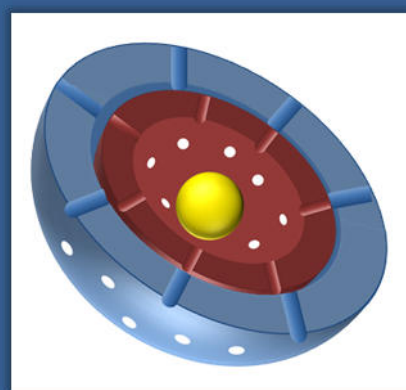
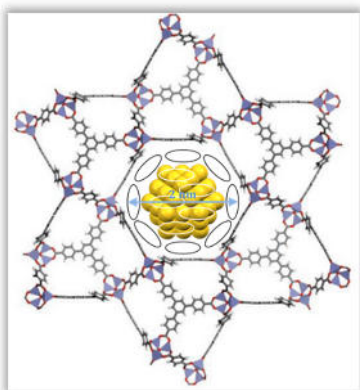


# Nanoporöse Wirt/Gast-Strukturen mit Edelmetallpartikeln zur Anwendung als selektive Katalysatoren

DISSERTATION

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

angefertigt im Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg



Oktober 2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2010 bis Oktober 2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

2. Gutachter: JProf. Dr. Simone Mascotto

Tag der Disputation: 27.10.2017

Tag der Druckfreigabe: 02.11.2017



**Erklärung über frühere Promotionsversuche**

Hiermit erkläre ich, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen wurden. Die vorliegende Dissertationsschrift habe ich an keiner anderen Stelle in gleicher oder ähnlicher Form zur Promotion vorgelegt.

Hamburg, den 29.08.2017

*Christopher A. Stapelfeldt*

**Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir eigenständig verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet wurden.

Hamburg, den 29.08.2017

*Christopher A. Stapelfeldt*



# Inhaltverzeichnis

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. EINLEITUNG.....</b>                                                                  | <b>1</b>  |
| 1.1. PORÖSE MATERIALIEN .....                                                              | 1         |
| 1.2. METALL-ORGANISCHE GERÜSTVERBINDUNGEN (MOFs) .....                                     | 4         |
| 1.2.1. Gasspeicherung in metall-organischen Gerüstverbindungen.....                        | 7         |
| 1.2.2. Isoretikularität von MOF Strukturen.....                                            | 8         |
| 1.2.3. Mixed MOFs.....                                                                     | 9         |
| 1.2.3.1. MIXMOFs.....                                                                      | 10        |
| 1.2.3.2. Die UMCM-Reihe .....                                                              | 11        |
| 1.2.4. Beladung von MOFs mit Metallen (metal@MOF).....                                     | 13        |
| 1.2.5. Core-shell Systeme aus Gerüstverbindungen.....                                      | 15        |
| 1.3. MESOPORÖSE MATERIALIEN .....                                                          | 16        |
| 1.3.1. Periodisch mesoporöse Organosilica (PMOs).....                                      | 20        |
| 1.3.1.1. Postsynthetische Modifizierung.....                                               | 20        |
| 1.3.1.2. Cokondensation.....                                                               | 21        |
| 1.3.1.3. Direkte Synthese eines reinen PMOs .....                                          | 22        |
| 1.3.2. Einlagerung von Partikeln in poröse Materialien.....                                | 24        |
| 1.3.3. Core-shell Partikel.....                                                            | 25        |
| 1.3.4. Hohlkugeln (hollow spheres) aus Silicamaterialien.....                              | 30        |
| 1.3.5. Yolk-shell Partikel.....                                                            | 35        |
| 1.3.5.1. Verschiedene Synthesestrategien zur Darstellung von yolk-shell Nanopartikeln..... | 36        |
| 1.3.5.2. Die vielen Facetten der yolk-shell Systeme.....                                   | 44        |
| <b>2. MOTIVATION.....</b>                                                                  | <b>50</b> |
| <b>3. GRUNDLAGEN DER GASADSORPTION .....</b>                                               | <b>52</b> |
| 3.1. PHYSISORPTIONSISOTHERMEN.....                                                         | 54        |
| 3.2. HYSTERESEN.....                                                                       | 55        |
| 3.3. BERECHNUNG DER BET-OBERFLÄCHE.....                                                    | 57        |
| 3.4. BESTIMMUNG DER PORENGRÖßENVERTEILUNG MITTELS DFT RECHNUNGEN .....                     | 58        |

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION ..... 60

|           |                                                                                                                                            |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.      | AU <sub>55</sub> @UMCM-1.....                                                                                                              | 60  |
| 4.1.1.    | <i>Systematische Betrachtung der Au<sub>55</sub>-Cluster</i> .....                                                                         | 61  |
| 4.1.2.    | <i>UMCM-1</i> .....                                                                                                                        | 68  |
| 4.1.3.    | <i>Physikalische Mischungen von Au<sub>55</sub> und UMCM-1</i> .....                                                                       | 71  |
| 4.1.4.    | <i>Imprägnierung eines UMCM-1 mit Au<sub>55</sub> durch postsynthetische Einlagerung</i> .....                                             | 74  |
| 4.1.4.1.  | Stabilitätsuntersuchungen für spezifische Einlagerungsbedingungen .....                                                                    | 74  |
| 4.1.4.2.  | Imprägnierung durch belastungsfreies Durchmischen der Edukte in einem Suspensionsmittel .....                                              | 78  |
| 4.1.4.3.  | Imprägnierung durch Rühren der Edukte in einem Suspensionsmittel .....                                                                     | 83  |
| 4.1.5.    | <i>Imprägnierung von Au<sub>55</sub> in UMCM-1 durch in-situ-Einlagerung</i> .....                                                         | 93  |
| 4.1.5.1.  | Einlagerung durch Einbringen der reinen Gerüststruktur direkt in die Au <sub>55</sub> -Cluster-Synthese .....                              | 93  |
| 4.1.5.2.  | Einlagerung durch Einbringen der fertigen Au <sub>55</sub> -Cluster in die MOF-Synthese .....                                              | 94  |
| 4.1.6.    | <i>Zwischenergebnis</i> .....                                                                                                              | 102 |
| 4.2.      | ZWIEBELÄHNLICHE CORE-SHELL UND YOLK-SHELL MATERIALIEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN<br>EDELMETALLKERNEN UND MEHREREN SCHALEN.....                  | 104 |
| 4.2.1.    | <i>Darstellung von Goldkolloiden</i> .....                                                                                                 | 105 |
| 4.2.2.    | <i>Darstellung einer porösen Silicaschale auf einem Au-Partikel (Au@mSiO<sub>2</sub>)</i> .....                                            | 105 |
| 4.2.3.    | <i>Gold (Au) als Edelmetallkern in mehrschaligen yolk-shell Materialien</i> .....                                                          | 111 |
| 4.2.3.1.  | Darstellung von <i>core-shell</i> Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO <sub>2</sub> .....                                                       | 111 |
| 4.2.3.2.  | Autoklavensynthesen von <i>core-shell</i> Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE.....                                          | 117 |
| 4.2.3.3.  | Einfluss unterschiedlicher Synthesetemperaturen bei Synthesen unter Normaldruck .....                                                      | 120 |
| 4.2.3.4.  | Einfluss unterschiedlicher Tenside zur Darstellung einer porösen PMO-Schale auf einem<br>unporösem Au@SiO <sub>2</sub> -Stammpartikel..... | 124 |
| 4.2.3.5.  | Einfluss der Menge an eingesetzter Vorläuferverbindung auf die Bildung einer PMO-Schale...                                                 | 139 |
| 4.2.3.6.  | <i>Core-shell</i> Partikel mit zwei verschiedenen PMO-Schalen.....                                                                         | 143 |
| 4.2.3.7.  | <i>Core-shell</i> Partikel mit mehreren PMO-Schalen.....                                                                                   | 148 |
| 4.2.3.8.  | Selektives Ätzen durch NaOH .....                                                                                                          | 162 |
| 4.2.3.9.  | Selektives Ätzen durch NaCO <sub>3</sub> zur Darstellung von <i>yolk-shell</i> Systemen .....                                              | 163 |
| 4.2.3.10. | Einfluss der Schalenreihenfolge auf die Synthese .....                                                                                     | 167 |
| 4.2.3.11. | <i>core-shell</i> bzw. <i>yolk-shell</i> Materialien mit gemischten Vorläuferverbindungen in einer Schale .....                            | 174 |

|           |                                                                                              |            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.4.    | <i>Platin (Pt) als Edelmetallkern in doppelschaligen yolk-shell Materialien</i>              | 184        |
| 4.2.5.    | <i>Palladium (Pd) als Kern in doppelschaligen yolk-shell Materialien</i>                     | 190        |
| 4.2.6.    | <i>Metallkolloidgemische in doppelschaligen yolk-shell Materialien</i>                       | 196        |
| 4.2.6.1.  | Mehrschalige yolk-shell Partikel mit einem Kern aus Palladium und Gold                       | 197        |
| 4.2.6.2.  | Mehrschalige yolk-shell Partikel mit einem Kern aus „Pd@Pt nano cages“                       | 203        |
| 4.2.7.    | <i>Zusammenfassung und Zwischenergebnis</i>                                                  | 211        |
| 4.2.8.    | <i>Einsatz der yolk-shell Materialien in katalytischen Testreaktionen</i>                    | 213        |
| <b>5.</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>                                                          | <b>219</b> |
| <b>6.</b> | <b>SUMMARY AND OUTLOOK</b>                                                                   | <b>224</b> |
| <b>7.</b> | <b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>                                                                  | <b>228</b> |
| 7.1.      | VERWENDETE MESS-UND AUSWERTEBEDINGUNGEN                                                      | 228        |
| 7.1.1.    | <i>Gasadsorption</i>                                                                         | 228        |
| 7.1.2.    | <i>Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)</i>                                                    | 229        |
| 7.1.3.    | <i>Thermische Analysen (DTA-TG-MS)</i>                                                       | 229        |
| 7.1.4.    | <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i>                                              | 229        |
| 7.1.5.    | <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>                                                     | 230        |
| 7.1.6.    | <i>Kernresonanzspektroskopie (NMR)</i>                                                       | 230        |
| 7.1.7.    | <i>Infrarotspektroskopie (IR)</i>                                                            | 230        |
| 7.1.8.    | <i>Dynamische Lichtstreuung</i>                                                              | 231        |
| 7.1.9.    | <i>UV/vis-Messungen</i>                                                                      | 231        |
| 7.2.      | DARSTELLUNG VON UMCM-1                                                                       | 231        |
| 7.3.      | DARSTELLUNG VON 1,3,5-TRIS(4-TOLYL)BENZOL                                                    | 231        |
| 7.4.      | DARSTELLUNG VON 1,3,5-TRIS(4-CARBOXYPHENYL)BENZOL                                            | 235        |
| 7.5.      | MOF SYNTHESE                                                                                 | 239        |
| 7.6.      | DARSTELLUNG VON $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$           | 240        |
| 7.7.      | EINLAGERUNG VON $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ IN UMCM-1 | 240        |
| 7.7.1.    | <i>Two-step-Methode</i>                                                                      | 240        |
| 7.7.2.    | <i>One-step-Methoden</i>                                                                     | 241        |
| 7.7.2.1.  | Hinzufügen von Goldclustern in die MOF Synthese                                              | 241        |
| 7.7.2.2.  | Hinzufügen eines präsynthetisierten MOFs zur Synthese der Goldcluster                        | 241        |

|           |                                                                             |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.8.      | DARSTELLUNG DER METALLKOLLOIDE.....                                         | 242        |
| 7.8.1.    | <i>Goldkolloid</i> .....                                                    | 242        |
| 7.8.2.    | <i>Platinkolloid</i> .....                                                  | 242        |
| 7.8.3.    | <i>Palladiumkolloid</i> .....                                               | 243        |
| 7.8.4.    | <i>Darstellung einer porösen Legierung aus Palladium und Platin</i> .....   | 243        |
| 7.8.4.1.  | Darstellung von porösen Palladium-Nanopartikeln.....                        | 243        |
| 7.8.4.2.  | Darstellung von bimetalischen Palladium-Platin Partikeln.....               | 244        |
| 7.9.      | DARSTELLUNG DER PMO VORLÄUFERVERBINDUNGEN.....                              | 244        |
| 7.9.1.    | <i>Darstellung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol</i> .....                  | 244        |
| 7.9.2.    | <i>Darstellung von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl</i> .....               | 247        |
| 7.10.     | DARSTELLUNG VON CORE-SHELL PARTIKELN .....                                  | 251        |
| 7.10.1.   | <i>Darstellung von Silicapartikeln mit Edelmetallkern</i> .....             | 251        |
| 7.10.2.   | <i>Darstellung von mesoporösen Silicapartikeln mit Edelmetallkern</i> ..... | 251        |
| 7.10.3.   | <i>Darstellung von PMO-Partikeln mit Edelmetallkern</i> .....               | 251        |
| 7.11.     | DARSTELLUNG VON CORE-SHELL PARTIKELN MIT MEHREREN SCHALEN.....              | 252        |
| 7.11.1.   | <i>Slurry-Methode</i> .....                                                 | 252        |
| 7.11.2.   | <i>Intermediate-drying Methode</i> .....                                    | 252        |
| 7.12.     | DARSTELLUNG VON YOLK-SHELL PARTIKELN .....                                  | 253        |
| 7.12.1.   | <i>Selektives Ätzen mit NaOH</i> .....                                      | 253        |
| 7.12.2.   | <i>Selektives Ätzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> .....              | 253        |
| 7.13.     | KATALYSEEXPERIMENTE MIT YOLK-SHELL STRUKTUREN.....                          | 253        |
| <b>8.</b> | <b>ANHANG.....</b>                                                          | <b>254</b> |





# 1. Einleitung

## 1.1. Poröse Materialien

Poröse Materialien gab es und gibt es schon immer in den unterschiedlichsten Formen auf der Welt. So besitzt jeder Stoff eine bestimmte Durchlässigkeit für andere Stoffe und hat damit poröse Eigenschaften. Bei einer Vielzahl an Stoffen ist die innewohnende Porosität die Eigenschaft, die das Material vornehmlich auszeichnet. Ein sehr klassisches Beispiel für einen derartigen Stoff ist ein Schwamm, der sowohl natürlich auftritt, als auch industriell hergestellt wird. Repräsentative Beispiele des Alltags sind in Abbildung 1 dargestellt.

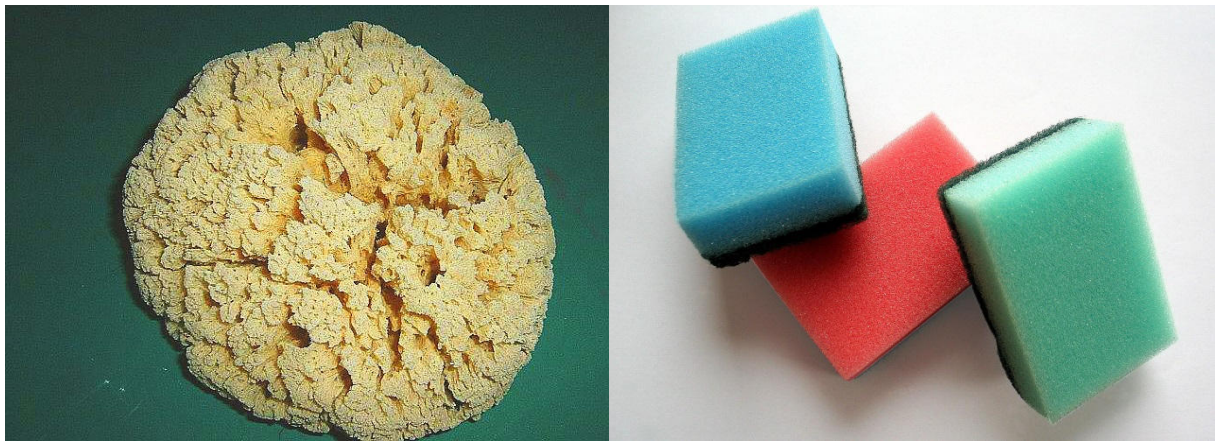


**Abbildung 1:** links: natürlicher Schwamm mit einer sehr groben Porosität, der als Badeschwamm verwendet wird; rechts: industriell gefertigter Schwamm, der in der Küche verwendet wird.<sup>1</sup>

Neben dem abgebildeten Schwamm gibt es Unmengen unterschiedlicher Schwämme und schwammähnlicher Stoffe in der Pflanzenwelt, die alle eine unterschiedliche Porenstruktur zeigen und dementsprechend unterschiedliche poröse Eigenschaften haben. Industriell gesehen war und ist das Nachbilden und Neuerschaffen unterschiedlicher Porensysteme ein entscheidender Faktor bei der Herstellung einer Vielzahl von Materialien. Die Eigenschaft, die man am ehesten mit porösen Stoffen, wie z.B. den genannten Schwämmen, in Verbindung bringt, ist die Aufnahme von Flüssigkeiten. So kann ein Schwamm aufgrund seiner Struktur ein Vielfaches seines Gewichtes an Flüssigkeit aufnehmen. Diese Eigenschaft wird auch Adsorption genannt und ist ein zentrales Thema bei der Beschreibung von porösen Stoffen. Wie sich im Folgenden zeigen wird, kann ein definiertes, präzise dargestelltes Porensystem innerhalb eines Materials ganz neuartige Materialklassen mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugen, die für ein breites Spektrum an unterschiedlichen Anwendungen genutzt werden können.

---

<sup>1</sup> Wikimedia Commons, lizenziert unter CC BY-SA 3.0 DE.

Um die Eigenschaften von porösen Stoffen zu unterscheiden, hat die IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) im Jahre 1985 eine Klassifizierung der Porengrößen eines Stoffes vorgenommen, die immer noch Gültigkeit besitzt.<sup>2</sup> Die Einordnung der Porengrößen mit beispielhaften Stoffklassen ist in Abbildung 2 dargestellt.

