 30x0.53x1.0µm Polysiloxansäule mit on-coloum Aufgabe analysiert.

Probenentnahmen während der laufenden Reaktion erfolgten mittels Eppendorf Pipette zu den angegebenen Zeiten. Die Proben mussten vor der Auftrennung ebenfalls mit Methanol verdünnt werden.

Dazu wurden 34 µL Reaktionsgemisch mit 1 mL Methanol verdünnt und danach evtl. enthaltenes Katalysatorpulver durch einen Spritzenvorsatzfilter abgetrennt.

Die Konzentration des Reaktionsgemisches wurde wie für bei der Analyse über GC-MS bei 1 zu 30 belassen. Die Aufgabemenge betrug jeweils 2 µL und wurde direkt auf die Säule gegeben, sodass die Konzentration den Richtwert von ca. 3 mg/mL entspricht.

Zur Trennung wurde folgendes Heizprogramm verwendet: Beginnend mit 2 min bei 35 °C nach Injektion, wird anschließend mit einer Heizrate von 7 °min^{-1} auf 70 °C geheizt. Da ab dieser Temperatur die bei der Katalysereaktion relevanten Moleküle detektiert werden, wird die Heizrate auf 2 °min^{-1} verringert, bis mit Erreichen von 95 °C die Heizrate bis 120 °C wiederum auf 7 °min^{-1} erhöht wird. Nach 3 min Halten bei 120 °C wurde auf 35 °C heruntergekühlt. Ein solcher Zyklus benötigt ca. 45 min, d.h. zügige und zeitnahe Messungen sind somit möglich.

Zu Kapitel 4.3.2.3.: Katalytische Aktivität und ihre Temperaturabhängigkeit

Tabelle 4.18: Ansatz für die Probereihen aus Kapitel 4.3.2.3.:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Fe-SiO_2-(1)-60-1	50.0	0.50	5.3	0.49
Fe-SiO_2-(1)-30-1				
Fe-SiO_2-(3)-60-1				
Fe-SiO_2-(2)-60-1				
Fe-SiO_2-(2)-30-1				
Fe-SiO_2-(2)-40-1				

Fe-SiO_2-(1)-60-1

Tabelle 4.19:Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
30	73.54	19.34	7.12	**26.46**	2.72
60	77.96	17.30	4.74	**22.04**	3.65
120	75.04	18.89	6.06	**24.96**	3.12

Fe-SiO_2-(1)-30-1

Tabelle 4.20: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.61	0.39	0.00	**0.39**	-
10	98.69	1.31	0.00	**1.31**	-
20	97.27	2.73	0.00	**2.73**	-
30	94.92	5.08	0.00	**5.08**	-
60	85.88	12.83	1.29	**14.12**	9.96
120	77.87	19.44	2.69	**22.13**	7.23
240	74.70	21.70	3.60	**25.30**	6.03

Fe-SiO_2-(3)-60-1

Tabelle 4.21: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon- Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
1	90.13	6.73	3.14	**9.87**	2.14
2	81.94	13.38	4.67	**18.06**	2.86
5	71.07	20.77	8.16	**28.93**	2.55
7	69.11	21.61	9.28	**30.89**	2.33
10	68.49	22.51	9.00	**31.51**	2.50
13	67.54	23.15	9.31	**32.46**	2.49
16	68.98	23.34	7.68	**31.02**	3.04
20	69.31	22.24	8.46	**30.69**	2.63
31	68.00	22.94	9.07	**32.00**	2.53

Fe-SiO_2-(2)-60-1

Tabelle 4.22: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon- Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.96	0.04	0.00	**0.04**	-
10	81.64	15.61	2.75	**18.36**	5.68
20	80.46	15.68	3.86	**19.54**	4.07
30	78.31	18.00	3.69	**21.69**	4.88
60	77.18	19.06	3.76	**22.82**	5.07
120	78.98	17.20	3.82	**21.02**	4.50

Fe-SiO_2-(2)-30-1

Tabelle 4.23: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon- Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.30	0.70	0.00	**0.70**	-
10	87.90	10.71	1.39	**12.10**	7.71
20	82.80	14.42	2.78	**17.20**	5.19
30	76.22	19.92	3.86	**23.78**	5.16
60	73.66	21.38	4.96	**26.34**	4.31
120	74.84	20.19	4.97	**25.16**	4.06

Fe-SiO_2-(2)-40-1

Tabelle 4.24: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon- Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.42	0.43	0.14	**0.58**	3.04
10	78.27	17.90	3.83	**21.73**	4.68
20	76.14	19.42	4.44	**23.86**	4.38
30	75.96	19.08	4.97	**24.04**	3.84
60	75.01	18.89	6.10	**24.99**	3.10
120	77.19	18.57	4.24	**22.81**	4.38

Zu Kapitel 4.3.2.4.: Katalytische Aktivität in Abhängigkeit vom Eisengehalt

Tabelle 4.25: Ansatz für die Probereihen zum Vergleich des Einflusses des Eisengehalts:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Fe-SiO_2-(1)-60-1	50.0	0.50	5.3	0.49
Fe-SiO_2-(2)-60-1				
Fe-SiO_2-(3)-60-1				
Fe-SiO_2-(8)-60-1				
Fe-SiO_2-(1)-30-1				
Fe-SiO_2-(2)-30-1				
Fe-SiO_2-(3)-30-1				
Fe-SiO_2-(8)-30-1				

Fe-SiO_2-(1)-60-1

Tabelle 4.26: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
30	73.54	19.34	7.12	**26.46**	2.72
60	77.96	17.30	4.74	**22.04**	3.65
120	75.04	18.89	6.06	**24.96**	3.12

Fe-SiO_2-(3)-60-1

Tabelle 4.27: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
1	90.13	6.73	3.14	**9.87**	2.14
2	81.94	13.38	4.67	**18.06**	2.86
5	71.07	20.77	8.16	**28.93**	2.55
7	69.11	21.61	9.28	**30.89**	2.33
10	68.49	22.51	9.00	**31.51**	2.50
13	67.54	23.15	9.31	**32.46**	2.49
16	68.98	23.34	7.68	**31.02**	3.04
20	69.31	22.24	8.46	**30.69**	2.63
31	68.00	22.94	9.07	**32.00**	2.53

Fe-SiO_2-(2)-60-1

Tabelle 4.28: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon- Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.96	0.04	0.00	**0.04**	-
10	81.64	15.61	2.75	**18.36**	5.68
20	80.46	15.68	3.86	**19.54**	4.07
30	78.31	18.00	3.69	**21.69**	4.88
60	77.18	19.06	3.76	**22.82**	5.07
120	78.98	17.20	3.82	**21.02**	4.50

Fe-SiO_2-(8)-60-1

Tabelle 4.29: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.60	0.26	0.14	**0.40**	1.95
60	73.47	17.91	8.62	**26.53**	2.08
120	74.88	19.34	5.78	**25.12**	3.34
180	75.73	18.71	5.57	**24.27**	3.36

Fe-SiO_2-(1)-30-1

Tabelle 4.30: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.61	0.39	0.00	**0.39**	-
10	98.69	1.31	0.00	**1.31**	-
20	97.27	2.73	0.00	**2.73**	-
30	94.92	5.08	0.00	**5.08**	-
60	85.88	12.83	1.29	**14.12**	9.96
120	77.87	19.44	2.69	**22.13**	7.23
240	74.70	21.70	3.60	**25.30**	6.03

Fe-SiO_2-(2)-30-1

Tabelle 4.31: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.30	0.70	0.00	**0.70**	-
10	87.90	10.71	1.39	**12.10**	7.71
20	82.80	14.42	2.78	**17.20**	5.19
30	76.22	19.92	3.86	**23.78**	5.16
60	73.66	21.38	4.96	**26.34**	4.31
120	74.84	20.19	4.97	**25.16**	4.06

Fe-SiO_2-(3)-30-1

Tabelle 4.32: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	100.00	0.00	0.00	**0.00**	-
60	98.10	1.57	0.34	**1.90**	4.65
240	87.95	9.43	2.62	**12.05**	3.60
420	79.33	17.08	3.59	**20.67**	4.76

Fe-SiO_2-(8)-30-1

Tabelle 4.33: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.83	0.17	0.00	**0.17**	-
10	99.16	0.84	0.00	**0.84**	-
20	98.57	1.43	0.00	**1.43**	-
30	98.32	1.68	0.00	**1.68**	-
60	95.88	3.63	0.49	**4.12**	7.45
120	92.44	6.63	0.94	**7.56**	7.07
180	90.34	8.39	1.26	**9.66**	6.64
240	89.46	9.21	1.34	**10.54**	6.87
360	85.27	12.34	2.38	**14.73**	5.18
480	86.79	12.36	0.85	**13.21**	14.55

Zu Kapitel 4.3.2.5.: Mehrfache Verwendung der gleichen Katalysatorprobe

Tabelle 4.34: Ansatz für Probereihen Fe-SiO_2-(3)-60-1, Fe-SiO_2-(3)-60-1Wh und Fe-SiO_2-(3)-60-1Wh:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Fe-SiO_2-(3)-60-1				
Fe-SiO_2-(3)-60-1Wh	50.0	0.50	5.3	0.49
Fe-SiO_2-(3)-60-2Wh				

Fe-SiO_2-(3)-60-1

Tabelle 4.35: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
1	90.13	6.73	3.14	**9.87**	2.14
2	81.94	13.38	4.67	**18.06**	2.86
5	71.07	20.77	8.16	**28.93**	2.55
7	69.11	21.61	9.28	**30.89**	2.33
10	68.49	22.51	9.00	**31.51**	2.50
13	67.54	23.15	9.31	**32.46**	2.49
16	68.98	23.34	7.68	**31.02**	3.04
20	69.31	22.24	8.46	**30.69**	2.63
31	68.00	22.94	9.07	**32.00**	2.53

Fe-SiO_2-(3)-60-1Wh

Tabelle 4.36: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	99.36	0.52	0.12	**0.64**	4.32
5	78.22	17.35	4.43	**21.78**	3.91
10	73.36	20.24	6.40	**26.64**	3.16
50	74.45	19.52	6.03	**25.55**	3.24
120	73.55	20.10	6.35	**26.45**	3.16
180	74.74	19.23	6.03	**25.26**	3.19
240	75.17	19.29	5.54	**24.83**	3.48
300	73.48	20.71	5.81	**26.52**	3.57
360	72.91	20.10	6.99	**27.09**	2.88
420	73.71	19.49	6.81	**26.29**	2.86
480	76.43	18.43	5.14	**23.57**	3.59

Fe-SiO_2-(3)-60-2Wh

Tabelle 4.37: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
0	100.00	0.00	0.00	**0.00**	-
10	84.22	13.55	2.23	**15.78**	6.07
20	77.50	18.76	3.74	**22.50**	5.01
30	78.07	18.03	3.91	**21.93**	4.62
60	74.99	20.58	4.43	**25.01**	4.65
120	72.68	20.66	6.65	**27.32**	3.11

Zu Kapitel 4.3.2.6.: Test des Einflusses der Peroxid-Konzentration

Tabelle 4.38: Ansatz für Probereihen Fe-SiO_2-(3)-60-1, Fe-SiO_2-(3)-60-1Wh und Fe-SiO_2-(3)-60-1Wh:

Probenreihe	Katalysator [mg]	Phenol [g]	H_2O [mL]	H_2O_2 (30%) [mL]
Fe-SiO_2-(3)-60-1	50.0	0.50	5.3	0.49
Fe-SiO_2-(3)-60-2				1.00
Fe-SiO_2-(3)-60-4				2.00

Fe-SiO_2-(3)-60-1

Tabelle 4.39: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
1	90.13	6.73	3.14	**9.87**	2.14
2	81.94	13.38	4.67	**18.06**	2.86
5	71.07	20.77	8.16	**28.93**	2.55
7	69.11	21.61	9.28	**30.89**	2.33
10	68.49	22.51	9.00	**31.51**	2.50
13	67.54	23.15	9.31	**32.46**	2.49
16	68.98	23.34	7.68	**31.02**	3.04
20	69.31	22.24	8.46	**30.69**	2.63
31	68.00	22.94	9.07	**32.00**	2.53

Fe-SiO_2-(3)-60-2

Tabelle 4.40: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
10	54.02	33.81	12.16	**45.98**	2.78
15	54.54	33.83	11.63	**45.46**	2.91
30	54.12	33.36	12.52	**45.88**	2.66
60	53.06	33.03	13.91	**46.94**	2.38
120	53.47	33.64	12.89	**46.53**	2.61

Fe-SiO_2-(3)-60-4

Tabelle 4.41: Quantifizierung durch Integration:

Reaktions-dauer [min]	Phenol-Anteil [%]	Catechol-Anteil [%]	Hydrochinon-Anteil [%]	Gesamt-Umsatz [%]	Catechol / Hydrochinon
10	36.11	45.41	18.48	**63.89**	2.46
20	39.81	48.03	12.16	**60.19**	3.95
60	37.89	37.49	24.63	**62.11**	1.52

Berechnung der Wechselzahl (TON):

Die Wechselzahl wurde berechnet als die Anzahl an Produktmolekülen, die pro Katalysatormolekül umgesetzt wurde. Dies erfolgte durch die Bestimmung der Anzahl an eingesetzten Fe-Ionen aus den Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen und durch die ausgewerteten GC-Chromatogramme. In Tabelle 4.42 sind die in Abbildung 84 und 85 abgebildeten TON und Catechol/Hydrochinon-Verhältnisse und die zugehörigen Daten wiedergegeben.

Tabelle 4.42: Zusammenfassung der einzelnen Katalysator-Zusammensetzungen, der Umsatzrate und der resultierende Produktverteilungen mit Gegenüberstellung der sehr unterschiedlichen Wechselzahlen, die die Umsatzrate von Phenol auf ein Fe-Zentrum bezieht.

Probennummer	Fe / Si	H_2O_2/ Phenol	X_{Phenol}(%)	Cat/Hq	TON
Fe-SiO_2-(3)-60-1 (4h)	0.018	3	37.8	1.50	**449**
Fe-SiO_2-(3)-60-1	0.018	3	32.5	2.49	**386**
Fe-SiO_2-(3)-60-2 (1h)	0.018	6	46.9	2.38	**559**
Fe-SiO_2-(3)-60-4	0.018	12	63.9	2.46	**760**
Fe-SiO_2-(8)-60-1 (2h)	0.008	3	37.0	1.72	**997**
Fe-SiO_2-(1)-60-1	0.090	3	26.5	2.72	**59**
Fe-SiO_2-(2)-60-1	0.115	3	22.8	5.07	**46**
Fe-SiO_2-(3)-60-2 (2h)	0.018	6	55.4	1.99	**658**

5. Mischoxidische TiO_2/SiO_2 Beschichtungen

5.1. Co-Kondensation von Ti-Si-Mischoxidfilmen

Die direkte Co-Kondensation zu homogenen Si-Ti-Mischoxidfilmen, ausgehend von den Precursoren TEOS und TIP, schließt sich aufgrund ihrer zu unterschiedlichen Reaktivitäten aus, da dabei der wesentlich reaktivere Precursor TIP vorzeitig hydrolysieren und ausfallen würde.

Literaturbekannt sind Synthesewege über in Silicasol eingebrachte TiO_2-Nanopartikel gemischtoxidische, mesoporöse Materialien zu erzeugen,[180] bei denen Ti-Beladungen von bis zu 50% möglich sind. In diesem Fall sind die TiO_2-Partikel in den Porenwänden homogen eingebaut. Daneben besteht auch die Möglichkeit die TiO_2-Kristallite nachträglich in die Mesoporen einer Silicamatrix einzubetten.[181]

In den Kapiteln 4.1. und 4.2. wurde eine Möglichkeit zur Dotierung von Silicafilmen aufgezeigt, die sich für die homogene Einbindung von einer Vielzahl von Fremdmetallen als geeignet erwies. Allerdings sind die über den gezeigten Dotierprozess darstellbaren Me-SiO_2 Mischoxide auf eine geringe Fremdmetallbeladung von nur wenigen Gewichtsprozenten limitiert, da die Menge an zugesetztem Tensid nur in sehr engen Bereichen variiert werden kann.

Daher wurde nach einer Methode gesucht, mit der die Fremdmetalldotierung in jeder gewünschten Konzentration unter Erhalt der Porosität erfolgen kann. Getestet wurde dies am Beispiel von mesoporösen Ti-Si-mischoxidischen Beschichtungen, die unter Verwendung eines speziellen Precursors synthetisiert wurden. Dieser, sogenannte „single-source“ Precursor (SSP), beinhaltet sowohl die Silica- als auch die Titandioxid-Vorstufe kovalent in einem Molekül verbunden.

Dieser SSP baut sich aus an 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on[134] komplexiertes Titan(IV)isopropylat auf, dessen Strukturformel in Abbildung 86 wiedergegeben ist.

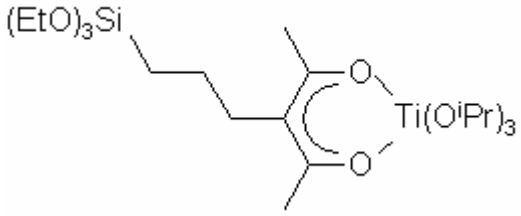


Abbildung 86: Strukturformel des “single source“-Precursors.

Die freie Mischbarkeit des SSP, sowohl mit TEOS als auch mit TIP, ermöglicht die Darstellung von mesoporösen, Silica / Titandioxid-haltigen Mischoxidfilmen in jedem, frei einstellbaren Si/Ti-Mischungsverhältnis.

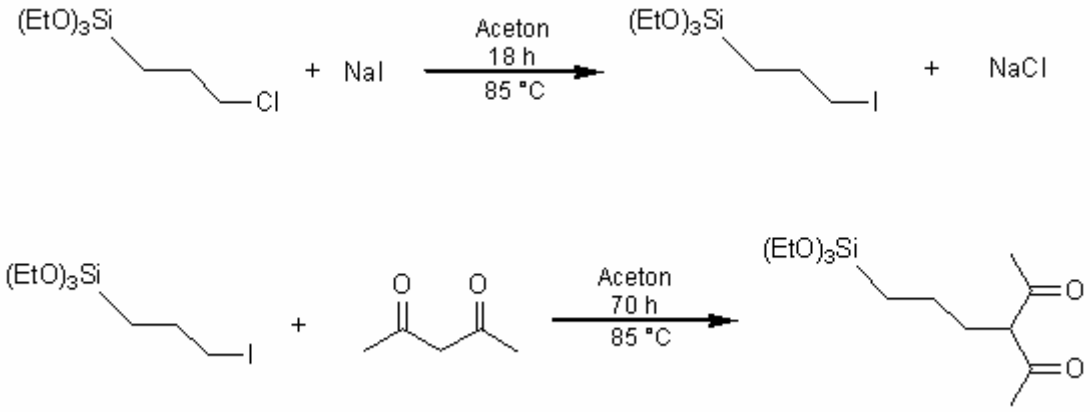
5.2. Darstellung des „single-source“ Precursors (SSP)

Der „single-source“ Precursor wurde analog zur Vorschrift von Schubert *et al*. synthetisiert.[135, 182] Der gewählte Syntheseweg verläuft 3-stufig, wobei zuerst am verwendeten Chlorsilan das Chlorid über eine Finkelstein-Reaktion gegen Iodid getauscht wird, das eine bessere Abgangsgruppe darstellt. Anschließend wird dieses gegen Acetylaceton substituiert, welches im letzten Schritt zur Komplexierung der Titan-Vorstufe genutzt wird.

Synthese von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on

Ausgangspunkt für die Darstellung des SSP ist Chloropropyltriethoxysilan, welches im ersten Schritt aktiviert wird, um dann mit Acetylaceton in Aceton reagieren zu können.

Reaktionsgleichungen:



Rgl. 6: Schematische Darstellung der 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on Synthese.

Aufgrund der Keto - Enoltautomerie des Acetylacetons, bildet sich neben dem C-substituierten Hauptprodukt noch ein O-substituiertes Nebenprodukt (Abbildung 87). Dieses Nebenprodukt liegt vor der Aufreinigung zu ca. 25% vor, konnte aber über eine anschließende Kugelrohrdestillation weitestgehend entfernt werden.

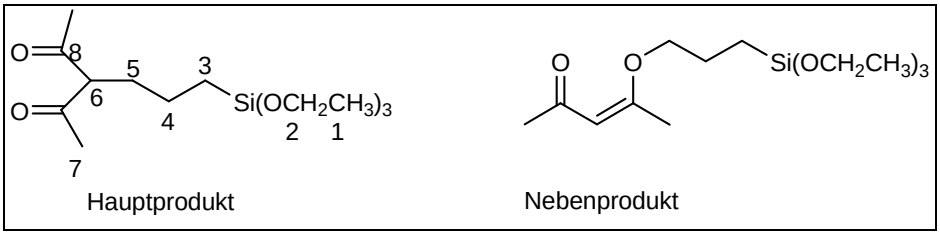


Abbildung 87: Haupt- und Nebenprodukt der Zwischenstufe.

Desweiteren liegt das Hauptprodukt noch in der Keto- und Enolform vor, die in Abbildung 88 dargestellt sind.

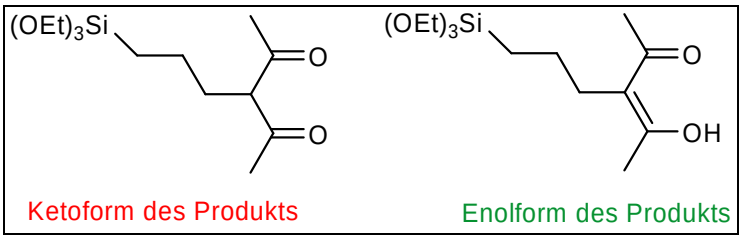


Abbildung 88: Keto- und Enol-Form der Zwischenstufe.

Durch die Aufreinigung der Zwischenstufe über Kugelrohrdestillation konnte der Anteil an Nebenprodukt stark verringert werden. Die Zusammensetzung des erhaltenen, leicht gelblichen Öls, wurde über ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie überprüft. Im resultierenden ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on (Abbildung 89), ist das Hauptprodukt mit der jeweiligen Signalzuordnung angegeben. Es zeigt sich, dass kaum noch Nebenprodukt nachweisbar und der Anteil an Enolform ebenfalls sehr gering ist (OH- nicht detektierbar).

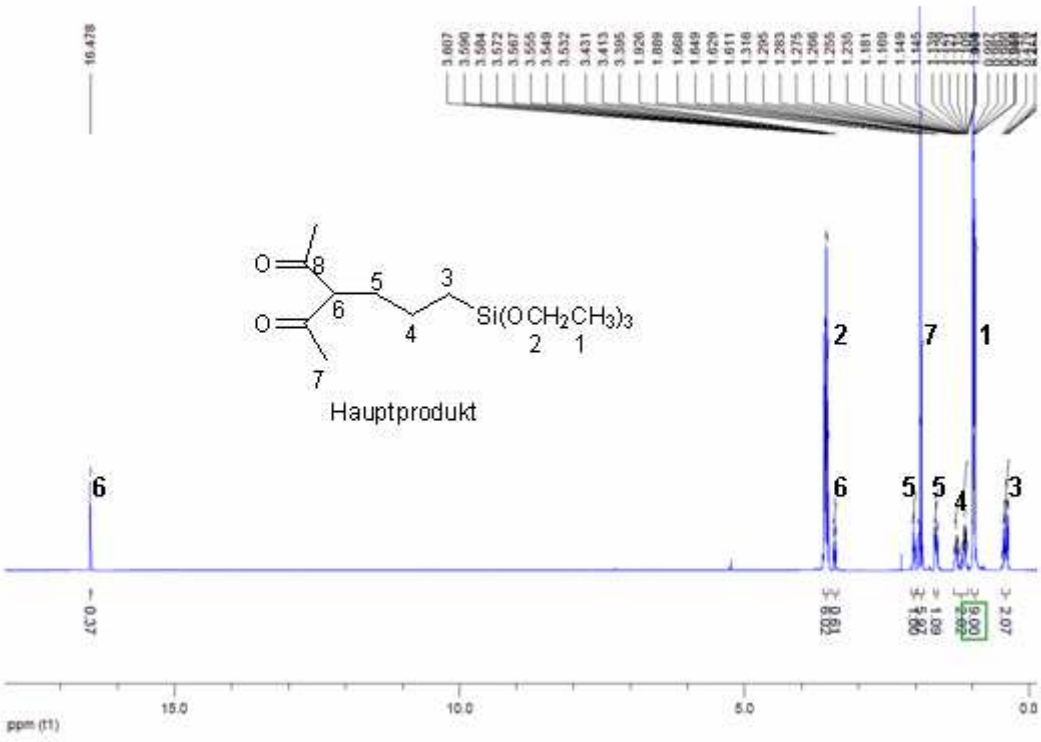


Abbildung 89: ^{1}H-NMR Spektrum von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on in deuteriertem Chloroform nach Kugelrohrdestillation.

Auffällig in diesem Spektrum ist das Signal bei 16.48 ppm, welches auf eine sehr acide Umgebung hindeutet. Eine mögliche Erklärung für diese ungewöhnliche starke

Tieffeldverschiebung ist, dass das Proton am tertiären C-Atom der Ketoform eine Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom einer Ethoxygruppe am Silanrest über einen Ring ausbilden kann (Abbildung 90). Dies liefert auch eine Erklärung für die zwei Signale dieses Protons.

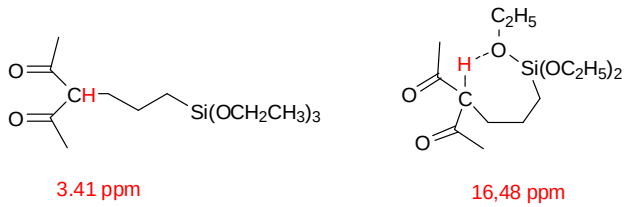


Abbildung 90: Wechselwirkung eines Protons mit einem Sauerstoffatom.

In der Abbildung 91 ist das dazu gehörende ^{13}C-NMR-Spektren von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on mit der jeweiligen Signalzuordung (Hauptprodukt) angegeben. Die Signale, die der Enolform zugeordnet werden können, sind zusätzlich mit “E“ gekennzeichnet.

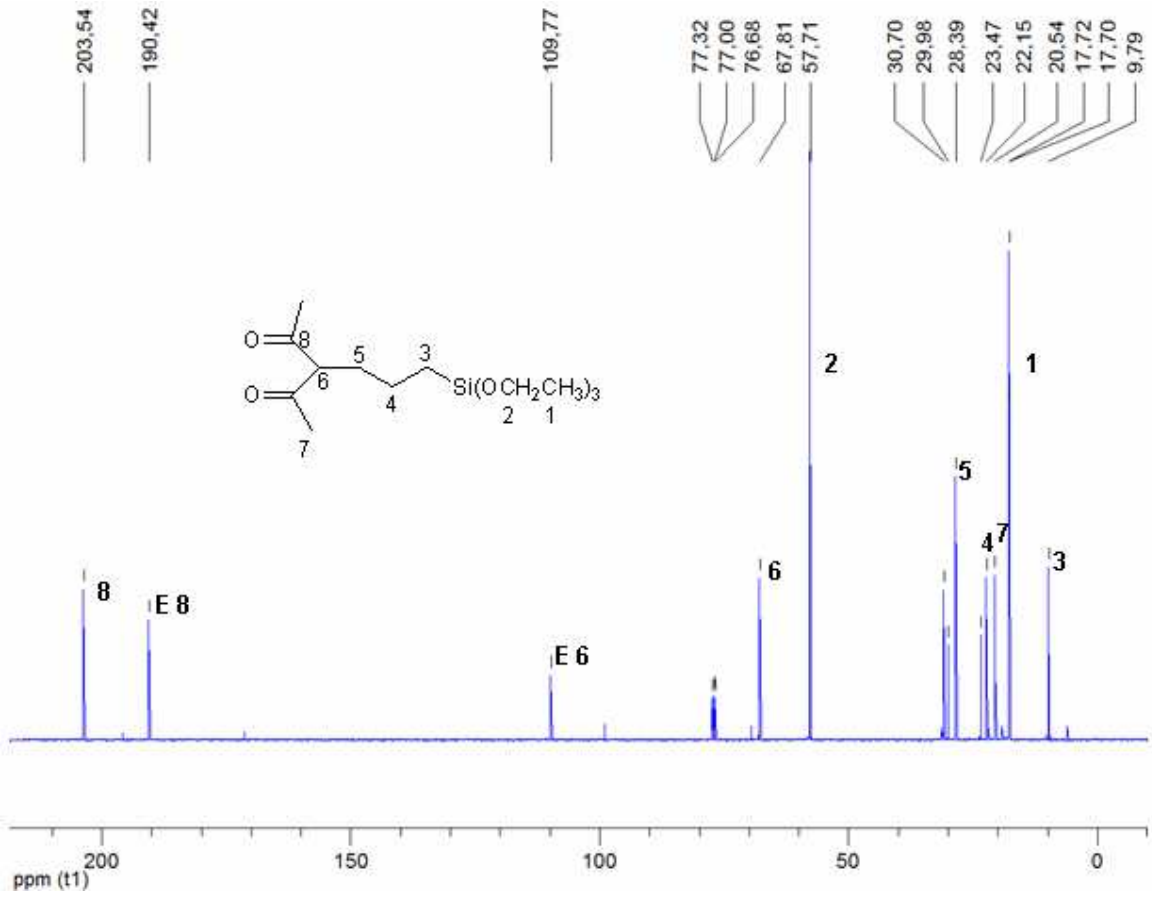
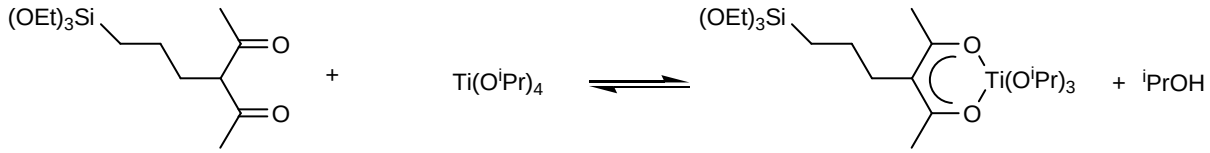


Abbildung 91: ^{13}C-NMR Spektrum von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on in deuteriertem Chloroform nach Kugelrohrdestillation.

Komplexierung von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on mit Titan(IV)isopropoxid



Rgl. 7: Schematische Darstellung des SSP

Die Komplexierung von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on mit TIP erfolgte bei Raumtemperatur annähernd quantitativ.

Die Spektren in Abbildung 93 und 94 zeigen die ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR Spektren des resultierenden „single-source“ Precursors, mit Zuordnung der Signale zu den in der Strukturformel, in Abbildung 92, angegebenen Atomen.

Das durch die Komplexierung eingebaute Titan verhindert eine schärfere Auflösung des Spektrums, die Feinstruktur ist nicht mehr so detailliert erkennbar.

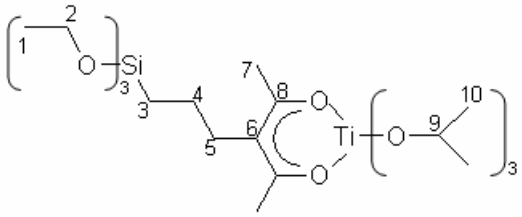


Abbildung 92: Strukturformel des mit TIP komplexierten 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on, mit Signalzuordnungen für Spektren in Abbildung 90 und 91.

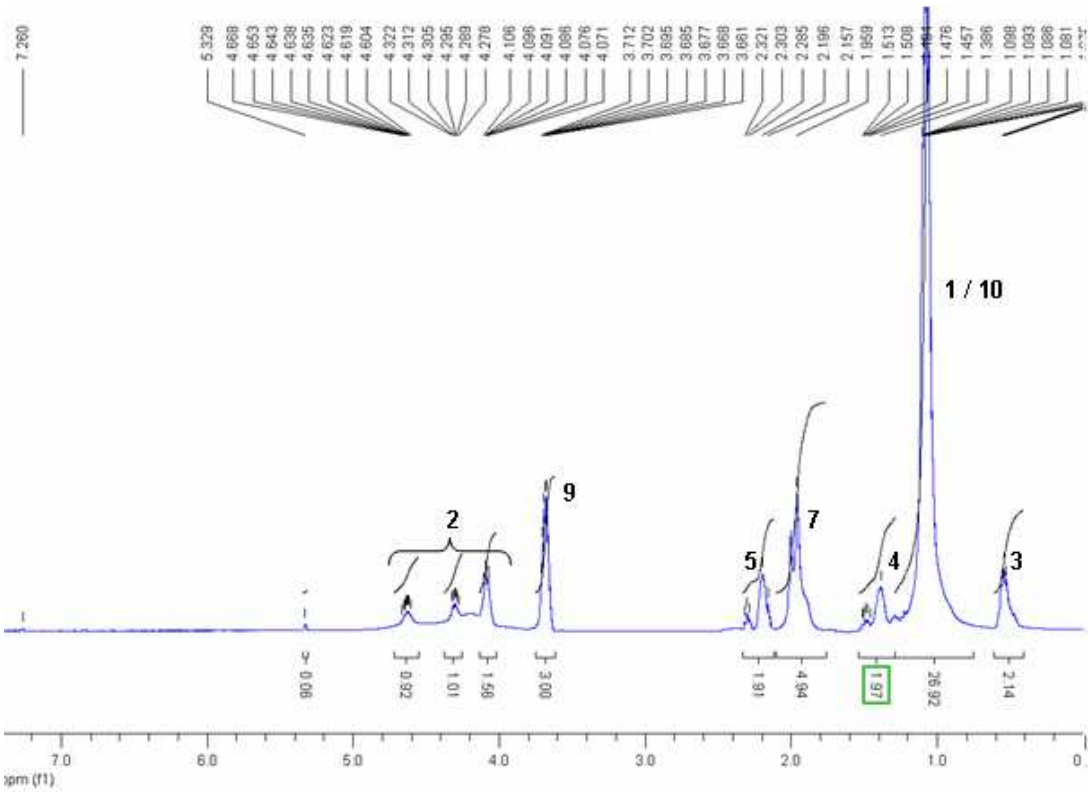


Abbildung 90: Das ^{1}H-NMR Spektrum des mit TIP komplexierten 3-Acetyl-6-triethoxy-silylhexan-2-on mit Zuordnung der Signale.

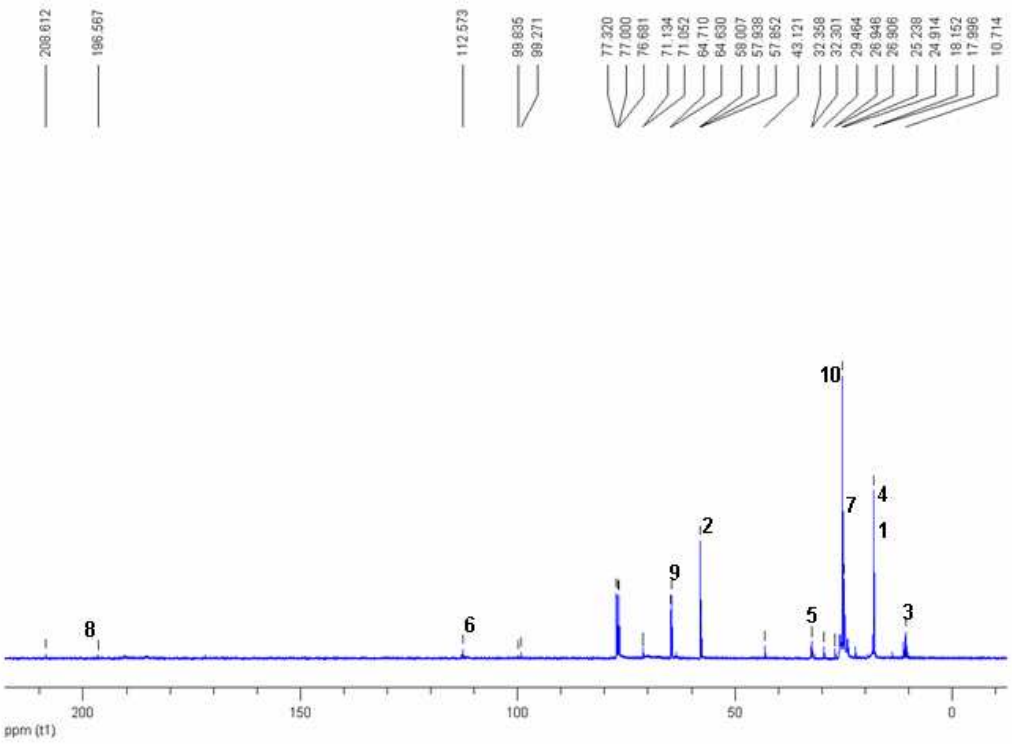


Abbildung 93: Das ^{13}C-NMR Spektrum des mit TIP komplexierten 3-Acetyl-6-triethoxy-silylhexan-2-on mit Zuordnung der Signale.

5.3. Beschichtungen ausgehend von TEOS und dem „single-source“ Precursor

Für diese Versuchsreihe wurde der klassische Silicaprecursor TEOS mit dem „single-source“ Precursor verwendet. Dabei wurde die Zusammensetzung des Sols in 10%-Schritten, von reinem TEOS zu reinem SSP, variiert. Die Summe der anorganischen Bestandteile im Sol wurde allerdings konstant gehalten. Das bedeutet, die Testreihe verläuft theoretisch von reinen mesoporösen Silica-filmen, zu Ti- und Si- Mischoxidfilmen mit einem Si / Ti-Verhältnis von 1 : 1. Die anderen Bestandteile des Sols, wie das als SDA verwendete Brij56, wurden die gesamte Serie über unverändert beibehalten.

Wie in Abbildung 94 gezeigt, geht die Mesostrukturierung mit zunehmendem SSP-Anteil im Film zurück. Die bei reinen Silica-Filmen und auch bei der 80/20-Mischung noch erkennbaren Reflexe sind bei höheren SSP-Anteilen nur noch als Schultern, bzw. im Fall des Films, der einer mit 30/70 TEOS/SSP-Mischung synthetisiert wurde, nicht mehr vorhanden.

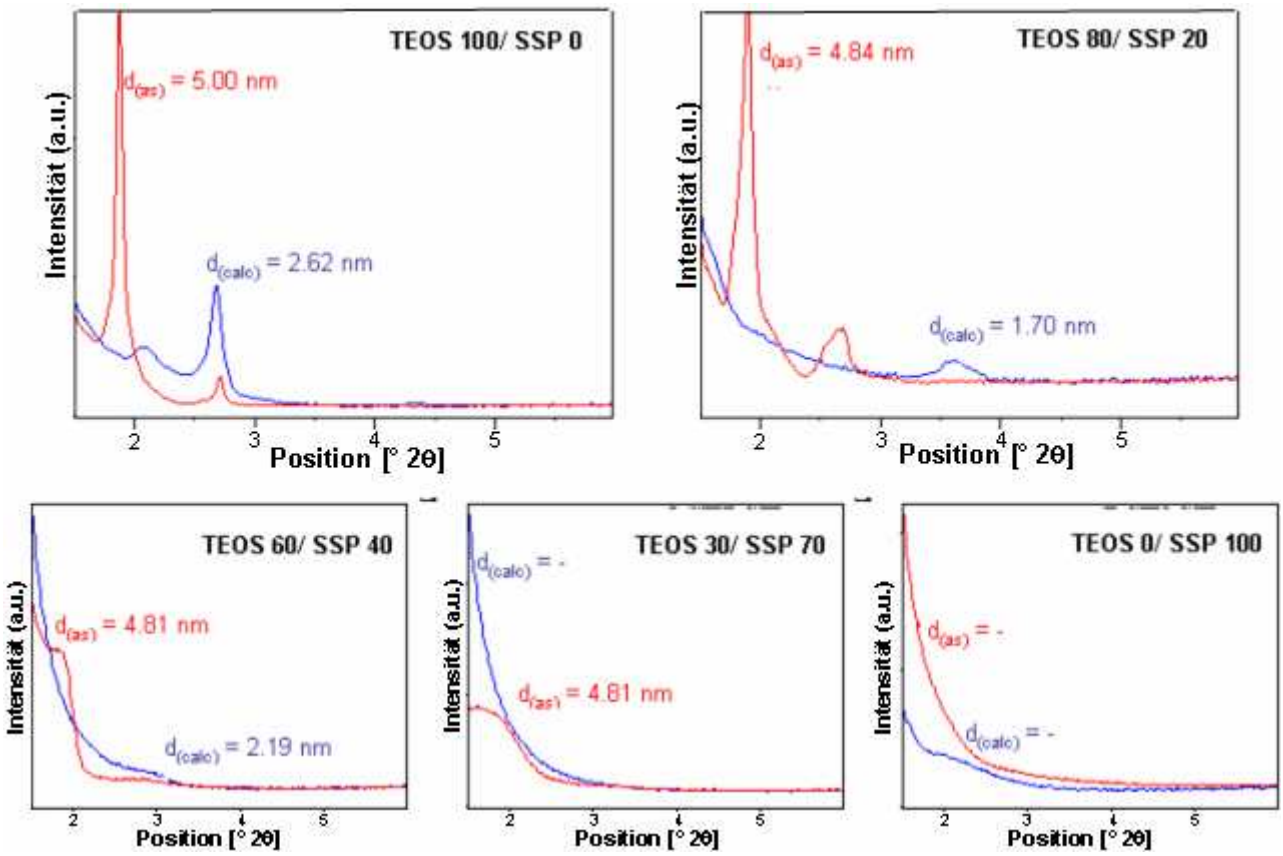


Abbildung 94: Diffraktogramme von unkalzinierten (rot) und kalzinierten (blau) Filmen mit verschieden hohen SSP-Anteilen. Die Qualität der Mesostrukturierung ist stark von der enthaltenen SSP-Konzentration abhängig.

Was für die Qualität der Mesostrukturierung gilt, lässt sich auch aus den Ergebnissen der N_2-Sorption für die Porosität ablesen. Hier zeigt sich für die spezifische Oberfläche ein vergleichbarer Trend wie bei den Diffraktogrammen. Die gut strukturierten Proben weisen relativ hohe Oberflächen auf, die mit zunehmendem Ersatz von TEOS durch SSP zunächst nur leicht rückläufig sind und zu einem Minimum bei den Konzentrationen 50/50 und 40/60 stark zurückgehen. Bei Proben mit noch höherem SSP Anteil bildet sich dann wiederum eine Reflexschulter aus, gleichzeitig kann eine größere spezifische Oberfläche festgestellt werden. In der Tabelle 25 sind die spezifischen Oberflächen mit den Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie für die Probenzusammensetzung aller dargestellten TEOS-SSP Proben zusammengefasst. Die Überprüfung dieser Probenreihe hinsichtlich der Elementzusammensetzung ergab die angegebenen Ti/Si - Verhältnisse. Im Vergleich dazu sind die theoretischen Zusammensetzungen der Proben mit angegeben.

Tabelle 25: Die durch N_2-Sorption ermittelten spezifische Oberflächen und die theoretischen und gemessenen Si/Ti - Verhältnisse.

TEOS/SSP	**100/0**	**90/10**	**80/20**	**70/30**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**30/70**	**20/80**	**10/90**	**0/100**
BET [m^2 g^{-1}]	438	621	641	533	540	68	33	66	110	177	264
Si/Ti theoretisch.	-	19	9	5.7	4	3	2.3	1.9	1.5	1.2	1
Si/Ti gemessen	-	23.5	11.5	6.6	4.9	3.3	2.1	1.1	0.62	0.56	0.23

Die Resultate aus den Porositätsmessungen lassen sich auch durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 95 belegen. Die Strukturierung der Proben nimmt mit zunehmendem SSP-Anteil in der Beschichtungslösung ab. Während eine weitreichende, hexagonale Strukturierung im reinen SiO_2-Film zu sehen ist, ist in den weiteren Proben nur noch eine kurzreichende Periodizität, bzw. wurmartige Porenstruktur sichtbar. Bei der Probe 30/70 lässt sich das schlechte Ergebnis der Röntgendiffraktometrie und N_2-Sorptionsuntersuchungen ebenfalls durch TEM-Aufnahmen belegen, es zeigen sich keine porösen Strukturen. Im Gegensatz dazu sind bei der reinen SSP Probe neben teilweise porösen Bereichen auch unporöse Areale nachweisbar.

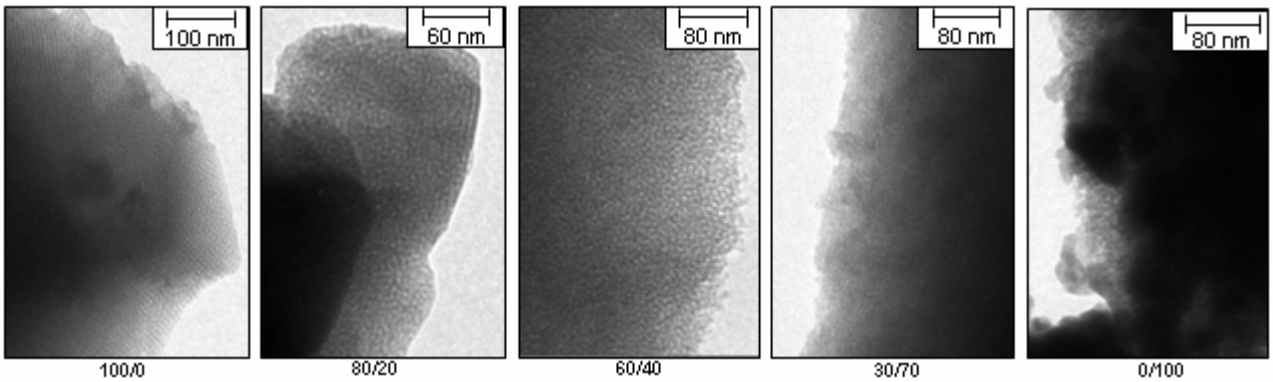


Abbildung 95: TEM-Aufnahmen ausgewählter Proben, mit Zunahme der Konzentration an eingesetztem SSP bestätigt sich der Trend der mit XRD ermittelt wurde.

Bei der Elementzusammensetzung zeigt sich, dass bis zu einem Austausch von 50% TEOS zu SSP, nahezu das theoretische Ti/Si-Verhältnis in der Filmoberfläche nachweisbar ist. Bei weiterem Austausch von TEOS gegen SSP, wird eine stärkere Erhöhung der Ti-Konzentration an der Probenoberfläche beobachtet, als nach der Berechung anzunehmen wäre. Dies ist bei der Probe die zu 100% aus reinem SSP hergestellt wurde am stärksten ausgeprägt. Bei dieser Probe, bei der der theoretische Wert bei einem Verhältnis Si/Ti von 1 liegen sollte, ergibt die XPS-Messung ein Verhältnis von lediglich 0.23 Si zu Ti.

Aus diesem Grund muss davon ausgegangen werden, dass bei erhöhtem Ti-Anteil im Film, keine homogene Verteilung vorliegt und es mit weiterer Erhöhung des Ti-Anteils zu einer Separation der Komponenten kommt.

Für eine genauere Untersuchung und dem Test ob eine reproduzierbare Probendarstellung über diese Methode möglich ist, wurde diese Probenreihe nochmals hergestellt. Allerdings wurde, um die Probenzahl übersichtlicher zu halten, nur jede zweite der zuvor angesetzten Proben hergestellt, so dass die Änderung der Proben-Konzentration diesmal in 20%-Schritten erfolgte.

Auch von dieser Ansatzreihe wurden Diffraktogramme aufgenommen und N_2-Sorptionsmessungen durchgeführt. Sie bestätigen den Trend zu geringerer Strukturierung bei erhöhtem SSP-Anteil. Die Diffraktogramme zeigen für die ersten beiden Proben Reflexe, bei höheren SSP-Anteilen lediglich Reflexschultern. Auch die spezifischen Oberflächen bestätigen den Trend der ersten Ansatzreihe und weisen niedrigere Werte für die Proben mit höheren SSP-Zusätzen auf. Die Daten aus Röntgenbeugung und N_2-Sorption sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Ergebnisse der N_2-Sorption und der Röntgenbeugung für den neuen Ansatz mit TEOS und SSP (z.T. keine Reflexe, nur Schultern (s) vorhanden).

TEOS/SSP	**100/0**	**80/20**	**60/40**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
spez. Oberfläche [m^2 g^{-1}]	958	635	491	253	134	132
XRD d_{100} [nm]	2.71	2.55	-	3.59 (s)	4.16 (s)	6.36 (s)

Um die bei der ersten Probenreihe erwähnte übermäßige Zunahme an Ti-Anteil aufzuklären, wurde bei der Probe 100/0 SSP/TEOS eine Tiefen-Profilmessung mittels XPS durchgeführt. Dazu wurde die Beschichtung sukzessive mit Ar^+-Ionen abgesputtert, dazwischen wurden zu bestimmten Zeiten Messungen zur Bestimmung der jeweils vorliegende Elementverteilung vorgenommen.

Die daraus resultierenden Si/Ti-Verhältnisse sind graphisch in der Abbildung 96 zusammengefasst und lassen die Schlussfolgerung zu, dass hohe SSP Anteile zu einer Phasenseparation führen. Es separieren sich ein Ti-haltiger oberer Bereich des Filmes und ein homogener, gemischtoxidischer Bereich im unteren Teil der Beschichtung.

Die zugrundeliegenden Faktoren und Einflüsse, die zu dieser Separation führen, konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher untersucht werden. Ebenso konnte die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der so dargestellten Beschichtungen, vor allem hinsichtlich ihrer Mesostrukturierung, nicht im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden.

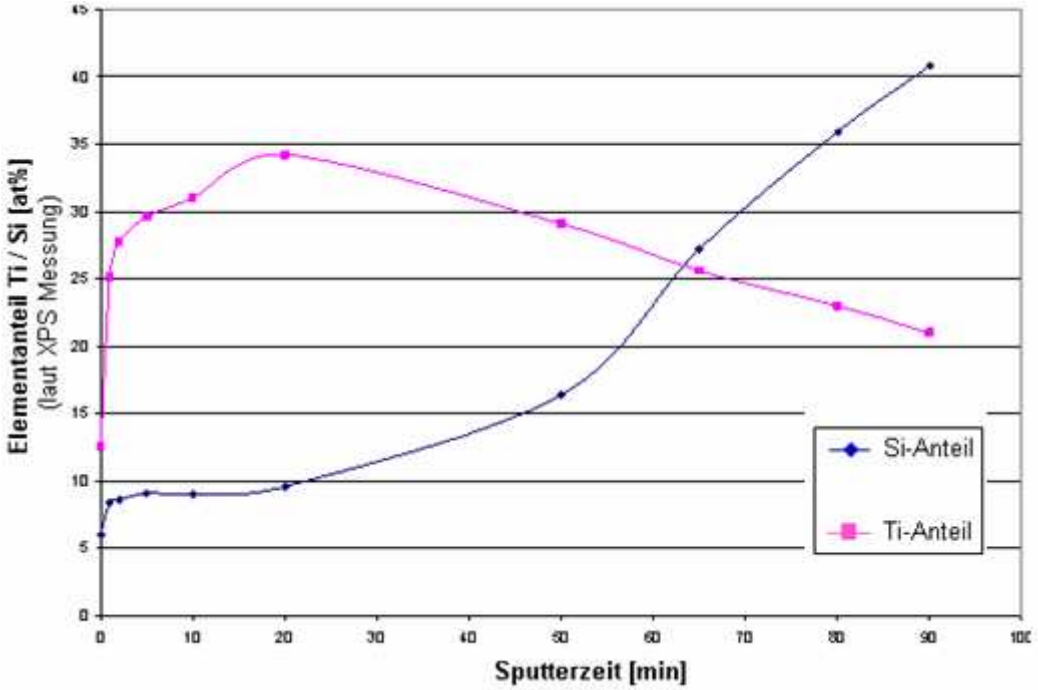


Abbildung 96: XPS-Tiefenprofil-Messung der Probe TEOS/SSP 0/100. Aufgetragen nach Sputterzeit – 1 min Ar^+-Sputtern entspricht ca. 1 nm Tiefe – gegen Si- bzw. Ti-Anteil.

5.4. Beschichtungen ausgehend von TEOS bzw. TIP und SSP

Mit dem in Kapitel 5.3. gezeigten System aus TEOS und SSP können Beschichtungen mit einem maximalen Ti/Si-Verhältnis von 1 zu 1 erhalten werden. Um einen Überschuss an Ti-Anteil in den Beschichtungen zu erzielen, wurde der Silica-Precursor TEOS gegen den TiO_2-Precursor TIP getauscht.

Das dafür verwendete Sol weist einen wesentlich niedrigeren pH-Wert auf, da für die Darstellung von mesoporösen Titandioxidfilmen über den Sol-Gel Prozess wesentlich acideren Bedingungen benötigt werden, als für die Darstellung vergleichbarer Silicafilme. Durch Wechsel des Precursors sollte die Möglichkeit geschaffen werden, den erzielbaren Ti-Anteil bis hin zu reinen TiO_2-Filmen zu erweitern. Damit wäre ein Verfahren gefunden, dass unter Verwendung eines gemischtmetallischen Precursors, die Darstellung von Silica / Titandioxid-haltigen, mesoporöse Beschichtungen in jedem beliebigen Si/Ti-Verhältnis erlaubt.

Zur Darstellung dieser Beschichtungen wurde, abweichend zu vorherigen Ansätzen, das Block-Copolymer P123 als SDA verwendet. Dieses SDA wurde gewählt, da bei dieser Ansatzreihe zusätzlich eine Strukturanalyse mittels GI-SAXS Verfahren angewandt werden sollte und dafür größere Porenradien vorteilhaft sind.

Die Synthese von SiO_2-haltigen Titandioxid Filmen wurde unter Verwendung von Titan(IV)isopropoxid (TIP) unter Austausch von gewissen Anteilen dieses Titandioxid-Precursors gegen SSP vorgenommen.
Desweiteren konnte so auf die Verwendung des SSP in hohen Konzentrationen verzichtet werden, bei denen, wie in Kapitel 5.3 gezeigt, die Mesostruktur und die Porosität stark rückläufig sind. Wie aus Tabelle 27 zu entnehmen, sind für alle Zusammensetzungen Reflexe detektierbar, mit Ausnahme der Probe Si 25/75.

Tabelle 27: Ergebnisse der Röntgenbeugung, Schichtdickenbestimmung und N_2-Sorption für die einzelnen Ansätzen nach Kalzinierung (Si = TEOS, Ti = TIP)

Si-oder Ti-Precursor / SSP	**Si 100/0**	**Si 75/25**	**Si 25/75**	**Ti 25/75**	**Ti 75/25**	**Ti 100/0**
XRD d_{100} [nm]	3.77	4.15	-	5.01	5.50	4.40
Schichtdicke [nm]	170	240	210	320	330	300
spez. Oberfläche [$m^2 g^{-1}$]	233	309	55	105	128	58
Porenradien-verteilung (des) [nm]	3.46	3.24*	1.65*	3.68*	2.46*	3.80*

(*breite Verteilung)

Die Schichtdicken entsprechen den Werten von ähnlich hergestellten, reinen Silica- bzw. Titandioxidfilmen. Nebenbei zeigt dies, dass die Zugabe von SSP die Viskosität des Sols nicht wesentlich beeinflusst. Die N_2-Sorptionsmessungen zeigen, dass der Rückgang der spezifische Oberfläche bei Proben mit hohen SSP-Konzentrationen, weniger stark ausgeprägt, als bei den Ansätzen zuvor. Dies könnte evtl. auf die bessere Aufreinigung und damit einhergehend, auf die geringere Belastung mit Nebenprodukten zurückzuführen sein. Auch die Porenradien sind, mit Ausnahme der zuvor schon erwähnten Probe Si 25/75, alle in dem für das verwendete Tensid, üblichen Rahmen.

Die beschichtete Tacphanfolie wurde im streifenden Einfall von 3 ° mittels Röntgenkleinwinkelstreuung vermessen. Die Filme konnten dazu nicht kalziniert werden, daher wurden zusätzlich auf anderen Substraten hergestellte Filme nach Kalzinierung mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Die Ergebnisse der GI-SAXS Messungen sind in Abbildung 97 miteinander verglichen.

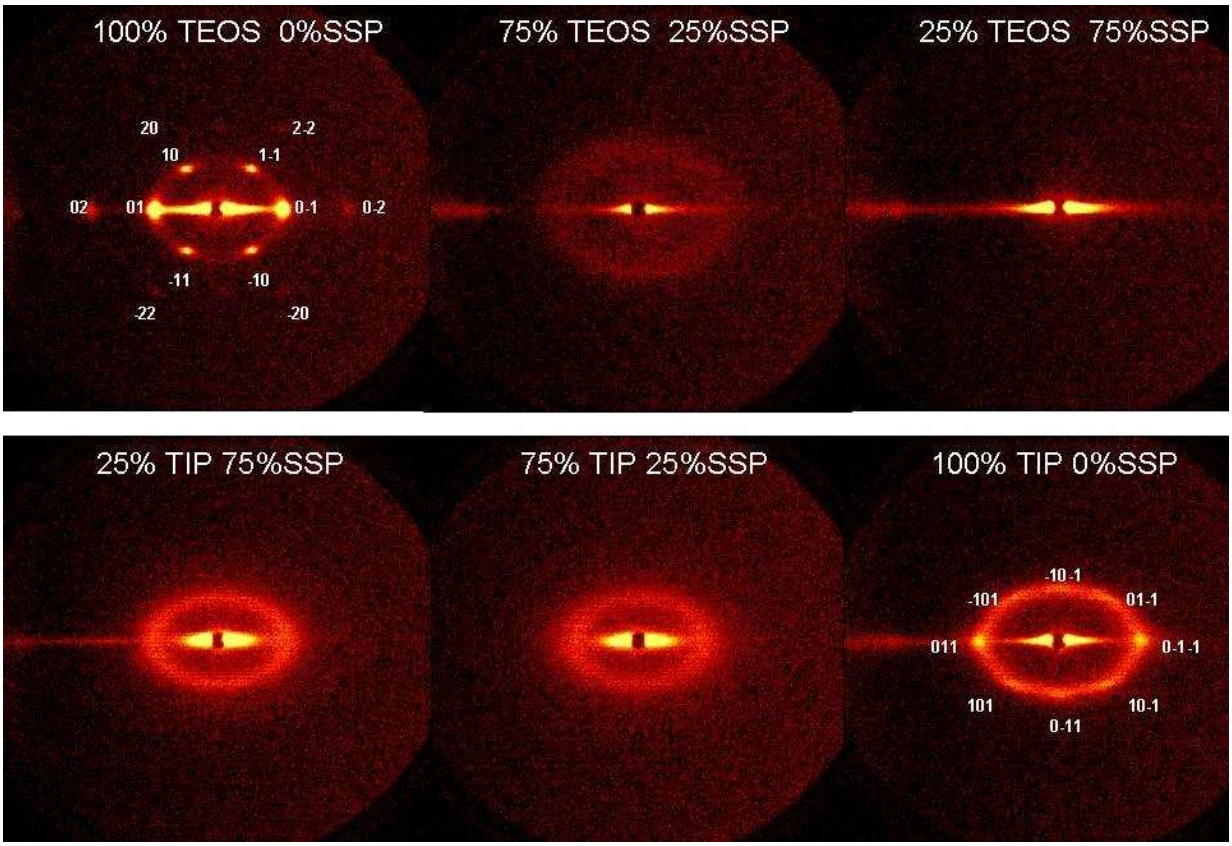


Abbildung 97: GI-SAXS Messungen (3 ° Einfallswinkel) an TEOS/TIP Proben mit unterschiedlichen SSP-Anteilen. Die Aufnahmen von den reinen SiO_2 (oben links) und TiO_2 Beschichtungen (unten rechts) lassen sich durch Indizierung unterschiedlichen Strukturierungen zuordnen.

So zeigt das Streubild für die Probe mit reiner Silicamatrix eine hochgeordnete hexagonale Strukturierung. Hingegen zeigen die mit SSP modifizierten Silicafilme eine zurückgehende Qualität in der Strukturierung, wobei die Probe Si 25/75 als unstrukturiert angesehen werden muss.

Für die beiden Proben, die mit TIP und SSP hergestellt wurden, zeigt sich ein gut ausgeprägter Ring. Bei der reinen TiO_2 Probe zeigen sich diskrete Streumaxima, die sich, wie schon bei der reinen Silicaprobe, indizieren lassen. Das Ergebnis für die reine TiO_2 Probe ist eine kubische Struktur, die sich der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ zuordnen lässt.

In den, in Abbildung 98 wiedergegebenen TEM-Aufnahmen lassen sich die Ergebnisse der SAXS-Messungen gut belegen. Die Aufnahme für den mit reinem TEOS hergestellten Film zeigt eine über große Flächen hexagonale Ordnung. In der kleinen Abbildung ist eine Aufsicht auf das hexagonale Porensystem möglich.

Genauso wie aus den SAXS Messungen, geht auch aus den TEM-Aufnahmen hervor, dass die Ordnung im SSP-haltigen System zurückgeht, die Porosität allerdings in allen Proben noch gut erkennbar bleibt.

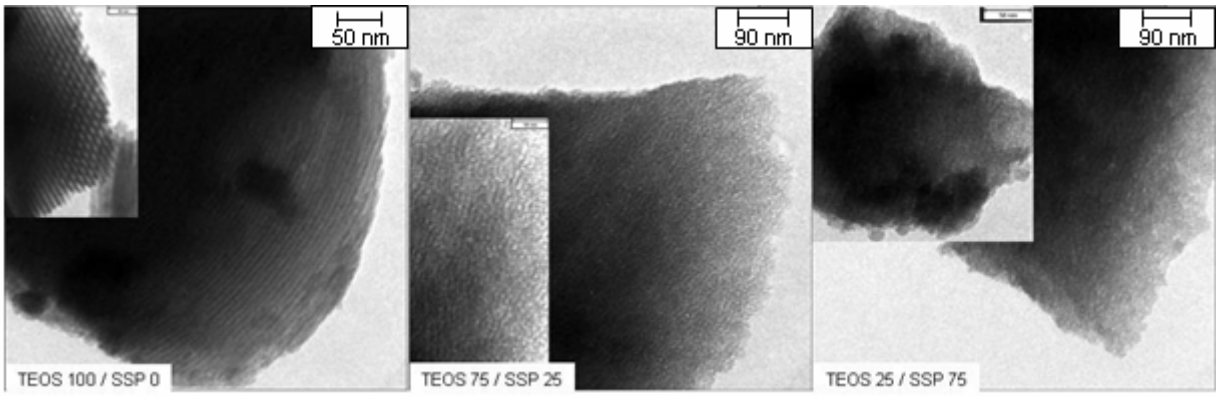


Abbildung 98: TEM-Aufnahmen der mit TEOS und SSP hergestellten Filme.

Die Strukturierung der mittels TIP und SSP hergestellten Filme zeigt keine signifikante Veränderung in Abhängigkeit von der SSP-Konzentration (Abbildung 99). Erst für den reinen TiO_2-Film ist die Ausbildung einer einheitlichen kubischen Phase festzustellen.

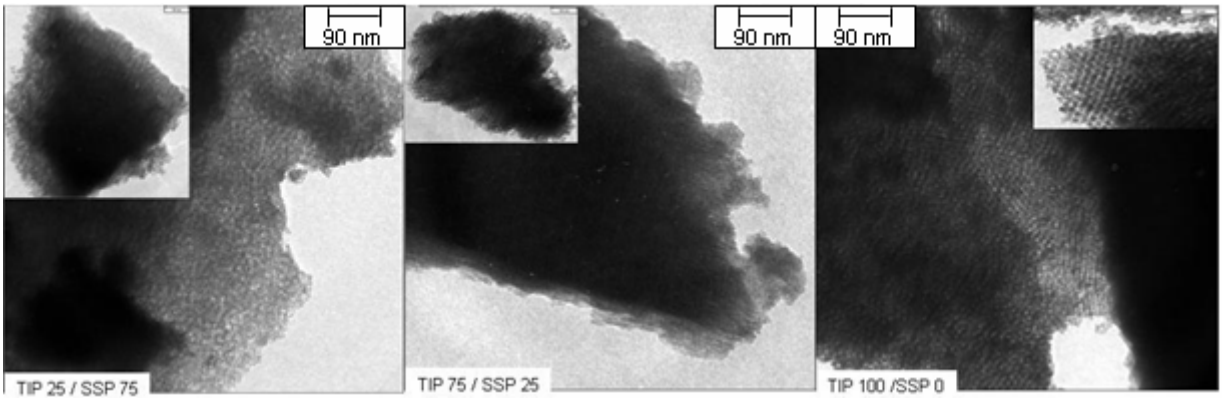


Abbildung 99: TEM-Aufnahmen der mit TIP und SSP hergestellten Filme.

Eine detailliertere Beschreibung der reinen TiO_2-Filme findet sich im anschließenden Kapitel 6, „TiO_2-Filme und Photokatalyse“.

Die Elementzusammensetzung wurde mittels XPS-Analyse für die beiden Proben Ti 25/75 und Ti 75/25 bestimmt. Das Ti/Si-Verhältnis für die Probe Ti 25/75 liegt bei 2.52, das für die Probe Ti 75/25 bei 3.23, nach jeweils 30 Minuten Ar^+-Sputtern.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Synthese des „single-source“-Precursors erfolgreich verlief. Die größere Problematik bei diesem System ist eher in der Aufreinigung zu sehen, da durch Kugelrohrdestillation größere Ausbeuteverluste einkalkuliert werden müssen. Details zur Darstellung und Aufreinigung finden sich im zugehörigen Experimentellen Teil (s. Kapitel 5.5.1.1).

Die Co-Kondensation des SSP mit TEOS oder TIP lässt sich in jedem beliebigen Verhältnis der Edukte zueinander durchführen. Die Bedingungen für die Kondensation wurden dem jeweiligen reinen Precursor angepasst. Das SSP konnte unter beiden Bedingungen zur Darstellung von porösen Beschichtungen eingesetzt werden.

Der Grad der Mesostrukturierung der gemischtoxidischen Filme zeigt für zunehmende Konzentration an SSP eine Abnahme, die sich womöglich durch die unterschiedlich schnellen Kondensationsgeschwindigkeiten und damit einhergehender Separation erklären lässt. Ein weiterer Faktor der zur Separation beitragen könnte, ist möglicherweise in der organischen Brücke, die die beiden Metallzentren verbindet, zu sehen.
Im Rahmen dieser Arbeit lies sich das Phänomen dieser Phaseseparation im Querschnitt der Schicht, nicht erklären.

5.5. Experimenteller Teil

5.5.1. Synthese des „single-source“ Precursors

5.5.1.1. Darstellung von 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on

Die Darstellung des SSP wurde nach der Vorschrift von Schubert *et al.*[135, 182] durchgeführt, wobei im Anschluss an die Synthese der Vorstufe eine Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation an einer Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteter Ölpumpe erfolgte. Dieser zusätzliche Aufreinigungsschritt konnte zu einer wesentlich höheren Reinheit des Produktes beitragen.

Ansatz:

Tabelle 5.1: Einwaagen für den neuen Ansatz, Vorstufe für SSP:

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mmol]
Natriumiodid (trocken)	15.08 g	149.89	-	0.101
Chloropropyltriethoxysilan	25.0 mL	347.29	1.00	0.10
Kaliumcarbonat (trocken)	13.80 g	138.16	-	0.100
Acetylaceton	10.3 mL	100.12	0.97	0.10
Aceton	ca. 60 mL	58.1	0.79	-

Versuchsvorbereitung:

Vor Versuchsbeginn wurde Aceton mit Molekularsieb 3 Å und anschließend über $CaCl_2$ getrocknet und unter Argonatmosphäre abdestilliert.