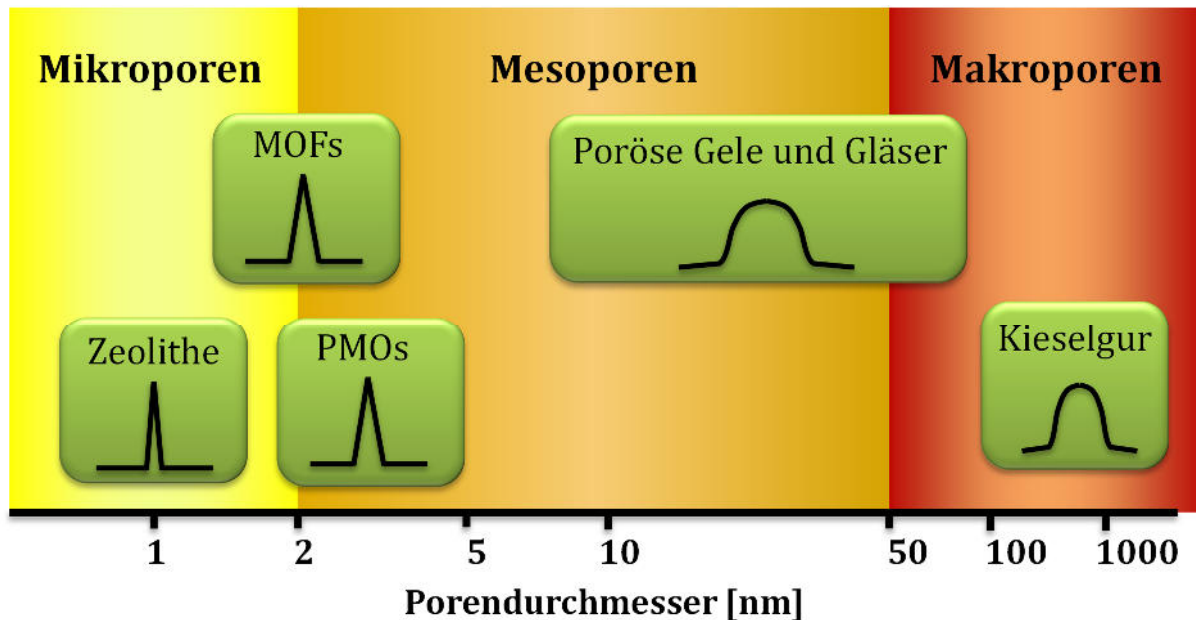


**Abbildung 2:** IUPAC-Klassifizierung der porösen Stoffklassen<sup>3</sup>

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, gibt es viele Stoffklassen, die mehrere Bereiche von Porosität abdecken können. Da im Bereich der Mikroporen immer mehr Systeme dargestellt werden, die sehr kleine unterschiedliche Porengrößen aufweisen, werden die Mikroporen häufig noch weiter differenziert in „Ultra-Mikroporen“, die kleiner sind als 0,7 nm<sup>4</sup> und „Super-Mikroporen“, deren Porendurchmesser zwischen 0,7 nm und 2 nm liegt.<sup>5</sup> Eine wichtige Stoffklasse der mikroporösen Materialien ist die Klasse der Zeolithen. Zeolithe sind natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte Alumosilikate, die eine Gerüststruktur haben und Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Es ist eine Vielzahl von unterschiedlichen anorganischen Gerüstarten bekannt, aus denen zahlreiche Zeolithen aufgebaut sind.<sup>6</sup> Einer der am meisten untersuchten Zeolithe ist der Sodalith mit der chemischen Zusammensetzung Na<sub>6</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, dessen Struktur in Abbildung 3 dargestellt ist.

<sup>2</sup> K. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem* **1985**, 57, 4, 603-619.

<sup>3</sup> Bild basiert auf einer Darstellung von B. Mietner, verwendet unter freundlicher Genehmigung.

<sup>4</sup> Y.-S. Bae, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2010**, 26, 8, 5475–5483.

<sup>5</sup> Y. Zhou, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 544-550.

<sup>6</sup> Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types* **2007**, 6. Auflage, Elsevier Verlag, Niederlande.

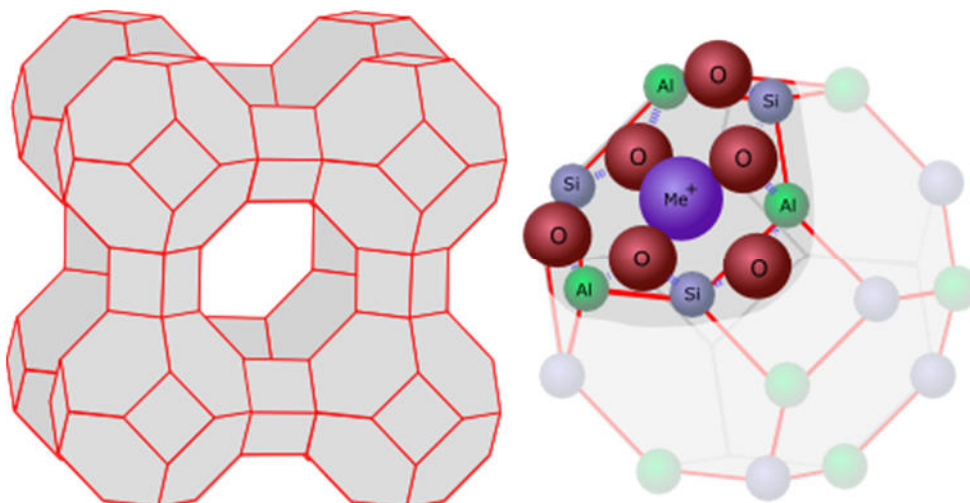


**Abbildung 3:** allgemeine Struktur des Zeoliths Sodalith. *links:* Ausschnitt aus der Gitterstruktur von Sodalith, *rechts:* Darstellung des Aufbaus der Gitterstruktur im Detail. lila: Metallkation, häufig Natrium, grün: Al, grau: Si, dunkelrot: O.

Anhand der Abbildung sind deutlich die kubische Struktur des Sodaliths und der allgemeine Aufbau des Netzwerkes zu erkennen. Weiterhin ist die hohe Dichte der Struktur zu erkennen. Die Porendurchmesser des Sodaliths liegen bei 4 Å. Die Fähigkeit, Ionen in den Poren aufzunehmen führt dazu, dass Zeolithe heutzutage eine tragende Rolle in vielen Lebensbereichen spielen. So werden sie zum beispielsweise im privaten Bereich (Waschmittel, Kühlschränke) eingesetzt und bei wichtigen industriellen Prozessen (Erdölaufbereitung)<sup>7</sup>.

Typische makroporöse Stoffe sind beispielsweise die weiter oben eingeführten natürlichen Schwämme, deren Porendurchmesser so groß sind, dass sie ohne Weiteres mit bloßem Auge zu erkennen sind. Eine zentrale Rolle in der vorliegenden Arbeit spielen zum einen die metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs), welche häufig mehrere Porengrößen, die im mikroporösen und mesoporösen Bereich liegen, in einer Struktur vereinen und zum anderen die periodisch, mesoporösen Organosilica (PMOs). Bei den PMOs wurden in den letzten Jahren immer wieder Porengrößen integriert, die eher dem mikroporösen Bereich zuzuordnen sind. In diesem Fall wird die Bezeichnung periodisch, mikroporöse Organosilica immer gebräuchlicher.<sup>8</sup>

<sup>7</sup> L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 4, 117-127.

<sup>8</sup> M. Paul, N. Pal, P.R. Rajamohan, A.K. Sinha, A. Bhaumik, *Phys.Chem.Chem.Phys* **2010**, 12, 9389-9394.

## 1.2. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs)

Die Geschichte der Klasse der metall-organischen Gerüstverbindungen begann etwa um 1960 als verschiedene Forschergruppen sich mit den Eigenschaften der verschiedenen Bindungseigenschaften von Anionen in Salzen beschäftigt haben und deren Einfluss auf die Gesamtstruktur des Kristallverbunds.<sup>9,10,11</sup> Bei diesen Verbindungen wurde der Begriff des Koordinationspolymers geprägt, der die Verwandtschaft zur Koordinationschemie aufzeigt. In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts haben einzelne Forschergruppen damit begonnen, klassische anorganische Koordinationspolymere mit organischen Einheiten zu modifizieren, so dass aus rein anorganischen Netzwerken mit einheitlichen Eigenschaften hybridische Polymere wurden, in denen die Knotenpunkte (Konnektoren) über organische Brücken verbunden sind. Durch diese Verknüpfung konnten die unterschiedlichen Eigenschaften der anorganischen Konnektoren und der organischen Linkermoleküle kombiniert werden.<sup>12,13</sup> Abbildung 4 vergleicht die Baueinheiten (SBU, *secondary building unit*) eines rein anorganischen Netzwerkes mit den Baueinheiten einer metall-organischen Gerüstverbindung.<sup>14</sup>

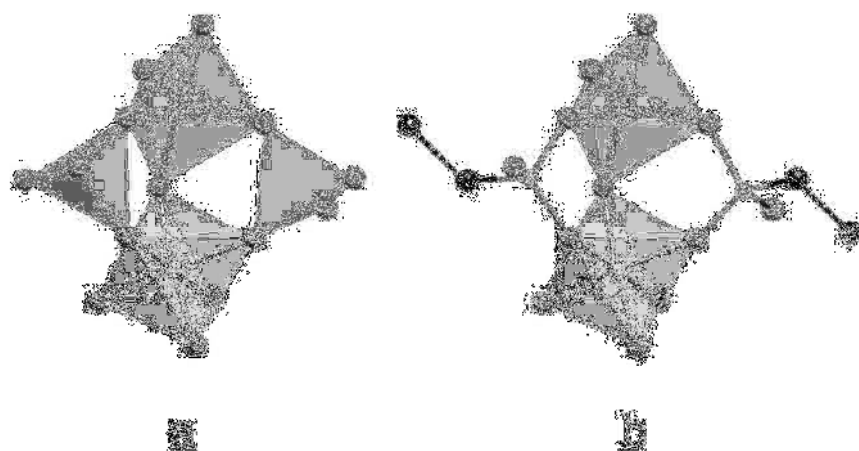


**Abbildung 4:** Vergleich eines klassischen reinen anorganischen Koordinationspolymers (a) mit der Baueinheit eines Koordinationspolymers, welches mit organischen Brücken modifiziert wurde (b). Mit Erlaubnis reproduziert von [14]. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

<sup>9</sup> E. Kokot and R. L. Martin, *J. Chem. Soc.* **1965**, 187.

<sup>10</sup> C. Biondi, M. Bonamico, L. Torelli and A. Vaciago, *J. Chem. Soc.* **1965**, 191.

<sup>11</sup> E. A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 3745–3752.

<sup>12</sup> O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2861–2868.

<sup>13</sup> H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9, 2186–2187.

<sup>14</sup> G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191–214

Anhand der Abbildung ist das Prinzip des Aufbaus einer hybridischen Verbindung deutlich zu erkennen. Innerhalb des Koordinationspolymers sind einzelne anorganische SBUs durch organische Moleküle ersetzt, die Gerüstverbindungen erzeugen, in die durch Ihren modularen Aufbau unterschiedlichste Eigenschaften implementiert werden können.

Um diese Modifizierung auszuweiten, kann durch die Wahl von geeigneten Synthesebedingungen die Bildung eines kompletten einheitlichen Netzwerkes ermöglicht werden, so dass eine metall-organische Gerüstverbindung (MOF) entsteht. Abbildung 5 zeigt zwei der ersten dargestellten MOFs, deren Eigenschaften damit einhergehend bislang sehr umfassend untersucht worden sind.

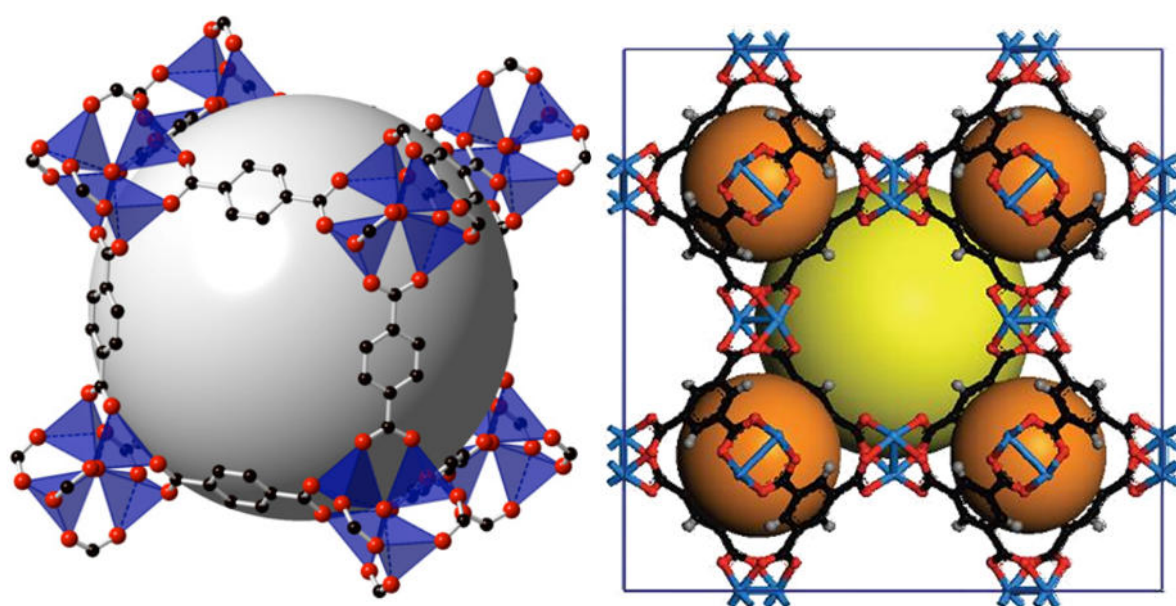


**Abbildung 5:** links: Darstellung der Elementarzellen von MOF-5<sup>15</sup>, die graue Kugel repräsentiert die Gestalt der Pore. schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blaue Tetraeder: Zn (Darstellung der Verknüpfung zu benachbarten O-Atomen); rechts: Darstellung der Elementarzelle von HKUST-1<sup>16</sup>, schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, blau: Cu, die gelbe Kugel bzw. die orangefarbenen Kugeln repräsentieren die Gestalten der unterschiedlichen Poren der Struktur. Mit Erlaubnis reproduziert von [15] Copyright 2012 IOPScience, [16] Copyright 2013 Daniela Frahm.

Auf der linken Seite der Abbildung ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur des MOF-5 dargestellt. Der MOF-5 enthält als in der anorganischen Baueinheit Zn und als organische Brückenmoleküle 1,4-Benzoldicarboxylat. Er gilt gemeinhin als Prototyp der metall-organischen Gerüstverbindungen, deren anorganische Baueinheiten Zn enthalten und eine kubische Elementarzelle aufweisen. Er wurde erstmals von der Arbeitsgruppe um Yaghi im Jahr 1999 dargestellt.<sup>17</sup> Auf der rechten Seite ist die Elementarzelle der Gerüststruktur HKUST-1 (**H**ong **K**ong **U**niversity of **S**cience and **T**echnology) dargestellt. Auch diese Struktur zeigt ein kubisches Kristallsystem. Charakteristisch für Cu-haltige

<sup>15</sup> Q. Li, T. Thonhauser, *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, 24, 424204.

<sup>16</sup> D. Frahm, *Dissertation* **2013**, 13.

<sup>17</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276-279.

Gerüststrukturen ist das Auftreten von Schaufelradeinheiten (*paddlewheels*), welche in der Abbildung gut an den blauen Cu-Atomen und den roten O-Atomen zu erkennen sind. Diese Schaufelradeinheiten sind verantwortlich für einige Eigenschaften des HKUST-1, die für andere Cu-haltige MOFs abgeleitet werden können. Der HKUST-1 wurde erstmalig von Williams *et al.* im Jahr 1999 dargestellt und charakterisiert.<sup>18</sup>

Analog zum MOF-5 ist der HKUST-1 der Vorreiter für die Klasse der Cu-basierten MOFs. Die verbrückende Einheit bei dieser Gerüststruktur ist das 1,3,5-Benzoltricarboxylat. Im Gegensatz zur MOF-5 Struktur zeichnet sich die Struktur des HKUST-1 weiterhin dadurch aus, dass an den Cu-Metallzentren offene Koordinationsstellen in den axialen Positionen der Schaufelradeinheiten auftreten, die mit Gastmolekülen in Wechselwirkungen treten können.

Ein verbreiteter Effekt, der bei bestimmten metall-organischen Gerüststrukturen auftritt ist der „*breathing effect*“. Abbildung 6 zeigt die Auswirkungen des „*breathing effect*“s auf die Struktur der Gerüststruktur MIL-53. Diese Struktur ist aufgebaut aus Al-Zentren, die über 1,4-Benzoldicarboxylat verbrückt sind.

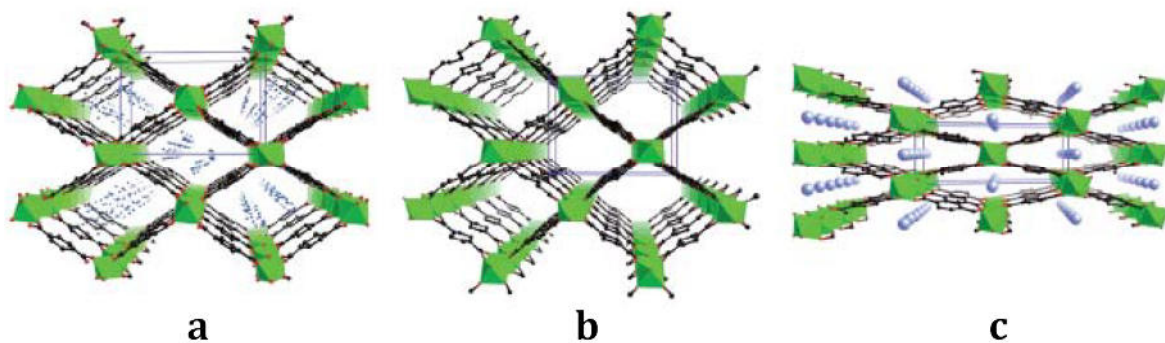


**Abbildung 6:** „*breathing effect*“ bei der metall-organischen Gerüststruktur MIL-53 (Matériaux de l’Institut Lavoisier). a) frisch dargestelltes Material, b) Material nach Entfernen des Syntheselösungsmittels, c) Strukturveränderung durch Einlagern von Gastmolekülen. Die Ansicht der Struktur erfolgt entlang der kristallographischen *c*-Achse. Mit Erlaubnis reproduziert von [14]. Copyright 2008 Royal Society of Chemistry.

Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass die MIL-Struktur lange Porenkanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse aufweist, die ein Kriterium darstellen, den beschriebenen „*breathing effect*“ ermöglichen. Weiterhin sind in der MIL-Struktur die Al-Metallzentren durch 1,4-Benzoldicarboxylate verknüpft, die eine Flexibilität der Struktur entlang der kristallographischen *b*-Achse bewirken. Wird die Struktur mit Gastmolekülen beladen, kann die gezeigte Strukturänderung aufgrund von Adsorptionseffekten zwischen dem Netzwerk und den Gastmolekülen auftreten. Neben dieser speziellen Eigenschaft zeichnen sich fast alle MOFs durch ihre hohe innere Oberfläche und große innere Porenvolumina aus, die die Eigenschaften dieser Strukturen maßgeblich definieren.

<sup>18</sup> S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. Guy Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.

Daher kann diese noch relativ junge Materialklasse in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Wie sich auch in den folgenden Kapiteln zeigen wird, sind zwei wesentliche Anwendungsgebiete die Speicherung von unterschiedlichen Gasen wie z.B. Wasserstoff<sup>19</sup> und die Katalyse.<sup>20</sup> Eine Kombination dieser Anwendungen ist eines der Leitmotive für den ersten Teil dieser Arbeit.

### 1.2.1. Gasspeicherung in metall-organischen Gerüstverbindungen

Aufgrund der bereits erwähnten hohen inneren Oberfläche der meisten metall-organischen Gerüststrukturen ist diese Materialklasse in besonderem Maße in der Lage Gase zu adsorbieren und so effizient zu speichern. Das Prinzip dieses Adsorptionsprozesses ist in Abschnitt 3 näher erläutert. In diesem Abschnitt soll daher kurz auf die Vorteile für entsprechende Anwendungen eingegangen werden. Je nach Beschaffenheit des MOFs können unterschiedliche Gase gespeichert werden. Von besonderem Interesse ist z.B. die bereits erwähnte Speicherung von Wasserstoff<sup>21</sup> oder die Speicherung von Methan<sup>22</sup>, da effiziente Speichermöglichkeiten dieser Gase bei zentralen Problemen wie z.B. der nachhaltigen Energieversorgung (Wasserstoff als Energiequelle) oder den Folgen des Klimawandels helfen können. Grundsätzlich hängt die Beladung der Gerüststruktur im Wesentlichen von zwei verschiedenen Faktoren ab. Zum einen hängt die Beladung des MOFs vom Druck ab und zum anderen sorgt die Heterogenität der Gerüststrukturen dafür, dass die Gase nicht gleichmäßig über die gesamte Oberfläche der MOFs gespeichert werden. <sup>23</sup>Abbildung 7 zeigt diese Situation anhand der stufenweisen Adsorption von Stickstoff an IRMOF-16.

---

<sup>19</sup> J. Sculley, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2721-2735.

<sup>20</sup> A. Corma, H. Garcia, F. X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4606-4655.

<sup>21</sup> M. Dinca, A. Dailly, C. D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 51, 16876-83.

<sup>22</sup> W. Zhou, H. Wu, M.R. Hartman, T. Yildirim, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 16131-16137.

<sup>23</sup> K.S. Walton, R.Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8552-8556.

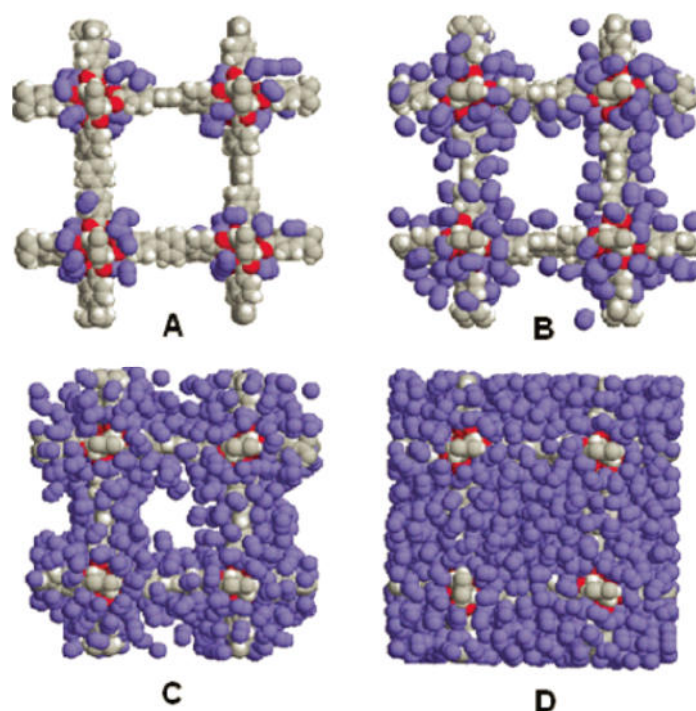


**Abbildung 7:** Schematische Beladung eines Ausschnitts aus der IRMOF-16 Struktur. Gerüststruktur wird dargestellt durch graue (Kohlenstoff) und rote Kugeln (Sauerstoff), während das Adsorptivgas durch blaue Kugeln dargestellt wird. Der Abbildungsverlauf von A-D zeigt die Beladungssituation bei steigendem Druck von A nach D. Mit Erlaubnis reproduziert von [23]. Copyright 2007 American Chemical Society.

Bei niedrigem Druck (Abbildung 7A) werden zunächst bevorzugt die anorganischen Zentren belegt. Wird der Druck leicht erhöht (Abbildung 7B) beginnt die Belegung der organischen Brücken. Ab einem bestimmten Druck (Abbildung 7C) ist die Oberfläche der Gerüststruktur vollständig belegt und das Adsorptivgas beginnt, die Hohlräume der Struktur zu füllen. Letztendlich ist die komplette Struktur gefüllt mit dem verwendeten Adsorptivgas (Abbildung 7D). Durch unterschiedliche Modifikationen ist es möglich, die Oberfläche der Gerüststruktur dahingehend zu modifizieren, die Anzahl der bevorzugten Adsorptionsplätze zu erhöhen. Verschiedene Arbeitsgruppen beschäftigen sich daher mit Untersuchungen darüber, wie die Strukturen der MOFs verändert werden können, um eine möglichst einheitliche Belegung mit hoher Effizienz zu erzielen.<sup>24,25,26</sup>

### 1.2.2. Isoretikularität von MOF Strukturen

Der bereits angesprochene modulare Aufbau von metall-organischen Gerüstverbindungen führt dazu, dass durch einen Austausch des organischen Linkers häufig das Strukturmotiv des MOFs erhalten bleibt und sich lediglich die Größe der Elementarzelle ändert. Voraussetzung hierfür ist, dass Linker eingesetzt werden, die dieselbe Topozität haben. Verhalten sich zwei Gerüststrukturen auf die beschriebene Weise, spricht man davon, dass diese MOFs iso-retikular zueinander sind.

<sup>24</sup> S.S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176-14177.

<sup>25</sup> B. Kesanli, Y. Cui, M.R. Smith, E.W. Bittner, B.C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 72 –75.

<sup>26</sup> S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew.Chem.Int.Ed* **2004**, 43, 2334 –2375.

Abbildung 8 zeigt einen Ausschnitt aus der IRMOF-Reihe, die von Yaghi *et al.* im Jahr 2002 dargestellt wurde.<sup>27</sup> Diese Reihe besteht aus zwölf unterschiedlichen Gerüststrukturen, die sich lediglich in der Größe der Elementarzelle und den Funktionalitäten innerhalb des Gerüsts unterscheiden.

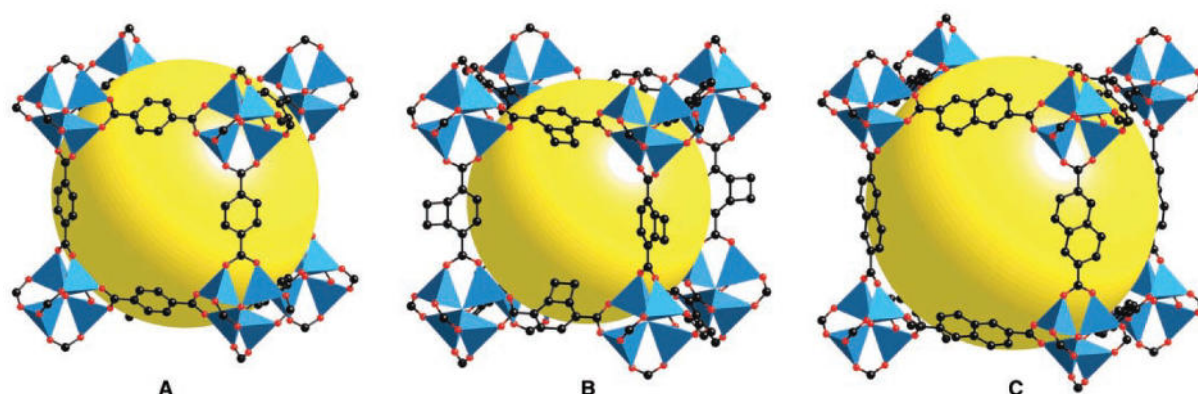


**Abbildung 8:** Einkristallstrukturen der Elementarzellen von Vertretern der IRMOF-Reihe als Beispiel für Isoretikularität von metallorganischen Gerüststrukturen. a) MOF-5 (1,4-Benzoldicarboxylat als organische Brücke), b) IRMOF-6 (1,2-Dihydrocyclobutylbenzol-3,6-dicarboxylat als organische Brücke), c) IRMOF-8 (1,4-Naphthalindicarboxylat als organische Brücke). Mit Erlaubnis reproduziert von [27]. Copyright 2003 The American Association for the Advancement of Science.

Die starke strukturelle Ähnlichkeit beweist die hohe Modularität der metall-organischen Gerüstverbindungen und öffnet damit den Weg für eine Vielzahl von spezifischen Anwendungen wie der schon erwähnten Gasspeicherung oder einer Vielzahl von Katalyseanwendungen. Im weiteren Verlauf der Forschung an MOFs und deren Anwendungen wurden weitere potentielle Einsatzgebiete für MOFs erschlossen. So eignen sich z.B. bestimmte metall-organische Gerüstverbindungen mit einer Aminofunktionalität zur spezifischen Aufnahme und Abgabe von NO, so dass für diese MOFs medizinische Anwendungen denkbar sind.<sup>28</sup>

### 1.2.3. Mixed MOFs

Eine besondere Klasse der metall-organischen Gerüstverbindungen ist die Klasse der sogenannten *mixed* MOFs. Die Gerüststrukturen dieser Verbindungsklasse zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Struktur aus mindestens zwei unterschiedlichen Linkern aufgebaut ist. Hierdurch ist es möglich, je nach Kristallstruktur, sehr unterschiedliche Porengrößen in einer Gerüststruktur zu erzeugen. Darüber hinaus können durch den Einsatz verschiedener organischer Linkermoleküle unterschiedliche Funktionalitäten in die dargestellte Gerüststruktur eingebracht werden. Einige Beispiele aus dieser Klasse sollen in diesem Abschnitt näher vorgestellt werden, da ein Vertreter dieser Substanzklasse im ersten Teil dieser Arbeit verwendet wird.

<sup>27</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 295, 5554, 469-472.

<sup>28</sup> K. Peikert, L. J. McCormick, D. Cattaneo M. J. Duncan, F. Hoffmann, A. H. Khan, M. Bertmer, R. E. Morris, M. Fröba, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2015**, 216, 118-126.

### 1.2.3.1. MIXMOFs

Ein Ansatz zur Darstellung eines MOF mit gemischten Linkern ist die Verwendung von Linkern, die sich lediglich in der Anzahl der funktionellen Gruppen unterscheiden. Auf dieser Basis hat die Gruppe von A. Baiker im Jahr 2009 eine Reihe von MIXMOFs publiziert, die auf der Struktur des MOF-5 aufbauen.<sup>29</sup> In dieser MIXMOF Reihe wurde neben der einfachen Terephthalsäure die aminofunktionalisierte Terephthalsäure in unterschiedlichen Anteilen eingesetzt. Die Kristallstruktur dieser Gerüstverbindungen ist in Abbildung 9 dargestellt.

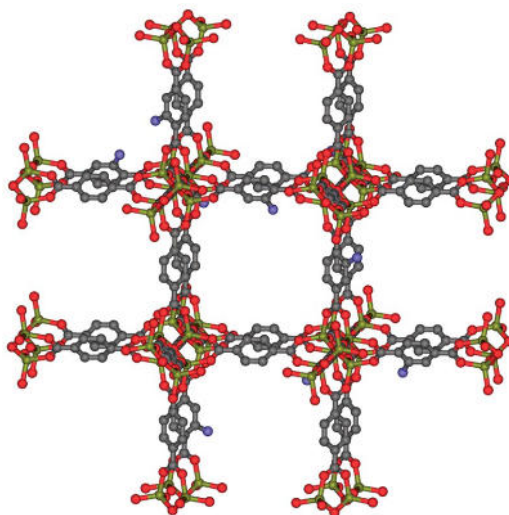


**Abbildung 9:** Exemplarische Kristallstruktur der MIXMOF-Reihe, die auf der Struktur des MOF-5 basiert. Einzelne 1,4-Benzol-dicarboxylate wurden durch das entsprechende aminofunktionalisierte Pendant ausgetauscht. Zn-Atome sind in grün dargestellt, O-Atome in rot, Kohlenstoffatome in grau und Stickstoffatome in blau. Mit Erlaubnis reproduziert von [29]. Copyright 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Es ist zu erkennen, dass die Strukturen der MIXMOF-Reihe isoretikulär zu der Struktur des MOF-5 sind. Durch Optimierung der Synthesebedingungen konnten MIXMOFs erhalten werden, die einen maximalen Anteil von 40% an aminofunktionalisierten Linkermolekülen enthalten.

Die so erhaltene Reihe an MIXMOFs wurde als Katalysator für die Insertion von CO<sub>2</sub> in Propylenoxid zur Darstellung von Propylencarbonat verwendet. Es hat sich gezeigt, dass durch die Einführung der Aminofunktionen entsprechend den Erwartungen unterschiedliches Katalyseverhalten beobachtet werden konnte. Mit steigendem Anteil an Aminofunktionen und somit steigendem Anteil an basischen Zentren konnte eine erhöhte Katalyseaktivität beobachtet werden. Im Gleichzug sank jedoch die thermische Stabilität der erhaltenen Materialien. Im Vergleich zu den typischerweise verwendeten Katalysatoren dieser Reaktion (Porphyrinkomplexe von Übergangsmetallen wie z.B. Cr, Co, Ni, Cu, Zn) liegen die Vorteile der neuen MIXMOF Katalysatoren darin, dass sie deutlich weniger toxisch sind und eine hohe Zyklenstabilität zeigen.

<sup>29</sup> W. Kleist, F. Jutz, M. Maciejewski, A. Baiker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3552-3561.

### 1.2.3.2. Die UMCM-Reihe

Ein weiterer Ansatz zur Darstellung von *mixed* MOFs ist die Verwendung von zwei strukturell unterschiedlichen organischen Linkermolekülen. In diesem Abschnitt soll eine Reihe an MOFs vorgestellt werden, die das Konzept des *mixed* MOFs dahingehend erweitert, dass zwei strukturell unterschiedliche Linker in die gleiche Gerüststruktur eingebaut werden. In der UMCM-Reihe werden Linker verwendet, die zum einen unterschiedliche Funktionalitäten aufweisen und zum anderen eine unterschiedliche Topizität. Dies führt zu einer Reihe an neuen Strukturen, von denen einige im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.<sup>30</sup>

Zunächst soll hier die Struktur des UMCM-1 vorgestellt werden. Der UMCM-1 ist eine Gerüststruktur, die aus anorganischen Zentren, die Zink enthalten, aufgebaut ist. Diese Zentren sind verbrückt über 1,4-Benzoldicarboxylat (BDC) und 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol (BTB). Abbildung 10 zeigt verschiedene Ansichten dieser Struktur in der Übersicht und im Detail.

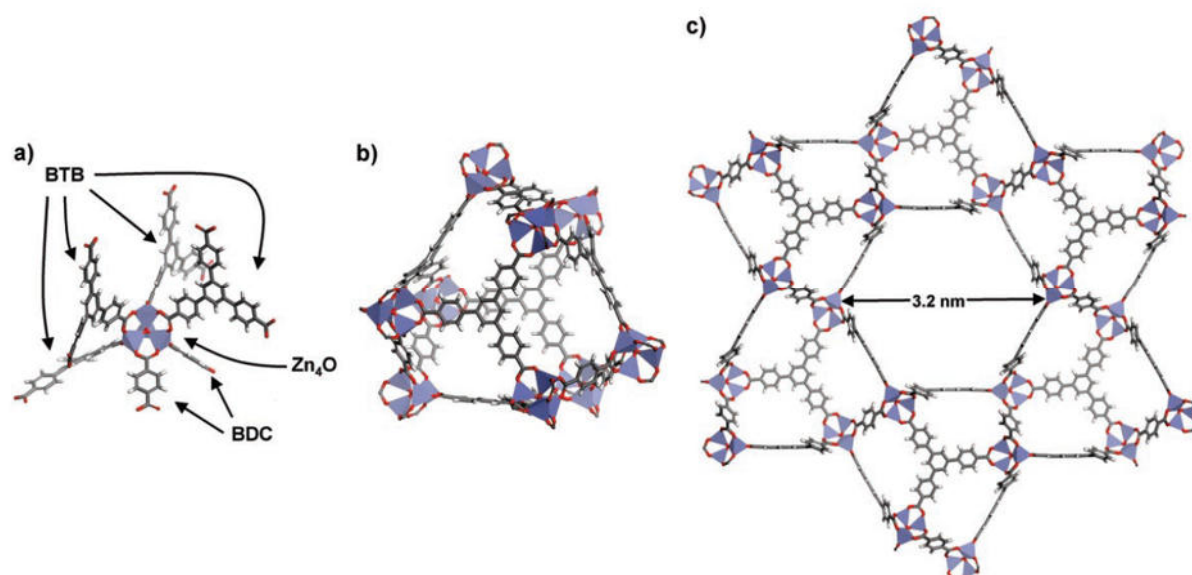


**Abbildung 10:** Struktur des UMCM-1,  $Zn_4O$  Cluster sind in blau dargestellt, Kohlenstoffatome grau, Wasserstoffatome weiß und Sauerstoffatome rot; a) Koordination der  $Zn_4O$  Cluster über zwei BDC Linkermoleküle und vier BTB Linkermoleküle, b) Darstellung einer Mikropore des UMCM-1, dessen Ränder aus sechs BDC Molekülen, fünf BTB Molekülen und neun  $Zn_4O$  Clustern aufgebaut sind, c) Struktur des UMCM-1 entlang der kristallographischen c-Achse zur Illustration des eindimensionalen Mesoporenkanals. Mit Erlaubnis reproduziert von [30]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Die Abbildung zeigt deutlich die unterschiedlichen Porenarten, die in der Struktur von UMCM-1 aufgrund der Verwendung unterschiedlicher organischer Linkermoleküle auftreten. So finden sich in der Struktur sowohl einzelne, definierte Mikroporen (Abbildung 10b), und Mesoporenkanäle, die sich eindimensional durch die gesamte Struktur des Gerüsts ziehen (Abbildung 10c).

<sup>30</sup> K. Koh, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15005–15010.

Wie bei allen MOFs mit gemischten Linkern ist bei der Synthese das Verhältnis der eingesetzten Linkermoleküle entscheidend zur Bildung des gewünschten *mixed* MOFs. Abbildung 11 zeigt dieses Problem bei der Synthese des UMCM-1 in Form von TEM Aufnahmen der unterschiedlichen Phasen, die sich bei einer Reihe von Synthesen gebildet haben.

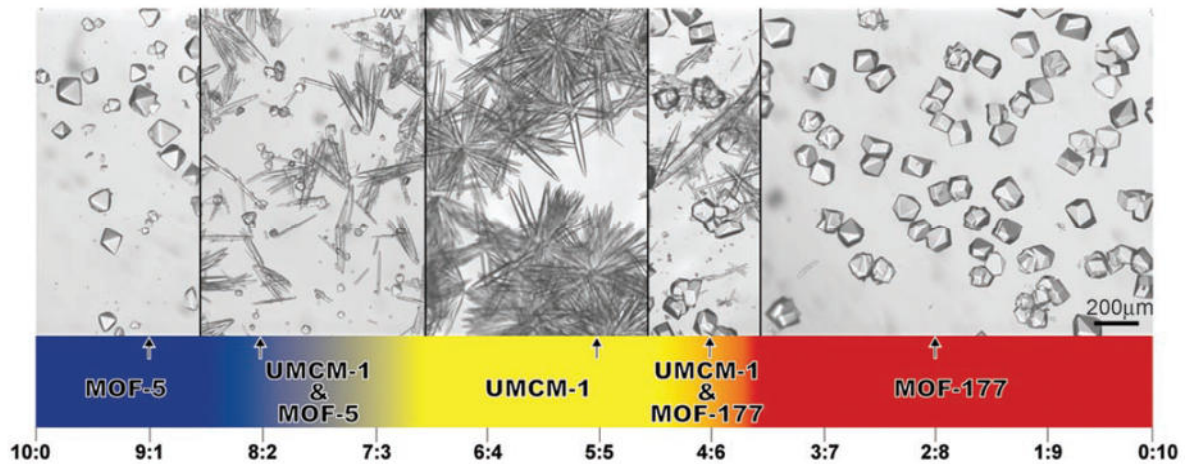


**Abbildung 11:** TEM Aufnahmen unterschiedlicher Phasen, die bei unterschiedlichen Molverhältnissen von Mischungen der Linker entstanden sind, die zur Synthese des UMCM-1 verwendet werden. Mit Erlaubnis reproduziert von [30]. Copyright 2010 American Chemical Society.

An der Abbildung ist zu erkennen, dass die Bildung einer reinen UMCM-1 Phase nur dann möglich ist, wenn das Molverhältnis in bestimmten Grenzen gehalten wird. Andernfalls kommt es zur Bildung von Mischphasen oder sogar zur Ausbildung einer reinen Phase des MOF-5, in der nur 1,4-Benzoldicarboxylat als Linkermolekül verknüpft wird, oder einer reinen Phase von MOF-177, in der lediglich 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol als organischer Baustein auftritt.

Basierend auf dem Motiv der Kombination eines ditopischen Linkers ( $L_d$ ) mit einem tritopischen Linker ( $L_t$ ) wurde eine Reihe von UMCM-MOFs dargestellt.<sup>30</sup> Abbildung 12 zeigt eine Übersicht dieser Reihe inkl. der beteiligten organischen Linker und der Verhältnisse des Linkergemisches, unter denen sich die spezifischen Strukturen gebildet haben. Als Zentralmetall wurde bei diesen Gerüststrukturen stets Zink verwendet.

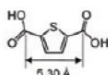
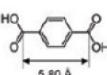
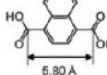
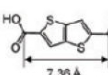
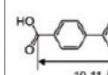
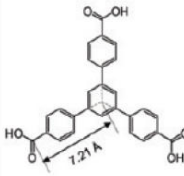
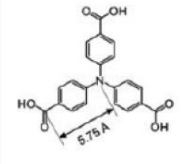
| <div style="display: inline-block; transform: rotate(-45deg); transform-origin: center;">Ditopic Linker</div> <div style="display: inline-block; transform: rotate(45deg); transform-origin: center;">Tritopic Linker</div> |  |  |  |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                            | <b>UMCM-3</b><br>( $L_d/L_t = 0.73$ )                                             | <b>UMCM-1</b><br>( $L_d/L_t = 0.80$ )                                             | <b>UMCM-5</b><br>( $L_d/L_t = 0.80$ )                                             | <b>UMCM-2</b><br>( $L_d/L_t = 1.02$ )                                              | <b>X</b><br>( $L_d/L_t = 1.40$ )                                                    |
|                                                                                                                                            |                                                                                   | <b>UMCM-4</b><br>( $L_d/L_t = 1.01$ )                                             |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |

**Abbildung 12:** Tabellarische Übersicht der UMCM-Reihe mit Darstellung der verwendeten organischen Linkereinheiten und den sich daraus ergebenden Gerüststrukturen. Die Angaben unter den Gerüststrukturen zeigen das Verhältnis der eingesetzten Linker.  $L_d$  bezeichnet hierbei den ditopischen Linker und  $L_t$  den tritopischen Linker. Mit Erlaubnis reproduziert von [30]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Der Darstellung lässt sich entnehmen, dass durch die Variation der beteiligten Linkermoleküle eine Reihe von Gerüststrukturen mit ähnlicher Topologie dargestellt werden konnte, die unterschiedlichste Funktionalitäten und Porengrößen beinhalten können. Hierbei wurden fünf verschiedene ditopische Linkermoleküle eingesetzt, die mit zwei tritopischen Linker kombiniert wurden. Die Kombination von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol mit 4,4'-Biphenyldicarboxylat führte zu einer Kristallstruktur, die jedoch sehr instabil war.

#### 1.2.4. Beladung von MOFs mit Metallen (metal@MOF)

Die Beladung eines MOFs mit Goldclustern ist im ersten Teil der vorliegenden Arbeit von entscheidender Bedeutung. Daher soll in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über einige der vergangenen Arbeit auf diesem Bereich gegeben werden. Das Einbringen von Gastspezies in verschiedene Gerüststrukturen war schon immer Bestandteil der MOF-Forschung. Kitagawa *et al.* haben als eine der ersten Arbeitsgruppen damit begonnen, die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gerüsten und Gastspezies zu untersuchen. Eine Arbeit behandelt beispielsweise die Immobilisierung von Natriumionen in ein mikroporöses Gerüst<sup>31</sup>. Eine andere das Verhalten einer Silberspezies in einem porösen Gerüst.<sup>32</sup>

<sup>31</sup> S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4222-23.

<sup>32</sup> K. Adachi, S. Kaizaki, K. Yamada, S. Kitagawa, S. Kawata, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 648-649.

Die Beladung von MOFs mit reinen Metallpartikeln wird ebenfalls von vielen Arbeitsgruppen untersucht und hat immer das Ziel, eine Art Mikroreaktor zu erzeugen mit katalytisch aktiven Kernen, die in einer begrenzten Umgebung fixiert sind und somit einen kontrollierten Reaktionsraum darstellen. Van Tendeloo *et al.* und Fischer *et al.* haben hierzu weitreichende Einlagerungsversuche an MOF-5 durchgeführt und konnten eine Vielzahl an neuen Wirt-Gast-Strukturen darstellen.<sup>33</sup> Das allgemeine Modell dieser Einlagerung ist in Abbildung 13 dargestellt.

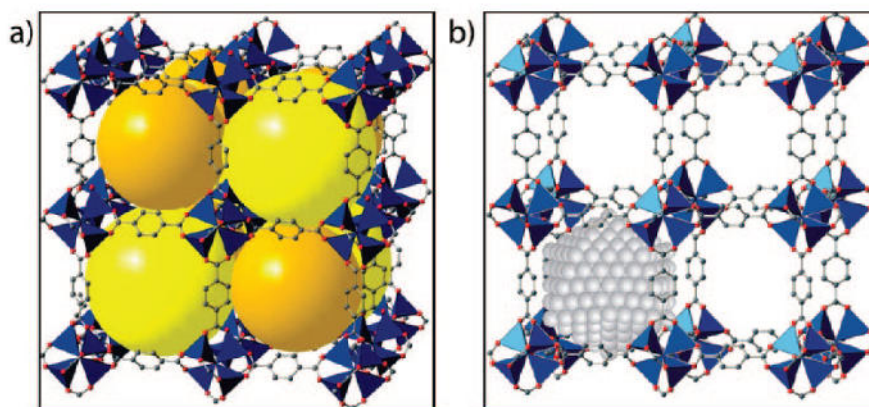


**Abbildung 13:** a) *ball-stick* Modell eines MOF-5; die Poren des Systems werden durch die gelben und orangefarbenen Kugeln symbolisiert; b) *ball-stick* Modell eines MOF-5, in den ein Metallcluster eingelagert ist (metal@MOF); Die Metallatome des Clusters weisen eine hexagonal-dichteste Packung auf. Mit Erlaubnis reproduziert von [33]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Die Einlagerung erfolgte in allen Fällen durch eine CVD-Methode, so dass die Reduktion der Metalle zu den entsprechenden Clustern innerhalb der Struktur stattgefunden hat und sich die Cluster somit größenselektiv gebildet haben. Es wurde festgestellt, dass die Verteilung der Cluster über die Gerüststruktur erwartungsgemäß unregelmäßig ist und statistisch verteilt. Die Verteilung über die gesamte Struktur konnte verbessert werden, indem möglichst kleine MOF-Kristallite verwendet wurden. Die Analytik der Verteilung der Metallpartikel innerhalb der MOF Struktur ist nicht trivial, da die MOF-Struktur empfindlich ist gegenüber dem hochenergetischen Elektronenstrahl eines Transmissionselektronenmikroskops. Eine Einlagerung in MOF-5 durch CVD konnte bereits mit einer Vielzahl von Metall und Verbindungen erfolgreich durchgeführt werden, wie z.B. Au bzw. AuPd<sup>34</sup>, Pd<sup>35</sup>, Ru<sup>36</sup>, ZnO<sup>37</sup> und bimetalischen Verbindungen<sup>38</sup>.

<sup>33</sup> S. Turner, F. Schröder, D. Esken, R.A. Fischer, G. Van Tendeloo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5622–5627.

<sup>34</sup> L.B. Vilhelmsen, K.S. Walton, D.S. Sholl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12807–12816.

<sup>35</sup> D. Esken, X. Zhang, O.I. Lebedev, F. Schröder, R.A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1314–1319.

<sup>36</sup> F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, W.E. van den Berg Maurits, O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. Walasek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.

<sup>37</sup> M. Müller, S. Hermes, M.W.E. van den Berg, M. Mühler, R.A. Fischer, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4576–4587.

<sup>38</sup> F. Schröder, S. Henke, X. Zhang, R.A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3131–3140.

### 1.2.5. Core-shell Systeme aus Gerüstverbindungen

Da im zweiten Teil dieser Arbeit *core-shell* Systeme behandelt werden, die aus PMOs aufgebaut sind, soll dieser Abschnitt zeigen, dass derartige Systeme auch bei MOFs dargestellt und untersucht werden. Der *core-shell* Aufbau wird bei der hier dargestellten Spezies allein durch unterschiedliche Gerüststrukturen verursacht. Matzger *et al.* haben auf diese Weise IRMOF-1 und IRMOF-3 entsprechend umgesetzt.<sup>39</sup> Abbildung 14 zeigt mikroskopische Aufnahmen der dargestellten Materialien.

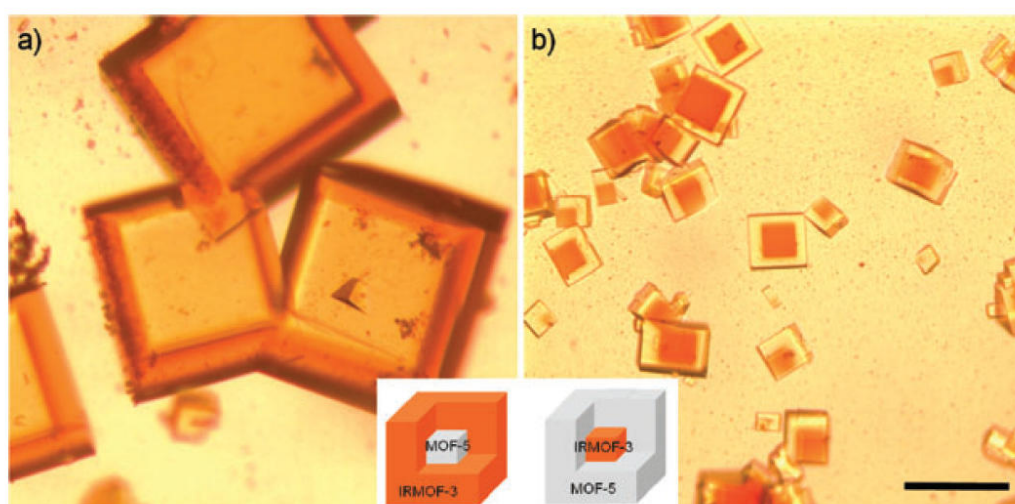


**Abbildung 14:** Mikroskopische Aufnahmen von *core-shell* Strukturen, die aus unterschiedlichen MOFs aufgebaut worden sind (MOF@MOF). a) IRMOF-1@IRMOF-3; b) IRMOF-3@IRMOF-1, die Größenskala beträgt in beiden Fällen 200 µm. Mit Erlaubnis reproduziert von [39]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry.

Anhand der Aufnahme ist die Kern-Schale Struktur dieser Materialien sehr gut zu erkennen. Der tief orangefarbene IRMOF-3 wird einmal als Schalenkomponente eingesetzt (a) und einmal als Kernkomponente (b). Durch Hinzufügen des Kernmaterials in die Syntheselösung der jeweils anderen Komponente konnte dieser Aufbau in einfachen Reaktionsschritten erreicht werden. Der Kern-Schale Aufbau ermöglicht das gezielte Einbringen von Funktionalitäten (in diesem Fall eine Aminofunktion) in bestimmte Schichten der Gerüststruktur. Der Kern-Schale Aufbau wurde in der Arbeit von Matzger *et al.* auch zu mehrschaligen Systemen erweitert, indem die *core-shell* Komponenten immer wieder in eine geeignete Syntheselösung des anderen Materials eingebracht wurden. Hierdurch erhofft man sich Vorteile bei katalytischen Prozessen und der postsynthetischen Modifikation dieser Materialien.

<sup>39</sup> K. Koh, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, *Chem. Commun.* **2009**, 6162–6164.

### 1.3. Mesoporöse Materialien

Eine der ersten systematisch hergestellten und untersuchten mesoporösen Materialklassen sind die M41S-Materialien. In Analogie zu reinen anorganischen, mikroporösen Zeolithen besitzen diese Materialien hohe Oberflächen, geordnete Porensysteme und definierte Porendurchmesser. Darüber hinaus können sie jedoch Porendurchmesser von 2 bis 10 nm aufweisen. Damit ist diese Materialklasse ein klassischer Vertreter der mesoporösen Materialien. Die unterschiedlichen Porenstrukturen dieser Materialien werden durch ihre Prototypen repräsentiert, die in Abbildung 15 dargestellt sind.

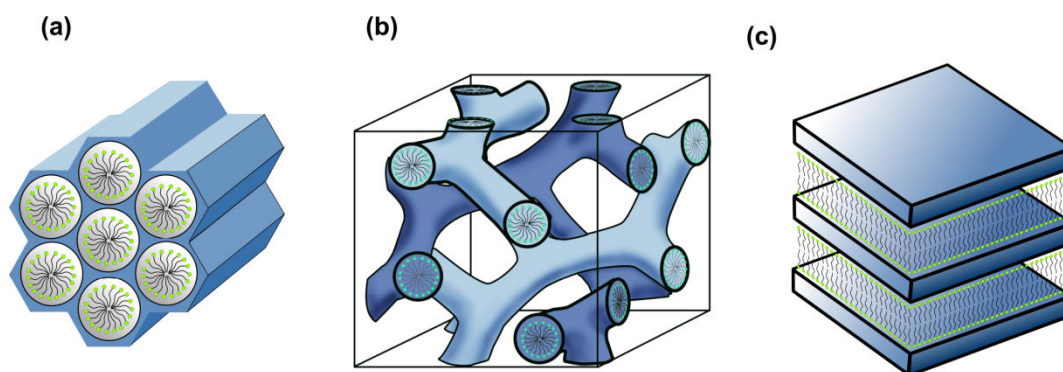


**Abbildung 15:** Mesoporöse Materialien der M41S-Klasse: a) MCM-41 (2D hexagonal), b) MCM-48 (kubisch), c) MCM-50 (lamellar), In den Poren ist die Anordnung der vorausgegangenen Mizellen angedeutet.<sup>40</sup>

Alle gezeigten Vertreter werden als MCM-Materialien (*Mobil Composition of Matter*) bezeichnet und gelten mitunter als Archetypen für sämtliche Strukturen mit dieser Porenstruktur.<sup>41,42</sup> Mit den geeigneten Synthesebedingungen (pH-Wert, Tensid) kann die Porengröße sehr exakt eingestellt werden. Neben den MCM-Materialien, die mit kationischen Tensiden dargestellt werden, gibt es Systeme, die eine ähnliche Porenstruktur aufweisen wie die entsprechenden MCM-Materialien, jedoch mit Blockcopolymeren als strukturgebendes Tensid dargestellt werden. Als SBA-15 wird jenes Material bezeichnet, welches, analog zum MCM-41, eine hexagonale Porenstruktur aufweist und KIT-6 ist die Bezeichnung des Materials, welches eine vorherrschende kubische Porenstruktur zeigt und somit das Äquivalent zum MCM-48 ist. Auch diese Materialien sind seit Ihrer Entdeckung Gegenstand vieler Publikationen und Untersuchungen, so dass sie gemeinhin auch als Modellverbindungen für ihr entsprechendes Porensystem angesehen werden.<sup>43,44,45,46</sup>

<sup>40</sup> F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216 – 3251.