Durchführung:[135, 182]

Es wurden 15.08 g (0.101 mol) trockenes Natriumiodid in einen 250 mL Schlenkkolben eingewogen und mit ca. 60 mL trockenem Aceton zur Lösung gebracht. Dazu wurden anschließend 25.0 mL (0.10 mol) Chloropropyltriethoxysilan zugegeben und bei 85 °C unter Schutzgas 18 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 13.8 g (0.10 mol) trockenes Kaliumcarbonat und 10.3 mL (0.10 mol) Acetylaceton zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 70 h unter Rückfluss wurde die Lösung abzentrifugiert (10 min bei einer

Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen/min) und das Produkt bei 120 ℃ und 10^{-2} mbar nach Entfernen des Lösemittels, destilliert. Es wurde eine leicht gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von ca. 90% erhalten.

Ergebnis:

NMR-Spektren:

^{1}H-NMR (400.13 MHz,$CDCl_3$) δ [ppm]: 0.47 – 0.49 (2 H , m, -C$\underline{H_2}$Si), 0.51 – 0.57 (m, -C$\underline{H_2}$Si von Nebenprodukt), 0.99 – 1.05 (11 H, m, C$\underline{H_3}CH_2OSi$- von Haupt- und Nebenprodukt), 1.13 – 1.21 und 1.28 – 1.36 (m, C$\underline{H_2}CH_2Si$), 1.60 – 1.77 (m, -C$\underline{H_2}CH_2CH_2Si$ für die Ketoform), 1.93 (s, C$\underline{H_3}$C(O) für die Enolform), 1.97 (s, C(O)C$\underline{H_3}$ für die Ketoform), 2.04 – 2.08 (m, -C$\underline{H_2}CH_2CH_2Si$ für die Enolform), 3.31 – 3.34 und 3.43 – 3.47 (t, $CH_2C\underline{H}[C(O)CH_3]_2$ für die Ketoform), 3.56 – 3.66 (8 H, m, $CH_3C\underline{H_2}OSi$- von Haupt- und Nebenprodukt), 5.27 (s, $CH_3COC\underline{H}$).

^{13}C-NMR (100.62 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 9.93 ($\underline{C}H_2Si$ von Nebenprodukt), 11.8 ($\underline{C}H_2Si$), 17.8 ($\underline{C}H_3CH_2OSi$), 19.2 (CH_3COC=CH von Nebenprodukt), 21.8 ($\underline{C}H_2CH_2Si$ von Nebenprodukt), 22.3($\underline{C}H_3CO$), 21.8 ($\underline{C}H_2CH_2Si$), 30.1 ($\underline{C}H_2CH_2CH_2Si$), 57.8 ($CH_3\underline{C}H_2OSi$), 30.8 ($\underline{C}H_3CO$ von Nebenprodukt), 68.0 ($\underline{C}HCH_2CH_2CH_2Si$ für die Ketoform), 69.6 ($\underline{C}H_2CH_2CH_2Si$ von Nebenprodukt), 99.2 ($\underline{C}HC(O)CH_3$ von Nebenprodukt), 109.9 ($\underline{C}CH_2CH_2CH_2Si$ für die Enolform), 171.5 ($CH_3\underline{C}$(O)=CH von Nebenprodukt), 190.6 ($\underline{C}(O)CH_3$ für die Enolform), 196.2 ($CH_3\underline{C}(O)CH$) 203.7 ($\underline{C}(O)CH_3$ für die Ketoform).

Da im Produkt ca. 25% Nebenprodukt enthalten war, wurde bei 0.04 mbar und 90 ℃ eine Kugelrohrdestillation durchgeführt. Dadurch konnte das Produkt von noch enthaltenen Edukten und vom Nebenprodukt abgetrennt werden. Es entstand eine klare, fast farblose Lösung, allerdings wurde nur eine geringe Ausbeute von ca. 30% erzielt.

Interpretation des ^{1}H-NMR-Spektrums nach der Kugelrohrdestillation:

^{1}H-NMR (400.13 MHz,$CDCl_3$) δ [ppm]: 0.37 – 0.48 (2 H , m, -C$\underline{H_2}$Si), 0.95 – 1.00 (9 H, m, C$\underline{H_3}CH_2OSi$-), 1.09 – 1.18 und 1.24 – 1.32 (2 H, m, C$\underline{H_2}CH_2Si$), 1.61 – 1.67 (2 H, m, -C$\underline{H_2}CH_2CH_2Si$ für die Ketoform), 1.89 (s, C$\underline{H_3}$C(O) für die Enolform), 1.93 (s, C(O)C$\underline{H_3}$ für die Ketoform), 2.04 (1 H, t, $^3J_{HH}$ = 8.23 Hz, -C$\underline{H_2}CH_2CH_2Si$ für die Enolform), 3.41 (t, $^3J_{HH}$ = 7,19 Hz, $CH_2C\underline{H}[C(O)CH_3]_2$), 3.53 – 3.61 (6 H, m, $CH_3C\underline{H_2}OSi$-), 16.48 (s, $CH_2C\underline{H}[C(O)CH_3]_2$).

^{13}C-NMR (100.62 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 9.79 ($\underline{C}H_2Si$), 17.7 ($\underline{C}H_3CH_2OSi$ von Haupt- und Nebenprodukt), 20.5, 22.1, 23.5, 28.4, 30.0, 57.7 ($CH_3\underline{C}H_2OSi$), 30.7 ($\underline{C}H_3CO$ von Nebenprodukt), 67.8 ($\underline{C}HCH_2CH_2CH_2Si$ für die Ketoform), 109.8 ($\underline{C}CH_2CH_2CH_2Si$ für die Enolform), 190.4 ($\underline{C}(O)CH_3$ für die Enolform), 203.5 ($\underline{C}(O)CH_3$ für die Ketoform).

5.5.1.2. 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on komplexiert mit TIP

Ansatz:

Tabelle 5.2: Einwaagen für den SSP-Ansatz:

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mmol]
3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on	1.82 g	304.45	-	5.69
Tetraisopropylorthotitanat	1.68 mL	225.13	0.96	5.69

Durchführung:

Unter Argonatmosphäre wurden zu 1.82 g (5.69 mmol) 3-Acetyl-6-triethoxysilylhexan-2-on 1.68 mL (5.69 mmol) Tetraisopropylorthotitanat gegeben und die gelb gefärbte Lösung bei Raumtemperatur 15 min gerührt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur das bei der Reaktion entstandene Isopropanol im Vakuum vom Produkt abdestilliert.

^{1}H-NMR (400.13 MHz,$CDCl_3$) δ [ppm]: 0.52 – 0.56 (2 H, m, -C$\underline{H}_2$Si), 1.06 – 1.08 (27 H, m, C$\underline{H}_3CH_2OSi$- und $(C\underline{H}_3)_2CHO$-), 1.39 – 1.51 (2 H, m, -$CH_2C\underline{H}_2CH_2Si$), 2.00 (6 H, s, C$\underline{H}_3$C-), 2.20 (2 H, m, -C$\underline{H}_2CH_2CH_2Si$), 3.67 – 3.70 (3 H, m, $(CH_3)_2C\underline{H}O$-), 4.07 – 4.66 (6 H, m, $CH_3C\underline{H}_2OSi$-).

^{13}C-NMR (100.62 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 10.7 ($CH_2CH_2C\underline{H}_2Si$), 18.0 ($(\underline{C}H_3CH_2O)_3Si$), 18.2 ($CH_2\underline{C}H_2CH_2Si$), 24.9 (C-$\underline{C}H_3$), 25.2 ($(\underline{C}H_3)_2CHO$-), 32.3 ($C\underline{H}_2CH_2CH_2Si$), 57.8, 57.9, 58.0 ($(CH_3\underline{C}H_2O)_3Si$), 64.7 ($(CH_3)_2\underline{C}HO$-), 112.6 ($\underline{C}(C\text{-}CH_3)_2$), 196.6 ($\underline{C}$-$CH_3$), 208.6 ($\underline{C}$-$CH_3$).

5.5.2. Filmpräparation mit TEOS mit 0 – 100% SSP

Die Herstellung der in Kapitel 5.3. beschriebenen mesoporösen Filme mit definiertem Titangehalt zwischen 0% und maximal 50% konnte durch Variation der zugegebenen Menge an SSP und gleichzeitiger Verringerung des verwendeten TEOS-Anteils erreicht werden. Für eine solche Versuchsreihe wurden die Abstufungen in 10%-Schritten, ausgehend von 0% Zugabe bis 100% SSP, durchgeführt.[133]

Der typische Reaktionsansatz wurde auf 10 g Ansatzgröße ausgelegt, d.h. in einem Becherglas wurden 7.50 g (0.163 mol) Ethanol mit 0.45 g (0.025 mol) destilliertem Wasser und 0.33 g (0.07 M; 2.19 *10^{-5} mol) HCl vorgelegt. Hierzu wurde 0.5 g Brij56 (5 Gew%) als strukturdirigierendes Agens zugegeben.

Anschließend wurde die entsprechende Menge an TEOS bzw. SSP, insgesamt immer 0.0084 mol, zugegeben, sodass der Gesamtanteil an anorganischen Spezies im Sol konstant gehalten wurde.

Genaue Mengen sind für alle hergestellten Konzentrationen in Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3: Einwaagen für die einzelnen Ansätze in der Versuchsreihe für TEOS und SSP, berechnet auf 0.0084 mol Gesamtmenge an Si und Ti im Ansatz.

SSP/ TEOS	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
TEOS [g]	0	0.175	0.35	0.53	0.70	0.87	1.04	1.22	1.40	1.53	1.73
SSP [g]	2.22	2.02	1.78	1.56	1.34	1.11	0.89	0.67	0.45	0.22	0

Nach Zugabe der entsprechenden Mengen an TEOS bzw. SSP wurde unter Rühren die Beschichtungslösung homogenisiert und anschließend nach bestimmter Alterungszeit des Sols, typischerweise 3 h mittels „Spin-coating“ (4000 rpm / 30 sec) oder „Dip-coating“ (Ziehgeschwindigkeit 250 mm/min) die gemischtoxidischen Filme auf Si-Wafer und Objektträger abgeschieden.

Die Restlösung wurde zur Pulverherstellung für die N_2-Sorptionsmessungen über den Castingprozess verwendet und bei 550 ℃ für 3 h kal ziniert.

Die durch „Spin-“ oder „Dip-coating“ hergestellten Filme wurden nach Alterung über Nacht für 3 h bei 350 ℃ an Luftatmosphäre kalziniert.

5.5.3. Filmpräparation mit TEOS oder TIP und SSP

Für den Ansatz zur Darstellung gemischtoxidischer Filme, ausgehend von TEOS, wurde analog zu oben angegebenen Ansätzen der Proben Si 100/0, Si 75/25, Si 25/75, mit den in Tabelle 5.4. angegebenen Ansatzmengen dargestellt und mittels „Spin-coating“ auf Si-Wafer, Glasträger und Tacphanfolie aufgebracht.

Darstellung gemischtoxidischer Filme ausgehend von TIP:

Hierfür wurde P123 in Ethanol gelöst, währenddessen TIP mit konzentrierter Salzsäure gut homogenisiert wurde. Dabei wurde die anfänglich trübe Lösung nach wenigen Minuten wieder klar, woraufhin die beiden Mischungen vereinigt wurden und nach Alterungszeiten von 2 h die Lösung auf Si-Wafer, Glasträger und Tacphanfolie durch „Spin-coating“ aufgebracht wurde.

Tabelle 5.4: Ansatzmengen für gemischoxidische Ti-Si-Filme mit TIP als Precursor

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mmol]
Pluronic P123	0.25 g	5800		$4.35*10^{-5}$
Ethanol	3.0 g	46	0.78	0.065
HCl (konz.)	0.68 mL			
Tetraisopropylorthotitanat	1.4 mL	284	0.96	$5.1*10^{-3}$

Die verwendeten Ansatzmengen für die Beschichtungen mit TEOS oder TIP und SSP sind in Tabelle 5.5. zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Angaben zu den einzelnen Ansätzen für die Si/Ti-Reihe:

Si	Ti	SSP	TEOS [g]	TIP [g]	SSP [g]	P123 [g]	EtOH [g]	HCl [g] (konz)	H_2O [g]
100	**-**	0	0.86	-	-	0.25	3.75	0.16 (0.07M)	0.23
75	**-**	25	0.33	-	0.14	0.13	1.88	0.08 (0.07M)	0.11
25	**-**	75	0.11	-	0.42	0.13	1.88	0.08 (0.07M)	0.11
-	**25**	75	-	0.17	0.40	0.12	1.50	0.40	-
-	**75**	25	-	1.00	0.27	0.25	3.00	0.80	-
-	**90**	10	-	1.35	0.11	0.25	3.00	0.80	-
-	**100**	0	-	5.38	-	1.00	12.00	3.00	-

6. Mesoporöse TiO_2-Filme

6.1. Titandioxid

Titandioxid ist aufgrund seiner Eigenschaften als Halbleiter, seines relativ breiten Leitungsbands und seines hohen optischen Absorptionsvermögen für UV-Licht, ein interessantes Material für eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten wie z.B in der Photokatalyse oder als UV-Absorber.[183] Aufgrund dieser Merkmale werden, speziell im Bereich der Nanotechnologie, diverse Anwendungsfelder für dieses Material intensiv erforscht, da es in Bereichen wie der Sensortechnik,[184] der Photokatalyse,[185] aber auch der Photovoltaik[186, 187] oder Wasserspaltung[188] von Interesse ist.

In der Natur kommt Titandioxid in den Kristallmodifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. Die thermodynamisch stabilste Modifikation ist dabei die Rutil-Struktur. Anatas und Brookit gehen bei Temperaturen zwischen 800 ℃ bis 1000 ℃ in Rutil über, welches einen Schmelzpunkt von 1850 ℃ aufweist. [92] In allen drei Strukturen ist jedes Ti-Atom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, allerdings sind die Koordinationspolyeder unterschiedlich miteinander verknüpft. Abbildung 100 zeigt die Verknüpfung mit Nachbaroktaedern über vier bei Anatas, über drei bei Brookit und zwei gemeinsame Kanten beim Rutil.

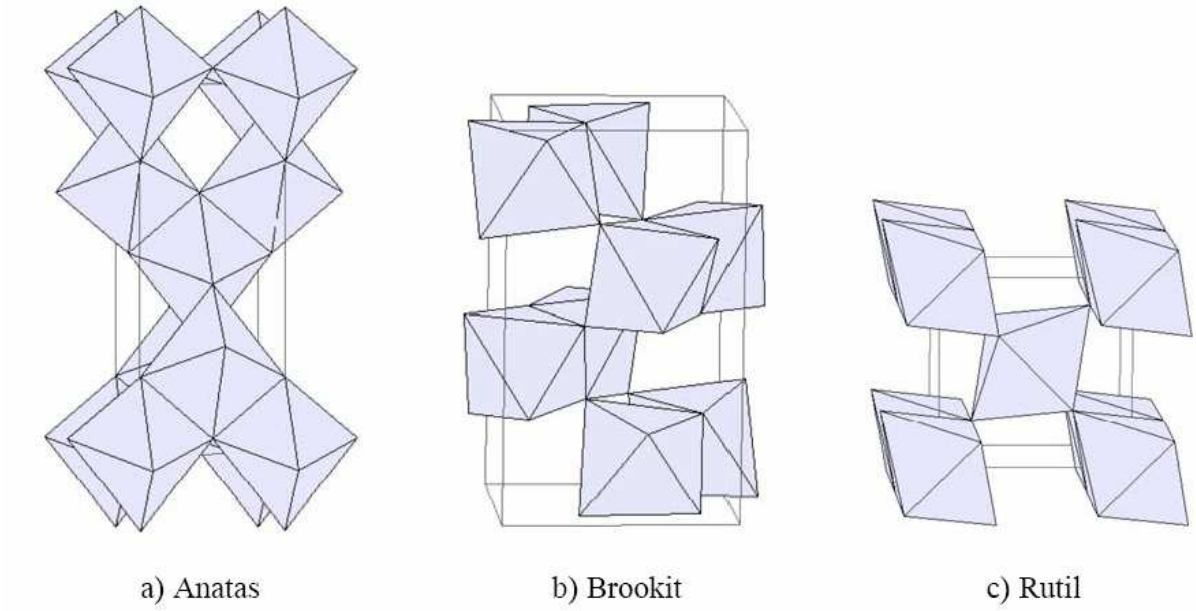


Abbildung 100: Die drei Kristallmodifikationen von Titandioxid.[189]

Durch die verschiedenen Kristallstrukturen ergeben sich Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der drei Modifikationen, für die zwei interessantesten Modifikationen, Anatas und Rutil, sind sie in Tabelle 28 noch einmal angegeben.

Tabelle 28: Physikalische Eigenschaften von Anatas und Rutil.[185]

	Anatas	Rutil
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Gitterkonstanten [Å]	a = 3.78; c = 9.52	a = 4.59; c = 2.96
Dichte [g cm^{-3}]	3.9	4.26
Brechungsindex	2.55	2.8
Bandlücke E_g [eV]	3.3	3.1

Für die technische Darstellung von TiO_2 gibt es verschiedene Methoden. So wird für die großtechnische Darstellung das Mineral Ilmenit ($FeTiO_3$) oder mineralisches Rutil eingesetzt, die über das Sulfat- bzw. Chloridverfahren aufgeschlossen werden.[190]

Das Sulfatverfahren eignet sich dabei auch für TiO_2-ärmere Rohstoffe. Bei diesem Verfahren wird mit konzentrierter Schwefelsäure das Mineral aufgeschlossen und das enthaltene Eisen mit Wasser und Eisenschrott zu Eisen(II)-oxid reduziert. Gleichzeitig wird Titandioxid-Hydrat [$TiO_2 * H_2O$] ausgefällt, welches daraufhin in Drehöfen bei 800 bis 1000 ℃ zu Titandioxid reagiert.

Für Rohstoffe mit hohem Titangehalt findet das Chloridverfahren Anwendung. Hierbei reagiert der Rohstoff mit Chlorgas in Gegenwart von Kohle zu $TiCl_4$, welches mit Sauerstoff zu Titandioxid und Chlorgas umgesetzt wird. Das resultierende Chlorgas wird aufgefangen und dem Prozess wieder zugeführt.

Kommerziell erhältliche, hochdisperse Titandioxid-Nanopartikel (< 100 nm), die aufgrund ihrer hohen Oberflächen für katalytische Anwendungen von Interesse sind, können entweder nach dem Aerosil-Verfahren (P25, Degussa) oder über den Sol-Gel Prozess dargestellt werden. Bei beiden Verfahren lassen sich Partikelgrößen über die gewählten Reaktionsbedingungen einstellen.[190]

Beim Aerosil-Verfahren wird gasförmiges $TiCl_4$ in Gegenwart von Knallgas in der Flamme zersetzt. Bei der Darstellung über den Sol-Gel Prozess wird gefälltes Titandioxid-Hydrat durch nachfolgendes Erwärmen dehydratisiert.

Das entstehende TiO_2 wird als Pigment verwendet, wobei die Kristallitgröße mehrere hundert Nanometer beträgt.

Titandioxid findet aufgrund seiner Stabilität, geringen Toxizität und der kostengünstigen Herstellungsmethoden in vielen verschiedenen Bereichen Verwendung. Das zeigt sich auch in den Produktionsmengen. So wurden allein 2003 weltweit 4.2 Mio/t TiO_2 hergestellt.[191]

Aufgrund der hohen Brechungindizes von Anatas und Rutil hat es hervorragende

pigmentoptische Eigenschaften und ist deshalb das meistverwendete Weißpigment mit dem höchsten Aufhell- und Deckvermögen überhaupt. Infolge dessen findet es Anwendung in Farben und Lacken, oder als Aufheller und Füllstoff in der Papierherstellung. Aufgrund der geringen Toxizität wird es auch in Lebensmitteln (Wurstumhüllung, Zigarren) und Kosmetika (Sonnenschutzmittel, Seifen, Zahnpasten) eingesetzt, während es seiner thermischen Stabilität wegen als Katalysatorträger (in Oxidationskatalysatoren als Trägermaterial von z.B. Pt, Pd, Ru) bzw., aufgrund der photokatalytischen Aktivität, selbst als Katalysator Verwendung findet.

Während für die klassischen Pigmentanwendungen die Rutil-Modifikation die geeignetste Form (höchster Brechungsindex) ist, sind für Anwendungen in der Nanotechnologie Anatas-Partikel die am gefragtesten (größte Bandlücke).

TiO_2-Nanopartikel finden z.B. bei der Herstellung von organischen Solarzellen Verwendung.[186] Dabei werden sie als Photoelektrode auf ITO-Glas abgeschieden und dienen als Träger des Farbstoffs, der für die Lichtabsorption verantwortlich ist. Desweiteren wurden in den letzten Jahren diverse Anwendungen für TiO_2-Nanopartikel erforscht. So können diese für selbstreinigende Oberflächen, zur Aufreinigung von Raumluft, als antibakterielle Schichten, Antifogging-Beschichtungen und zur Wasseraufreinigung eingesetzt werden.

Diese letztgenannten Einsatzgebiete beruhen auf der photokatalytischen Aktivität des Titandioxids. Diese Eigenschaft wurde in dieser Arbeit am Beispiel des Abbaus eines Farbstoffes getestet.

6.2. Photokatalyse mit TiO_2

Unter photokatalytischer Aktivität, genauer einer photoassistierten katalytischen Reaktion, versteht man die bei Einwirkung von Licht einer bestimmten Wellenlänge erzeugten, angeregten Zustände eines Stoffes. Zu diesen photokatalytisch aktiven Materialen zählen neben TiO_2 z.B. auch ZnO[192, 193], Fe_2O_3[194, 195], WO_3[196], wobei sich nach Bewertung der Materialien hinsichtlich ihrer Toxizität, Resistenz gegen Photokorrosion, Verfügbarkeit, katalytischer Effizienz und den Kosten, eindeutig TiO_2 als das zu bevorzugende Material herausstellte. Die für die photokatalytische Verwendung am besten geeignete Modifikation ist Anatas, aufgrund der größeren Bandlücke (s. o.).

Die elektronische Struktur von TiO_2 kann über das in Abbildung 101 skizzierte Energiebändermodell beschrieben werden. Dabei bilden die 2p-Orbitale des Sauerstoffs das Valenzband, die leeren 3d-Orbitale des Titans das Leitungsband. Die Bandlücke E_g beträgt 3.1 eV bei der Rutil- und 3.3 eV bei der Anatasstruktur.[197]

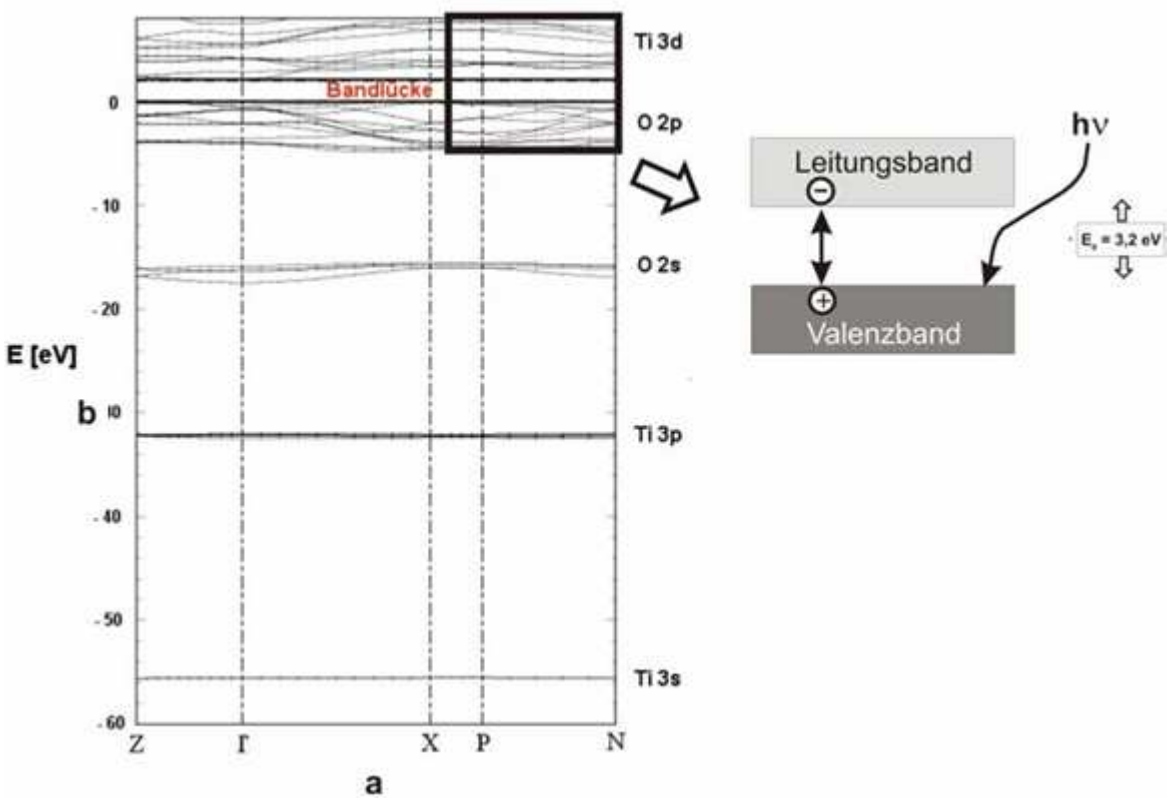


Abbildung 101: Energieniveauschema für Übergang Valenzband zu Leitungsband im TiO_2.[197]

Der prinzipielle Ablauf der Photokatalyse lässt sich in mehrere Zwischenschritte aufteilen. Der Initialschritt besteht in der Absorption eines Photons mit einer bestimmten Wellenlänge, das ausreichend Energie zur Anregung von Elektronen aus einem energetisch niedrigeren in einen energetisch höheren Zustand besitzt. Dadurch lässt sich ein Elektron, unter Bildung eines Elektron-Loch Paares, vom Valenzband in das Leitungsband anregen.

Daraufhin erfolgt die Trennung des Elektron-Loch Paares durch Diffusion des Elektrons an die Oberfläche des Halbleiters. In einem weiteren Schritt führt das Elektron eine Reduktions-, das Loch eine Oxidationsreaktion herbei, z.B. Bildung von OH*-Radikalen aus OH^--Ionen, woran sich chemische Folgereaktionen, wie z.B. die Zersetzung organischer Moleküle, anschließen können.

Zur Bildung des Elektron-Loch Paares muss die Energie des Photons größer sein als die Bandlücke E_g. Diese Bandlücke E_g ist im Fall von Anatas ca. 3.3 eV groß, d.h. nur Energie mit einer Wellenlänge von bis zu 390 nm (UV-Licht) trägt zur Anregung bei.

Zusammengefasst können folgende, in Gleichung 5 - 13 dargestellten, Prozesse ablaufen.[198]

$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ Gleichung (5)

$e^- + Ti(IV)O\text{-}H \rightarrow Ti(III)O\text{-}H^-$ Gleichung (6)

$h^+ + Ti(IV)O\text{-}H \rightarrow Ti(IV)O^-\text{-}H^+$ Gleichung (7)

$h^+ + \frac{1}{2}\, O^{2-}_{Gitter} \leftrightarrow \frac{1}{4}\, O_2\,(g) + Loch$ Gleichung (8)

$e^- + O_{2,s} \rightarrow O_{2,s}^-$ Gleichung (9)

$O_{2,s}^- + H^+ \leftrightarrow HO_{2,s}$ Gleichung (10)

$h^+ + Ti(III)O\text{-}H^- \rightarrow Ti(IV)O\text{-}H$ Gleichung (11)

$e^- + Ti(IV)O^{\cdot}\text{-}H^+ \rightarrow Ti(IV)O\text{-}H$ Gleichung (12)

$O_{2,s} + Ti(IV)O^{\cdot}\text{-}H^+ \rightarrow Ti(IV)O\text{-}H + O_{2,s}$ Gleichung (13)

Gleichung 6 - 10 sind mögliche photokatalytisch aktivierte Redoxreaktionen, die Reaktionen 11 - 13 zeigen die Rekombinationsmöglichkeiten auf.

Für photokatalytische Abbaureaktionen werden mehrere Mechanismen wie z.B. Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal oder Mars und van Krevelen Mechanismus diskutiert, zu einer allgemein anerkannten Erklärung ist es noch nicht gekommen.[199]

6.3. Darstellung von mesoporösen TiO_2-Filmen

6.3.1. Reine TiO_2-Filme

Die Darstellung von mesoporösen Titandioxid-Filmen über den Sol-Gel Prozess erfolgt analog dem für Siliziumdioxid-Filme postulierten EISA-Mechanismus. Das bedeutet, dass die Ausbildung des supramolekularen Templats und die Kondensation der anorganischen Spezies simultan während des Beschichtungsvorgangs erfolgen.[51] Im Unterschied zur Darstellung von Siliziumdioxid-Filmen kann hier ein stabiles Sol nur bei einem weit niedrigeren pH-Wert erhalten werden.

Die Darstellung der TiO_2-Filme erfolgte nach einem, an die Literatur von Stucky *et al*.[200] zur Darstellung von Eu-dotierten TiO_2-Filmen angelehnten, Verfahren. Als Precursor wurde wiederum TIP eingesetzt, zur Katalyse Salzsäure und als Lösemittel Ethanol.

Die Filme wurden nach einer Alterungszeit des Sols von 4 h auf Si-Wafer bzw. für die photokatalytischen Versuche auf Glasträger, mittels Spin- oder Dip-coaten aufgebracht und anschließend kalziniert. Um die Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der Modifikation zu untersuchen, wurden die Filme bei Temperaturen zwischen 300 °C und 550 °C jeweils für 3 h kalziniert. Dabei resultierte für die Filme, die bei 300 °C und 350 °C kalziniert wurden, eine amorphe Titandioxid-Phase, welche eine kubische Mesophase aufwiesen, während die Filme bei höheren Temperaturen zur Anatasmodifikation getempert wurden und Nanokristallite ausbildeten.

Der Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Mesostrukturierung der Proben lässt sich aus Abbildung 102 ersehen, welches die Diffraktogramme der Kurzwinkelmessung für Proben bei 300 °C bis 550 °C Kalzinierungstemperatur zeigt.

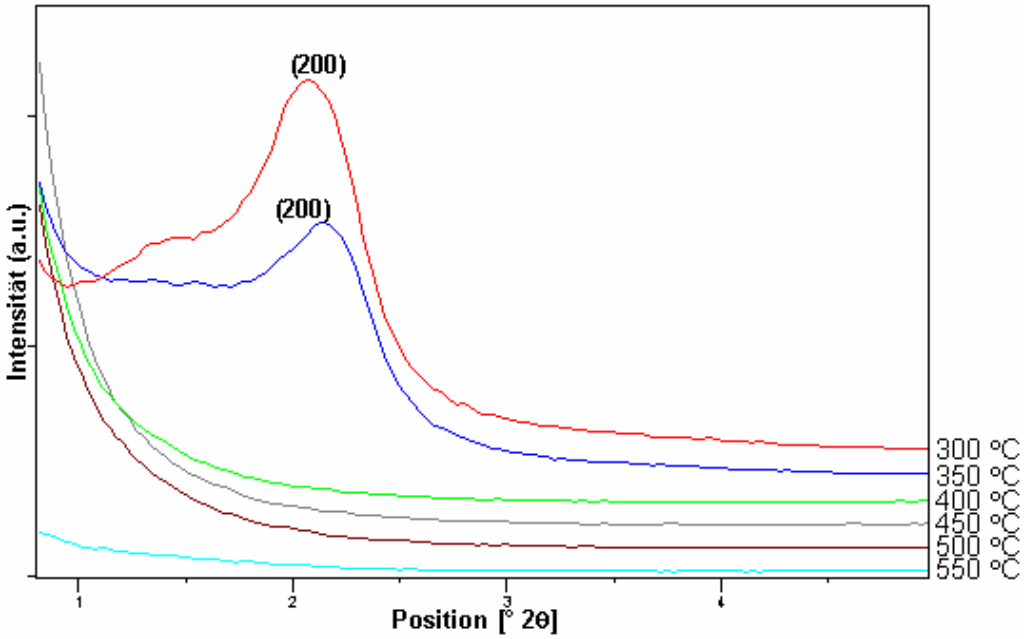


Abbildung 102: Kurzwinkelmessungen der Proben mit Kalzinierungstemperaturen von 300 °C bis 550 °C, zwischen 0.9 und 5 °2 θ.

Dabei ist für die amorphen Proben die Mesostrukturierung des Films gut am (200) Reflex bei ca. 2 °2 θ abzulesen, während die kristallinen Proben, keine Mesostrukturierung aufweisen. Die Übergangstemperatur zwischen 350 und 400 °C von amorph zu kristallin wurde auch durch temperaturabhängige XRD Weitwinkelmessungen belegt. Dabei wurde ein unkalzinierter Film von Raumtemperatur schrittweise auf 600 °C erhitzt. In jeweils 50 °-Schritten wurde, wie in Abbildung 103 zusammengefasst, jeweils eine XRD-Weitwinkelmessung zwischen 5 °und 80 °2 θ aufgenommen.

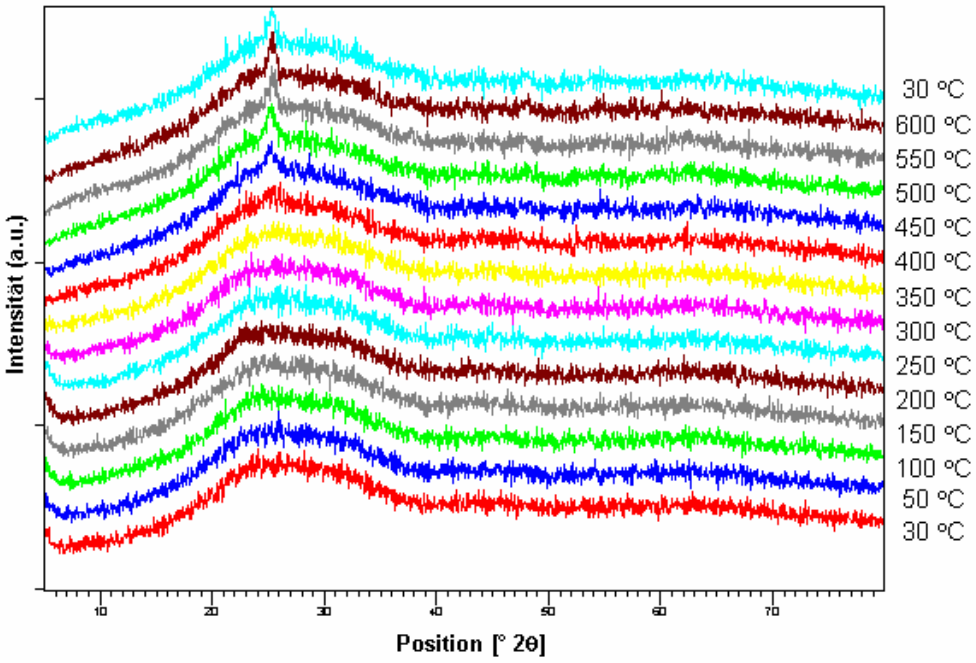


Abbildung 103: Temperaturabhängige XRD-Weitwinkelmessungen zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von amorphem TiO_2 zu Anatas.