<sup>41</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710 – 712.

<sup>42</sup> J. S. Beck, J. C. Vartuli, C. T. Kresge, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.

<sup>43</sup> A. Galameau, H. Cambon, T. Martin, L.-C. De Ménorval, D. Brunel, F. Di Renzo, F. Fajula, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, *141*, 395–402.

<sup>44</sup> F. Kleitz, F. Berube, R. Guillet-Nicolas, C.-M. Yang, M. Thommes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9344–9355.

Die Erzeugung der Porensysteme in einem porösen Material erfolgt in der Regel unter Zuhilfenahme eines strukturdirektierenden Tensids über einen von zwei fundamentalen Bildungswegen. Abbildung 16 zeigt anhand der Bildung von MCM-41, wie die beiden Mechanismen verlaufen.

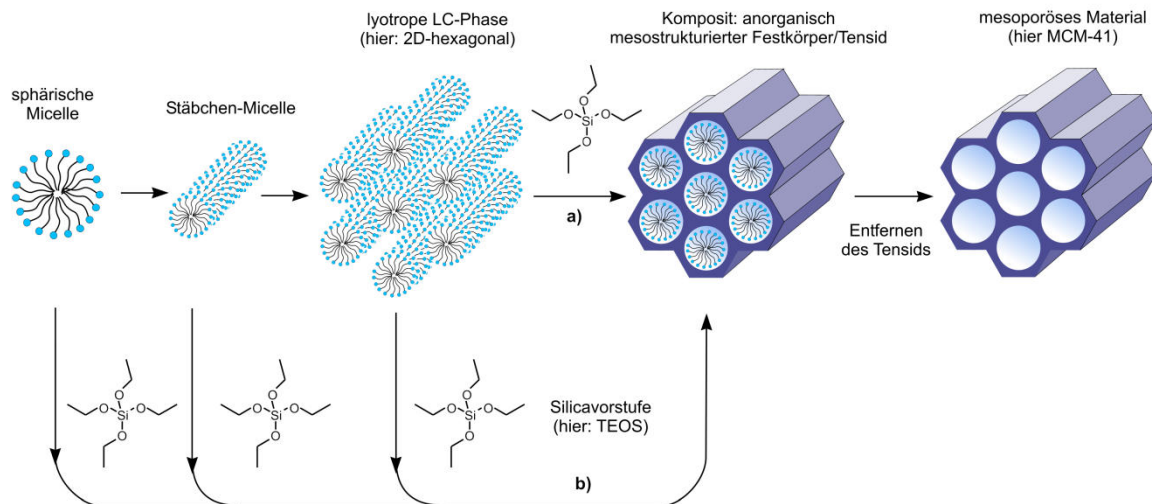


**Abbildung 16:** Bildungsmechanismen eines mesoporösen Materials mit Hilfe von strukturdirektierenden Tensiden, a) *true liquid-crystal template mechanism*, b) *cooperative liquid-crystal mechanism*.<sup>40</sup>

Wie man in der Abbildung erkennen kann, liegt der wesentliche Unterschied beider Mechanismen im Zeitpunkt der Zugabe bzw. an der Konzentration der Vorläuferverbindung. Während des Bildungswegs a) werden zunächst durch Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration des Tensids ausschließlich sphärische Mizellen gebildet, die sich in einem nächsten Schritt zu Stäbchen-Mizellen erweitern. Dann erfolgt die vollständige Ausbildung einer lyotropen Flüssigkristallphase. Daher spricht man in diesem Fall von einem „*true liquid-crystal template mechanism*“. Erst im Anschluss an diese Bildung wird eine geeignete Vorläuferverbindung hinzugegeben, die an der Flüssigkristallphase entsprechend der gegebenen Struktur kondensiert und so die gewünschte Strukturierung erhalten wird. Der Bildungsweg b) beschreibt eine Art konzertierte Reaktion, bei der das Zielmaterial zusammen mit der dem strukturgebenden Templat eingesetzt wird. Der entscheidende Unterschied zu dem Verlauf des Mechanismus a) ist, dass die Bildung des Flüssigkristall unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration des Tensids erfolgt und nur durch die Zugabe des eigentlichen Templats. Die Bildung der Flüssigkristallphase erfolgt also während bereits die eingesetzte Silicavorstufe an dieser Phase kondensiert. Daher spricht man in diesem Fall auch von einem „*cooperative liquid-crystal mechanism*“.

<sup>45</sup> D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548-552.

<sup>46</sup> P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, 22, 11171-11179.

Während der Bildungsweg a) auf der einen Seite exaktere Bedingungen erfordert, aber präzisere Porensysteme ermöglicht, können über Bildungsweg b) schneller bestimmte Materialien erzeugt werden, die sich auch bei weniger exakten Bedingungen bilden. Durch die Wahl des Tensids und durch die Variation der Konzentration der Silicavorstufe und des Tensids, ist es möglich, die Bildung einer der Phasen, welche in Abbildung 15 gezeigt sind, zu bevorzugen.<sup>47</sup> Ein wesentlicher Bestandteil beider Synthesewege sind die schon angesprochenen Tenside. Diese sind sehr häufig ionischer Art (wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)) oder Blockcopolymere (wie z.B. P-123). Die Art des Tensids und die Wechselwirkung mit dem Material sind entscheidend für die Bildung des Porensystems. Abbildung 17 zeigt die unterschiedlichen Wechselwirkungen eines Tensids mit der Oberfläche des entstehenden Silicanetzwerks.

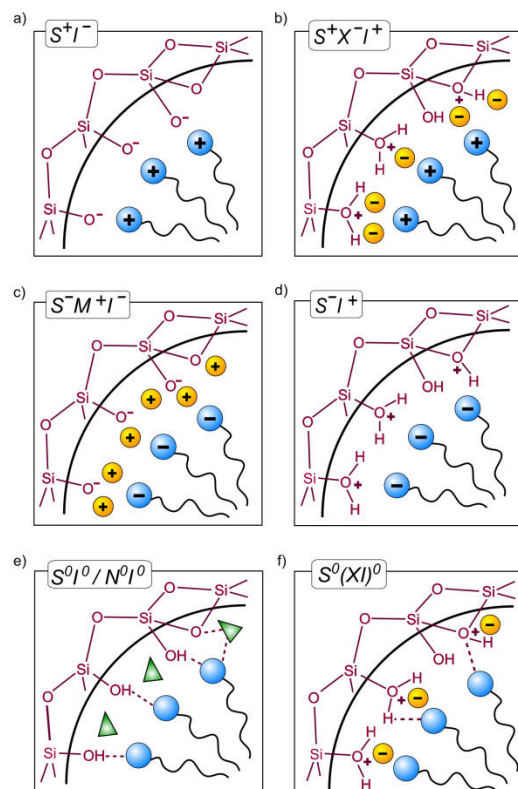


**Abbildung 17:** Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen der Kopfgruppe eines Tensids mit der Oberfläche der zu formenden Matrix (S: surfactant, I: inorganic species, X: Vermittlerion).<sup>40</sup>

Die in der Abbildung gezeigten unterschiedlichen Bildungssituationen basieren auf Beschreibungen von Huo *et al.* und werden im Folgenden erläutert.<sup>48,49</sup>

<sup>47</sup>A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.

<sup>48</sup> Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317 – 321.

<sup>49</sup> Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 8, 1176–1191.

Abbildung 17a) zeigt die Situation im Basischen, in der die Matrixoberfläche vollständig deprotoniert ist und daher mit den kationischen Kopfgruppen des Tensids ( $S^+I^-$ -Pfad) wechselwirkt. Das Verhalten eines kationischen Tensids mit der Oberfläche im Sauren ist in Abbildung 17b) dargestellt. Um hier die erforderliche attraktive Wechselwirkung zu erzeugen, ist ein Vermittlerion  $X^-$  (meist ein Halogenid) notwendig ( $S^+X^-I^+$ -Pfad). Auf den Abbildung 17c) und d) sind die Situationen für anionische Tenside dargestellt. Hier ist bei basischen Bedingungen ein Vermittlerion  $M^+$  (z.B. das Kation eines Alkalimetalls) notwendig ( $S^-M^+I^-$ -Pfad) und bei sauren Bedingungen tritt eine direkte attraktive Wechselwirkung auf ( $S^-I^+$ -Pfad). Erfolgt der Aufbau der attraktiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen, liegen Situationen vor, wie sie in Abbildung 17e) und f) beschrieben sind. Die Wechselwirkungen der Tenside mit der Oberfläche, die in diesen Pfaden beschrieben sind, verlaufen nichtionisch bzw. bei neutralen pH-Werten und werden mit  $S^0$  (z.B. langkettiges Amin) oder  $N^0$  (z.B. Polyethylenoxid) bezeichnet. Die Oberfläche des Silicas ist hier entweder ungeladen ( $S^0I^0$ -Pfad) oder liegt in Form von Ionenpaaren vor ( $S^0(XI)^0$ ). In beiden nichtionischen Pfaden erfolgt die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Tensid (S) und den freien OH-Gruppen der Silicaoberfläche (I). Im Fall f) sind die OH-Gruppen an der Oberfläche protoniert und es liegt ein negativ geladenes Gegenion vor (häufig  $Cl^-$ ).

Alle beschriebenen Pfade sind Endotemplatverfahren, die im Gegensatz zu Exotemplatverfahren keine formgebenden Schablonen verwenden zur Generierung des Porensystems. Bei den Endotemplatverfahren erfolgt die Erzeugung der Schablone und des gewünschten strukturierten Materials in der Regel im gleichen Syntheseansatz.

### 1.3.1. Periodisch mesoporöse Organosilica (PMOs)

Die Synthese von Silicamaterialien mit definierten Porensystemen brachte eine Vielzahl an Materialklassen mit unterschiedlichen Eigenschaften hervor. Eine Weiterentwicklung dieses Konzeptes stellt die Darstellung von Organosilicas dar. In diesen Materialien ist die Stabilität eines sehr stabilen Silicas kombiniert mit der Vielfalt der organischen Funktionalisierungen, die über verschiedene Wege in die Struktur eingebracht werden können. Die gezeigten Wege können, wie weiter oben beschrieben, in dieser oder leicht abgewandelter Form neben der Darstellung von funktionalisierten PMOs auch für die Darstellung von funktionalisierten MOFs eingesetzt werden (siehe Abschnitt 1.2.3).

#### 1.3.1.1. Postsynthetische Modifizierung

Die erste hier diskutierte Methode zur Darstellung von organisch funktionalisierten Silicanetzwerken ist die postsynthetische Modifizierung. Abbildung 18 zeigt ein allgemeines Syntheschema für diese Methode.

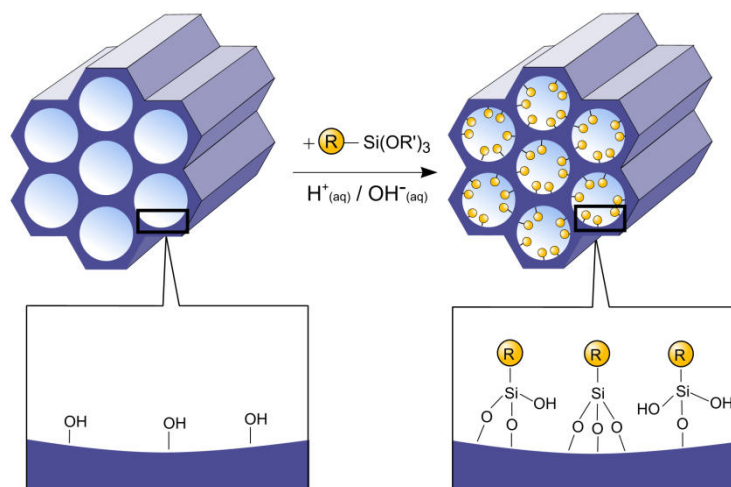


**Abbildung 18:** Basen bzw. säurekatalysierte, postsynthetische Modifizierung einer porösen Silicaphase durch Funktionalisierung mit terminalen Organosilanen. R bezeichnet hier den organischen Rest.<sup>40</sup>

Entsprechend der Abbildung erfolgt die Synthese in zwei Einzelschritten. In einem ersten Schritt wird ein poröses Silicamaterial erzeugt, wie typischerweise der hier dargestellte MCM-41 oder ein SBA-15.

Nach erfolgreicher Synthese und Aufarbeitung folgt mit einem Grafting im Säuren oder Basischen die nachträgliche Modifizierung des Endproduktes, indem z.B. terminale Organosilane über freie Hydroxylgruppen des Silicamaterials an das Material gebunden werden. Vorteil dieser Methode ist, dass sich die Funktionalitäten direkt an der Grenzfläche zwischen Poren und Porenwand befinden.

Hierdurch lassen sich z.B. Aminofunktionen integrieren, die in die Poren hineinragen und somit Medikamente wie Naproxen binden können wie in 2010 durchgeführt von der Arbeitsgruppe Vainio *et al.*<sup>50</sup> Insbesondere das nachträgliche Funktionalisieren mit Aminogruppen ist für eine Vielzahl von biologischen und medizinischen Anwendungen von großer Bedeutung, so dass dieses Vorgehen weiterhin eine gängige Methode darstellt, um Silicamaterialien mit organischen Funktionalitäten zu erzeugen.

### 1.3.1.2. Cokondensation

Die Cokondensation ist eine weitere gängige Vorgehensweise, um aus rein anorganischen Silicamaterialien Hybridmaterialien herzustellen. Voraussetzung hierbei ist die Verwendung einer organischen Vorläuferverbindung, die als Organosilicat vorliegen kann. Der allgemeine Reaktionsverlauf dieser Methode ist in Abbildung 19 skizziert.

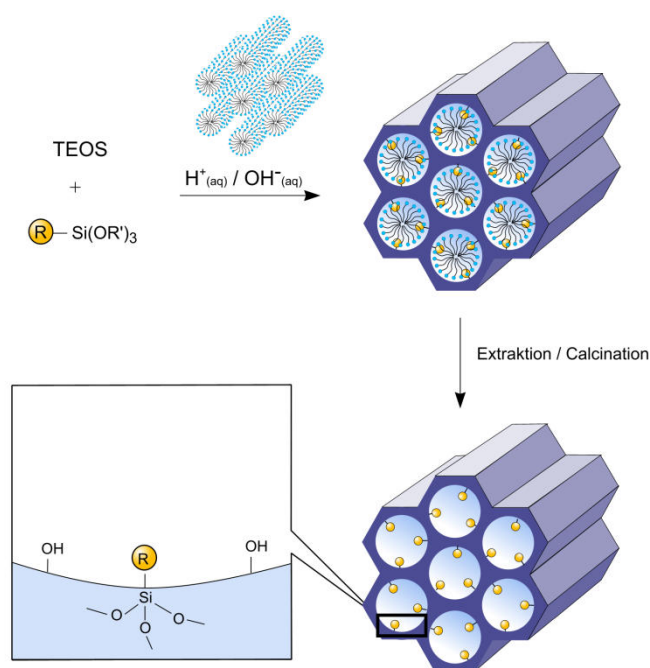


**Abbildung 19:** Cokondensationsmethode zur Integration von organischen Funktionalitäten in poröse Silicastrukturen. Auch hier sind die organischen Reste durch „R“ gekennzeichnet.<sup>40</sup>

Analog zu Abbildung 16 folgt dieser Reaktionsweg üblicherweise einem kooperativen Flüssigkristallmechanismus, bei dem direkt zu Beginn der Synthese die anorganische und die organische Komponente in Form eines terminalen Organosilans hinzugefügt wird. Durch die Cokondensation dieser beiden Vorläuferverbindungen mit Hilfe eines strukturgebenden Tensids bildet sich eine poröse Phase aus.

<sup>50</sup> D. Halamová, M. Badanicová, V. Zelenák, T. Gondová, U. Vainio, *Applied Surface Science* **2010**, 256, 6489–6494.

In dieser sind auch hier die organischen Funktionalitäten weitestgehend in der Porenwand enthalten. Als Bestandteil des Netzwerkes des kondensierten Material sind die Funktionalitäten in einem kokondensierten Material kovalent in der entsprechenden Porenwand verankert und nicht nachträglich durch Kondensation hinzugefügt. Im Gegensatz zur vorhergehenden Methode ist hier kein zweiter Reaktionsschritt erforderlich, bei dem evtl. Nebenreaktionen oder Nebeneffekte wie z.B. die Verstopfung der Poren durch das Graftingreagenz auftreten können. Darüber hinaus können durch diese Methode einfacher sehr homogene Materialien erzeugt werden, da keine Diffusionsverzögerungen auftreten, die dafür sorgen, dass an der Oberfläche der Materialien mehr Funktionalitäten erzeugt werden als im Inneren.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass bei der Aufarbeitung dieser Materialien durch Extraktion oder Calcination darauf geachtet werden muss, dass die Reaktionsbedingungen die organischen Funktionalitäten nicht schädigen.

### 1.3.1.3. Direkte Synthese eines reinen PMOs

Im Jahr 1999 haben verschiedene Arbeitsgruppen die direkte Synthese von kondensierten Netzwerken aus bissilylierten Organosilanen erfolgreich durchgeführt. So entstand die neue Materialklasse der periodisch mesoporösen Organosilica.<sup>51,52,53</sup>

Das allgemeine Syntheschema für den Aufbau von PMOs ist in Abbildung 20 dargestellt.

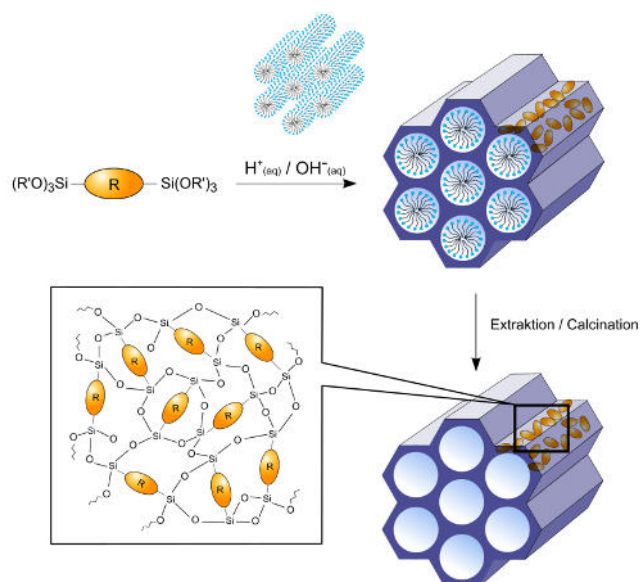


**Abbildung 20:** Allgemeines Syntheschema zur Darstellung von periodisch mesoporösen Organosilica (PMOs) aus bissilylierten Einheiten, die einen organischen Rest (R) enthalten.<sup>40</sup>

<sup>51</sup> S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611 – 9614.

<sup>52</sup> B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302 – 3308.

<sup>53</sup> T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867 – 871.

Ähnlich der bereits beschriebenen Cokondensation erfolgt die Kondensation der Vorläuferverbindungen in der Regel entweder basen- oder säurekatalysiert.<sup>54,55,56</sup>

Mit den unterschiedlichsten Kombinationen aus organischen Brücken, Tensid und pH-Werten der Kondensationslösung konnten auf diesem Wege eine Vielzahl von PMO Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften generiert werden.<sup>57</sup>

Eine weitere Verfeinerung der Eigenschaften wurde 2002 von der Gruppe um Inagaki veröffentlicht. So ist es gelungen, neben der Strukturierung des Porensystems auch die Anordnung der organischen Brücken innerhalb der Porenwände zu strukturieren.<sup>58</sup> Abbildung 21 gibt einen Eindruck dieser Porenwände in Form eines Kristallstrukturmodells.

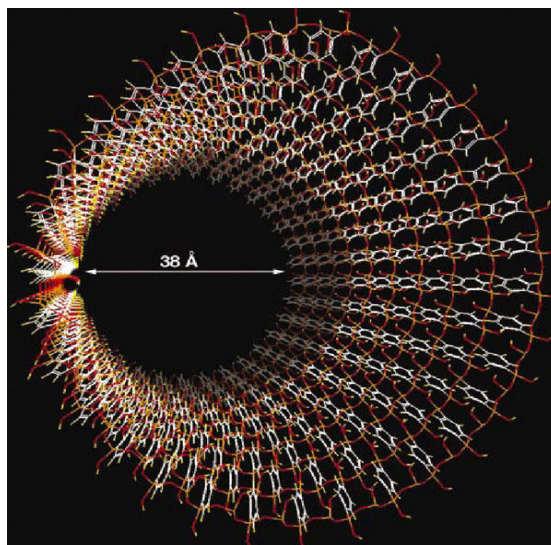


**Abbildung 21:** Kristallstruktur eines periodisch mesoporösen Organosilica (PMOs) mit organischen Benzolbrücken in den Porenwänden, die zudem kristallin angeordnet sind. Silizium ist orange dargestellt, Sauerstoff rot, Kohlenstoff weiss und Wasserstoff gelb. Die Porengröße beträgt 3.8 nm und die Blickrichtung verläuft entlang der kristallographischen *c*-Achse. Mit Erlaubnis reproduziert von [58]. Copyright 2002 Nature Publishing Group.

Die Struktur zeigt einen mesoporösen Porenkanal, in dem die Benzolbrücken innerhalb der Porenwände geordnet sind. Man spricht in diesem Fall auch von kristallähnlichen Porenwänden. Durch diese zusätzliche Facette der Strukturierung ist es möglich, die Porenwände in chemische Prozesse zu integrieren, die eine Kristallinität des Materials erfordern oder deren Abläufe durch kristalline Porenwände erleichtert werden. So wurde 2015 von Grösch *et al.* ein PMO mit kristallähnlichen Porenwänden dargestellt, welches über Chromophore einen effizienten Försterresonanzenergietransfer (FRET) durchführen konnte.<sup>59</sup>

<sup>54</sup> A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857 – 3863.

<sup>55</sup> M. C. Burleigh, S. Jayasundera, C.W. Thomas, M. S. Spector, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 728 – 733.

<sup>56</sup> W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1756 – 1762.

<sup>57</sup> K. Rurack, R. Martínez-Máñez, *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials* **2010**, Wiley, New Jersey, 39-112.

<sup>58</sup> S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304-307.

<sup>59</sup> L. Grösch, Y.J. Lee, F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 331-346.

Darüber hinaus ist es durch Kombination mehrerer Methoden möglich, unterschiedliche Funktionalitäten in einem Material zu vereinen. Gomes *et al.* haben beispielsweise im Jahr 2014 Ferrocenylgruppen über die postsynthetische Modifikation in ein benzolverbrücktes PMO eingebracht.<sup>60</sup>

### 1.3.2. Einlagerung von Partikeln in poröse Materialien

Einhergehend mit der Darstellung poröser Materialien ist die Fragestellung, wie die Poren genutzt werden können. Neben den genannten Beispielen, wie die unterschiedlichen Funktionalisierungsmethoden, besteht auch hier wieder die Möglichkeit, analog zu den Untersuchungen mit MOFs, der postsynthetischen Beladung der Poren mit Gastmaterialien wie z.B. Metallnanopartikeln. So haben z.B. Lotz und Fröba 2005 hexagonale SBA-15 Materialien mit Au<sub>55</sub>-Clustern beladen. Abbildung 22 zeigt TEM Aufnahmen des Materials vor und nach der Beladung.

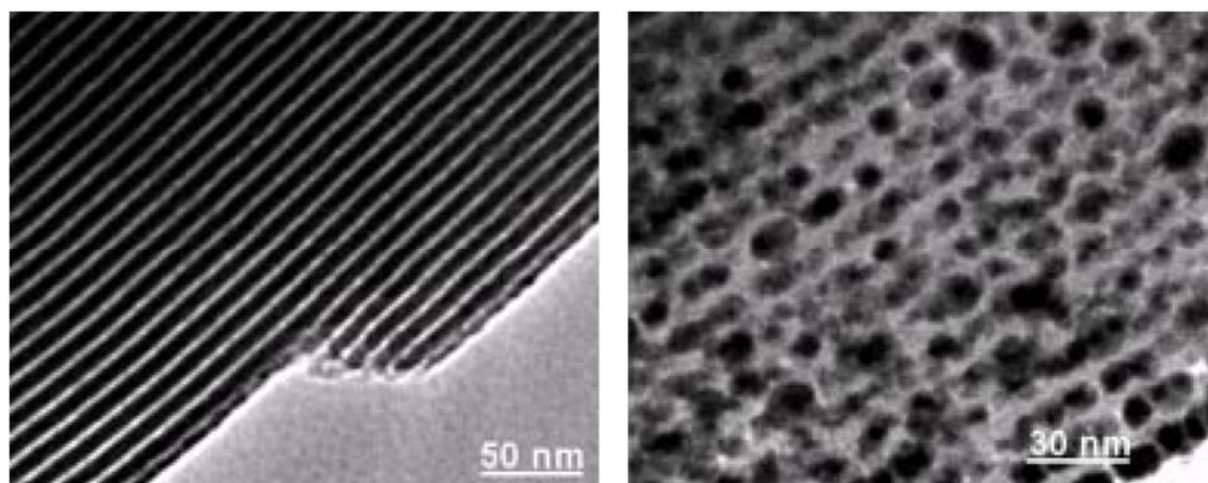


**Abbildung 22:** TEM Aufnahmen von einem hochgeordneten SBA-15 Silicamaterial (links) und von dem gleichen Material, dessen Mesoporen mit Au<sub>55</sub>-Clustern beladen sind (rechts).<sup>61</sup>

Auf der linken TEM Aufnahme ist zunächst zu erkennen, dass der SBA-15 sehr geordnete, mesoporöse Kanäle durch die gesamte Struktur aufweist. Diese Ordnung ist Voraussetzung dafür, dass das Material homogen mit einer Gastspezies beladen werden kann. Die Beladung des Silicas mit der Gastspezies erfolgte durch thermische Reduktion. Das Wirtmaterial wurde hierbei zunächst zu einer Lösung von Goldsäure gegeben. In einem zweiten Schritt erfolgte eine thermische Behandlung, um das Goldsalz innerhalb der Poren des Silicamaterials zu einer reinen Goldspezies zu reduzieren. Die rechte TEM Aufnahme zeigt das Ergebnis dieser Reduktion mit anschließender thermischer Behandlung bei 250 °C. Es zeigt sich eine homogene Verteilung der Clusterspezies über das gesamte Material.<sup>61</sup>

<sup>60</sup> A.C. Gomes, M.A.O. Lourenço, S.M. Bruno, P. Ferreira, A.A. Valente, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *J Organomet. Chem.* **2014**, 751, 501-507.

<sup>61</sup> A. Lotz, M. Fröba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2800-2805.

Neben der Beladung mit Metallpartikeln werden poröse Materialien sehr häufig für medizinische Anwendungen mit unterschiedlichen Wirkstoffen beladen wie z.B. Ibuprofen in MCM-41 Silica<sup>62</sup>, Taxol (Wirkstoff zur Behandlung von Krebstumoren) in FSM<sup>63</sup> oder Gentamycin (Medikament zur Behandlung von Infektionskrankheiten) in SBA-15 Silica<sup>64</sup>. Von den mit Medikamenten beladenen porösen Systemen verspricht man sich eine effizientere Abgabe der Wirkstoffe, so dass die Menge an Medikamenten, die einem Patienten verabreicht werden, besser reguliert und ggf. reduziert werden können.

### 1.3.3. *Core-shell* Partikel

Ein nächster Schritt zu Materialien mit verschiedensten Funktionalitäten ist die Darstellung von *core-shell* Partikeln. Diese Partikel sind zumeist nanoskalige Systeme, die aus einem Kern bestehen, der von einer Schale aus einem anderen Material umgeben ist. Sehr häufig beinhaltet diese umgebene Schale ein definiertes Porensystem, so dass die Zugänglichkeit des Kerns gewährleistet ist. Mit Hilfe von *core-shell* Partikeln können Eigenschaften von verschiedenen Stoffen auf geschickte Art und Weise kombiniert werden. In diesem Sinne „klassische“ Kernmaterialien sind z.B. Metalle<sup>65</sup>, Metalloxide<sup>66</sup> und Metalllegierungen.<sup>67</sup> Allen Kernmaterialien ist gemein, dass Sie ein katalytisch aktives Zentrum darstellen, welches durch das Aufbringen von Schalen modifiziert werden kann. Typische Materialien für den Aufbau der Schalen sind Silica mit einem definierten Porensystem. Wie sich in Abschnitt 1.3.4 noch näher zeigen wird, sind Materialien, in denen PMOs als Schalen verwendet werden, häufig Zwischenprodukte für Hohlkugeln. Ein ähnlicher Ansatz wird auch bei den Materialien verfolgt, die in dieser Arbeit dargestellt worden sind. Abbildung 23 zeigt eine Übersicht typischer Anwendungsgebiete für *core-shell* Materialien.<sup>68</sup>

<sup>62</sup> M. Vallet-Regi, A. Ramila, R. P. del Real, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308-311.

<sup>63</sup> H. Hata, S. Saeki, T. Kimura, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1110-1119.

<sup>64</sup> A. L. Doadrio, E. M. B. Sousa, J. C. Doadrio, J. Perez-Pariente, I. Izquierdo-Barba M. Vallet-Regi, *J. Controlled Release* **2004**, *97*, 125-132.

<sup>65</sup> A.M. Henning, J. Watt, P.J. Miedziak, S. Cheong, M. Santonastaso, M. Song, Y. Takeda, A.I. Kirkland, S.H. Taylor, R.D. Tilley, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1517 -1520.

<sup>66</sup> C. Boissiere, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 599-623.

<sup>67</sup> X. Gong, Y. Yang, S. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18073-18080.

<sup>68</sup> M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, Advance Article.

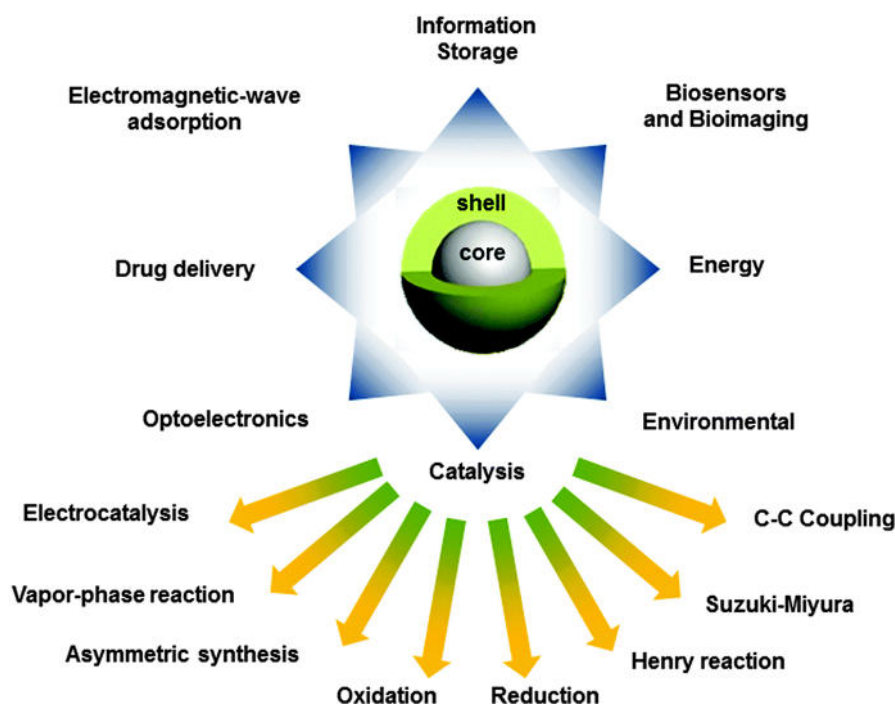


**Abbildung 23:** Übersicht über klassische Anwendungsgebiete von *core-shell* Materialien mit dem Schwerpunkt auf die Anwendung als katalytisch aktives System. Mit Erlaubnis reproduziert von [68]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

Wie zu erkennen ist, ist die Katalyse neben anderen Möglichkeiten ein großes Anwendungsgebiet für *core-shell* Systeme. Die Effizienz einer Vielzahl von katalysierten Reaktionen konnte mit *core-shell* Systemen erheblich gesteigert werden. So stellen die *core-shell* Systeme durch Ihren Aufbau Mikroreaktoren dar, in denen der katalytisch aktive Kern vor äußeren Einflüssen, wie z.B. Agglomeration oder Vergiftung durch Nebenprodukte geschützt ist. Hierdurch kann die Lebensdauer der katalytisch aktiven Komponente verlängert werden. Voraussetzung hierfür ist die, bereits weiter oben genannte, Porosität der Schalen, die in der Regel durch tensidkontrollierte Reaktionen erzeugt wird. Wie sich auch in den folgenden Beispielen immer wieder zeigen wird, können durch unterschiedlichste Bedingungen unterschiedliche Porositäten in den Schalen erzeugt werden, die große Auswirkungen auf die Qualität des Katalysators haben. Die unterschiedlichsten Zusammensetzungen der Schalen bieten jedoch Potential, um die katalytische Kraft des Zentralmetalls beispielsweise zu verstärken oder die katalytische Aktivität durch bestimmte Restriktionen, wie bestimmte pH-Werte oder Porengrößen innerhalb der Schalen, zu spezifizieren und so einzugrenzen.<sup>69,70,71,72,73</sup>

<sup>69</sup> T. Yao, T. Cui, J. Wu, Q. Chen, X. Yin, F. Cui and K. Sun, *Carbon* **2012**, 50, 2287–2295.

<sup>70</sup> Q. Zhang, I. Lee, J. B. Joo, F. Zaera and Y. Yin, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 46, 1816–1824.

<sup>71</sup> T. M. Ruhland, J. R. V. Lang, H. G. Alt and A. H. E. Mueller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2146–2153.

<sup>72</sup> S. B. Kalidindi, U. Sanyal and B. R. Jagirdar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5870–5874.

<sup>73</sup> L. Y. Wang, H. Y. Park, S. I. I. Lim, M. J. Schadt, D. Mott, J. Luo, X. Wang, C. J. Zhong, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2629–2635.

Eine Art Prototyp und vielseitig einsetzbare Ausgangsverbindung für *core-shell* Systeme stellen Goldpartikel dar, die mit einer Silicaschicht ummantelt sind. Diese Silicaschicht kann die unterschiedlichsten Eigenschaften aufweisen, gewährleistet in der Regel aber immer die Zugänglichkeit zum katalytisch aktiven Kern. Eines der ersten Systeme dieser Art, dessen Aufbau durch Au@SiO<sub>2</sub> beschrieben werden kann, wurde 2002 von Xia *et al.* dargestellt und beschrieben.<sup>74</sup> Abbildung 24 zeigt eine exemplarische TEM Aufnahme einer entsprechenden Probe.

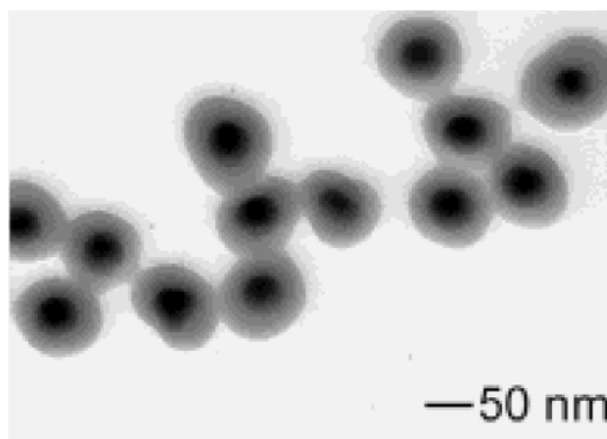


**Abbildung 24:** Exemplarische TEM Aufnahme von einer Probe aus dargestellten *core-shell* Systemen. Der Gesamtpartikeldurchmesser beträgt ca. 70 nm bei einer Größe des Goldkerns von etwa 50 nm. Mit Erlaubnis reproduziert von [74]. Copyright 2002 American Chemical Society.