Die (Teil-) Kristallisation des mesostrukturierten Titandioxids erfolgte zwischen 350 und 400 °C, belegt durch den ab dieser Temperatur im Diffraktogramm sichtbaren Reflex bei 25.5 °2θ, der charakteristisch für die Anatasmodifikation ist. Bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen treten in der Weitwinkelmessung keine Reflexe auf. Korreliert man die Ergebnisse der Röntgendiffraktometriemessungen im Klein- und Weitwinkelbereich, zeigt sich, dass die Kristallisation mit einer Degeneration der Mesophase einhergeht. Dieses Resultat stimmt mit vergleichbaren Proben in der Literatur überein.[201, 202]

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Temperaturbereich, in dem die TiO_2 Beschichtungen kalziniert und untersucht werden sollten, auf die Temperaturen zwischen 300 °C und 550 °C begrenzt.

Diese, sich nur durch die verschiedenen Kalzinierungstemperaturen unterscheidenden Beschichtungen, wurden zum Test der Regenerierbarkeit mehrmals hintereinander bei der jeweiligen Kalzinierungstemperatur kalziniert und analysiert. Dabei zeigt sich für die Proben, dass nach achtmaligem Kalzinieren bei dieser Temperatur, der Umwandlungsbereich zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Die nach erstmaligem Kalzinieren amorphe Probe (350 °C), zeigt nun einen deutlichen Anatasreflex (s. Abbildung 104).

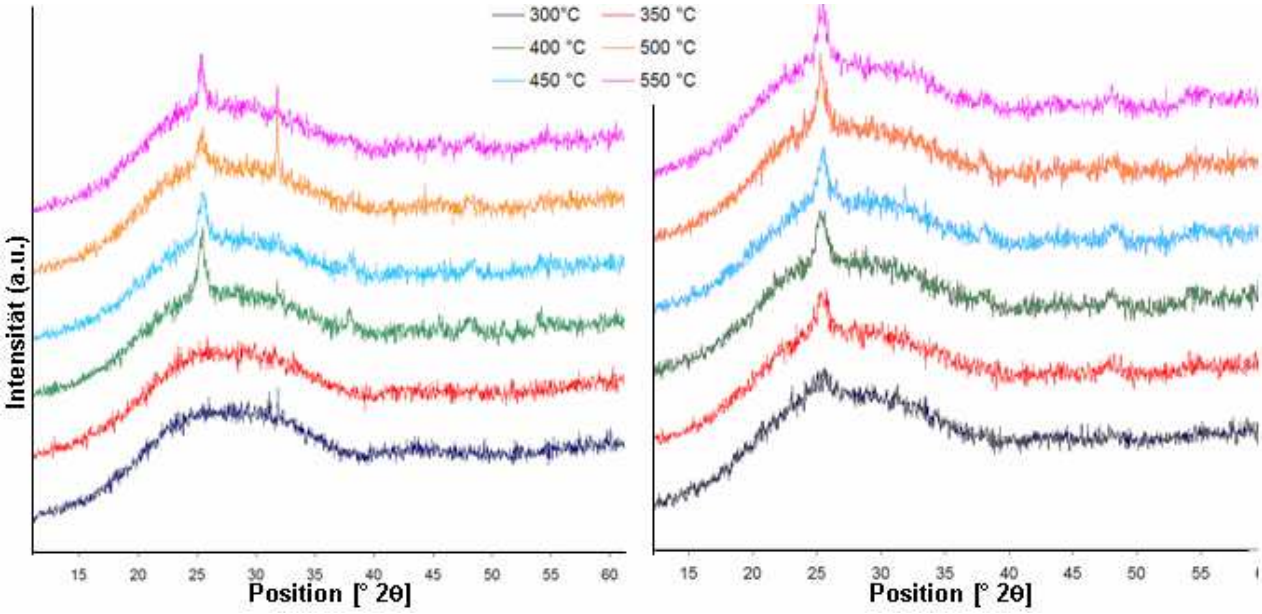


Abbildung 104: links: Proben nach einmal Kalzinieren, rechts: nach achtmaligem Kalzinieren (Kalzinierungstemperaturen 300 °C bis 550 °C).

Noch deutlicher ist dieser Übergang von amorphem TiO_2 zu Anatas, im direkten Vergleich der Diffraktogramme zu erkennen. Die Abbildung 105 zeigt die Probe nach einer Temperaturbehandlung von 350 °C. Unten nach einmaligem Kalzinieren, oben nach achtmaligem Kalzinieren. Die Ausbildung eines deutlichen Anatas-Reflexes ist klar erkennbar.

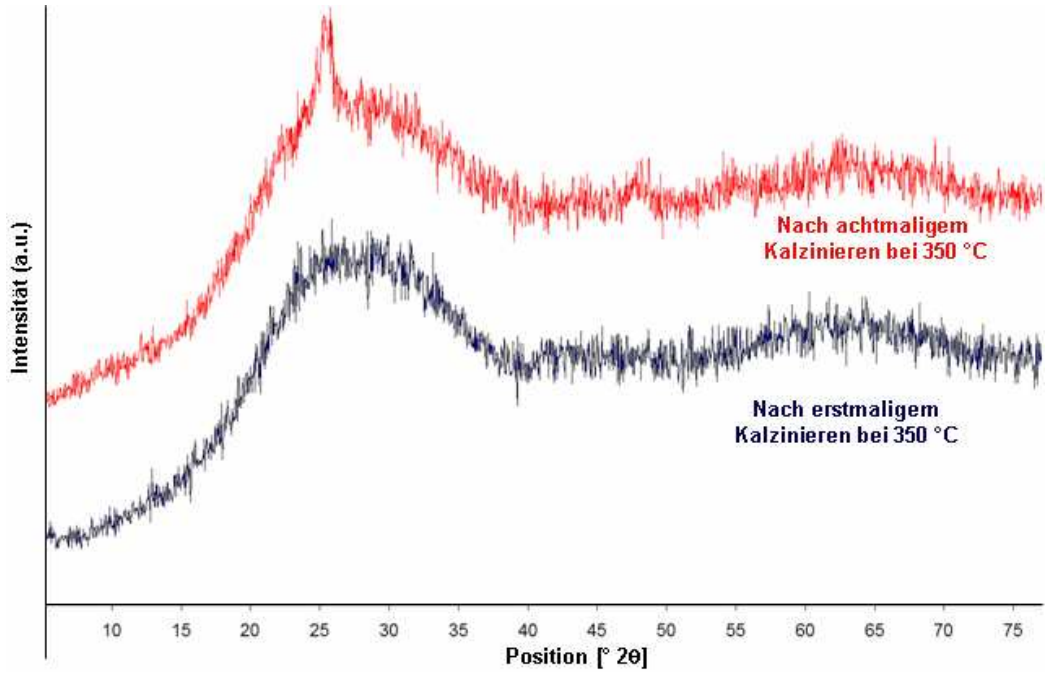


Abbildung 105: Direkter Vergleich nach einmaligem und nach achtmaligem Kalzinieren der gleichen Probe, bei 350 °C.

Für die kristallinen Proben kann über die Scherrergleichung[203] die Kristallitgröße der Nanopartikel berechnet werden. Dazu wird der Zusammenhang zwischen Reflex-Halbhöhenbreite $\beta_{1/2}$ und der Kristallitdicke verwendet.

Scherrer-Gleichung:

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{\beta_{1/2} \cdot \cos\Theta} \qquad \text{Gleichung (14)}$$

Dabei ist *D* die Kristallitdicke, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, $\beta_{½}$ die Linienbreite in halber Höhe der maximalen Intensität und Θ der Beugungswinkel des Reflexes.

K ist ein Formfaktor (Konstante), in den die unterschiedliche Gestalt der Kristallite (und damit die Ausdehnung der einzelnen Netzebenen) mit einbezogen ist. Für kugelförmige Kristallite liegt der Formfaktor *K* bei 0.89, für würfelförmige bei 0.94. Bei unbekannter Kristallitform kann der Formfaktor mit einem Mittelwert von $K \approx 0{,}9$ angenommen werden. Für ein vorgegebenes *D*, nimmt die Substanz-Halbhöhenbreite $\beta_{½}$ mit 1/cosΘ zu, d. h. der Verbreiterungseffekt ist bei größeren Winkeln besser zu beobachten und genauer zu messen. Nach dieser Formel kann die Bestimmung der mittleren Korngröße eines Pulvers erfolgen solange diese unter 0.1 µm liegt.

Auf diese Weise wurde für die kristallinen Filme eine durchschnittliche Kristallitgröße der Nanopartikel von ca. 9.5 nm – Probe 450 °C – kalkuliert. Dieser Durchschnittswert konnte durch die nachfolgend abgebildeten TEM-Aufnahmen bestätigt werden. In Abbildung 106

sind zwei Proben, die eine bei 300 °C, die andere bei 500 °C kalziniert, einander gegenüber gestellt.

Für die amorphe Probe zeigen die TEM-Aufnahmen eine gute, über weite Probenbereiche gleichförmige, kubische Mesostrukturierung des Porensystems.

Die TEM-Aufnahmen der kristallinen Proben bestätigt die oben mittels Scherrer-Gleichung kalkulierte Größenordnung für die Kristallite, die im Durchschnitt im Bereich von 5 bis 15 nm liegen.

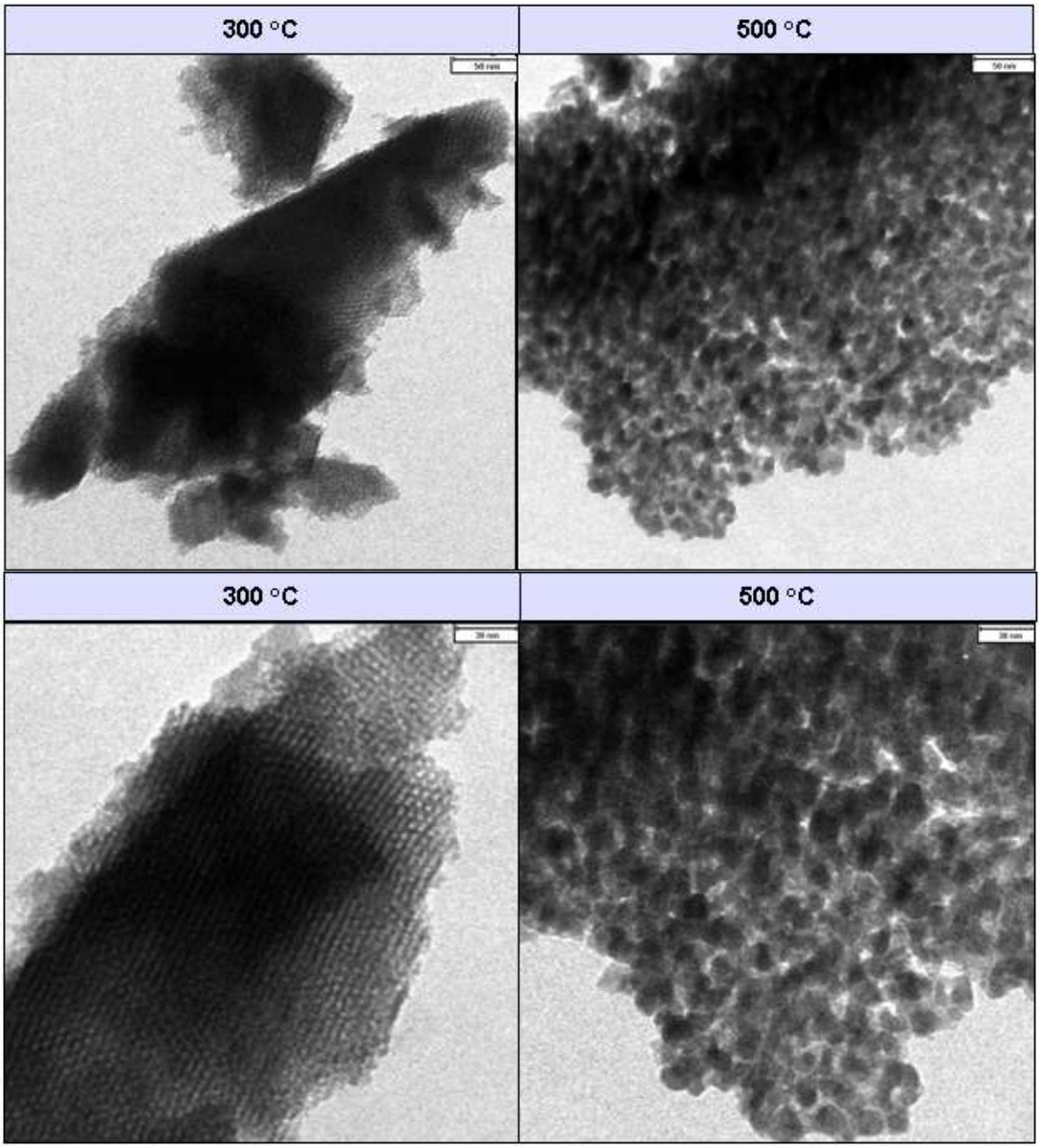


Abbildung 106: TEM-Aufnahmen eines bei 300 °C kalzinierten (links) und eines bei 500 °C kalzinierten (rechts) TiO_2-Filmes. Der Maßstab entspricht oben 50 nm, unten vergrößert auf 30 nm.

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der Schichtdickenmessung angegeben. Sie schwanken für alle Proben zwischen 700 nm und ungefähr 900 nm. Literaturbekannt sind je nach verwendeter Präparationsmethode Schichtdicken von 10 nm bis > 1.5 µm.[204-206] Eine signifikante Abweichung davon zeigt die Probe 550 °C, bei der keine Messung der Schichtdicke möglich war, da diese unter 50 nm lag und deshalb nicht genauer bestimmt

werden konnte. Ein Grund dafür kann in einem, durch die hohe Temperatur bedingten, Sintern der Nanokristallite liegen, sodass dadurch eine schlechtere Haftung der Filme auf dem Substrat bedingt wird.

Tabelle 29: Dektak-Schichtdickenmessung der TiO_2-Filme in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperaturen

Kalzinierungstemperatur	Schichtdicke [nm] (10 mg, 50 nm)
300 ℃	915
350 ℃	900
400 ℃	700
450 ℃	920
500 ℃	730
550 ℃	< 50

In der Tabelle 30 sind die Ergebnisse aus den N_2-Sorptionsmessungen zusammengefasst. Interessanterweise scheint der Porenradius annähernd unabhängig von der Kalzinierungstemperatur zu sein, obwohl die Proben ab der Kalzinierungstemperatur von 400 ℃ zumindest teilkristallin vorliegen.

Beim Vergleich der ermittelten Oberflächen zeigen sich dagegen großen Schwankungen. Die spezifische Oberfläche liegt im Bereich zwischen 70 (kristallin) und 330 $m^2 g^{-1}$ (amorph), wobei dies mit Literaturangaben übereinstimmt.[206] Für die im Vergleich recht geringe Oberfläche der Probe 300 ℃, zur Probe 350 ℃, kann angenommen werden, dass die Poren für die N_2-Moleküle noch nicht zugänglich waren, da die Organik bei dieser Temperatur noch nicht vollständig zersetzt war.

Tabelle 30: Die Daten aus der N_2-Sorption für die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben.

Kalzinierungs-temperatur	BET - Oberflächen [$m^2 g^{-1}$]	$BJH_{(des.)}$ – Porenradien-verteilung [nm]
300 ℃	159.69	2.64*
350 ℃	321.50	2.65*
400 ℃	68.01	2.44
450 ℃	72.85	3.96*
500 ℃	108.01	2.64*
550 ℃	71.89	2.46*

(*breite Verteilung)

GI-SAXS-Messungen (an ausgewählter Proben) von 2 – 90 °:
Wie schon im Kapitel 5.4 erwähnt, wurde auch mit reinen Titandioxidfilmen eine Reihe winkelabhängiger SAXS Messungen durchgeführt. Die dazu benötigten Filme, wurden ebenfalls mit dem Block-Copolymer P123 synthetisiert und durch Schleuderbeschichtung auf Tacphan-Folie aufgebracht und unkalziniert vermessen.
Als Referenz wurde zusätzlich noch ein Film auf einem Glassubstrat hergestellt. Diese Probe wurde vor und nach der Kalzinierung bei 350 °C mittels Röntgendiffraktometrie zwischen 0.6 ° und 5.0 °2 θ auf die Mesostrukturierung hin überprüft. In Abbildung 107 sind die resultierenden Diffraktogramme miteinander verglichen, die *d*-Werte gehen von d_{as} = 8.6 nm auf d_{calc} = 4.7 nm, aufgrund der Schrumpfung während des Kalzinierungsprozesses, zurück.

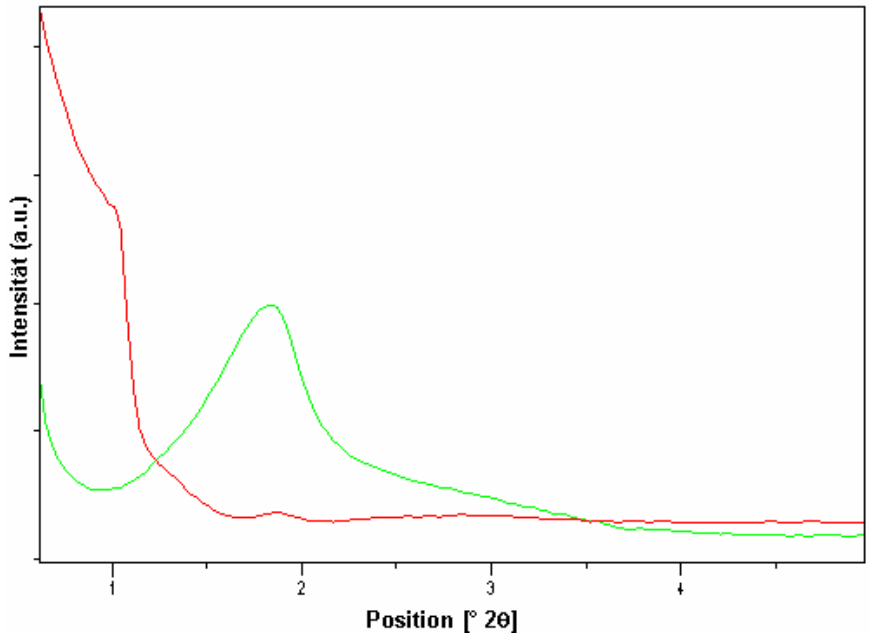


Abbildung 107: Die Diffraktogramme zeigen den durch spin-coaten hergestellten Titandioxidfilm auf Glassubstrat, vor (rot) und nach (grün) Kalzinieren für 3 h bei 350 °C. Es ist analog zu den Ergebnissen der SAXS Messung ein deutlicher Reflex und daraus abgeleitet, eine Mesostrukturierung zu erkennen.

Die Kleinwinkel-SAXS Messungen im steifenden Einfall wurden analog den Messungen des reinen SiO_2-Films im Bereich von 2 ° bis 90 ° in 2 °-Schritten durchgeführt. Dazu wurde die beschichtete Tacphan-Folie jeweils für 1 h bei dem jeweiligen Winkel durchstrahlt. Die Abbildung 108 zeigt alle winkelabhängigen 2-D Streubilder, aus denen bei kleinem Winkel, die vorliegende Mesophasenorientierung direkt abgeleitet werden kann.

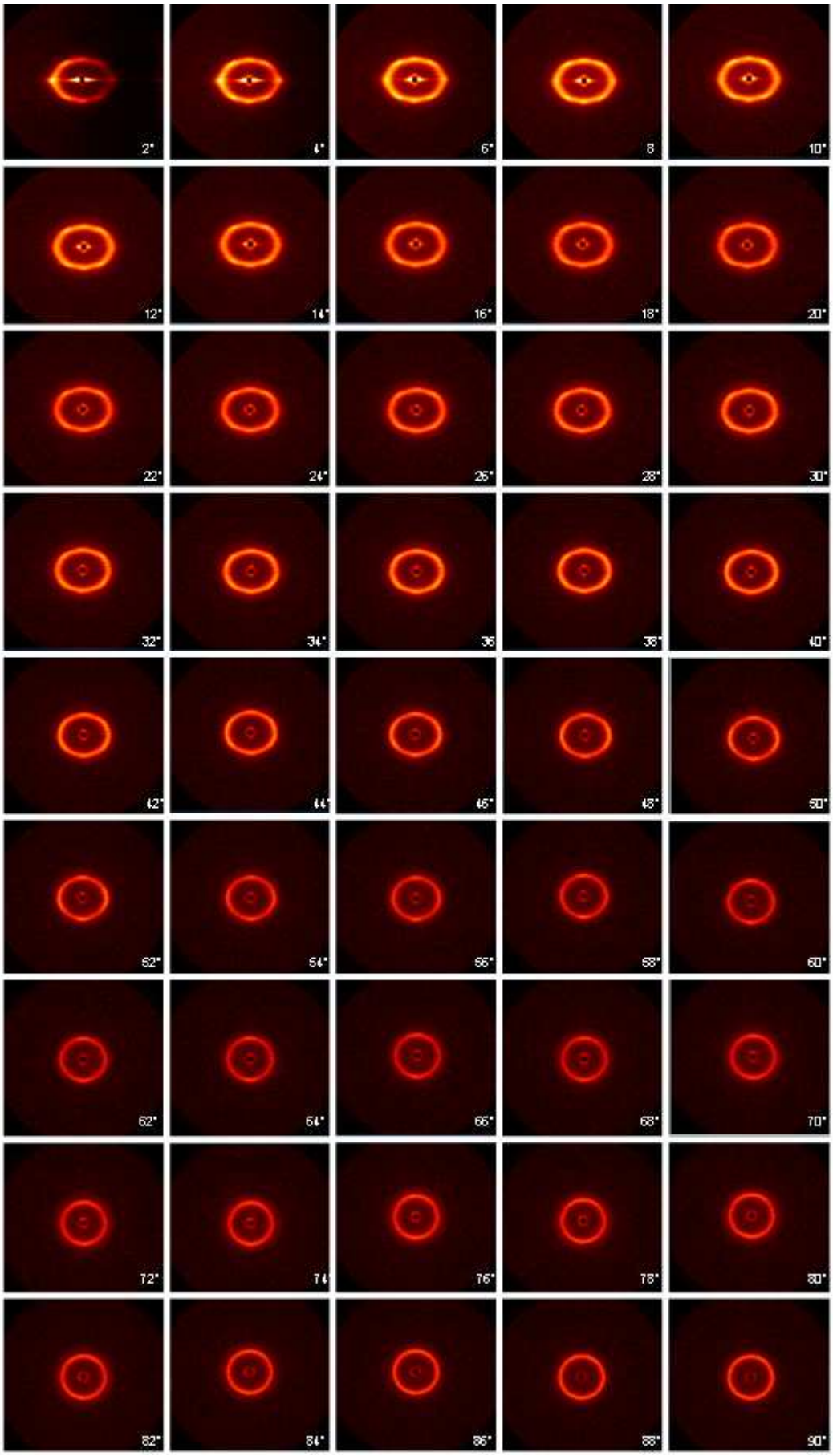


Abbildung 108: Mesoporöser Titandioxid Film mit kubischer Mesostruktur, winkelabhängige GI-SAXS Messung zwischen 2 °und 90 °in 2 °Schritten.

So kann aus den Streubildern, die in einem Winkel von 2 bis 10 ° aufgenommen wurden, direkt die vorliegende Struktur festgestellt werden, die mit den zuvor gezeigten TEM-Aufnahmen übereinstimmend, als kubisch indiziert werden kann. Die genaue Raumgruppe konnte durch Vergleich der erhaltenen, mit literaturbekannten Streubilder, als *(Im* $\bar{3}$ *m)* identifiziert werden.[204]

Bei den Streubildern, die bei höheren Winkeln erhalten wurden, verringert sich zunehmend die Anzahl an Reflexen, bis ab ca. 60 ° nur noch die 1-dimensionale Information – analog zur Röntgendiffraktometrie – erhalten wird.

6.3.2. Eu-dotierte TiO_2-Filme

Europium-dotierte Titandioxidfilme[207] wurden analog der Vorschrift von Stucky *et al.*[200] dargestellt und ebenfalls – im Vergleich mit reinen Titandioxid-Filmen – hinsichtlich ihrer photokatalytische Aktivität getestet.

Die Proben wurden durch Röntgendiffraktometrie auf ihre Mesostrukturierung untersucht. Aus der XRD Kleinwinkelmessung konnte man einen starken (100) Reflex und einen schwachen (200) Reflex erkennen. Die daraus resultierenden Netzebenenabstände der kalzinierten und unkalzinierten Proben sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Die Netzebenabstände der kalzinierten Proben sind aufgrund der Schrumpfung der Filme während des Kalzinierens geringer als bei den unkalzinierten Filmen.

Tabelle 31: Netzebenenabstände der Eu-TiO_2 Proben (calc. 400 ℃, 3 h)

Probe nach 3 h altern	Reflex	Netzebenen-abstand [nm]	Reflex	Netzebenen-abstand [nm]
As	(100)	9.20	(200)	5.14
Calc	(100)	5.51	(200)	2.92

Neben der Kleinwinkelmessung wurde auch eine Weitwinkelmessung zwischen 5 und 80 ° 2 θ durchgeführt. Aus dieser ging hervor, dass der Anatasmodifikation entsprechende Nanokristallite in der Probe vorhanden sein müssen. Zusammen mit den Reflexen im Kleinwinkelbereich, in Abbildung 109 ist eine Gegenüberstellung der nicht kalzinierten und der kalzinierten Probe wiedergegeben, kann von einer teilkristallinen Probe, die sowohl mesostrukturierte amorphe Bereiche als auch kristalline Anataspartikel enthält, ausgegangen werden.

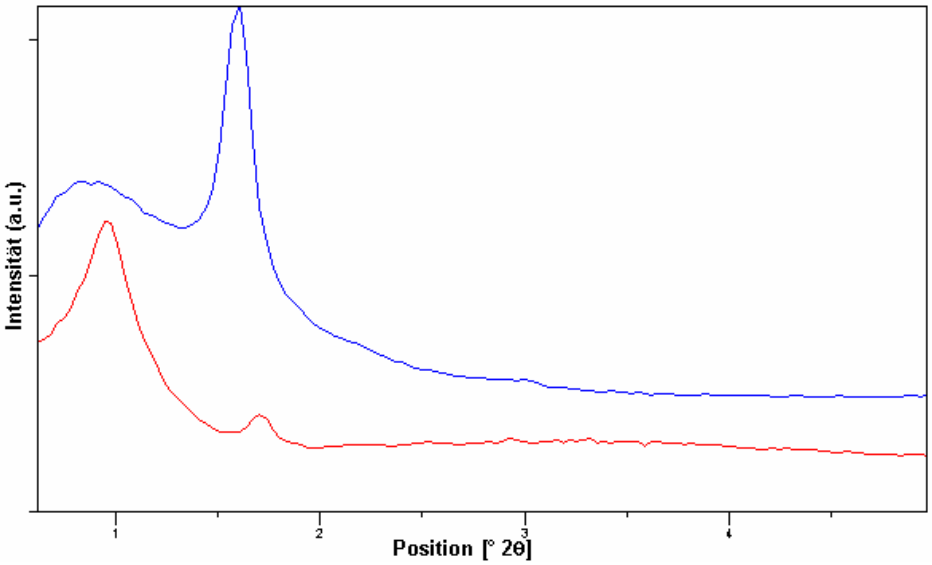


Abbildung 109: Gegenüberstellung von kalzinierter (blau) und nicht kalzinierter Probe (rot) nach 3 h Alterungszeit des Sols (rechts).

Die Daten aus der N_2-Sorptionsmessung sind in der Tabelle 32 zusammengefasst, die relativ geringe spezifische Oberfläche kann als weitere Bestätigung für die Vermutung gelten, dass die Ausbildung von Nanokristalliten in der Probe erfolgte, allerdings kann dies sowohl aus dem Diffraktogramm, als auch aus der TEM-Aufnahme nicht genau verifiziert werden.

Tabelle 32: Stickstoffsorptionsdaten der Europium-dotierten TiO_2-Probe, kalziniert bei 400 °C.

	Spez. Oberfläche [m^2 g^{-1}]	**Porenradien-verteilung (des) [nm]**
Eu-TiO_2	154	3.45

Vielmehr sind in der TEM-Aufnahme (Abbildung 110) geordnete Bereiche zu erkennen, allerdings in zu großen Wiederholungsabständen (13 bis 15 nm; zum Vergleich: P123 als SDA in SiO_2 Beschichtungen ca. 5 nm). Daher könnte es sich ebenso um eine kristalline, dennoch geordnete Anordnung handeln, die die recht geringe spezifische Oberfläche erklären wurde.

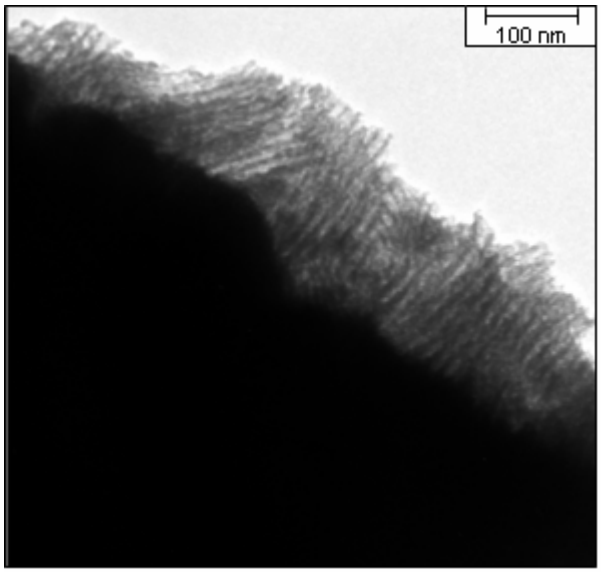


Abbildung 110: TEM-Aufnahme der Eu-TiO_2 Probe (nach Kalzinieren vom Substrat abgekratzt).

Die erfolgreiche Präparation mesoporöser Europium-haltiger Titandioxidfilme konnte durch Röntgenbeugung und N_2-Sorption belegt werden. Der Einbau der Europiumionen ist aus den Aufnahmen in Abbildung 111, die einen Vergleich zwischen Eu-dotiertem Silica, der Eu-dotierten TiO_2-Probe und einer nicht modifizierten TiO_2-Probe zeigt, deutlich an der roten Lumineszenz zu erkennen.

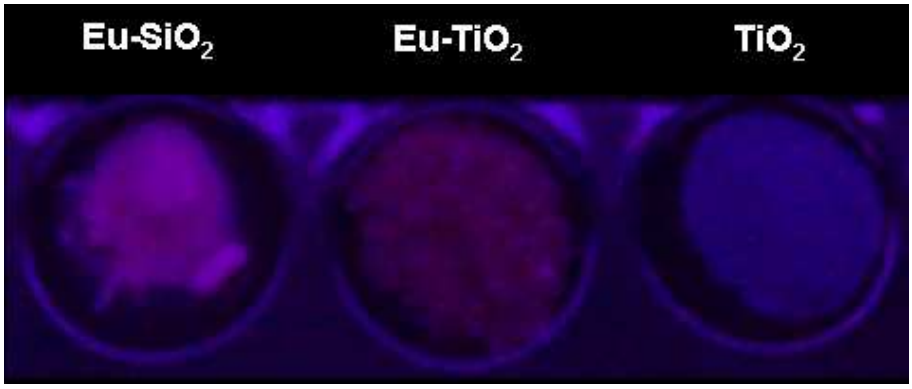


Abbildung 111: Vergleich der Lumineszenzeigenschaften von Europium-dotiertem SiO_2 und TiO_2, Referenz links, undotiertes TiO_2.

Der Vergleich wurde bei einer eingestrahlten Wellenlänge von λ = 366 nm aufgenommen. Die Hauptemission der Probe liegt bei 612 nm, im Übergang $^5D_0$ ➔ $^7F_2$.
Zusätzlich wurde die Elementzusammensetzung des Filmes mittels Röntgenphoto-elektronenspektroskopie ermittelt. Aus dieser Messung ergab sich ein Ti/Eu-Verhältnis von 7.8 zu 1. Das bedeutet, dass auch in dieser Probe ein höherer Europium-Anteil nachgewiesen wurde, als theoretisch enthalten sein sollte (vgl. Kapitel 4.2.2).

6.3.3. Experimenteller Teil TiO_2-Filme

Reine mesoporöse TiO_2-Filme

Tabelle 6.1: Ansatz für TiO_2-Filme mit P123 für GI-SAXS Messungen:

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mol]
Pluronic P123	1.00 g	5800	-	$1.72 * 10^{-4}$
Ethanol	12.0 g	46	0.78	0.203
HCl (konz.)	3.00 mL	-	-	-
Tetraisopropylorthotitanat	5.38 g	284	0.96	0.019

Durchführung:

1.00 g P123 wurde in 12.0 g Ethanol gelöst, separat wurden 5.38 g Tetraisopropyl-orthotitanat mit 3.00 mL konz. Salzsäure homogenisiert, wobei die anfänglich trübe Lösung nach wenigen Minuten wieder klar wurde. Daraufhin konnten die beiden Mischungen vereinigt und nach den angegebenen Alterungszeiten auf Si-Wafer, Glasträger und Tacphanfolie durch spin-coaten aufgebracht werden.

Mesoporöse Eu-dotierte TiO_2-Filme

Tabelle 6.2: Ansatz für Eu-dotierte TiO_2-Filme mit P123:

Substanz	Menge	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [mmol]
$EuCl_3$*6 H_2O	0.52 g	366.46	-	1.42
Pluronic P123	0.98 g	5800	-	0.17
Ethanol	15.2 mL	46.07	0.79	-
HCl (konz.)	2.7 mL	36.46	1.19	-
Tetraisopropylorthotitanat	5.6 mL	284.21	0.96	18.9

Durchführung[15]:

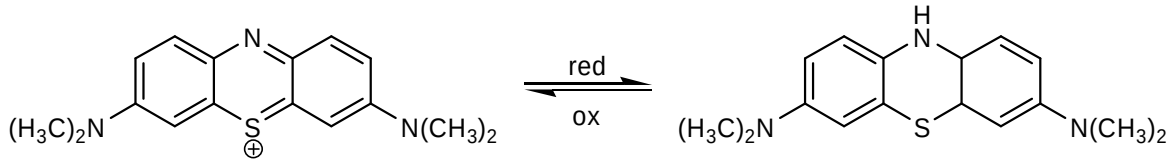
Zu 0.52 g (1.42 mmol) $EuCl_3$*6 H_2O und 0.98 g (2.15 mmol) Pluronic P123 wurden 15.2 mL Ethanol gegeben und es bildete sich eine weiße, trübe Lösung. Diese wurde anschließend unter Rühren zu einer Lösung von 2.7 mL HCl (konz.) und 5.6 mL Tetraisopropylorthotitanat gegeben. Dabei bildete sich eine klare, leicht gelbe Lösung. Nach jeweils 30 min. Alterungszeit wurden über „Dip-coating“ (Geschwindigkeit: ca. 1 mm s^{-1}) Filme auf Glasträger aufgebracht und anschließend bei 400 °C im Ofen kal ziniert, danach mittels Röntgenbeugung und N_2-Sorptionsmessung charakterisiert.

6.4. Photokatalyse mit TiO_2-Filmen

6.4.1. Einführung

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Titandioxid Filme und der Abhängigkeit dieser von diversen Parametern, wie der Modifikation, der Farbstoff-Konzentration, der Reaktionsdauer und dem Verhalten hinsichtlich der Reversibilität, wurden diese bezüglich der Abbaureaktion des Farbstoffes Methylenblau (MB) unter UV-Strahlung von λ = 366 nm getestet.

Als Versuchssystem wurde der Farbstoff Methylenblau (MB) ausgewählt, da dieser ein Absorptionsmaximum von 660 nm im gut detektierbaren, sichtbaren Bereich aufweist. Methylenblau sollte durch die Bestrahlung in Gegenwart von Titandioxid-Filmen zum farblosen Leuco Methylenblau reduziert werden. Abbildung 112 gibt die Reaktionsgleichung für das untersuchte System wieder.



Methylenblau Leuco Methylenblau

Abbildung 112: Reduktion von Methylenblau zu farblosem Leuco Methylenblau durch Photokatalyse.

Die Abbildung 113 zeigt die Abnahme der Absorption in Abhängigkeit von der Zeit aufgrund der Reduktion von Methylenblau zu farblosem Leuco Methylenblau in Gegenwart eines photokatalytisch aktiven TiO_2-Filmes.

Die UV-Vis Messungen wurden unter Verwendung eines Satzes zusammengehöriger Quarzglasküvetten durchgeführt. Bei zeitabhängigen Reihenmessungen wurde ausschließlich eine definierte Küvette zur Messung der jeweiligen Reihe verwendet, damit unterschiedliche Transmissionen durch die Küvetten keinen direkten Fehler auf das Ergebnis ausüben konnten.

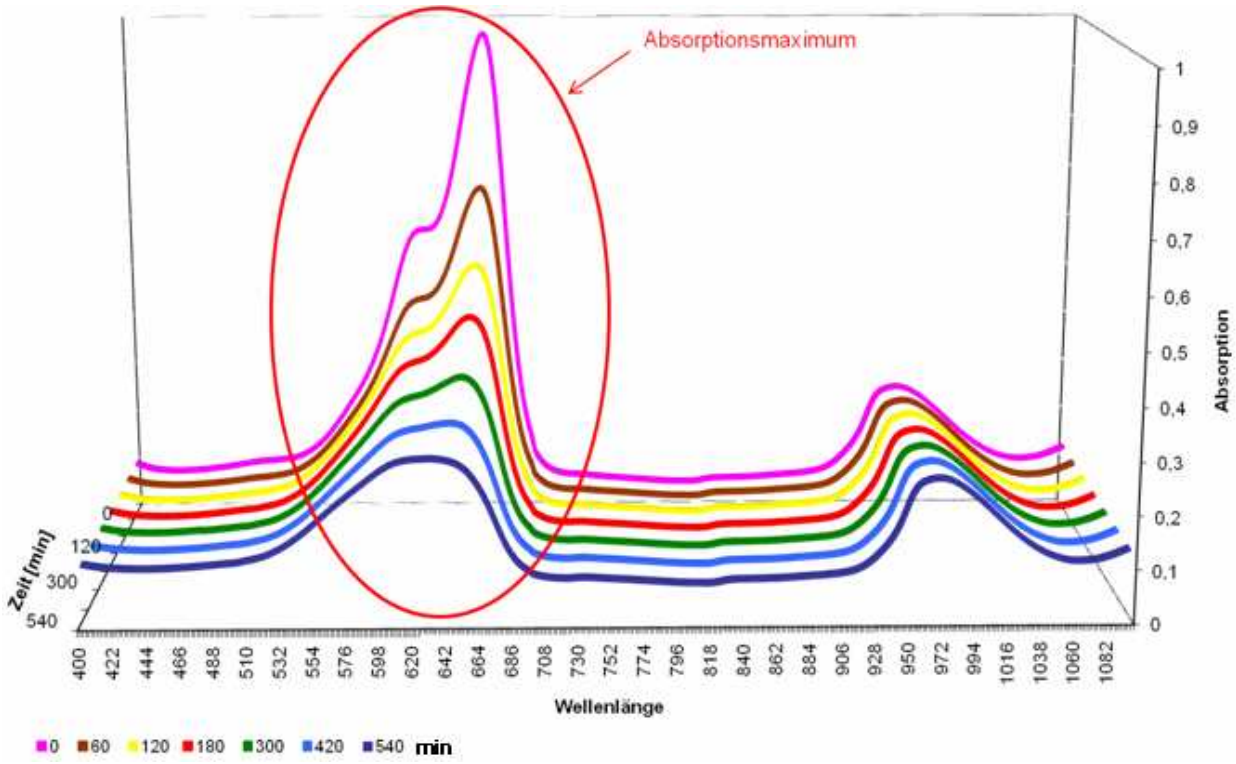


Abbildung 113: Zeitabhängige UV-Vis Messungen von MB-Lösungen, Messung der Absorptionsabnahme erfolgte bei λ = 660 – 670 nm.

Aus der Veränderung des Absorptionsmaximums bei 660 – 670 nm kann die photokatalytische Aktivität (Effizienz) nach folgender Gleichung bestimmt werden.

(Gleichung 15) $$\eta = \frac{A_0 - A_x}{A_0} * 100$$

A_0: Absorption der MB-Lösung vor der Photokatalyse

A_x: Absorption nach x h Bestrahlung mit UV-Licht

Dazu wurde vor Beginn der Katalyse die Absorption A_0 durch UV-Vis-Messung bestimmt, anschließend, nach festgelegten Bestrahlzeiten, die Differenz dazu gemessen. Über die dabei bestimmte Transmissionszunahme können Rückschlüsse auf die Effizienz der unterschiedlichen Proben gezogen werden.

6.4.2. Einfluss der Farbstoff-Konzentration auf die Effizienz

Um die Proben bei einer möglichst hohen Umsatzrate in kurzer Zeit testen zu können, musste vor Beginn der eigentlichen Testzyklen die dafür optimale Farbstoff-Konzentration bestimmt werden. Dazu wurden zwei unterschiedliche Konzentrationen getestet – zum einen 5 Mikromol pro Liter, zum anderen 12.5 mikromolare, wässrige MB-Lösung. Diese wurden

unter identischen Bedingungen, gemeinsam für mehrere Stunden in Anwesenheit jeweils eines TiO_2-Films, bestrahlt. In Tabelle 33 sind die Daten des TiO_2-Films angegeben.

Tabelle 33: Daten für verwendete TiO_2-Filme.

Verwendeter TiO_2-Film	
Herstellung:	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})
Kalzinierung:	3 h bei 500 °C
Oberfläche:	2.0 x 5.0 cm^2

In Abbildung 114 sind die Ergebnisse aus den UV-Vis Messungen aufgetragen. Das Diagramm zeigt die Änderung der Transmission beginnend von 0 min (vor Beginn der Bestrahlung) bis zum Ende des Versuchszeitraumes (> 400 min). Bei den hier gezeigten Messreihen wurde gleichzeitig jeweils eine Referenzmessung mit detektiert. Bei diesen Referenzproben wurde identisch wie oben verfahren, allerdings wurden die Lösungen ohne TiO_2-Film bestrahlt.

Die Messdauer beträgt im Falle der 5 µmol L^{-1} Probe 400 min, die Effizienz der Probe liegt bei einer Transmissionszunahme von knapp 80%. Solange viele Farbstoffmoleküle vorhanden sind, geht die Reaktion schnell und die Reaktionsgeschwindigkeit geht mit rückläufiger Farbstoff-Konzentration ebenfalls zurück. Die Referenz zeigt eine Transmissionszunahme von ca. 10%.

Im Falle der höher konzentrierten Farbstofflösung (12.5 µmol L^{-1}) wird – erwartungsgemäß – die Marke von 80% nicht innerhalb der gleichen Zeit erreicht. Die Testreihe wurde nach 420 min bei knapp 63% Transmission gestoppt. Die Referenz zeigt interessanterweise keinerlei Anzeichen von Reaktion. Allerdings kann dies auch darauf zurückzuführen sein, dass es zu einer Aufkonzentration des Farbstoffs durch die Verdunstung eines gewissen Anteils des Wassers über die Bestrahlungsdauer gekommen ist und somit eine geringe Umsatzrate dadurch wieder ausgeglichen wurde, oder aber auch daher, dass die höhere Konzentration zu einer im Verhältnis mit der verdünnten Probe geringeren Entfärbung des Farbstoffs führte.

Es zeigt sich, dass die höhere Konzentration im Vergleich zu der niedrigeren Konzentration zwar immer geringere Transmissionswerte aufweist, aber für die Durchführung der diversen Testreihen besser geeignet ist, da die Referenzmessung eindeutig den Ausschluss einer nennenswerten, unkatalysierten Umsetzung aufweist. Die Zunahme der Transmission um 60% innerhalb von 400 min ist ebenfalls ausreichend.

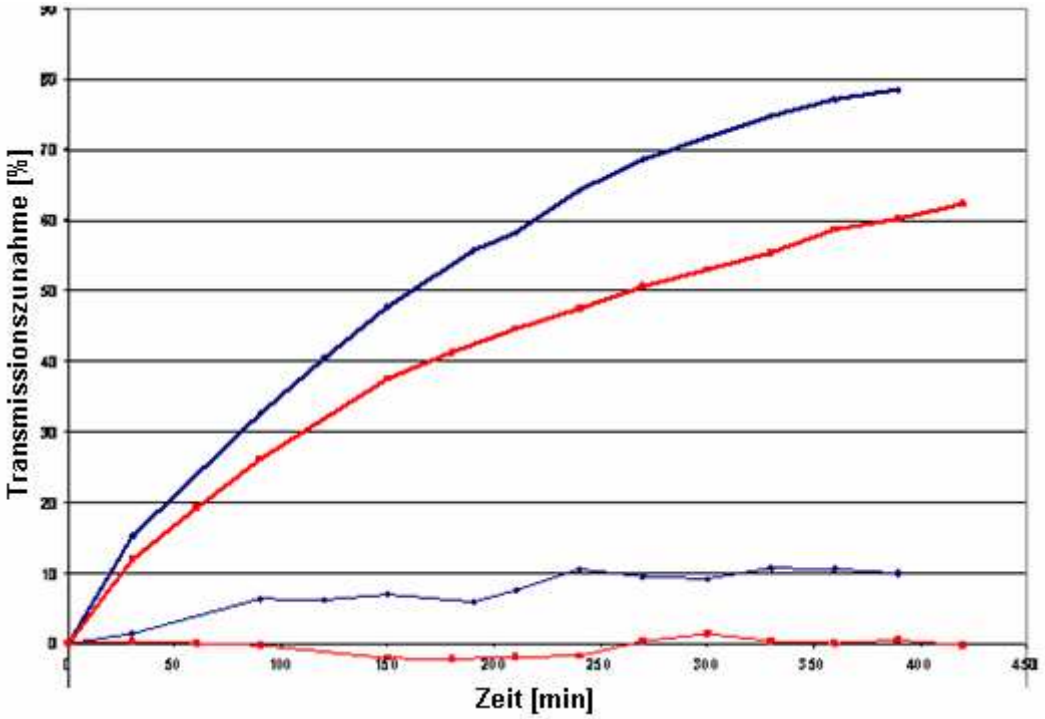


Abbildung 114: Vergleich der beiden Farbstofflösungen hinsichtlich ihrer Effizienz in Abhängigkeit von der Zeit, c(MB) = 5 µmol L^{-1} (blau) und c(MB) = 12.5 µmol L^{-1} (rot), mit Referenzmessungen (gleiche Farbe, dünne Linie)

Die Aktivität des Katalysators wird daher in den weiteren Ansätzen mit der stärker konzentrierten Farbstofflösung mit 12.5 µmol L^{-1} Methylenblau getestet.

6.4.3. Einfluss des Beschichtungsart der Filme auf die Katalysegeschwindigkeit

Ein weiterer, interessanter Parameter ist die für die Umsetzung zur Verfügung stehende, aktive Katalysatoroberfläche. Dazu wurden zwei auf unterschiedliche Arten hergestellte TiO_2-Filme unter gleichen Rahmenbedingungen getestet: zum einen ein tauchbeschichteter Film, zum anderen ein schleuderbeschichteter Film. Diese unterscheiden sich hinsichtlich des Beschichtungsareals und der Beschichtungsart und wurden mit der 12.5 µmolaren Farbstofflösung hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität getestet. In den Tabelle 34 und 35 sind die Probendaten zusammengefasst.

Tabelle 34: Tauchbeschichteter TiO_2-Film

Verwendeter TiO_2-Film	
Alterungszeit:	1 h
Herstellung:	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})
Kalzinierung:	3 h bei 550 ℃
Oberfläche:	4.5 x 2.5 cm^2

Tabelle 35: Rotationsbeschichteter TiO_2-Film

Verwendeter TiO_2-Film	
Alterungszeit:	1 h
Herstellung:	„Spin-coating“ (4000 rpm / 30 sec)
Kalzinierung:	3 h bei 550 ℃
Oberfläche:	4.5 x 4 cm^2

Die Abbildung 115 gibt den zeitabhängigen Verlauf der Transmissionsmessungen wieder. Es zeigt sich, dass die Probe, die die ungefähr doppelte Beschichtungsfläche aufweist, auch die höhere Umsatzrate erzielt hat. Allerdings liegt der Unterschied nur bei ca. 15% nach über 400 min. Der Datenpunkt bei 1400 min wurde durch Bestrahlung über Nacht erhalten. Allerdings musste dabei der Verlust einer großen Menge an Lösemittel festgestellt werden, somit ist die Aussagekraft dieser letzten Messung gering.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass beide Proben für die Durchführung der Tests geeignet sind, sich die tauchbeschichtete Probe im Vergleich zur rotationsbeschichteten Probe jedoch als besser geeignet erweist, da bei dieser eine große Probenoberfläche einfacher darstellbar ist.

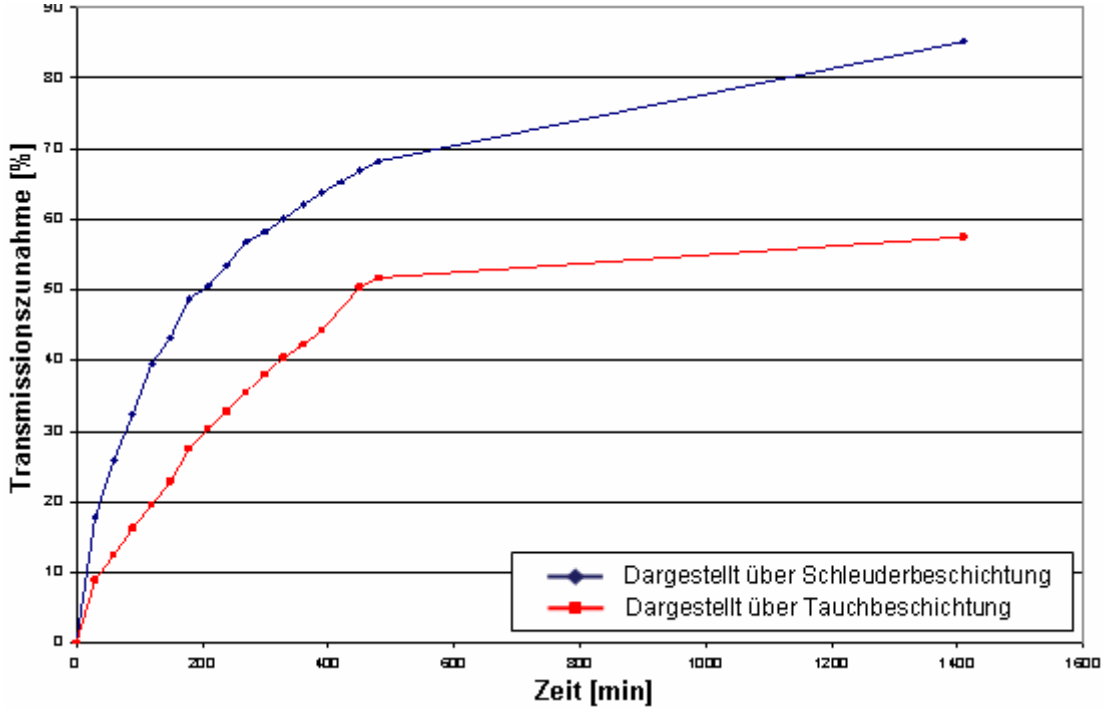


Abbildung 115: Vergleich der über Schleuder- (blau) bzw. Tauch- (rot) Beschichtungsprozesse hergestellten TiO_2-Filme.

Die Differenz im Ergebnis zwischen der hier verwendeten, tauchbeschichteten Probe und der in der in Kapitel 6.4.2. beschriebenen Probe, lässt sich auf die veränderte Kalzinierungstemperatur zurückführen. Der Einfluss der Kalzinierungstemperatur wird später noch als Gegenstand einer ausführlichen Testreihe behandelt.

6.4.4. Kapazität der TiO_2-Filme

Wieviel Farbstofflösung von TiO_2-Filmen abgebaut werden kann, wurde untersucht, indem die Methylenblaulösung regelmäßig erneuert und der Film ohne Regeneration wiederverwendet wurde. Dies wurde mit einer Probe, die mit den in Tabelle 36 angegebenen Parametern hergestellt wurde, getestet.

Tabelle 36: Angaben des verwendeten Films.

Verwendeter TiO_2-Film	
Herstellung:	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})
Kalzinierung:	3 h bei 500 °C
Oberfläche:	4.5 x 5 cm^2

Dieser Test wurde in 12.5 mikromolarer Farbstofflösung durchgeführt, wobei nach gut 400 min die Farbstofflösung erneuert wurde (das beschichtete Substrat wurde in eine neue Lösung zur weiteren Bestrahlung gegeben). Die in Abbildung 116 gezeigten Verläufe für den ersten und den dritten Durchgang zeigen einen deutlichen Verlust der Aktivität auf.

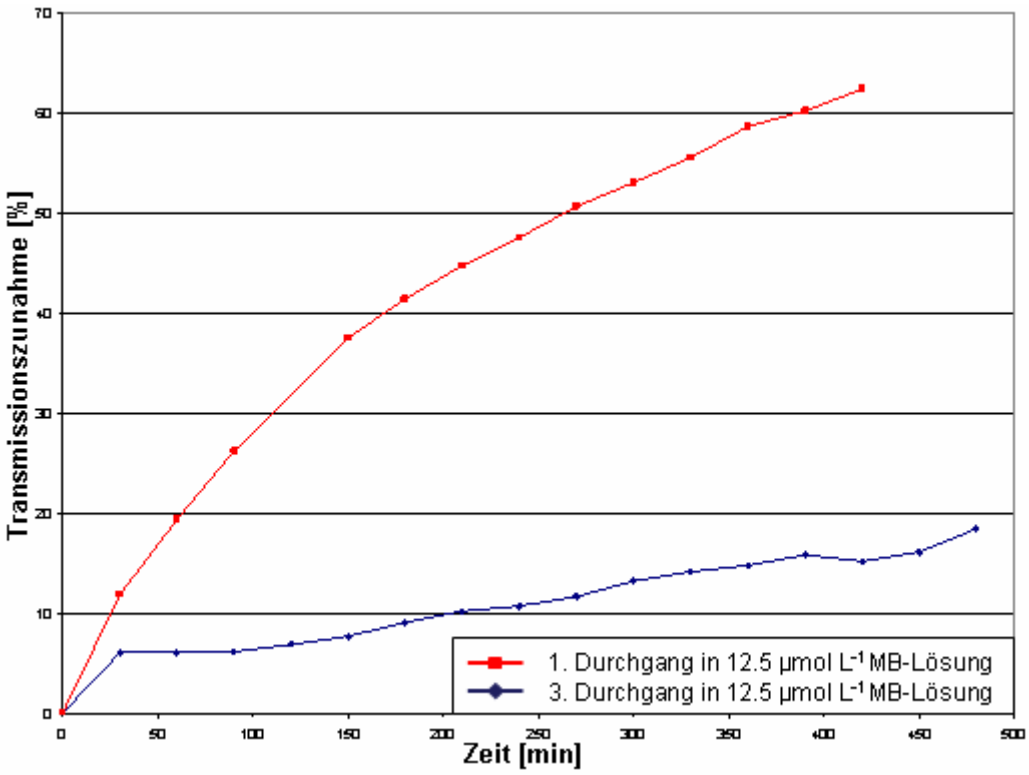


Abbildung 116: Änderung der Kapazität eines TiO_2-Films, bei mehrmaligem Erneuern der Farbstofflösung, ohne Regeneration des TiO_2-Films.

Während der erste Durchgang nach 420 min mit einer Transmissionszunahme von mehr als 60% beendet wurde, zeigte sich für den dritten Durchgang eine Zunahme der Transmission

von lediglich noch knapp 20%. In diesem Zusammenhang muss, zumindest zum Teil, davon ausgegangen werden, dass die Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche adsorbiert blieben und somit für die sich verringernde Transmissionszunahme verantwortlich sind, bzw. auf Porenverstopfungen durch diese oder deren reduzierte Folgeprodukte zurückzuführen sind.[208]

Als Konsequenz aus dieser Testreihe, die eine drastische Aktivitätsabnahme nach wenigen Zyklen aufweist, wurde eine Aufreinigung des Katalysators nach jedem Katalysedurchgang als notwendig angesehen. Aus diesem Grund wurden die Katalysatorproben bei der jeweils zur Herstellung verwendeten Kalzinierungstemperatur ausgeheizt, um durch thermische Zersetzung der organischen Rückstände im Katalysatormaterial, wieder vergleichbare Bedingungen für den neuen Testzyklus zu erhalten.

6.4.5. Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Effizienz

Wie ein Vergleich der in Kapitel 6.4.2. und 6.4.3. aufgeführten Katalysezyklen mit tauchbeschichteten Proben gezeigt hat, beeinflusst die Kalzinierungstemperatur – Phasenumwandlung von amorph zu kristallin – die Effektivität des Farbstoffabbaus.

Deshalb wurde eine Versuchsreihe zur Überprüfung der Abhängigkeit der Aktivität von der Kalzinierungstemperatur durchgeführt und Proben mit den in Tabelle 37 angegebenen Parametern dafür hergestellt.

Tabelle 37: Daten der verwendeten TiO_2-Filme, mit Kalzinierungstemperaturen zwischen 300 °C und 550 °C

Verwendeter TiO_2-Film	
Herstellung:	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})
Kalzinierung:	3h bei 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C und 5 50 °C
Oberfläche:	5.0 x 5 cm^2

Die Testreihe wurde unter den gleichen Bedingungen, wie bei den vorherigen Durchläufen, durchgeführt, d.h. die Bestrahlung erfolgte für alle Proben zeitlich parallel, um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Für diese Testreihe wurden nur Filme verwendet, deren Schichtdicken bekannt waren (s. Tab.28).

Aus diesen Daten lässt sich auch höchstwahrscheinlich der Grund für die weit geringere Effizienz der Probe finden, die mit 550 °C kalzinie rt wurde (Abbildung 117), da dies auf die sehr viel geringere Schichtdicke zurückzuführen wäre. Diese resultiert möglicherweise aus der eingangs schon erwähnten sehr geringen Haftung der TiO_2 Beschichtung bei Probe 550 °C auf dem Substrat. Daher besteht die Möglichk eit, dass ein Großteil der Beschichtung schon vor Durchführung der Katalyse nicht mehr auf dem Probenträger vorhanden war.

Die restlichen Proben zeigen, wie aus Abbildung 117 ersichtlich, mit Effizienzen zwischen knapp 50% bis über 80%, eine deutliche Aktivität hinsichtlich des Abbaus der Farbstoffmoleküle.

Dabei muss allerdings zwischen den amorphen und den kristallinen Proben unterschieden werden. Da die katalytische Aktivität nur für (überwiegend) kristalline Proben besteht, muss bei den amorphen Proben 300 ℃ und 350 ℃ ein ander er Grund für die Zunahme der Transmission verantwortlich sein.

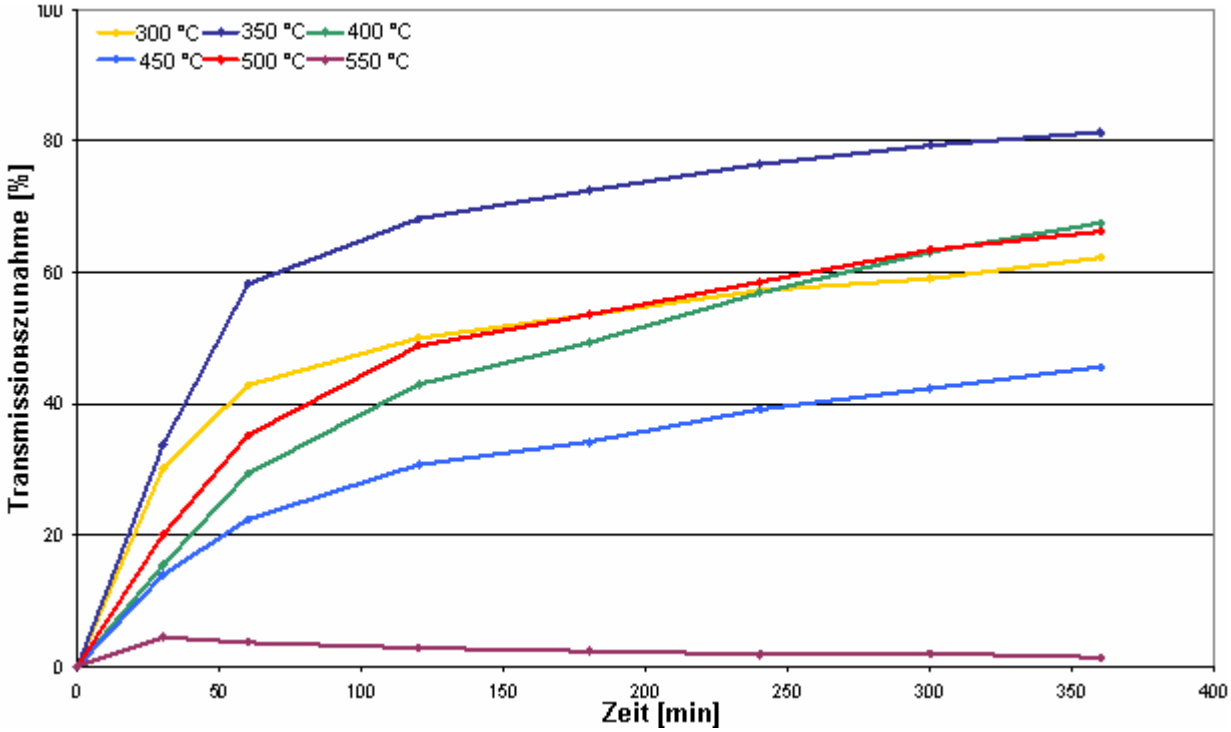


Abbildung 117: Einfluss der Kalzinierungstemperaturen auf die Katalysegeschwindigkeit

Ein möglicher Grund dafür ist der Abbildung 118 zu entnehmen, die eine Gegenüberstellung der verwendeten Proben wiedergibt. Im oberen Bild ist die Testreihe abgebildet, bei der sich die Proben nach 9 h Bestrahldauer noch in der Farbstofflösung befinden.

Im unteren Bild die Proben nach einer Bestrahldauer von 6 h und anschließender kompletter Verdunstung des Lösemittels.

Aus dem oberen Bild lässt sich die unterschiedlich starke Blaufärbung der Farbstofflösung erkennen, die auch gut mit den in Abbildung 117 angegeben Transmissionswerten korreliert. So sind die beiden Proben mit den geringsten Effizienzen bei den beiden Lösungen mit der stärksten Blaufärbung zu finden (450 ℃ und 550 ℃) , dahingegen sind die beiden Lösungen die die katalytisch wirksamsten Proben enthielten am stärksten entfärbt.

Das untere Bild hingegen gibt einen Hinweis auf den Grund für die „Aktivität“ der amorphen Proben, die bei 300 ℃ und 350 ℃ kalziniert wurden . Diese sind im Vergleich zu den kristallinen Proben viel intensiver mit dem Farbstoff eingefärbt. Dies spricht dafür, dass diese mesoporösen Filme die Farbstoffmoleküle in den Porensystemen absorbieren und somit die

Entfärbung der Lösung hervorrufen. Die unterschiedlich starke Entfärbung bei den beiden Proben wiederum lässt sich auf die noch verbliebenen organischen Rückstände des Tensids in der Probe die bei 300 ℃ kalziniert wurde zurück führen, da diese sich bei diesen Temperaturen noch nicht vollständig zersetzen und somit einen Teil des Porensystems blockieren können.

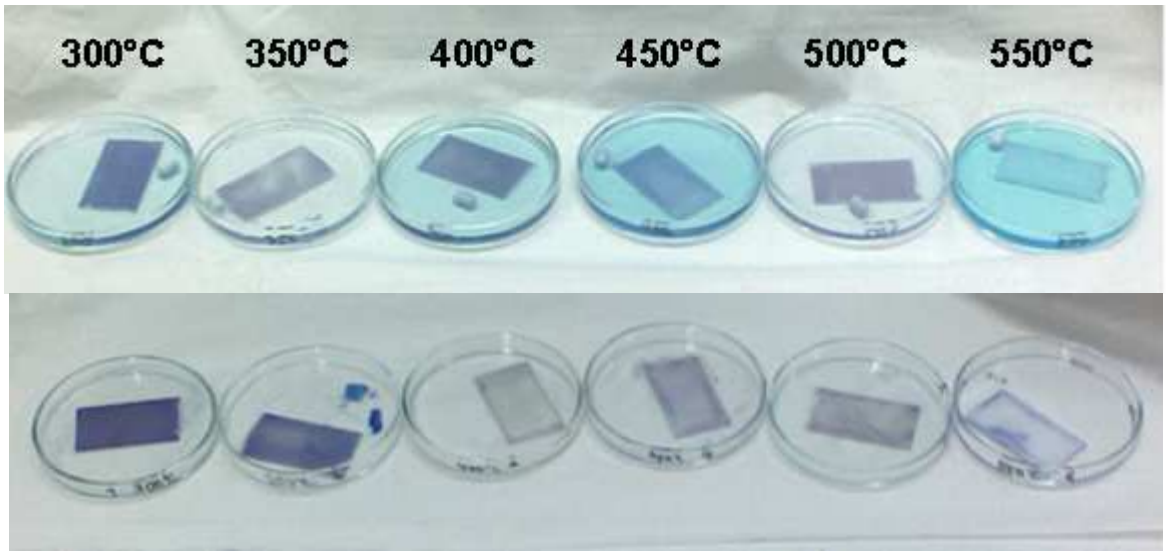


Abbildung 118: Oben: Proben noch in Farbstofflösung, UV-Bestrahlung 9 h. Es ist die photokatalytische Wirkung und die Aufnahme von MB zu sehen, abh. von der Kalzinierungstemperatur (links 300 ℃, rechts 550 ° C) . Unten: Photo nach Verdunstung und einer UV-Bestahlungzeit von 6 h (links 300 ℃, rech ts 550 ℃).

Die Filme wurden nach Beendigung der ersten Testreihe und der vollständigen Verdunstung des Lösemittels bei ihrer jeweiligen Kalzinierungstemperatur regeneriert und für weitere, identisch geführte Testreihen eingesetzt.

Exemplarisch sind die Ergebnisse für den 4. und den 8. Testzyklus in Abbildung 119 wiedergegeben (alle Testzyklen sind im Anhang wiedergegeben). Es wurden insgesamt sieben Wiederholungsdurchgänge durchgeführt um die längerfristige Aktivität der TiO_2-Filme zu testen.