Wie sich im Folgenden häufiger zeigen wird, ist dieses System die Grundlagen für viele weitere Systeme aus dem Bereich der *core-shell* Partikel. Der große Vorteil dieser Partikel liegt darin, dass die Metallnanopartikel Kristallisationskeime für das Wachstum des Silicamaterials darstellen und so gewährleistet ist, dass sich *core-shell* Systeme bilden und kaum Nebenreaktionen in der Form auftreten, dass kondensiertes Silica lediglich als Nebenphase in Partikelform auftritt und die Metallnanopartikel nicht ummantelt werden. Neben Gold dienen häufig auch andere Edelmetalle wie z.B. Platin oder Palladium oder Metalloxide wie Eisenoxid als Kernmaterialien.<sup>75,76</sup> Kern-Schale-Materialien können aus den unterschiedlichsten Stoffkombinationen aufgebaut sein. So haben Ren *et al.* 2008 ein System entwickelt, dass als Kathodenmaterial in Li-Ionenakkus verwendet werden soll, um die Effizienz dieser Li-Ionen Batterien zu steigern. Das Kernmaterial der Partikel ist aus einem Lithiumvanadiumphosphat aufgebaut, während die Außenschale aus Kohlenstoff zusammengesetzt ist.<sup>77</sup> Abbildung 25 zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme der dargestellten Partikel.

<sup>74</sup> Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, 2, 7, 785-788.

<sup>75</sup> S. Omar, R. Abu-Reziq, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 30045–30056.

<sup>76</sup> Q. Fang, S. Xuan, W. Jiang, X. Gong, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1902–1909.

<sup>77</sup> M. M. Ren, Z. Zhou, X. P. Gao, W. X. Peng, J. P. Wei, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5689-5693.

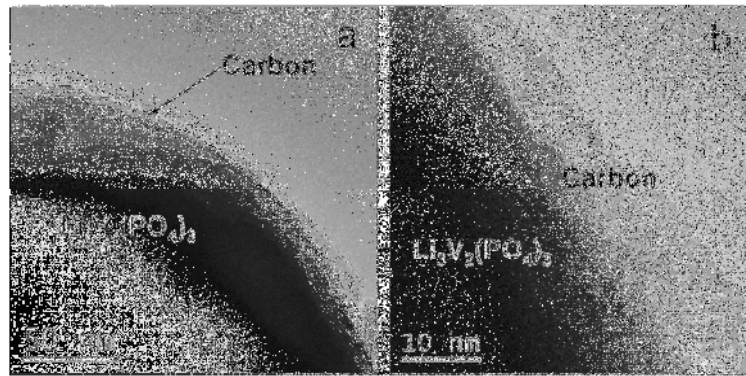


**Abbildung 25:** TEM Aufnahme (*links*) und HR-TEM Aufnahme (*rechts*) eines *core-shell* Systems mit  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  als Kernmaterial und einer Kohlenstoffschale zur Anwendung in modernen Li-Ionenakkus. Mit Erlaubnis reproduziert von [77]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Das Lithiumvanadiumphosphat dient hierbei als Interkalationsmaterial für die Li-Ionen, während die Kohlenstoffschicht die Leitfähigkeit erhöhen soll. Bezeichnend für dieses Material ist, dass die Dicke der Kohlenstoffschicht sehr gering ist. Diese Kohlenstoffschicht ist für die Li-Ionen durchlässig. In der HR-TEM-Aufnahme auf der rechten Seite der Abbildung 25 ist zu erkennen, dass die Dicke im Bereich von 10 nm liegt, während der Durchmesser des Metallphosphatkerns mehrere hundert Nanometer beträgt. Durch verschiedene elektrochemische Messungen (wie z.B. Cyclovoltammetrie, Aufnahme von Lade- bzw. Entladekurven) hat sich gezeigt, dass die Effizienz des Kernmaterials durch die Beschichtung erheblich gesteigert werden konnte, während darüber hinaus auch noch die Stabilität des Systems verbessert werden. So wird beschrieben, dass die Kohlenstoffschale zum einen die Interkalationsgeschwindigkeit der Li-Ionen erhöht und zum anderen die Ausbildung der Grenzschicht (SEI, *separate electrolyte interface*) zwischen den Partikeln und des Elektrolyten verzögert. Beides führt zur beschriebenen Performancesteigerung.

Neben den Kern-Schale Systemen, die aus unterschiedlichen Materialien aufgebaut sind, gibt es auch zahlreiche untersuchte Produkte, in denen das gleiche Material verwendet wird, welches jedoch in verschiedenen Bereichen des Systems unterschiedlich strukturiert wird. So hat die Arbeitsgruppe von Fröba 2010 verschiedene Systeme untersucht, bei denen sowohl das Kernmaterial als auch das Schalenmaterial aus reinem Silica aufgebaut ist.<sup>78</sup> Abbildung 26 zeigt TEM-Aufnahmen von einigen dieser Materialien.

<sup>78</sup> S. Haffer, M. Tiemann, M. Fröba, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10447 – 10452.

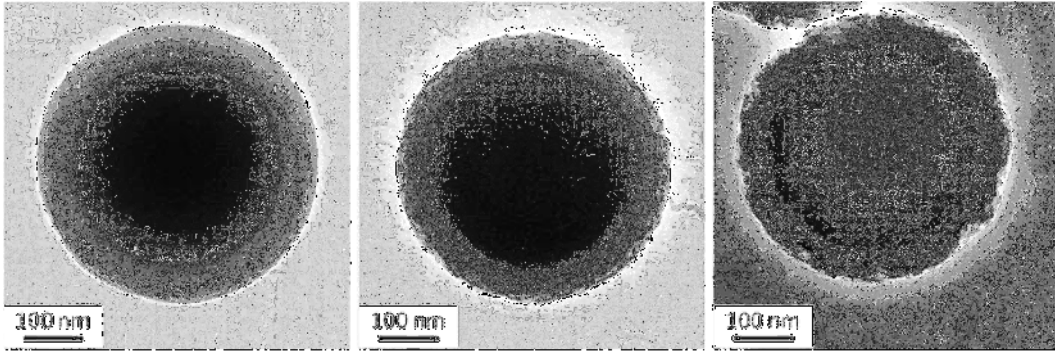


**Abbildung 26:** TEM Aufnahmen von *core-shell* Partikeln, die einen festen Silicakern und eine mesoporöse Silicaschale besitzen. Gezeigt ist der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Bildung der der porösen Schale des Produktsystems; links: 60 °C, Mitte: 80 °C, rechts: 100 °C<sup>78</sup>

Die in der Abbildung gezeigten Partikel besitzen einen festen Silicakern und sind von einer Schale aus mesoporösem Silica ummantelt. Gezeigt wird der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Strukturierung der Schale. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Strukturierung mit steigender Synthesetemperatur erheblich verändert. Während bei 60 °C ein sehr homogener Aufbau der Schale zu erkennen ist, wird die Oberflächentopologie bei 80 °C und insbesondere bei 100 °C deutlich rauer. Auch die Porosität und die Einheitlichkeit des Porensystems im Inneren der Schale nehmen deutlich ab. Der Gesamtdurchmesser der Partikel bleibt jedoch konstant.

Im Jahr 2016 wurde von der Gruppe He *et al.* ein außergewöhnliches *core-shell* System dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Dreikomponentensystem mit dem Aufbau Au@Ag@SiO<sub>2</sub>.<sup>79</sup> Im Gegensatz zum vorherigen System wird hier eine dünne, unporöse Silicaschale verwendet, die als Isolator fungiert und somit den Kern des Systems abschirmt. Der Gesamtdurchmesser der Partikel liegt je nach aufgebracht Schichtdicke zwischen 70 nm und 110 nm. Die Synthese des bimetallischen *core-shell* Systems erfolgte im Basischen. Dieses System wurde hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften untersucht und einen möglichen Einsatz in Solarzellen zur Steigerung des Wirkungsgrades. Ein besonderes Augenmerk lag hierbei darauf, dass die Schalen auf dem Goldkern sehr dünn sind mit dem Ziel, den Oberflächenplasmonenresonanzeffekt zu maximieren. Das Verhältnis beider Metalle zueinander spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Für eine weiterführende Erklärung sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen. Ein schematischer Aufbau und eine TEM Aufnahme des dargestellten Systems ist in Abbildung 27 gezeigt.

<sup>79</sup> Y. Wang, J. Zhai, Y. Songab, L. He, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2390-2393.

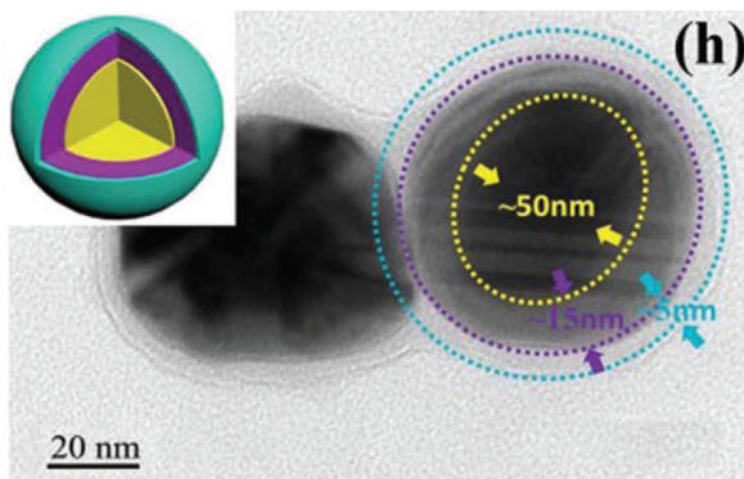


**Abbildung 27:** *core-shell* System, das aus einem Goldkern (gelb), einer inneren Silberschale (lila) und einer dünnen äußeren Silicaschale (türkis). Mit Erlaubnis reproduziert von [79]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

Die Abbildung zeigt das Verhältnis der Schichtdicken zueinander. Insbesondere zeigt sich, dass die Silica mit 5 nm tatsächlich nur einen Bruchteil des Gesamtdurchmessers der Partikel ausmacht. Es hat sich gezeigt, dass die Steigerung des Effektes so stark war, dass ein Einsatz derartiger Materialien in farbstoffsensitiven Solarzellen diskutiert werden kann.

Nicht zuletzt an diesem System zeigt sich, dass sich die Diversität der *core-shell* Systeme und deren Anwendungsmöglichkeiten aufgrund der Versatilität des Aufbaus stetig erweitert.

#### 1.3.4. Hohlkugeln (*hollow spheres*) aus Silicamaterialien

Ein weiteres heterogenes System, welches immer mehr in den Fokus des Forschungsinteresses vieler Arbeitsgruppen rückt, ist das System der Hohlkugeln bzw. *hollow spheres*. In der Batterieforschung haben die Hohlkugeln aus Kohlenstoff bereits eine Vielzahl an unterschiedlichen Materialien hervorgebracht, die als wirkungsvolle neuartige Anodenmaterialien eingesetzt werden sollen. Die Gruppe um Wan hat beispielsweise im Jahre 2008 Zinnpartikel in elastische Kohlenstoffhohlkugeln eingebracht, um die Effizienz des Anodenmaterials einer klassischen Lithiumionenbatterie zu steigern.<sup>80</sup> In diesem Abschnitt sollen jedoch primär Hohlkugeln und ähnliche Systeme vorgestellt werden, die eine silicatische Komponente enthalten und somit direkt verwandt sind mit den in dieser Arbeit dargestellten neuartigen *yolk-shell* Systemen.

<sup>80</sup> W.-M. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, S.-F. Zheng, L.-S. Zhong, W.-G. Song, L.-J. Wan, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1160–1165.

Neben vielen anderen Forschergruppen hat sich auch die Arbeitsgruppe um Yang mit der Darstellung von mesoporösen Silicahohlkugeln beschäftigt. Diese Gruppe hat infolgedessen im Jahre 2010 einen sehr einfachen Sol/Gel-Ansatz zur Darstellung derartiger Hohlkugeln veröffentlicht.<sup>81</sup> Der große Vorteil dieser Methode ist die Variabilität bezüglich der Produkte. Durch einfaches Variieren des pH-Wertes der Reaktionslösung bzw. der eingesetzten Tensidmenge kann die Gesamtpartikelgröße der Hohlkugeln und die Dicke der Silicaschale eingestellt werden. Abbildung 28 zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme eines durch diese Methode dargestellten Materials.

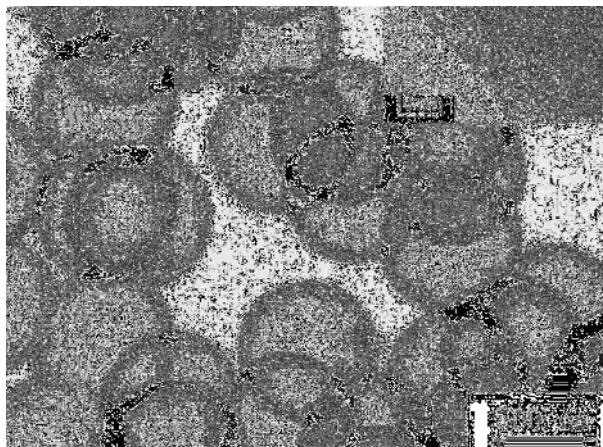


**Abbildung 28:** TEM Aufnahme von Silicahohlkugeln, die durch einen Sol/Gel-artigen Prozess dargestellt wurden. Der inset zeigt die Mesoporosität der Silicaschale. Mit Erlaubnis reproduziert von [81]. Copyright 2010 Elsevier.

Im Laufe der Entwicklung wurden die Eigenschaften der Hohlkugeln wie bei allen Systemen immer besser verstanden und es wurden immer komplexere Systeme mit genau eingestellten Eigenschaften dargestellt. In der jüngeren Vergangenheit konnten auch Hohlkugeln erzeugt werden, deren Schale aus einem PMO besteht. Stabile Systeme wurden bislang nur durch Kondensation des ethanverbrückten Vorläufers 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan erzeugt und veröffentlicht. Neben Teng *et al.*, der 2105 entsprechende Systeme publiziert hat<sup>82</sup>, ist es z.B. Yang *et al.* 2016 gelungen, Hohlkugeln aus einem ethanverbrückten PMO zu erzeugen, welches sehr dicke Schalen aufweist mit einem ausgeprägten perpendikulären Porensystem und einem kleinen Hohlraum im Zentrum.<sup>83</sup> TEM-Aufnahmen dieser Materialien sind in Abbildung 29 gezeigt.

<sup>81</sup> Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan, W. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *127*, 67–72.

<sup>82</sup> Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Zhang, Y. Liu, S. Wang, J. Wu, G. Chen, J. Wang, D. Zhao, G. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 24, 7935–7944.

<sup>83</sup> N. Ma, Y. Deng, W. Liu, S. Li, J. Xu, Y. Qu, K. Gan, X. Sun, J. Yang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3544–3547.

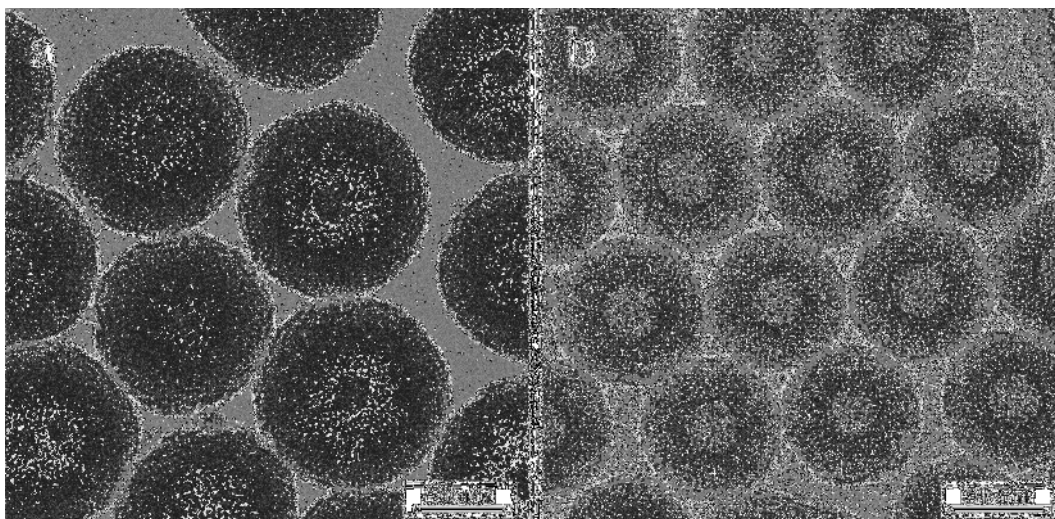


**Abbildung 29:** TEM Aufnahmen von PMO-Hohlkugeln die aus 1,2-(Bis(triethoxysilyl)ethan dargestellt wurden in einem Reaktionsmedium mit unterschiedlichen Verhältnissen aus Ethanol und Wasser. a)  $V_{\text{EtOH/Wasser}} = 0.4$ , b)  $V_{\text{EtOH/Wasser}} = 0.3$ . Mit Erlaubnis reproduziert von [83]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

Sowohl die linke Aufnahme (a) als auch die rechte Aufnahme (b) zeigen die bereits beschriebenen Hohlkugeln aus einem ethanverbrückten PMO. Der Unterschied der Produkte beruht auf einer Änderung des Verhältnisses der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Während des Verhältnis von Ethanol zu Wasser im linken Bild 0.4 beträgt und kleine Hohlräume erzeugt, ist das Verhältnis im rechten Bild 0.3 und erzeugt bereits größere Hohlräume. Allen durchgeführten Synthesen dieser Arbeit ist gemein, dass die PMO Vorläuferverbindung langsam zu der Reaktionslösung hinzuge tropft wird. Da die mäßig polare Vorläuferverbindung vor der Kondensation zunächst kleine Ölbläschen in der wässrigen Phase ausbildet, entstehen durch die sukzessive Kondensation an der Tröpfchenaußenseite die gezeigten Hohlkugeln. Durch das Verhältnis von Wasser zu Ethanol kann die Größe dieser Öltröpfchen gesteuert werden und führt zu den in der Abbildung dargestellten unterschiedlichen Durchmesser der inneren Hohlräume. Das strukturgebende Tensid ist in allen Fällen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

Fasst man den Begriff der Hohlkugeln etwas weiter, gelangt man zu durchgängig porösen Systemen, die häufig *porous spheres* oder auch *sponge spheres* genannt werden.<sup>84</sup> In diesen Materialien liegt ein Porennetzwerk vor, welches das komplette Partikel durchzieht und so komplett poröse Produkte darstellen. Das Porensystem dieser Materialien kann mit Hilfe unterschiedlicher Reaktionsbedingungen sehr variabel gestaltet werden. Im Fall einer Arbeit von Yu *et al.* besitzt das innere Porensystem einen dendritischen Aufbau.<sup>85</sup> Abbildung 30 zeigt verschiedene elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Substanz, die in der Arbeit von Yu *et al.* dargestellt wurden, aus denen der innere Aufbau ersichtlich ist.