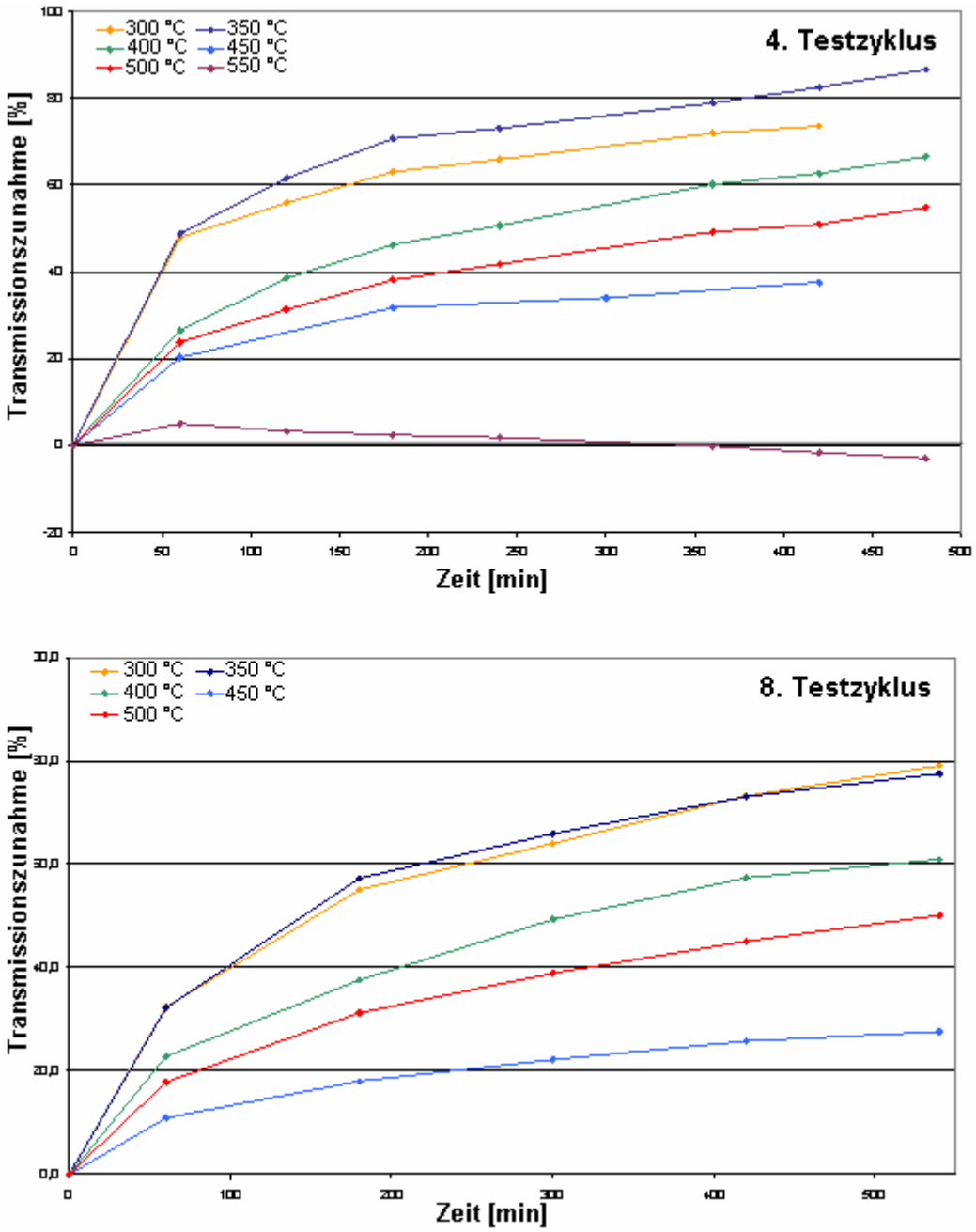


Abbildung 119: Vergleich des 4. und 8. (letzter) Testzyklus für die TiO_2-Filme in Abhängigkeit von ihrer Kalzinierungstemperatur hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität.

Es ist ersichtlich, dass die Trends hinsichtlich der Aktivitäten der einzelnen Probe, die sich nach dem ersten Versuchszyklus anzeichneten, auch von den nächsten sieben Durchgängen bestätigt wurden. So ist die Leistungsfähigkeit der aktiveren Proben über den gesamten Testzyklus höher, als die der Proben mit geringerer Aktivität. Dieser Trend verändert sich über den gesamten Messzyklus nicht. Bei der letzten Probenreihe 8 wurde auf die Messung der Transmission von der Probe 550 ℃ v erzichtet, da diese über den kompletten Messzyklus keine sinnvollen Ergebnisse erbrachte.

Im Folgenden schließt sich eine Betrachtung der Auswirkungen auf die Aktivität der Proben an. Zusammengefasst sind alle 8 Testzyklen einer Probe in einem Diagramm

(Abbildung 120). Es zeigt sich, dass für alle Proben mit fortschreitender Wiederholungszahl ein gewisser Trend zu geringeren Aktivitäten bei gleicher Zeit festzustellen ist (Ausnahme die Probe 550 ℃).

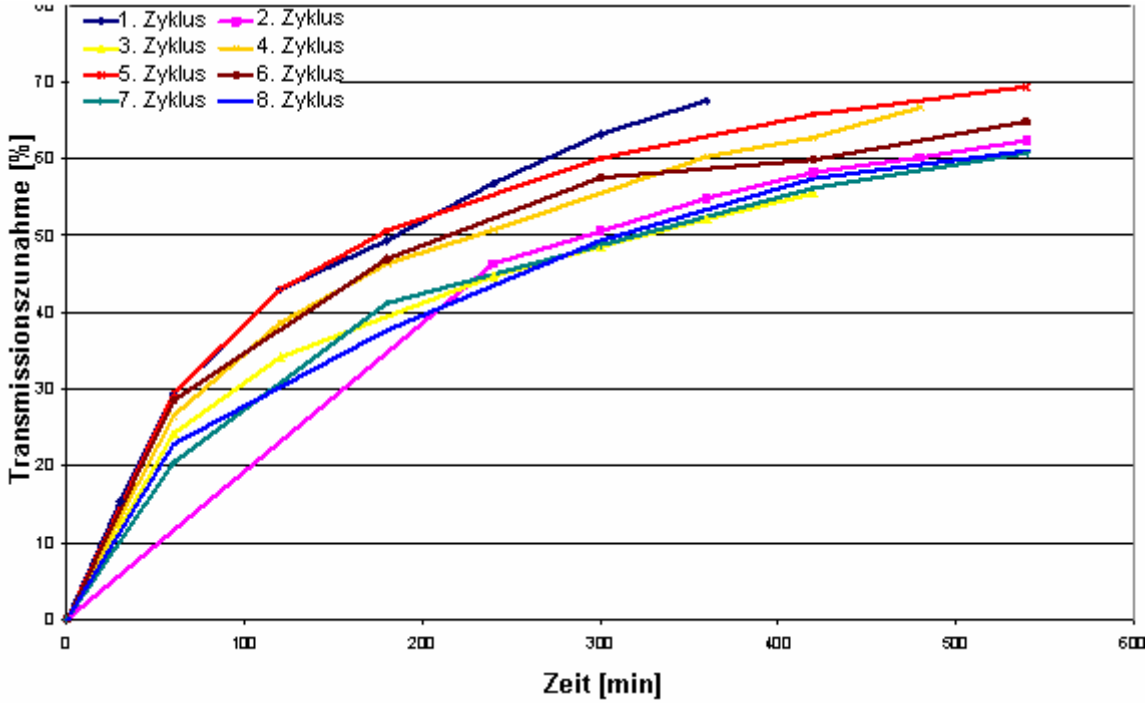


Abbildung 120: Vergleich der Effizienz über alle 8 Testzyklen, am Beispiel der Probe, die bei 400 ℃ kalziniert wurde.

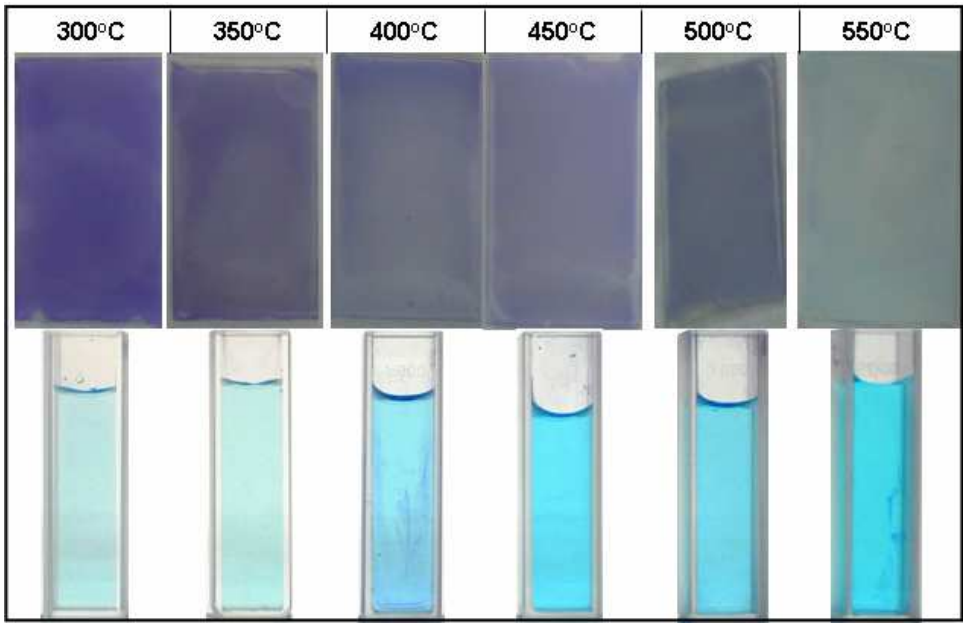


Abbildung 121: Vergleich der Filme und der Farbstofflösung nach Versuchsende der 8. Testreihe nach 8 h Bestrahlungsdauer.

Nach mehreren Wiederholungen konnte, wie die Abbildung 120 zeigt, bei den kristallinen Titandioxidfilmen eine Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet werden, während die amorphen Titandioxidfilme weiterhin Methylenblau in die Poren einschließen konnten.

Zusätzlich zu der photometrischen Messung der Methylenblaulösungen wurden auch die Titandioxidfilme photometrisch vermessen. Abbildung 122 zeigt die Messungen der Methylenblaulösungen, Abbildung 123, die der Titandioxidfilme. Bei den Titandioxidfilmen wurde dabei der Anteil, den der Film bereits vor der Photokatalyse absorbierte, von den Messwerten nach der Photokatalyse abgezogen. Außerdem wurden alle Berechnungen auf den bei 300 °C kalzinierten Film bezogen, da hier der Farbstoff nur absorbiert und nicht photokatalytisch abgebaut wird. Abbildung 123 zeigt, dass bei dem bei 350 °C kalzinierten Film kaum ein photokatalytischer Abbau stattfindet, während die bei 400 °C bis 550 °C kalzinierten Filme, photokatalytisch aktiv sind.

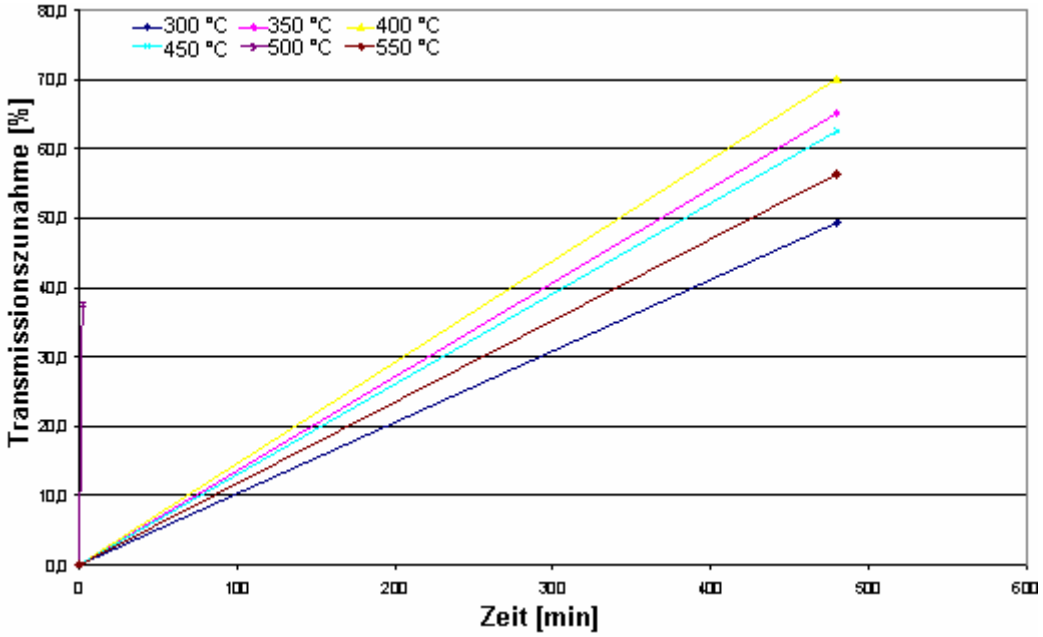


Abbildung 122: Messung der Transmissionszunahme in den Methylenblaulösungen nach 8 h Bestrahldauer mit UV-Licht.

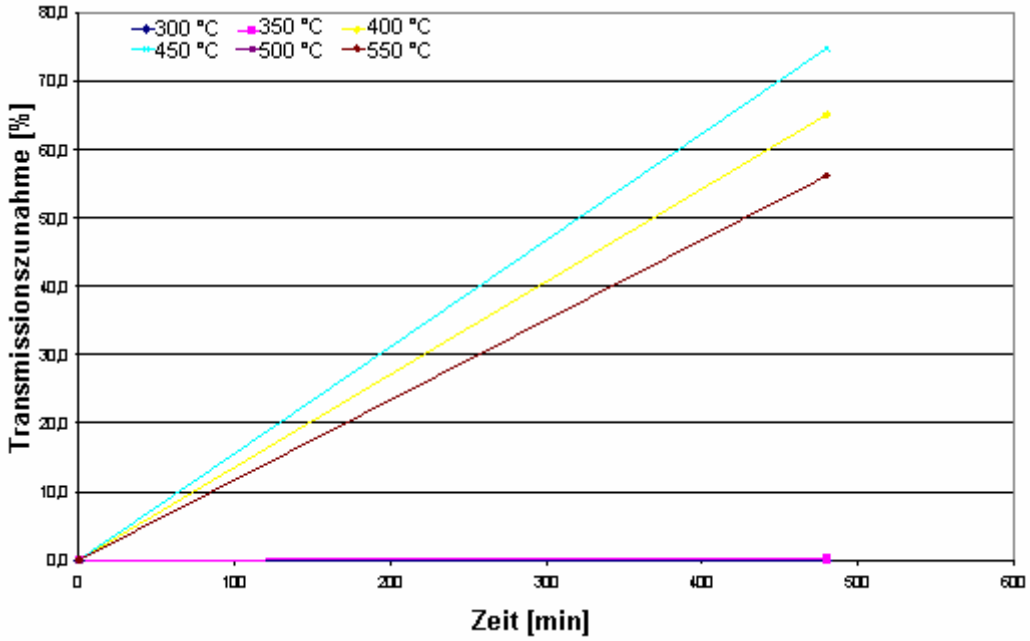


Abbildung 123: Messungen der TiO_2-Filme nach 8 h.

6.4.6. Vergleich mit anderen Filmen

Als letztes Vergleichskriterium wurde die Aktivität von TiO_2-Filmen mit der anderer bekannter Systeme verglichen. Dazu wurde zum einen ein mesoporöser SiO_2-Film verwendet und zum anderen ein Europium-dotierter TiO_2-Film und verschiedene mesoporöse Ti-Si-Mischoxid-Filme (Darstellung über TIP und SSP, s. Kap.4).

Tabelle 38: Daten der verwendeten Filme

Herstellung:	Verwendeter SiO_2-Film	Eu-TiO_2 Film	Verwendete TIP / SSP-Filme 75/25 und 90/10
Kalzinierung:	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})	„Dip-coating“ (Geschwindigkeit: 250 mm s^{-1})
Oberfläche:	3 h bei 500 ℃	3 h bei 400 ℃	3 h bei 500 ℃
Herstellung:	5.0 x 5 cm^2	5.0 x 5 cm^2	5.0 x 5.2 cm^2

Wie in Abbildung 124 dargestellt, liegt die Effizienz des SiO_2-Films im Abbau von Methylenblau unter der des TiO_2-Films. Auch im Vergleich mit einem im 2. Zyklus verwendeten TiO_2-Film, liegt die Effizienz des TiO_2-Films noch über der des SiO_2-Films. Außerdem verändert sich die Absorption der Methylenblaulösung bei dem Siliziumdioxidfilm nach ca. 3 h nicht mehr, während der Katalyseumsatz der Titandioxidfilme weiterhin ansteigt. Berücksichtigt werden muss bei der Abbildung 124 allerdings, dass die Porosität von SiO_2 Beschichtungen weit über denen der verwendeten TiO_2-Filme liegt. Die Aktivität dieser Silicaprobe beruht höchstwahrscheinlich ebenfalls auf der Absorption der Farbstoffmoleküle in dem Porensystem und nicht auf einer katalytischen Reaktion.

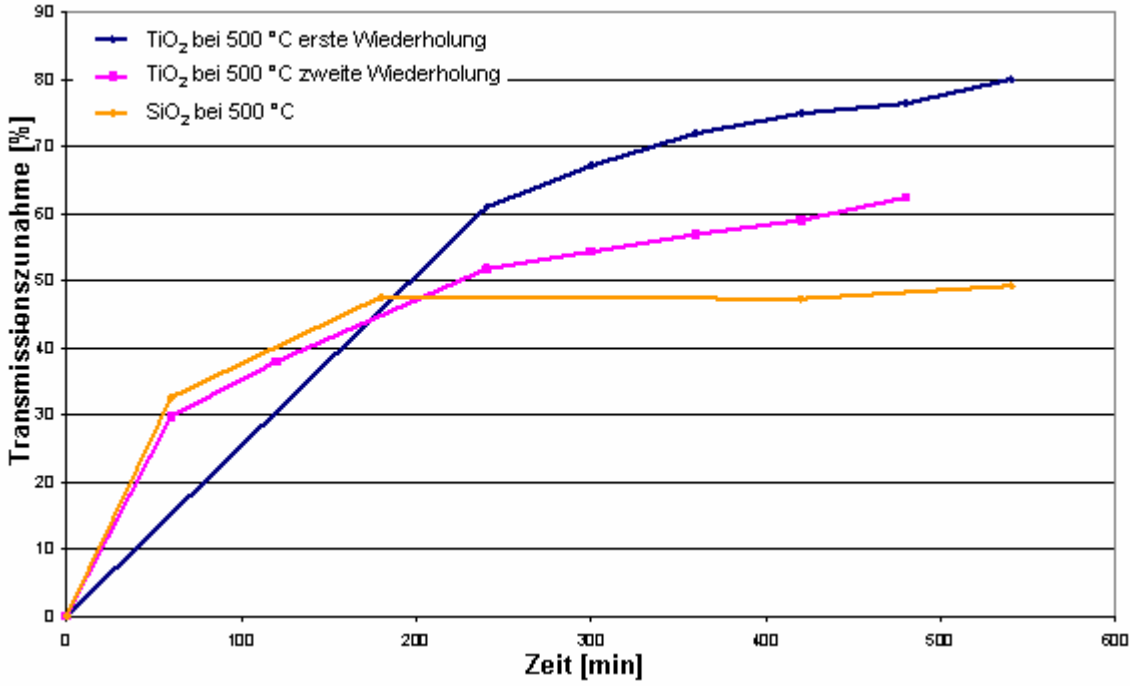


Abbildung 124: Vergleich der Transmissionszunahme zwischen einem SiO_2-Films mit einem TiO_2-Film.

Da unmittelbar nach Entnahme des Siliziumdioxidfilmes aus der Methylenblaulösung, eine deutliche Blaufärbung des Films beobachtet werden konnte.

Die Ti-Si-Mischoxid-Filme, die mittels SSP (s. Kap. 5) hergestellt und bei 500 ℃ Kalziniert wurden, sollten als Referenzprobe zu den reinen TiO_2-Filmen dienen. Die katalytische Wirkung sollte in den Filmen, die mit dem mischoxidischen Si-Ti-Precursor dargestellten wurden, geringer sein, da diese Beschichtungen eine geringe Porosität aufweisen und zudem amorph sind.

Und es zeigt sich auch hier (Abbildung 125), dass die Effizienz des reinen Titandioxidfilms deutlich über den Effizienzen der anderen Filme liegt.

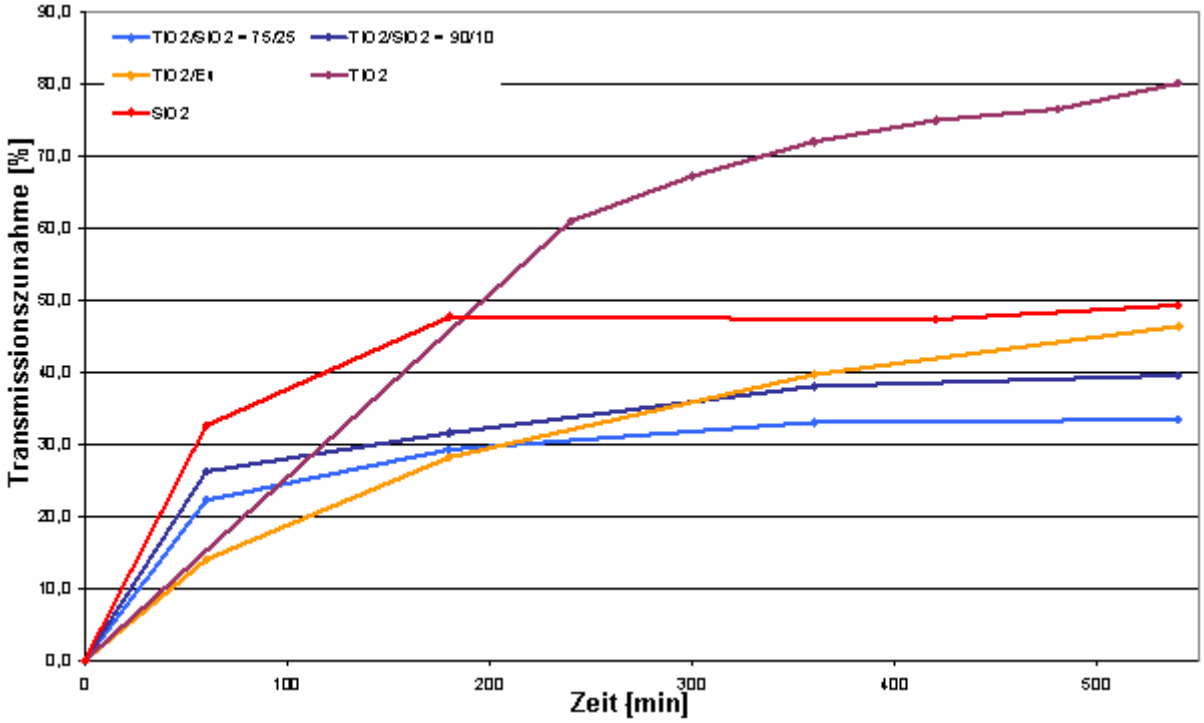


Abbildung 125: Vergleich der Katalysegeschwindigkeit des Titandioxidfilms mit anderen Filmen.

Die Ti/Si-Filme nähern sich nach ca. 6 h einem Grenzwert an, während die Effizienz des Titandioxidfilmes und des Eu-TiO_2 Films – auf niedrigerem Niveau – weiterhin ansteigt.

6.4.7. Experimenteller Teil und Anhang zur Photokatalyse

Die zur Photokatalyse verwendete Farbstofflösung wurde durch Zugabe des konzentrierten Farbstoffpulvers zu Wasser, in der gewünschten Konzentration selbst hergestellt. Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen getestet, eine 5 µmolare und eine 12.5 µmolare, wobei für die meisten Versuche die 12.5 µmolare verwendet wurde. Die Farbstofflösung konnte mehrere Tage in einer Braunglasflasche aufbewahrt werden, ohne dass sich eine Änderung hinsichtlich der Farbintensität zeigte.

Darstellung der Farbstofflösung 5 µmol L^{-1}:

Tabelle 6.3: Ansatz der Farbstofflösung mit 5 µmol MB

Substanz	Menge [g]	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [µmol]
Methylenblau	0.2 mg	373.9	-	5
Wasser	100.0	18.0	1.00	5.55 mol

Darstellung der Farbstofflösung 12.5 µmol L^{-1}:

Tabelle 6.4: Ansatz der Farbstofflösung mit 12.5 µmol MB

Substanz	Menge [g]	Molare Masse [g mol^{-1}]	Dichte [g cm^{-3}]	Stoffmenge [µmol]
Methylenblau	0.47 mg	373.9	-	12.5
Wasser	100.0	18.0	1.00	5.55 mol

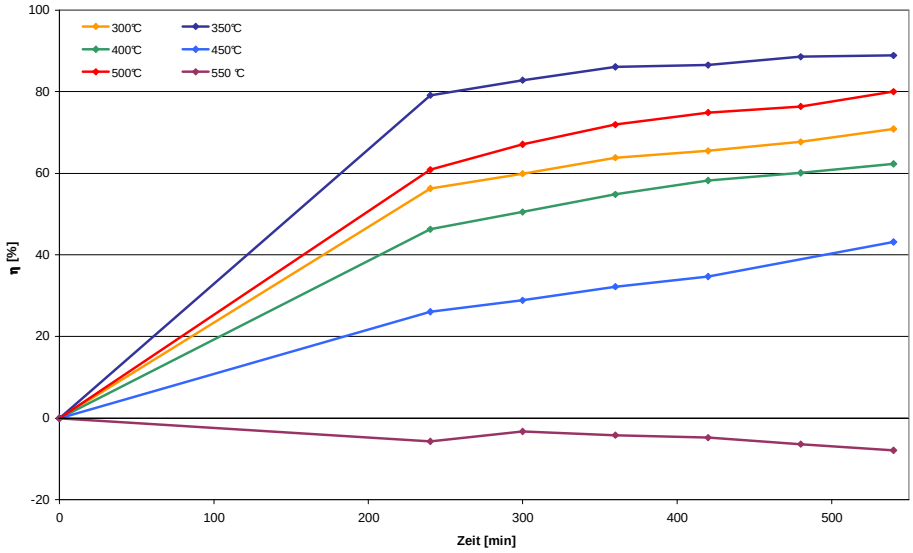
Durchführung der Photokatalyse:

20 mL der Methylenblaulösung (pH 6) wurde in Petrischalen vorgelegt und dazu wurden die Titandioxidfilme gegeben. Die Proben wurden unter leichtem Rühren bei 366 nm mit einer UV-Lampe bestrahlt und die Transmissionsänderung mit einem UV-Vis Photometer in Quarzglasküvetten gemessen. Es wurde zu festgelegten Zeiten Farbstofflösung entnommen, eine Messung durchgeführt und anschließend jeweils der Küvetteninhalt zur Weiterbestrahlung wieder in die Petrischale zurückgegeben. Es wurde darauf geachtet, dass die Lösungen in der jeweils zuvor schon dafür verwendeten Küvette vermessen wurden, um Abweichungen dadurch zu vermeiden.

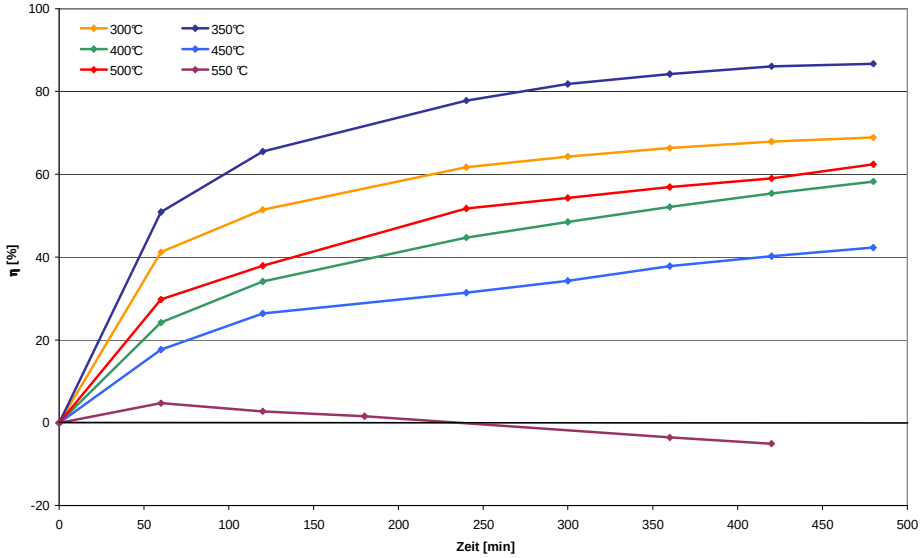
Für die Wiederholungen wurden die verwendeten Filme bei den jeweiligen Temperaturen mit dem gleichen Temperaturprogramm wie bei ihrer Herstellung kalziniert.

Anhang: Wiederholungszyklen Kap. 6.4.5.

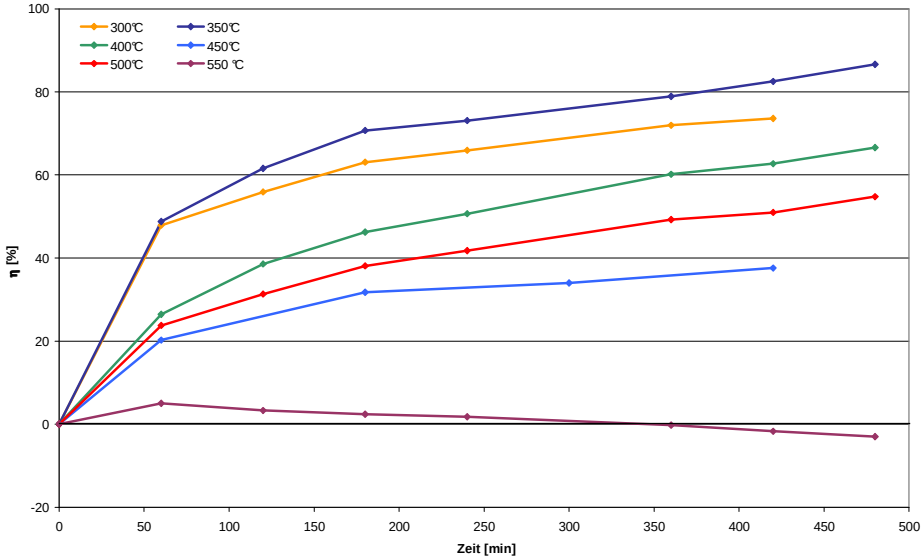
2. Versuch:



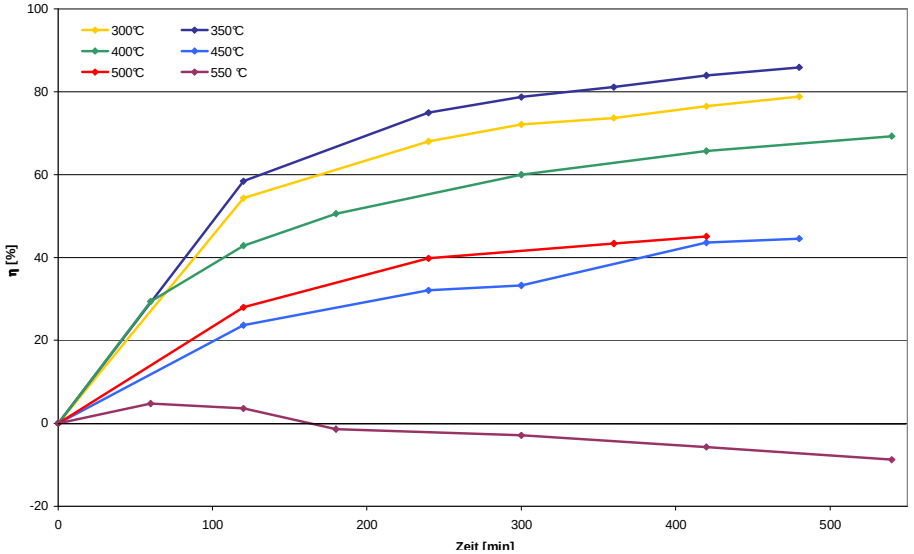
3. Versuch:



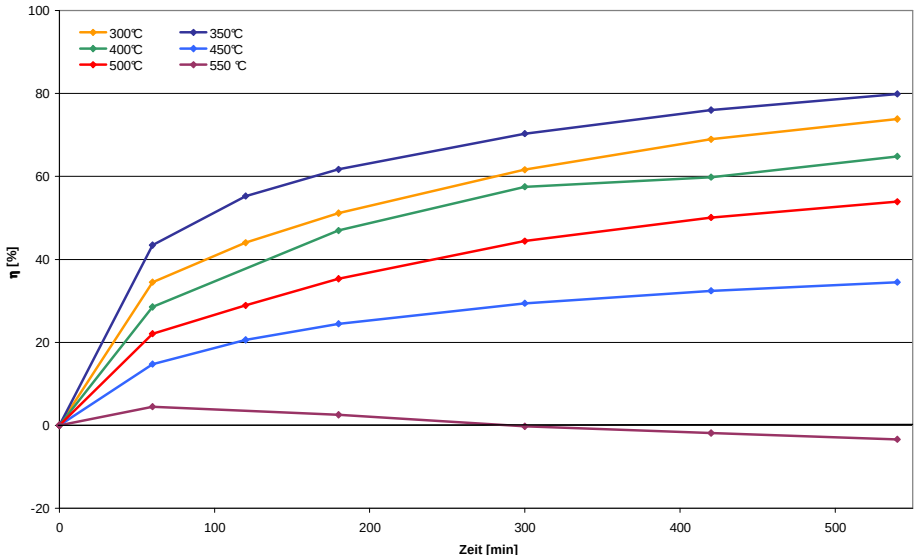
4. Versuch:



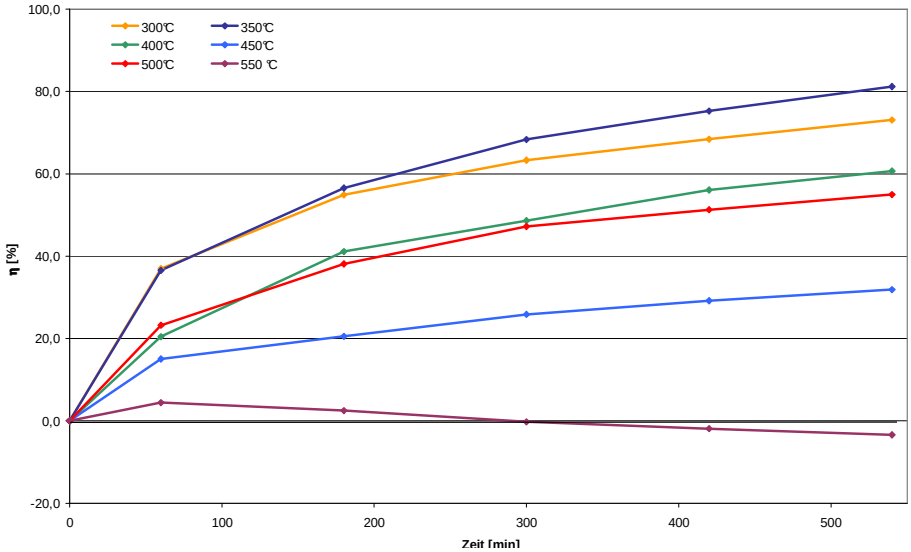
5. Versuch:



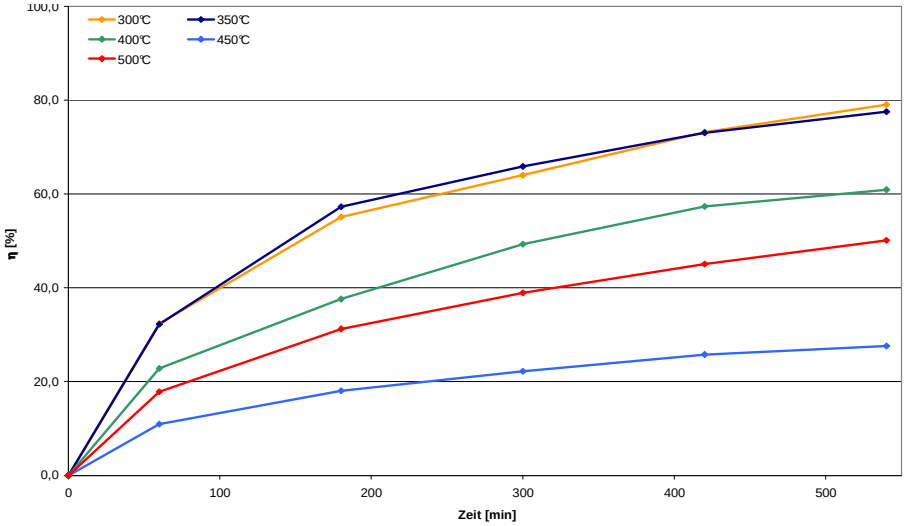
6. Versuch:



7. Versuch:



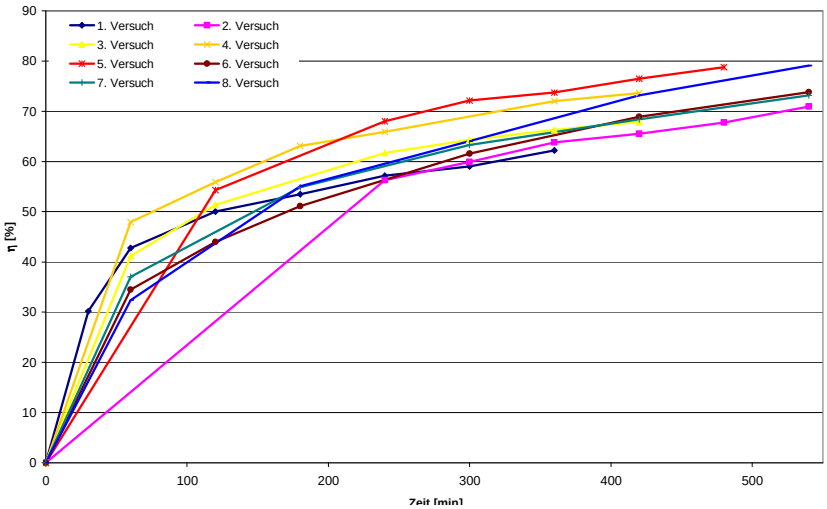
8. Versuch:



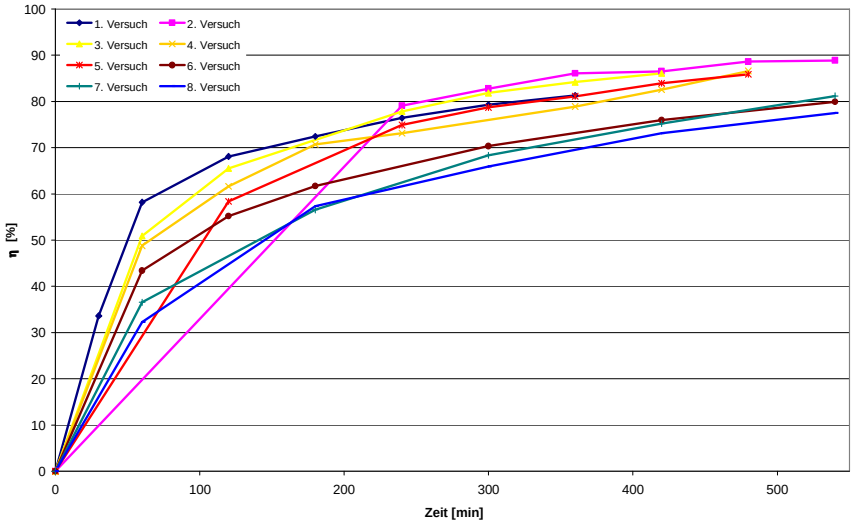
Abbildungen 6.1: die Versuchsreihen 2-8 für die temperaturabhängigen TiO_2-Filme und deren katalytische Aktivität.

Anhang vgl. der 8 Testzyklen nach Kalzinierungstemperatur

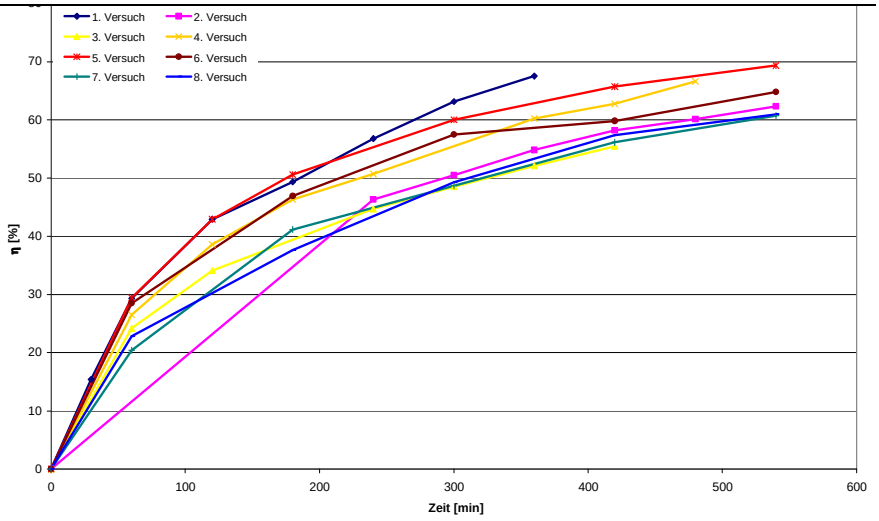
300 ℃



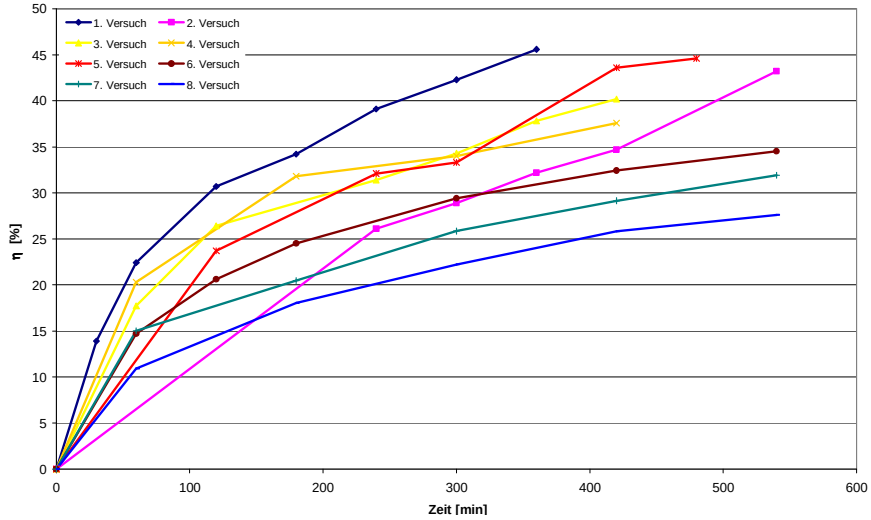
350 ℃



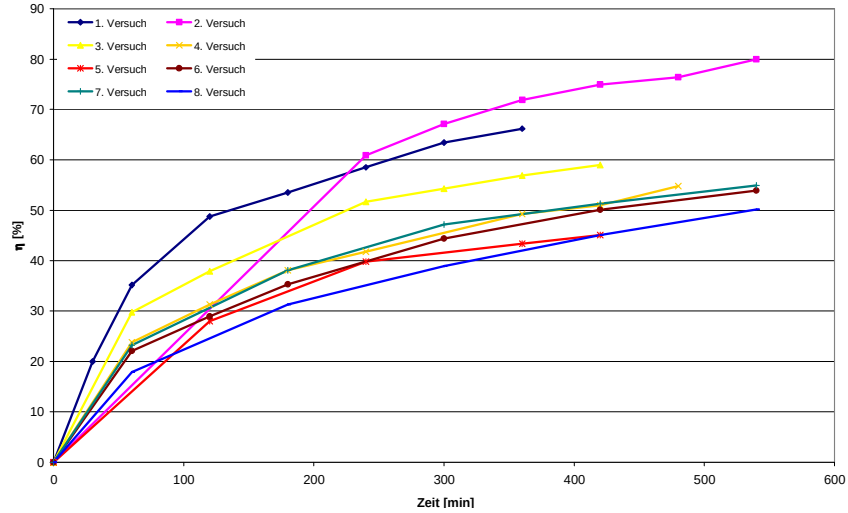
400 ℃



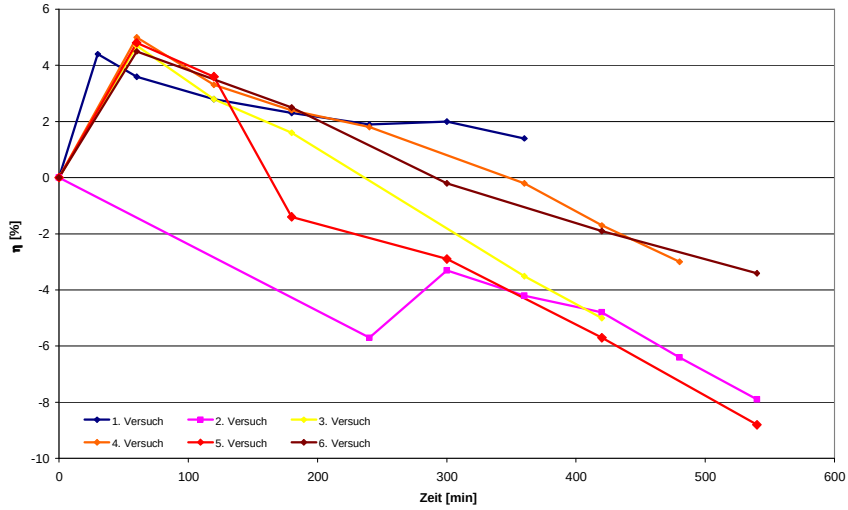
450 °C



500 °C



550 °C



Abbildungen 6.2: Vergleich der Effizienz aller 8 Versuchszyklen für jede Probe.

6.5. Zusammenfassung

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass sowohl die Synthese von Titandioxid-Beschichtungen als auch die Tests hinsichtlich deren katalytischen Aktivität erfolgreich verliefen. Dass die Darstellung der amorphen, mesoporösen bzw. kristallinen TiO_2-Filme in Abhängigkeit der gewählten Kalzinierungstemperatur gelungen ist, ließ sich durch verschiedene Analysetechniken, wie z.B. der Röntgendiffraktometrie über die N_2-Sorptionsdaten und TEM-Aufnahmen belegen. Die bei Kalzinierungstemperaturen oberhalb von 350 °C erfolgte Umwandlung der amorphen TiO_2-Phase in die photokatalytisch aktive, kristalline Anatasphase konnte durch Versuchsreihen mit einem photokatalytisch aktiven Farbstoffsystem (Reduktion von Methylenblau zu farblosem Leuco-Methylenblau) getestet werden. Die Anatas-Nanokristallite wurden über die Scherrer-Gleichung und durch TEM-Aufnahmen auf eine durchschnittliche Größe von 10 nm bestimmt. TiO_2 Beschichtungen aus Nanokristalliten dieser Größenordnung wurden von verschiedenen Gruppen als die, im Vergleich mit größeren Partikeln, mit der höheren Aktivität, getestet.[209, 210]

Es konnte durch Vergleich der reinen TiO_2-Proben mit einer Reihe anderer Beschichtungen durch UV-Vis-Messungen gezeigt werden, dass der photokatalytische Abbau nur mit reinen, in Anatas-Modifikation vorliegenden Beschichtungen, die höchsten Transmissionszunahmen aufweist. Daneben konnte bei den amorphen, mesoporösen Proben ein Adsorptions-Effekt des Farbstoffes nachgewiesen werden, da diese selbst keine photokatalytische Aktivität besitzen, allerdings eine deutlich messbare Transmissionszunahme in der Farbstofflösung bewirkten.

Durch Kalzinierung der Proben konnten diese mehrfach regeneriert werden und erbrachten in den anschließend durchgeführten Katalysetests annähernd die gleichen Abbauraten wie im ersten Zyklus. (TiO_2-Film bei 400 °C kalziniert: 1. zum 8. Zyklus ca. 10% geringere Transmission). Proben die mit der Kalzinierungstemperatur von 400 °C hergestellt wurden, konnten die höchsten katalytischen Aktivitäten erzielen. Dies wurde auch schon für den Abbau eines ähnlichen Farbstoffsystems festgestellt.[211]

Ein direkter Vergleich, der hier beschriebenen Proben mit literaturbekannten Daten hinsichtlich deren Effizienz gestaltet sich aufgrund der unterschiedlichen Dimensionen (Schichtdicke, Probengröße, Leistung der UV-Lampe, Konzentration der Farbstofflösung und Bestrahlzeit) sehr schwierig. Allerdings sind, für aus nanokristallinem TiO_2 hergestellte Dünnschichten, für den Abbau einer 12.5 mikromolaren MB-Lösung Transmissions-zunahmen von ca. 55% nach 6 h beschrieben.[212] Die hier verwendeten, photokatalytisch aktiven Proben erreichten eine Transmissionszunahme von bis zu 70% unter ähnlichen Bedingungen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Charakterisierung

7.1.1. NMR-Spektroskopie (NMR)

^{1}H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Spektroskopie mit einer Frequenz von 400.13 MHz und ^{13}C-NMR Spektroskopie mit einer Frequenz von 100.62 MHz wurden an einem Bruker DRX 400 aufgenommen. Als Lösemittel wurde deuteriertes Chloroform ($CDCl_3$) verwendet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm MestRe-C. Die 2-D NMR Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) Spektren, die zur Identifizierung der Tensid-Metallalkoxid Komplexe herangezogen wurden, sind an einem Bruker DRX 500 (500 MHz) ebenfalls in $CDCl_3$ aufgenommen worden. Desweiteren wurden ^{29}Si-NMR Spektren auf dem ADVANCE400 (79,49 MHz) in Methanol-d_4 aufgenommen.

7.1.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Strukturbestimmung der mesoporösen Filme erfolgte an einem Röntgendiffraktometer X´Pert PRO der Firma PANalytical mit CuK_α Strahlung (λ= 0.154 nm) bei 45 kV/40 mA. Der Messbereich zwischen 0.6 und 10 °2 θ erwies sich sowohl für die unkalzinierten als auch für die kalzinierten Proben als ausreichend.
Um die strukturellen Änderungen während des Kalzinierens zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen ebenfalls an dem PANalytical X´Pert PRO durchgeführt. Dazu wurde die Hochtemperaturkammer HTK1200 (Firma Parr), in dem Temperaturbereich von 30 bis 550 °C in 50 °C Schritten verwendet.

7.1.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen der kalzinierten Filme wurden durch Abkratzen der mesostrukturierten Silica-Beschichtung vom Substrat oder durch Verwendung der gecasteten Pulver auf Kohle-beschichteten Cu-Grids (300 mesh) gegeben und auf einem Philips EM 400 mit 80 kV Feldemission gemessen. TEM-Aufnahmen von auf diese Weise präparierten Proben wurden an einem Philips CM20 mit 200 kV Feldemission aufgenommen.

7.1.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden an einem Zeiss DSM 692 mit einer Spannung von 15 kV aufgenommen. Zur besseren Kontrastierung wurde die Leitfähigkeit der Probe durch Bedampfen mit einer ca. 20 nm dicken Au-Pt-Schicht (70/30) erhöht. Für Aufnahmen mit höherer Auflösung wurden die Proben an einem Hitachi S5200 vermessen. Dafür wurde eine

ca. 2 nm dicke Pt-Schicht zur Verbesserung der Leitfähigkeit aufgedampft. Die Besputterung wurde mit einem Balzers Union MED 010 bei einem Stromfluss von 30 mA durchgeführt.

7.1.5. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Röntgen-Kleinwinkelstreuuntersuchungen wurden an einem Nano-STAR mit HI-STAR Flächendetektor der Firma Bruker durchgeführt. Bei der Röntgenquelle handelt es sich um einen Cu-K_α Strahler (λ = 0,154 nm), der mit 40 kV und 35 mA betrieben wird. Aufgrund der Größe des Beam-Stops ist der Messbereich auf 0,3 ° 2θ begrenzt.
Durch Einbau der Probendreheinheit M-116 von PI konnten durchstrahlbare Substrate wie z.B. Tacphan Folie oder Scotch-Tape, in einem beliebigen Winkel zwischen 0 und 90 ° zwischen Röntgenstrahl und Film-Oberfläche vermessen werden.

7.1.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Elementzusammensetzung der Filme wurde durch XPS-Messungen an einem PHI 5800 (Al K_α, hν = 1486,6 eV) durch Messung von Übersichtsspektren im Bereich von 0 – 1400 eV mit einer Genauigkeit +/- 0.5 at% bestimmt. Die Probenoberfläche wurde vor der Messung durch Beschuss mit Ar^+ -Ionen (2 keV) gereinigt. Die Tiefenprofile wurden ebenfalls durch Sputtern mit Ar^+-Ionen vor den einzelnen Messungen, nach 1, 11 und 21 min, (Sputterrate ~1nm/min), hergestellt.

7.1.7. N_2-Sorption

Die Sorptionsmessungen wurden auf einer Quantachrome NOVA 4000e oder einer Quantachrome Autosorb MP1 vorgenommen. Vor der Messung wurden die Proben im Vakuum bei 340 °C für 3 h ausgeheizt, um evtl. in den Poren adsorbierte Feuchtigkeit zu entfernen.

7.1.8. Gaschromatographie (GC / GC-MS)

Auf einem Carlo Erba GC 8380 mit Wasserstoff-Flammenionisationsdetektor wurden gaschromatographische Messungen durchgeführt. Als Säule wurde eine Varian Factor FOUR Kapillarsäule VF-5ms (30 m * 0.53 mm * 1.00) verwendet.
Zusätzliche massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit einem Varian GC 3800 mit Varian Saturn 2000 MS mit WLD/ECD Detektor und einer Chrompack-Säule (CP-5842, 25 m) durchgeführt. Auf diese Weise wurden die Katalyseprodukte der Hydroxylierung in Kapitel 5.3 aufgetrennt und anschließend detektiert.
Mithilfe der Gaschromatographie konnten die Edukt-Produktgemische aufgetrennt und quantifiziert werden. Dazu werden die Proben vor der Injektion in einem kompatiblen Lösemittel verdünnt (ca. 3mg/mL) und on column auf die Säule aufgegeben. Die dabei

verdampften Substanzen werden mit dem Trägergasstrom durch die Trennsäule transportiert. Diese Säule befindet sich in einem Heizmantel der je nach Säulenmaterial bis zu ca. 350 °C heizbar ist (hier 250 °C). Die Trennu ng des Gemischs erfolgt durch Verteilung zwischen der mobilen Phase – Trägergas – und der stationären Phase – Trennflüssigkeit – die sich auf der Säulenwandung befindet. Am Säulenende werden die eluierenden Substanzen durch einen Detektor – FID oder MS – angezeigt.

7.1.9. UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Messungen wurden zur Aufklärung der photokatalytischen Wirkung von mesoporösen TiO_2 Beschichtungen (Kapitel 7) anhand einer Farbstoff-Abbaureaktion eingesetzt. Dazu wurde an einem SPECORD 50 der Analytik Jena AG bei Flüssigmessungen in Quarzglasküvetten, bzw. Filme auf Objektträgern im Bereich von 210 bis 1100 nm aufgenommen, um die Änderung der Transmission zu messen.

7.1.10. Thermogravimetrie (TGA)

Zur Bestimmung des SiO_2-Gehaltes wurde die thermogravimetrische Analyse an einem STA 44C Jupiter der Firma Netzsch Gerätebau GmbH durchgeführt. Probemengen waren 30 mg, die unter Messung der Gewichtsänderung an Luftsauerstoff verbrannt wurden (RT bis 1000 °C).

7.1.11. Profilometrie

Schichtdickenbestimmungen wurden mit einem DEKTAK 150 Profilometer der Firma Veeco Instruments durchgeführt. Üblicherweise wurde mit einer 50 nm breiten Spitze mit 10 mg Aufpressdruck die Filmoberfläche abgetastet. Zuvor wurde die Probe angekratzt und mit Druckluft gereinigt, um an einer Kante den Höhenunterschied zu bestimmen.

7.2. Beschichtungsapparaturen

7.2.1. „Spin-coating“

Zur Rotationsbeschichtung der Substrate wurde ein Spin-Coater der Firma Laurell Technologies Corporation, Model WS-400B-6NPP/LITE verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit kann stufenlos auf bis zu 8000 rpm eingestellt werden. Standardmäßig wurde, wenn nichts anderes angegeben ist, mit bei 4000 rpm 30 s beschichtet. Dies ist ausreichend um zu einer homogenen Verteilung des Sols auf dem Substrat zu führen und für die verdunstungsinduzierte Selbstaggregation. In Abbildung 126 sind die Grundfunktionen und der Aufbau des Spin-coaters wiedergegeben.

Die Probe wird auf den Gummidichtring aufgelegt und durch Vakuum fixiert. Die Probenkammer wird in der Zwischenzeit mit Schutzgas geflutet. Dieses dient der Elektronik als zusätzlicher Überhitzungsschutz. In Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit kann die Filmdicke variiert werden, je höher die Rotationszahl, desto höher die Fliehkraft, desto dünnere Schichten resultieren. Umgekehrt gelten die gleichen Prinzipien, allerdings wird das Sol bei Unterschreiten einer bestimmten Umdrehungszahl nicht mehr homogen auf dem Substrat verteilt.

Abbildung 126: Spin-Coater der Firma Laurell, Programmierfeld, und Probenkammer.

7.2.2. „Dip-coating“

Für die Tauchbeschichtung wurde ein in der Abteilung vorhandener Czochralski Ziehapparat modifiziert, wobei die Proben meist – wenn nicht anders angegeben – bei 250 mm min^{-1} Ziehgeschwindigkeit und 40 - 60% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur hergestellt wurden. Die Ziehgeschwindigkeit kann in einem Bereich zwischen 720 – 0 mm min^{-1} variiert werden. In Abhängigkeit der Ziehrate lässt sich die Schichtdicke einstellen, für große Schichtdicken wird eine schnelle, für geringere Schichtdicken eine langsamere Ziehgeschwindigkeit gewählt, damit eine große Menge an Sol abfließen kann.

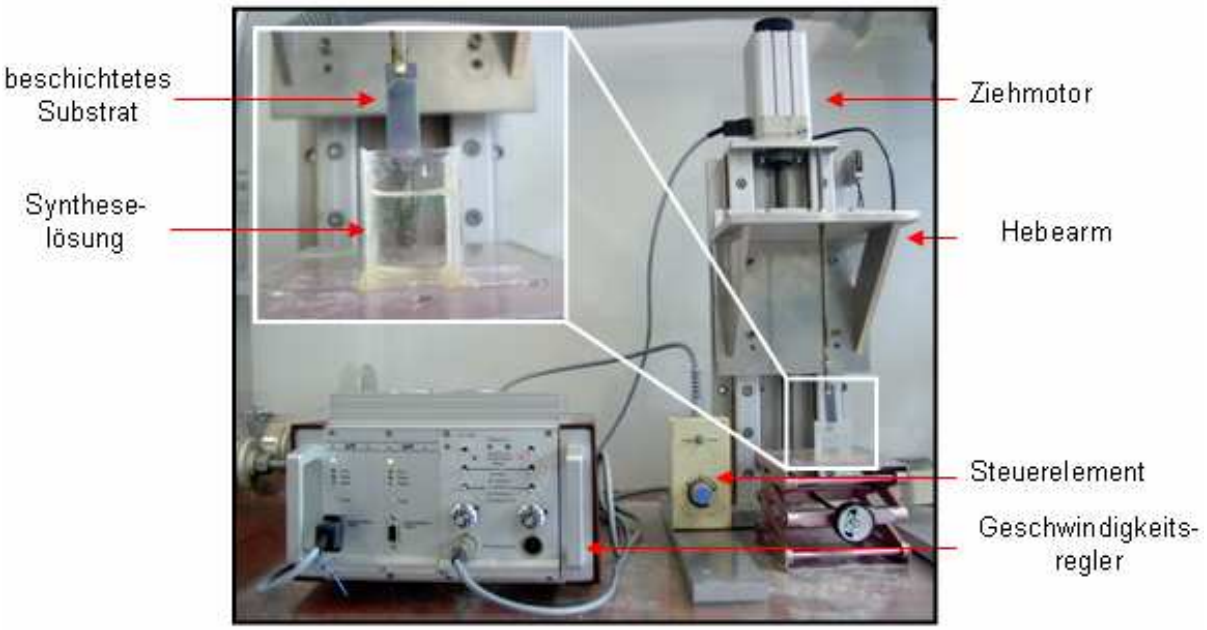


Abbildung 127: Tauchbeschichter, Eigenbau aus ehemaligem Czochralski-Ziehapparat.

Ein Vorteil des Dip-coatens ist die beidseitige Beschichtung, was sich für den Fall das größere Beschichtungsflächen vonnöten sind, als äußerst nützlich erweist (z.B. für die Proben in Kapitel 6).

Nachteilig im Vergleich zum spin-coaten wirkt sich allerdings aus, dass in jedem Fall ein größeres Ansatzvolumen der Beschichtungslösung benötigt wird.

8. Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung mesoporöser anorganischer Beschichtungen über den Sol-Gel Prozess. Daran anschließend fand eine Überprüfung dieser Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für verschiedene Anwendungsgebiete statt.
Im ersten Teil dieser Arbeit stand die reproduzierbare Herstellung und Strukturaufklärung mesostrukturierter Silicafilme aus verschiedenen Ausgangsmaterialien im Vordergrund. Ausgehend davon, wurde die Integration von Metallionen in diese Matrix erfolgreich durchgeführt und damit die Eignung der Beschichtungen für Anwendungen wie z.B. Katalyse oder optische Applikationen erzielt. Durch die Synthese eines speziell entwickelten Precursors, konnte die Darstellung von mischoxidischen Ti/Si-Oxid Beschichtungen mit beliebigem Si/Ti-Verhältnis erreicht werden, was letztendlich zu reinen TiO_2-Filmen führte, die photokatalytische Aktivität zeigten.

Die Darstellung von porösen Beschichtungen über den Sol-Gel Prozess ist aufgrund der Vielzahl an relevanten Parametern inhärent problematisch in Bezug auf die Reproduzierbarkeit struktureller Größen. Zu diesem Thema wurden zunächst mesostrukturierte Silica-Filme aus kommerziell erhältlichen Edukten, wie Tetraethylorthosilikat in Gegenwart nichtionischer, strukturdirigierender Agentien wie P123 oder Brij56 mit größtmöglicher Strukturkontrolle präpariert. Die 2-D Kleinwinkelstreuung im streifenden Einfall hat sich als ausgezeichnete Analysemethode zur Strukturbestimmung bewährt, ist allerdings im Laborbetrieb aufgrund der geringen Röntgentransparenz der üblichen Substrate nur für nicht-kalzinierte Proben anwendbar.

Der bislang nur in der Synthese von Monolithen oder Partikeln eingesetzte Precursor Tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilikat (EGMS), konnte erfolgreich zur Darstellung mesostrukturierter Beschichtungen verwendet werden. Der Vorteil bei der Verwendung dieser Vorstufe liegt in dessen größerer pH-Unabhängigkeit und der höheren Flexibilität hinsichtlich der realisierbaren Schichtdicken. Dies wird ermöglicht durch eine flexibel einstellbare Viskosität, erreichbar durch die über einen breiten Konzentrationsbereich variierbare Tensidmenge in der LC-Phase und die Zumischbarkeit von Lösemitteln zur Verdünnung. Es konnten sehr gut periodisch geordnete, mesoporöse Schichten hergestellt werden, mit Schichtdicken im Bereich von 100 nm bis 1000 nm. Die spezifischen Oberflächen und *d*-Werte entsprechen den für das eingesetzte Tensid zu erwartenden Werten (bis 600 $m^2\ g^{-1}$, d_{10} zwischen 5 und 7 nm).

Ein Ziel dieser Arbeit war, ausgehend von der Beschichtungslösung mit TEOS, die Synthese von gemischtoxidischen mesoporösen Silica-Filmen, unter Beibehaltung der guten Mesostrukturierung. Durch eine Komplexierung der schneller reagierenden Komponente, wie z.B. an das strukturdirigierende Tensid, konnte ein sehr allgemein anwendbarer Zugang zu einer Vielzahl von Metall-dotierten SiO_2 Beschichtungen entwickelt werden.
Über diesen Metall-Tensid-Komplex konnten sowohl Hauptgruppenmetalle wie Germanium und Aluminium, Nebengruppenmetalle wie Titan und Eisen, als auch Lanthanoidmetalle wie Europium, Terbium, Neodym, Erbium und Ytterbium homogen in die Silicamatrix eingebracht werden. Dabei konnte je nach Metall-Konzentration im Metall-Tensid-Komplex die Fremdmetallbeladung im Bereich von 0.25 bis 10 Gew% flexibel eingestellt werden.
Nachteilig an diesem Prozess ist die direkte Kopplung der Metallionen-Konzentration an die Konzentration des strukturdirigierenden Agens, womit Metallanteil und Mesophase nur noch miteinander kontrolliert werden konnten. Eine Erhöhung der Fremdmetall-Konzentration über dieses Limit konnte aufgrund der Kopplung des Metallions an das strukturdirigierende Agenz und der damit einhergehenden Änderung der Mesostruktur nicht realisiert werden. Die jeweilige Elementzusammensetzung der Probe, speziell das Metall/Si-Verhältnis in der Beschichtung, konnte über Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen bestimmt werden. Darüber hinaus wurden die strukturellen Parameter durch Röntgendiffraktometrie und N_2-Sorptionsmessungen verifiziert.
Exemplarisch wurde das so synthetisierte Eisen-dotierte Silica auf seine katalytische Aktivität überprüft. Dies erfolgte am Beispiel der heterogenkatalytischen Hydroxylierung von Phenol zu Catechol und Hydrochinon, welche durch gaschromatographische Analysen verfolgt wurde. Bei diesen Katalyseversuchen konnte die Eignung der mesoporösen Fe-SiO_2 Materialien erfolgreich nachgewiesen werden, ebenso dass diese hinsichtlich ihrer Aktivität mit literaturbekannten Materialien ebenbürtig sind (Fe-HMS oder TS-1).
Lanthanoid-haltige Silica-Filme konnten erfolgreich über die gleiche Syntheseroute hergestellt werden. Diese Proben wurden hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften untersucht. Bei den Europium-dotierten Proben konnte der erfolgreiche Einbau, aufgrund des Strahlungsübergangs im sichtbaren Bereich, direkt verfolgt werden, bei den Proben deren Emissionsspektrum im Nah-Infraroten-Bereich liegt, erfolgte dieser Nachweis über extern vorgenommene photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen.

Aufgrund der Limitierung der einbaubaren Fremdmetallbeladung bei der zuvor gezeigten Synthesemethode, wurde eine weitere Synthesestrategie ausgearbeitet, um über Co-Kondensation zu gemischtoxidischen Filmen zu gelangen. Dazu wurde ein verbrückter organofunktioneller Silan-Titandioxid Precursor synthetisiert, bei dem beide hydrolysierbaren Zentren über kovalente Bindungen mittels einer organischen Brücke miteinander verbunden

waren. Damit eröffnet sich die Möglichkeit zur Darstellung von Ti-Si-haltigen Mischoxidfilmen mit beliebigem Mischungsverhältnis zwischen den beiden Elementen. Die erfolgreiche Darstellung dieser Si-Ti-Mischoxidbeschichtungen, wurde ebenfalls durch zusätzliche Röntgen-Kleinwinkelstreuungsexperimente überprüft. Bei konsequenter Erhöhung des Ti-Anteils wurden bei diesem Ansatz letztendlich reine mesoporöse TiO_2-Filme erhalten.

Ebenfalls konnte eine Dotierung reiner TiO_2-Matrix mit Europium durchgeführt werden. Aufgrund der im Vergleich zur SiO_2-Darstellung veränderten Reaktionsbedingungen, konnte dabei allerdings die direkte Co-Kondensation über die Metall-Precursoren verwendet werden. Bei diesem Material wurden ebenfalls die für Europium charakteristischen Lumineszenzeigenschaften qualitativ festgestellt.
Am Beispiel einer Farbstoff-Abbaureaktion, die über UV-Messreihen verfolgt wurde, wurde die photokatalytische Aktivität reiner TiO_2 Beschichtungen analysiert. Bei diesem photokatalytischen Abbau von Methylenblau konnte bei den Titandioxidfilmen eine Abhängigkeit von der vorliegenden Anatas-Modifikation, die aus der Kalzinierungstemperatur resultiert, beobachtet werden.
Dabei zeigte sich, dass die amorphe mesoporöse Struktur sich bei Temperaturen zwischen 350 ℃ und 400 ℃ in die kristalline Anatas-Modifik ation umwandelt. So wurde bei Filmen, die unterhalb dieser Umwandlungstemperatur kalziniert wurden, festgestellt, dass der Farbstoff nicht katalytisch abgebaut, sondern nur an der großen Porenoberfläche absorbiert wird, was durch die kräftigen Blaufärbung dieser Titandioxidfilme belegt wurde.
Die Titandioxidfilme mit Kalzinierungstemperaturen oberhalb der Umwandlungstemperatur zeigten einen photokatalytischen Abbau von Methylenblau, der auf die Phasenwandlung der amorphen TiO_2 Beschichtung in Anatas-Nanokristallite zurückzuführen ist.

Als Fazit kann zusammengefasst werden, dass sich die mesoporösen Silicabeschichtungen durch das breite Feld an möglichen Funktionalisierungen für eine Vielzahl an Anwendung in aktuellen Gebieten eignen.
In dieser Arbeit konnte ein Weg aufgezeigt werden, der eine direkte Einbringung von Metallionen in definierter Konzentration und homogener Verteilung in die dünnen SiO_2-Schichten ermöglicht. Dieser Weg eröffnet für diese Materialklasse Zugang zu Bereichen wie der heterogenen Katalyse oder der Darstellung optisch aktiver Materialien.
Daneben konnte anhand eines Farbstoffsystems beispielhaft gezeigt werden, dass die nanokristallinen Titandioxidbeschichtungen durch ihre photokatalytische Aktivität zum Abbau von aromatischen Substanzen geeignet ist.

Summary

The objective of this work was the synthesis and characterization of mesoporous inorganic coatings via the sol-gel process. Subsequently, these materials were tested with respect to their applicability in diverse fields, e.g. catalysis.
In the first part of this work, the focus was on a reproducable synthesis and structure determination of mesostructured silica films prepared from different precursors. On this basis, the incorporation of metal ions in the silica matrix and the suitability of the modified material for specific applications, such as catalysis and optical applications, was tested. Through the synthesis of a specially developed precursor, the preparation of mixed Ti / Si-oxide coatings with defined Si / Ti ratios was achieved, finally leading to pure TiO_2 films, that showed photocatalytic activity.

The synthesis of porous coatings via sol-gel processing is due to the large number of relevant synthesis parameters inherent problematic with respect to the reproducibility of structural parameters. In this thesis, mesostructured silica films were first prepared from commercially available starting materials, such as tetraethoxysilane and structure directing agent, such as the nonionic surfactants P123 and Brij56, to obtain the highest possible structure control. 2-D grazing incidence small-angle X-ray scattering has been proven to be an excellent analytical method for a detailed structure determination, however, it is due to the low X-ray transmission properties of the substrates applicable only for non-calcined samples.
Tetrakis(2-hydroxyethyl)orthosilicate (EGMS), a silica precursor so far only used in the synthesis of monoliths or particles was employed successfully in the synthesis of mesostructured coatings. The advantage of using this precursor is its wide processing window (pH-value) and greater flexibility in terms of achievable layer thicknesses, due to its adjustable viscosity. This is easily reached by variable surfactant concentrations and the dilution of the LC phase with solvents.
By this technique, it was possible to produce periodically ordered, mesoporous films with thicknesses ranging from 100 nm to 1000 nm and with specific surface areas and *d*-values as expected for these materials (up to 600 $m^2\ g^{-1}$, d_{10} between 5 and 7 nm).

One goal of this work was the preparation of mixed metal oxide-doped mesoporous silica films, starting from the coating solution prepared with TEOS. By a complexation of the faster reacting component to the structure directing agent a generally applicable synthesis route to a variety of metal-doped SiO_2-coatings was developed.

Via this metal-surfactant complex, main group metals such as germanium and aluminum, as well as transition metals, such as titanium or iron, as well as lanthanoid metals such as europium, terbium, neodymium, erbium and ytterbium were homogeneously incorporated into the silica matrix. The concentration of the metal in the silica-coating could be flexibly adjusted between 0.25 to 10 wt%, depending on the metal content in the metal-surfactant complexes. A major disadvantage of this process is the direct coupling of the metal ion concentration to the concentration of the structure directing agent, whereby the metal content and the mesophase directly depend on each other. An increase of the foreign metal concentration was due to the complexation of the metal ion to the structure directing agent and the resulting change in the mesostructure not realizable. The relative elemental composition of the sample, especially the metal / Si ratio in the coatings were detected by X-ray photoelectron spectroscopy. Moreover, the structural parameters were evaluated by X-ray diffraction and N_2-sorption measurements.

Exemplarily, the iron-doped silica synthesized via this method was examined with respect to its catalytic activity. Therefore, the heterogeneously catalyzed hydroxylation of phenol to catechol and hydroquinone was followed by gas chromatographic analysis. By these experiments, the catalytic properties of the mesoporous Fe-SiO_2 was successfully demonstrated as well as their comparable activity to materials described in literature (Fe-HMS and TS-1).

Lanthanide-containing silica films were successfully prepared via the same synthetic route. These samples were studied for their luminescence characteristics. In the case of europium-doped samples the successful synthesis was documented directly, because of its transition radiation in the visible range. For the samples with an emission spectrum is the near infrared range, photoluminescence spectroscopy was performed.

Due to the limitation of the metal-loading by this previously described synthesis method, another synthetic strategy towards mixed metal-oxide films was developed using co-condensation. Therefore, an organofunctional silane complexed to a titanium dioxide precursor via acetyl-acetone was synthesized, in which both metal centers have hydrolyzable bonds and were connected by the organic bridge. This opens up the possibility to synthesize Ti-Si-containing mixed metal oxide coatings with deliberately adjustable ratios between the two elements in a wide range. The successful preparation of this mixed metal oxide coatings, was also verified by X-ray small-angle scattering experiments. The consequent increase of the Ti-amount by this approach ultimately resulted in mesoporous TiO_2 films.

In addition, a doping of a pure TiO_2 matrix with europium ions was achieved. In comparison to the modified reaction conditions, presented for the mixed metal oxide doped silica films,

this could be done by direct co-condensation of the metal precursors. This material shows also the characteristic europium luminescence that was qualitatively determined.
The photocatalytic activity of the TiO_2 coatings was analyzed by the decolorization of methylene blue which was monitored with UV spectroscopy. This photocatalytic degradation showed a strong dependence on the titanium dioxide modification, which could be controlled by the calcination temperature from amorphous to anatase.
It was found that the amorphous mesoporous structure is transformed into the crystalline anatase modification at temperatures between 350℃ and 400℃. Thus, for films being calcined below this transition temperature, the dye is not catalytically bleached, but rather is adsorbed in the large pore surface, which is evidenced by the strong blue color of the titanium dioxide films. The TiO_2 films with calcination temperatures above the transition temperature of 400℃ showed a photocatalytic degrad ation of methylene blue, which is due to the phase transformation of amorphous TiO_2 coating into anatase nanocrystallites.

In conclusion mesoporous silica coatings could be fuctionalized with metal (oxide) centers and became thus of high interest for a large variety of applications in current areas of research. In this work, a novel synthesis strategy is presented that allows the direct transfer of metal ions in a defined concentration and homogeneous distribution into thin mesoporous SiO_2 layers. This route opens up access for these materials to heterogeneous catalysis or as optically active materials. In addition, it could be shown exemplarily for a mesostructured titania coating that it is suitable as photocatalytic material for the degradation of aromatic compounds.

9. Literaturverzeichnis

[1] Stache, H. W., *Anionic Surfactants: Organic Chemistry., Vol. 56*, Dekker, New York, **1996**.

[2] van Os, N. M., Editor, *Nonionic Surfactants: Organic Chemistry., Vol. 72*, Dekker, New York, **1998**.

[3] Wan, Y., Shi, Y., Zhao, D., *Chem. Commun.* **2007**, 897.

[4] Jenkins, A. D., Kratochvil, P., Stepto, R. F. T., Suter, U. W., *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287.

[5] http://www2.basf.us/performancechemical/bcperfpluronic_grid.html.

[6] Israelachvili, J. N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 1527.

[7] Mitchell, D. J., Tiddy, G. J. T., Waring, L., Bostock, T., McDonald, M. P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 975.

[8] Ying, J. Y., Mehnert, C. P., Wong, M. S., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.

[9] Holmqvist, P., Alexandridis, P., Lindman, B., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1149.

[10] Soni, S. S., Brotons, G., Bellour, M., Narayanan, T., Gibaud, A., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15157.

[11] Alfredsson, V., Keung, M., Monnier, A., Stucky, G. D., Unger, K. K., Schueth, F., *Chem. Commun.* **1994**, 921.

[12] Beck, J. S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, M.E., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H. and Sheppard, E.W., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.

[13] Schueth, F., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604.

[14] Schueth, F., in *Handb. Porous Solids, Vol. 1* (Eds.: F. Schueth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 535.

[15] Di Renzo, F., Galarneau, A., Trens, P., Fajula, F., in *Handb. Porous Solids, Vol. 3* (Eds.: F. Schueth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 1311.

[16] Schubert, U., Huesing, N., *Inorganic Materials* **2000**, 207.

[17] Brinker, C. J., Raman, N. K., Logan, M. N., Sehgal, R., Assink, R. A., Hua, D. W., Ward, T. L., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1995**, *4*, 117.

[18] Brinker, C. J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science* (Eds. Brinker, C. J., Scherer, G.W.), Academic Press, San Diego, **1990**.

[19] Everett, D. H., *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577.

[20] Perot, G., Guisnet, M., *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 173.

[21] Flanigen, E. M., *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2191.

[22] Wagner, G., *Waschmittel – Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit, 3. Aufl.*; Wiley-VCH: Weinheim, **2005**; S. 79ff.

[23] Wakihara, T., Sasaki, Y., Kato, H., Ikuhara, Y., Okubo, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3416.

[24] Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J., Crowder, C., *Zeolites* **1988**, *8*, 362.

[25] Janowski, F., Enke, D., in *Handb. Porous Solids* (Eds.: F. Schueth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 1432.

[26] Haller, W., *Nature* **1965**, *206*, 693.

[27] http://de.wikipedia.org/wiki/Aktivkohle.

[28] Chiola, V., Ritsko, J.E., Vanderpool, C.D., in *US Patent* (Ed.: S. E. Products), AN 3 556 725, **1971**.

[29] Inagaki, S., Koiwai, A., Suzuki, N., Fukushima, Y., Kuroda, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1449.

[30] Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., Kuroda, K., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 623.

[31] Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., C., K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988.

[32] Huo, Q., Leon, R., Petroff, P. M., Stucky, G. D., *Science* **1995**, *268*, 1324.

[33] Xu, J., Luan, Z., He, H., Zhou, W., Kevan, L., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3690.

[34] Hüsing, N., *Antrittsvorlesung, Universität Ulm* **2005**.

[35] Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Froeba, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.

[36] Chen, C.-Y., Burkett, S.L., Li, H.-X., Davis, M.E., *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 22.

[37] Steel, A., Carr, S.W., Anderson, M.W., *Chem. Commun.* **1994**, 1571.

[38] Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P. M., Schueth, F., Stucky, G. D., *Nature* **1994**, *368*, 317.

[39] Stucky, G. D., Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. Chmelka, B.F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187.

[40] Firouzi, A., Kumar, D., Bull, L.M., Besier, T., Sieger, P., Huo, Q., Walker, S.A., Zasadzinski, J.A., Glinka, C., Nicol, J., Margolese, D., Stucky, G.D., Chmelka, B.F., *Science* **1995**, *267*, 1138.

[41] Tolbert, S. H., Landry, C. C., Stucky, G. D., Chmelka, B. F., Norby, P., Hanson, J. C., Monnier, A., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2247.

[42] Repo, T., Klinga, M., Pietikaeinen, P., Leskelae, M., Uusitalo, A.-M., Pakkanen, T., Hakala, K., Aaltonen, P., Loefgren, B., *Macromolecules* **1997**, *30*, 171.

[43] Nakanishi, K., Sato, Y., Ruyat, Y. and Hirao, K., *J. Sol-Gel Sci.Technol.* **2003**, *26*, 567.

[44] El-Safty, S. A., Hanaoka, T., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2892.

[45] Hartmann, S., Brandhuber, D., Huesing, N., *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 885.

[46] Liang, X., Guo, Z., Zhang, Y., Feng, J., Xu, Q., Lei, A., *CN 1196248* **2008**, 10.

[47] Siouffi, A. M., *J. Chromatogr., A* **2003**, *1000*, 801.

[48] Aksay, I. A., Trau, M., Manne, S., Honma, I., Yao, N., Zhou, L., Fenter, P., Eisenberger, P. M., Gruner, S. M., *Science* **1996**, *273*, 892.

[49] Yang, H., Kuperman, A., Coombs, N., Mamiche-Afara, S., Ozin, G. A., *Nature* **1996**, *379*, 703.

[50] Ogawa, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7941.

[51] Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C.A., Anderson, M.T., Brinker, C.J., Gong, W., Guo, Y., Soyez, H., Dunn, B., Huang, M.H., Zink, J.I., *Nature* **1997**, *389*, 364.

[52] Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.

[53] Attard, G. S., Glyde, J.C., Göltner, C.G., *Nature* **1995**, *378*, 366.

[54] Sanchez, C., Boissiere, C., Grosso, D., Laberty, C., Nicole, L., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682.

[55] He, X., Antonelli, D., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 214.

[56] Mal, N. K., Fujiwara, M., Tanaka, Y., *Nature* **2003**, *421*, 350.

[57] Mal, N. K., Fujiwara, M., Tanaka, Y., Taguchi, T., Matsukata, M., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3385.

[58] Nicole, L., Boissiere, C., Grosso, D., Quach, A., Sanchez, C., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598.

[59] Burkett, S. L., Sims, S. D., Mann, S., *Chem. Commun.* **1996**, 1367.

[60] Mercier, L., Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 188.

[61] Walcarius, A., Delacote, C., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4181.

[62] Huh, S., Wiench, J. W., Yoo, J.-C., Pruski, M., Lin, V. S. Y., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4247.

[63] Liu, N., Assink, R. A., Smarsly, B., Brinker, C. J., *Chem. Commun.* **2003**, 1146.

[64] Fowler, C. E., Burkett, S. L., Mann, S., *Chem. Commun.* **1997**, 1769.

[65] Cagnol, F., Grosso, D., Sanchez, C., *Chem. Commun.* **2004**, 1742.

[66] Bambrough, C. M., Slade, R. C. T., Williams, R. T., *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 569.

[67] Deng, Z., Breval, E., Pantano, C. G., *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 364.

[68] Brezesinski, T., Antonietti, M., Groenewolt, M., Pinna, N., Smarsly, B., *New J. Chem.* **2005**, *29*, 237.

[69] Li, X., Nandhakumar, I. S., Gabriel, T., Attard, G. S., Markham, M. L., Smith, D. C., Baumberg, J. J., Govender, K., O'Brien, P., Smyth-Boyle, D., *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3207.

[70] Attard, G. S., Coleman, N. R. B., Elliott, J. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 89.

[71] Choi, K.-s., McFarland, E. W., Stucky, G. D., *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2018.

[72] Loy, D. A., Shea, K. J., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.

[73] Shea, K. J., Loy, D. A., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.

[74] Corriu, R. J. P., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376.

[75] Shea, K. J., Loy, D. A., Webster, O., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700.

[76] Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., Terasaki, O., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.

[77] Melde, B. J., Holland, B. T., Blanford, C. F., Stein, A., *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.

[78] Asefa, T., MacLachlan, M. J., Coombs, N., Ozin, G. A., *Nature* **1999**, *402*, 867.

[79] Yoshina-Ishii, C., Asefa, T., Coombs, N., MacLachlan, M. J., Ozin, G. A., *Chem. Commun.* **1999**, 2539.

[80] Temtsin, G., Asefa, T., Bittner, S., Ozin, G. A., *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3202.

[81] Fan, H., Lu, Y., Stump, A., Reed, S. T., Baer, T., Schunk, R., Perez-Luna, V., Lopez, G. P., Brinker, C. J., *Nature* **2000**, *405*, 56.

[82] Tani, T., Mizoshita, N., Inagaki, S., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4451.

[83] Fan, H., Reed, S., Baer, T., Schunk, R., Lopez, G. P., Brinker, C. J., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 625.

[84] Minoofar P., N., Hernandez, R. l., Chia, S., Dunn, B., Zink J., I., Franville, A.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14388.

[85] Minoofar P., N., Dunn B., S., Zink J., I., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2656.

[86] Lei, B., Li, B., Zhang, H., Lu, S., Zheng, Z., Li, W., Wang, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1883.

[87] Tao, S., Li, G., Zhu, H., *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4521.

[88] Tao, S., Li, G., *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 721.

[89] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.

[90] Brunauer, P., Emmett, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

[91] Barret, E. P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

[92] Hollemann, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage*, de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.

[93] Ebelmann, J. J., *Compt. Rend.* **1844**, *19*, 398.

[94] Kistler, S. S., *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 52.

[95] Nicolaon, G. A., Teichner, S. J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1906.

[96] Di Renzo, F., Cambon, H., Dutartre, R., *Microporous Mater.* **1997**, *10*, 283.

[97] Brinker, C. J., Sehgal, R., Raman, N., Schunk, P. R., Headley, T. J., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 469.

[98] Morhard, N., *Endo- und Exotemplate zur Herstellung von amorphem SiO_2, Universität Ulm,* **2006**, 22.

[99] Zhao, D., Huo, Q., Feng, B.F., Chmelka, G.D., Stucky, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

[100] Barna, A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *254*, 3.

[101] McCaffrey, J. P., Barna, A., *Microsc. Res. Tech.* **1997**, *36*, 362.

[102] Supplit, R., Huesing, N., Gross, S., Bernstorff, S., Puchberger, M., *Europ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2797.

[103] Brook, M. A., Chen, Y., Guo, K., Zhang, Z., Brennan, J. D., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1469.

[104] Shchipunov, Y. A., Karpenko, T. y. Y., Bakunina, I. Y., Burtseva, Y. V., Zvyagintseva, T. y. N., *J. Biochem. Biophys. Methods* **2004**, *58*, 25.

[105] Mitra, A., Imae, T., Shchipunov, Y. A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 127.

[106] Shchipunov, Y. A., Karpenko, T. y. Y., *Langmuir* **2004**, *20*, 3882.

[107] Mehrotra, R. C., *Indian J. Chem.* **1966**, *5*, 444.

[108] Koehler, J., Feinle, A., Waitzinger, M., Huesing, N., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *51*, 256.

[109] Brandhuber, D., Torma, V., Raab, C., Peterlik, H., Kulak, A., Huesing, N., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4262.

[110] Mokaya, R., Jones, W., *Chem. Commun.* **1996**, 981.

[111] Lang, N., Delichere, P., Tuel, A., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2002**, *56*, 203.

[112] Huesing, N., Launay, B., Kickelbick, G., Gross, S., Armelao, L., Bottaro, G., Feth, M. P., Bertagnolli, H., Kothleitner, G., *Appl. Catal.* **2003**, *254*, 297.

[113] Berube, F., Kleitz, F., Kaliaguine, S., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14403.

[114] Chao, M.-C., Lin, H.-P., Mou, C.-Y., Cheng, B.-W., Cheng, C.-F., *Catal. Today* **2004**, *97*, 81.

[115] Guo, X., Fu, L., Zhang, H., Carlos, L. D., Peng, C., Guo, J., Yu, J., Deng, R., Sun, L., *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1351.

[116] Cides da Silva, L. C., Martins, T. S., Santos Filho, M., Teotonio, E. E. S., Isolani, P. C., Brito, H. F., Tabacniks, M. H., Fantini, M. C. A., Matos, J. R., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *92*, 94.

[117] Park Sung, S., Ha, C.-S., *Chem. Rec.* **2006**, *6*, 32.

[118] Sun, L.-N., Yu, J.-B., Zhang, H.-J., Meng, Q.-G., Ma, E., Peng, C.-Y., Yang, K.-Y., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *98*, 156.

[119] Samoilovich, M. I., Tsvetkov, M. Y., Kleshcheva, S. M., Gur'yanov, A. V., Chigirinskii, Y. I., Gaponenko, N. V., Ivleva, L. I., Belyanin, A. F., *Proc. of SPIE* **2004**, *5450*, 508.

[120] Sakthivel, A., Dapurkar, S. E., Selvam, P., *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 155.

[121] Schumacher, K., Du Fresne von Hohenesche, C., Unger, K. K., Ulrich, R., Du Chesne, A., Wiesner, U., Spiess, H. W., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1194.

[122] Raimondi, M. E., Seddon, J. M., Marchese, L., Gianotti, E., Coluccia, S., Maschmeyer, T., *Chem. Commun.* **1999**, 87.

[123] Gontier, S., Tuel, A., *J. Catal.* **1995**, *157*, 124.

[124] Vankelecom, I., Vercruysse, K., Moens, N., Parton, R., Sudhakar, J., Jacobs, P., *Chem. Commun.* **1997**, 137.

[125] Huesing, N., Launay, B., Kickelbick, G., *Silicon Chem.* **2003**, 451.

[126] Tuel, A., Gontier, S., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 114.

[127] Koehn, R., Froeba, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1673.

[128] Costacurta, S., Malfatti, L., Kidchob, T., Takahashi, M., Mattei, G., Bello, V., Maurizio, C., Innocenzi, P., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3259.

[129] Grandi, S., Mustarelli, P., Magistris, A., Gallorini, M., Rizzio, E., *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *303*, 208.

[130] Armelao, L., Fabrizio, M., Gross, S., Martucci, A., Tondello, E., *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1147.

[131] Dag, O., Samarskaya, O., Coombs, N., Ozin G. A., *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 328.

[132] Supplit, R., Huesing, N., Fritscher, C., Jakubiak, P., Kessler, V. G., Seisenbaeva, G. A., Bernstorff, S., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, *847*, 177.

[133] Koehler, J., Cai, J., Behm, R. J., Huesing, N., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, *1007*, No pp given.

[134] Matsura, V., Guari, Y., Larionova, J., Guerin, C., Caneschi, A., Sangregorio, C., Lancelle-Beltran, E., Mehdi, A., Corriu, R. J. P., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3026.

[135] Puchberger, M., Rupp, W., Bauer, U., Schubert, U., *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1289.

[136] Binnewies, M., Jerzembeck, M., Kornick, A., *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 762.

[137] Alonso, B., Massiot, D., Babonneau, F., Brusatin, G., Della Giustina, G., Kidchob, T., Innocenzi, P., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3172.

[138] Rajni, F., Pita, K., Ngo, N. Q., *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 456.

[139] Notari, B., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 413.

[140] Romano, U., Esposito, A., Maspero, F., Neri, C., Clerici, M. G., *New Developments in Selective Oxidation,* (Eds.: P. Ruiz, B. Delmon), Elsevier, Amsterdam, **1990**, p. 33.

[141] Reddy, J. S., Kumar, R., Ratnasamy, P., *Appl. Catal.* **1990**, *58*, 1.

[142] Keshavaraja, A., Ramaswamy, V., Soni, H. S., Ramaswamy, A. V., Ratnasamy, P., *J. Catal.* **1995**, *157*, 501.

[143] Corma, A., Navarro, M.T. and Perez Pariente J., *Chem. Commun.* **1994**, 147.

[144] Zhang, W., Wang, J., Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J., *Chem. Commun.* **1996**, 979.

[145] Pinnavaia, T. J., Tanev, P. T., Wang, J., Zhang, W., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 53.

[146] Hu, S., Willey, R. J., Notari, B., *J. Catal.* **2003**, *220*, 240.

[147] Bhattacharyya, K. G., Talukdar, A. K., Das, P., Sivasanker, S., *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 105.

[148] Pescarmona, P. P., Van Noyen, J., Jacobs, P. A., *J. Catal.* **2007**, *251*, 307.

[149] Dunphy, D. R., Singer, S., Cook, A. W., Smarsly, B., Doshi, D. A., Brinker, C. J., *Langmuir* **2003**, *19*, 10403.

[150] Köhler, J., Geserick, J., Hüsing, N., *Materials Syntheses, Springer-Vienna* (Eds.: U. Schubert, N. Huesing, R. Laine), Springer, Wien, **2008**, pp. 29.

[151] Calleja, G., Melero, J. A., Martinez, F., Molina, R., *Water Res.* **2005**, *39*, 1741.

[152] Choi, J.-S., Yoon, S.-S., Jang, S.-H., Ahn, W.-S., *Catal. Today* **2006**, *111*, 280.

[153] Sun, Y., Walspurger, S., Tessonnier, J.-P., Louis, B., Sommer, J., *Appl. Catal., A* **2006**, *300*, 1.

[154] Garcia, C., Zhang, Y., DiSalvo, F., Wiesner, U., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1526.

[155] Supplit, R., Huesing, N., Bertagnolli, H., Bauer, M., Kessler, V., Seisenbaeva, G. A., Bernstorff, S., Gross, S., *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4443.

[156] Blasse, G., Grabmeier, B. C., *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1994**.

[157] S. Comby, J.-C. G. B., K. A. Gschneider, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2007**, *37*, 217.

[158] Veith, M., Ndiaye, A. L., Huch, V., Cui, H., Wickleder, C., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2551.

[159] Polman, A., *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1.

[160] Maas, H., Currao, A., Calzaferri, G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2495.

[161] Guo, X., Fu, L., Zhang, H., Carlos, L. D., Peng, C., Guo, J., Yu, J., Deng, R., Sun, L., *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1351.

[162] Sun, L.-N., Zhang, H.-J., Peng, C.-Y., Yu, J.-B., Meng, Q.-G., Fu, L.-S., Liu, F.-Y., Guo, X.-M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7249.

[163] Langlet, M., Coutier, C., Meffre, W., Audier, M., Fick, J., Rimet, R., Jacquier, B., *J. Lumin.* **2002**, *96*, 295.

[164] Miritello, M., Lo Savio, R., Iacona, F., Franzo, G., Irrera, A., Piro, A. M., Bongiorno, C., Priolo, F., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1582.

[165] Wu, F., Puc, G., Foy, P., Snitzer, E., Sigel, G. H., Jr., *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 637.

[166] Lu, K., Dutta, N. K., *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 576.

[167] Moutonnet, D., Chaplain, R., Gauneau, M., Pelous, Y., Rehspringer, J. L., *Mater. Sci. Eng., B* **1991**, *B9*, 455.

[168] Armelao, L., Bottaro, G., Quici, S., Cavazzini, M., Raffo, M. C., Barigelletti, F., Accorsi, G., *Chem. Commun.* **2007**, 2911.

[169] Bourdin, F., Costantini, M., Jouffret, M., Lartigau, G., in *AN 1971:463402*, (Rhone-Poulenc S. A.). Application: DE, **1971**, p. 13.

[170] Chwala, A., Pailer, M., *J. Prakt. Chem.* **1939**, *152*, 45.

[171] Sun, J., Meng, X., Shi, Y., Wang, R., Feng, S., Jiang, D., Xu, R., Xiao, F.-S., *J. Catal.* **2000**, *193*, 199.

[172] Dai, P.-S. E., Petty, R. H., Ingram, C. W., Szostak, R., *Appl. Catal., A* **1996**, *143*, 101.

[173] Maurya, M. R., Titinchi, S. J. J., Chand, S., Mishra, I. M., *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 201.

[174] Wu, C., Kong, Y., Gao, F., Wu, Y., Lu, Y., Wang, J., Dong, L., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *113*, 163.

[175] Preethi, M. E. L., Revathi, S., Sivakumar, T., Manikandan, D., Divakar, D., Rupa, A. V., Palanichami, M., *Catal.Lett.* **2008**, *120*, 56.

[176] Niemantsverdriet, J. W., *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Wiley-VCH, Weilheim, **1993**, p. 289.

[177] Chumee, J., Grisdanurak, N., Neramittagapong, A., Wittayakun, J., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, No pp given.

[178] Zhao, W., Luo, Y., Deng, P., Li, Q., *Catal. Lett.* **2001**, *73*, 199.

[179] Xin, H., Liu, J., Fan, F., Feng, Z., Jia, G., Yang, Q., Li, C., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *113*, 231.

[180] Fattakhova-Rohlfing, D., Szeifert, J. M., Yu, Q., Kalousek, V., Rathousky, J., Bein, T., *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2410.

[181] Shiraishi, Y., Sugano, Y., Inoue, D., Hirai, T., *J. Catal.* **2009**, *264*, 175.

[182] Urbaniak, W., Schubert, U., *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1221.

[183] Winkler, J., *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 317.

[184] Montesperelli, G., Pumo, A., Traversa, E., Gusmano, G., Bearzotti, A., Montenero, A., Gnappi, G., *Sensor Actuators, B* **1995**, *B25*, 705.

[185] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.

[186] O'Regan, B., Graetzel, M., *Nature* **1991**, *353*, 737.

[187] Nazeeruddin, M. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Mueller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Graetzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.

[188] Fujishima, A., Honda, K., *Nature* **1972**, *238*, 37.

[189] [Department of Geological Sciences, M. S. L., Universiy of Colorado, Boulder, CO 80309 (USA) http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html].

[190] Hollemann, A. F., Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91. - 100. Auflage*, de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.

[191] Greenwood, N. N., Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*, **1988**.

[192] Lee, S.-M., Grass, G., Kim, G.-M., Dresbach, C., Zhang, L., Goesele, U., Knez, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3608.

[193] Lee, K. R., Park, S., Lee, K. W., Lee, J. H., *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 65.

[194] Zhang, X., Lei, L., *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2406.

[195] Gu, J., Li, S., Wang, E., Li, Q., Sun, G., Xu, R., Zhang, H., *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1265.

[196] Chai, S. Y., Kim, Y. J., Lee, W. I., *J. Electroceram.* **2006**, *17*, 909.

[197] Peral, J., Domenech, X., Ollis, D. F., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *70*, 117.

[198] Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9842.

[199] Chen, X., Mao, S. S., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.

[200] Frindell, K. L., Bartl, M. H., Popitsch, A., Stucky, G. D., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 959.

[201] Wang, Z., Helmersson, U., Kall, P.-O., *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 50.

[202] Ma, B., Ma, J., Goh, G. K. L., *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 4297.

[203] Scherrer, P., *Nachr. Ges. Wiss.* **1918**, 98.

[204] Crepaldi E., L., Soler-Illia G., J. d. A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., Sanchez, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9770.

[205] Ohko, Y., Nakamura, Y., Fukuda, A., Matsuzawa, S., Takeuchi, K., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10502.

[206] Lancelle-Beltran, E., Prene, P., Boscher, C., Belleville, P., Buvat, P., Lambert, S., Guillet, F., Boissiere, C., Grosso, D., Sanchez, C., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6152.

[207] Palomino-Merino, R., Conde-Gallardo, A., Garcia-Rocha, M., Hernandez-Calderon, I., Castano, V., Rodriguez, R., *Thin Solid Films* **2001**, *401*, 118.

[208] Fetterolf, M. L., Patel, H. V., Jennings, J. M., *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 831.

[209] Chae, S. Y., Park, M. K., Lee, S. K., Kim, T. Y., Kim, S. K., Lee, W. I., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3326.

[210] Wang, C.-C., Zhang, Z., Ying, J. Y., *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 583.

[211] Peng, T., Zhao, D., Dai, K., Shi, W., Hirao, K., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4947.

[212] Andronic, L., Duta, A., *Phys. Status Solidi C* **2008**, *5*, 3332.

Danksagung

Zuerst möchte ich Frau Prof. Dr. Nicola Hüsing für die Möglichkeit danken, im Institut für anorganische Chemie I, diese Arbeit anfertigen zu können. Desweiteren bedanke ich mich für das sehr interessante, vielseitige Thema und die hervorragende Betreuung.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Behm für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen gilt mein Dank Stefan Kielbassa und Thomas Diemant. Für die Messung der doch recht zahlreichen Proben am Röntgendiffraktometer danke ich Jasmin Geserick und Samuel Blessing. Die Aufnahme der winkelabhängigen Röntgenkleinwinkelstreu-Experimente oblag Michael Stark, dem ich auch für die Interpretation der Streubilder danke.
Für ihre Hilfe bei der Inbetriebnahme und bei technischen Problemen an der GC bedanke ich mich bei Sandra Gienger, für Messung der Vorversuche mittels GC-MS bei Elvira Kaltenegger.
Ebenfalls danken möchte ich Conny Egger für die vielen Stickstoffsorptionsmessungen und die Vorzugsbehandlung, wenn es wieder eine dringliche Probe war.

Den Praktikanten David Kaiser, Walter Lauko, Hannes Keller, Viktor Fischer und Andrea Feinle danke ich für ihre Mitarbeit.

Allen Abteilungsmitgliedern, die ich hier nicht namentlich erwähnt habe, danke ich für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.
Besonders danken möchte ich Dr. Björn Bredenkötter, der nicht nur durch sein fachliches Wissen, sondern auch mit Kickerspiel und Schnitzelessen, immer weiterhelfen konnte.

Auch bei meiner Familie möchte ich mich bedanken für ihre Unterstützung während der letzten Jahre und vor allem dafür, dass sie immer für mich da war, wenn ich sie gebraucht habe.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass diese Arbeit von mir selbstständig und ausschließlich mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder sinngemäß anderen Arbeiten entnommen wurden oder von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ulm, den 25.03.2010 _____

Joachim Köhler