<sup>84</sup> H. Izutsu, F. Mizukami, P.K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 5, 767–771.

<sup>85</sup> Y. Yang, S. Bernardi, H. Song, J. Zhang, M. Yu, J. C. Reid, E. Strounina, D. J. Searles, C. Yu, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 3, 704–707.

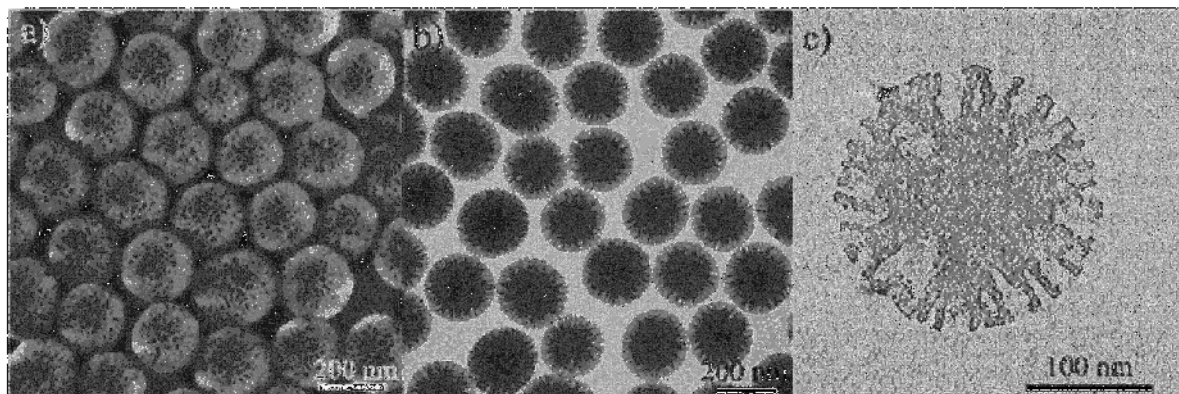


**Abbildung 30:** REM-Aufnahme (a), TEM-Aufnahme (b) und elektronentomographische Aufnahme eines dendritischen PMO Partikels aus 1,2-(Bis(triethoxysilyl)ethan). Mit Erlaubnis reproduziert von [85]. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die gezeigten Partikel wurden ebenfalls mit 1,2-(Bis(triethoxysilyl)ethan) unter Verwendung von CTAB und Natriumsalicylat als strukturgebende Agentien dargestellt. Auf der REM-Aufnahme (a) ist die poröse Struktur der monodispersen Partikel bereits zu erkennen. Betrachtet man die TEM-Aufnahme, bestätigt sich, dass der komplette Partikel porös ist. Schlussendlich zeigt eine elektronentomographische Aufnahme (c), dass die Partikel einem dendritischen Wachstum gefolgt sind und somit ein besonderes poröses System zeigen. Dieses poröse System wird für eine medizinische Anwendung zum Transport von Biomolekülen diskutiert.

Als eine Art Vorläufer zu den weiter unten diskutierten *yolk-shell* Materialien können Hohlkugelsysteme angesehen werden, in deren Schalensysteme Gastatome bzw. Moleküle eingelagert werden. Yan *et al.* hat im Jahre 2016 hierzu zunächst hohle Silica-Zylinder mit porösen Wänden dargestellt. Die Darstellung dieser Zylinder erfolgte mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhrchen, die mit Eisenoxidpartikeln versetzt wurden. Diese Röhrchen wurden zuvor magnetisch elongiert und dann mit einer Schicht von aminofunktionalisiertem, porösem Silica beschichtet, so dass eine Art Kompositmaterial aus Eisenoxid und Silica entsteht. Die Entfernung des Kohlenstoffs erfolgte durch Verbrennung, so dass der eigentliche Hohlkörper entsteht.

In einem zweiten Schritt wurden über die Aminofunktionen des Silicas katalytisch aktive Silbernanopartikel fixiert, welche über eine Silbernitratlösung in das System eingebracht wurden.<sup>86</sup> Abbildung 31 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Ausschnittes des dargestellten Materials.

<sup>86</sup> G. Cui, Z. Sun, H. Li, X. Liu, Y. Liu, Y. Tiana, S. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1771-1783.

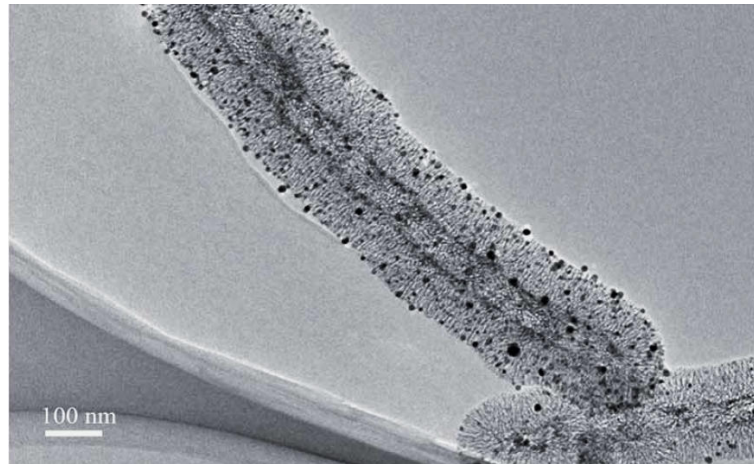


**Abbildung 31:** TEM-Aufnahme einer elongierten, hohlen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Silicananokapsel in deren Porenwände Silberpartikel eingelagert wurden. Mit Erlaubnis reproduziert von [86]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

In der elektronenmikroskopischen Aufnahme ist die Struktur des Stäbchenmaterials und dessen Silbereinlagerung als schwarze Punkte gut zu erkennen. Weiterhin ist auch die Eisenoxidschicht um den Hohlraum in der Mitte zu erkennen, in dessen Zentrum sich keine Silbernanopartikel eingelagert haben. Die Eisenoxidschicht wird dazu verwendet, das Material, wenn es als Katalysator verwendet wird, einfach aus der Reaktionslösung mit Hilfe eines Magneten zu entfernen. Die katalytische Aktivität in den Reduktionen von 2-Nitroanilin und 2-Nitrophenol mit Hilfe der eingebauten Silbernanopartikel erwies sich über mehrere Zyklen als hoch.

### 1.3.5. Yolk-shell Partikel

Neben den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten facettenreichen *core-shell* Systemen rückte seit den 2000er Jahren eine neue Materialklasse, die aus den *core-shell* Materialien bzw. aus den Hohlkugelsystemen abgeleitet werden kann, in das Interesse vieler Forschergruppen. Durch verschiedene Ansätze wurden Systeme dargestellt, die im ihrem Inneren nicht nur einen Hohlraum ausweisen können, sondern dass dieser Hohlraum mit verschiedenen Kernsystemen gefüllt sein kann. Man spricht in diesem Fall von *nanorattles* oder auch *yolk-shell* Systemen.<sup>87</sup> Einige interessante Vertreter dieser Materialklasse für unterschiedliche Anwendungen sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Abbildung 32 zeigt die einige der grundlegenden Möglichkeiten, wie ein derartiges System aufgebaut werden kann.

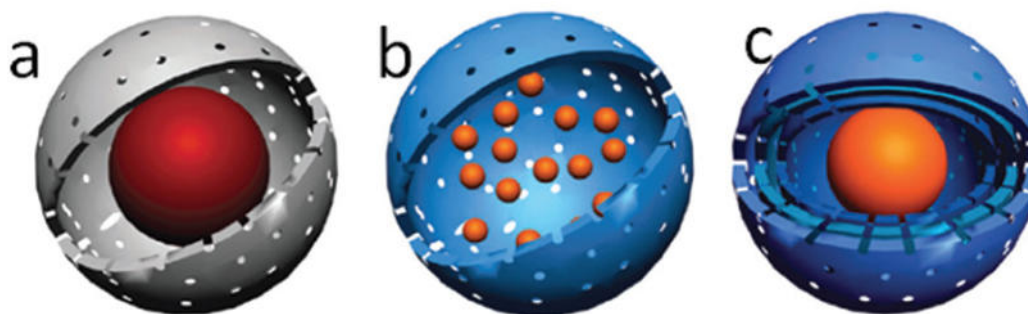


**Abbildung 32:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Arten von *yolk-shell* Strukturen. Mit Erlaubnis reproduziert von [87]. Copyright 2011 Royal Society of Chemistry.

Das Schema in Abbildung 32a zeigt den klassischen Aufbau eines *yolk-shell* Systems. Es liegt ein isolierter Kern in einem Hohlraum vor, der von einer in der Regel porösen Schale umgeben ist. Der Aufbau, der in Abbildung 32b dargestellt ist, tritt häufig auf, wenn ein Kernmaterial nachträglich in eine Hohlkugel eingebracht wird, beispielsweise durch eine CVD-Methode oder Ähnlichem. Da hier die Reduktion nicht selektiv erfolgt, kommt es dazu, dass sich mehrere Kernpartikel in einem Hohlraum befinden. Eine Kombination aus a und b ist ebenfalls möglich. In diesem Fall besteht das Kernmaterial aus einem großen Zentralpartikel, welches belegt ist von kleinen Partikeln. Diese Anordnung des Kernmaterials wird häufig auch *raspberry-like* (himbeerähnlich) bezeichnet. Abbildung 32c zeigt die Weiterführung des *yolk-shell* Konzeptes und gibt bereits einen ersten Eindruck der Materialien, die in dieser Arbeit untersucht werden. Diese Materialien sind ebenfalls aus einem Kernmaterial, wie z.B. einem Metallnanopartikel, aufgebaut und von mehreren Schalen umgeben, die mitunter verschiedene Eigenschaften besitzen können.

<sup>87</sup> J. Liu, S. Zhang Qiao, J. Song Chen, X. W. Lou, X. Xing, G. Q. Lu, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12578-12591

### 1.3.5.1. Verschiedene Synthesestrategien zur Darstellung von yolk-shell Nanopartikeln

Es gibt unterschiedliche Ansätze zur Darstellung der Hohlräume in *yolk-shell* Systemen, von denen einige gängige Methoden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden sollen. Wie sich im Verlauf der Arbeit darstellen wird, wurden die Synthesen dieser Arbeit nach dem Prinzip des *selektiven Ätzens* dargestellt.

#### Selektives Ätzen

Ein gängiges Verfahren zur Darstellung von *yolk-shell* Systemen ist das Verfahren des *selektiven Ätzens*. Hierbei wird in der Regel zunächst ein mehrschaliges *core-shell* System aufgebaut und dann wird über verschiedene Ansätze eine innere Schale entfernt, um den typischen Hohlraum zu erzeugen. Abbildung 33 zeigt die verschiedenen Routen, die auf diesem Wege zu einem *yolk-shell* System führen.

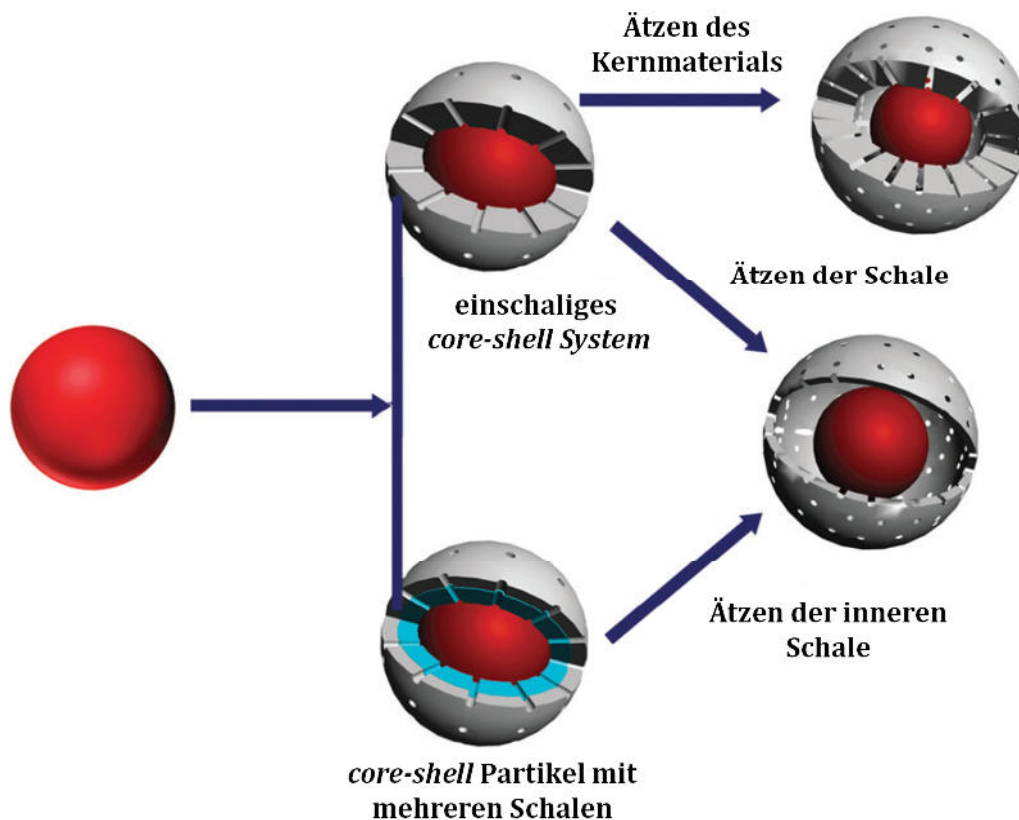


**Abbildung 33:** Unterschiedliche Ansätze zur Darstellung eines *yolk-shell* Systems mittels selektiven Ätzens.

Die ersten beiden Wege (im oberen Teil des Bildes) stellen hierzu zunächst ein einfaches *core-shell* System dar. Im Anschluss verzweigt sich dieser Ansatz wieder in zwei unterschiedliche Vorgehensweisen.

Zum einen kann im Anschluss an den ersten Schritt ein geeignetes Reagenz verwendet werden, um den Kern teilweise zu ätzen und so einen Hohlraum zu erzeugen (z.B. KCN-Lösung für einen Goldmetallkern<sup>88</sup>, NaOH in einem Silica@Carbon-System<sup>89</sup>). In der Regel ist das Ätzreagenz hierbei nur gegenüber dem Kernmaterial wirkungsvoll. Zum anderen kann ein Reagenz verwendet werden, dass das Schalenmaterial selektiv entfernen kann. (NaOH zur Entfernung von Silica<sup>90</sup>). In beiden Fällen entscheidet die Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur über die Größe des Hohlraums. Der dritte Weg im unteren Teil der Abbildung verfolgt einen etwas anderen Ansatz. Hierbei wird in einem ersten Schritt ein mehrschaliges *core-shell* System erzeugt. In einem zweiten Schritt wird die innere Schale selektiv entfernt, so dass zwischen dem Kern und der äußeren Schale ein sehr definierter Hohlraum entsteht. Bei dieser Art der Darstellung wird für die innere Schale häufig ein festes Silica verwendet und für die äußere Schale ein poröses Material. Häufig sind die äußeren Materialien beständig gegen die Ätzmedien, mit denen die innere Schale entfernt wird (z.B. Flusssäure zur Entfernung einer Silicaschale aus einer äußeren Kohlenstoffschale<sup>91</sup>). In einem derartigen Fall stellt dieser Syntheseweg eine einfache und schnelle Lösung dar, um Hohlräume oder Rasselstrukturen zu erzeugen. Besteht die äußere Schale aus einem silikathaltigen Material, wie in der vorliegenden Arbeit, ist der Ätzzvorgang ein sensibler Schritt, da hier das Reagenz prinzipiell in der Lage ist, beide Schalen quantitativ zu entfernen. Trotzdem ist auch für diese Materialien der Ansatz des selektiven Ätzens ein wirkungsvoller Weg zur Darstellung entsprechender Materialien, wenn bestimmte Strukturüberlegungen im Vorwege stattgefunden haben. Eine Veranschaulichung des schematischen Aufbaus der Kern-Schale-Partikel ist in Abbildung 34 wiedergegeben.

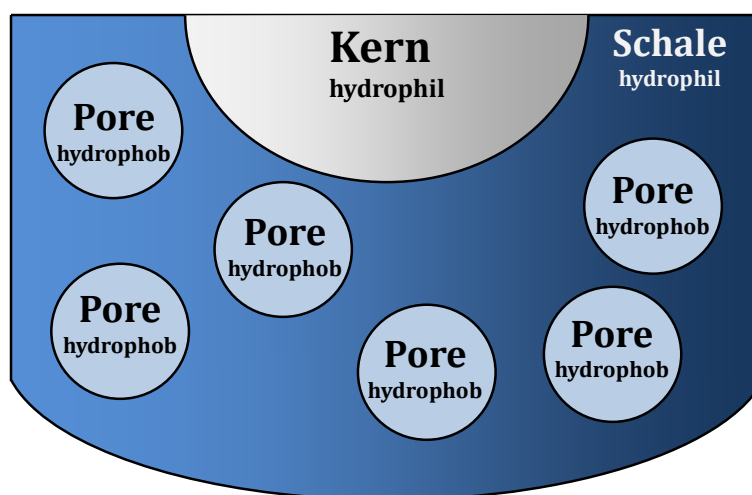


**Abbildung 34:** Schematische Darstellung eines Kern-Schale Partikels in Hinblick auf das Verhalten bezüglich eines wässrigen Ätzreagenzes.

<sup>88</sup> J. Lee, J. C. Park and H. Song, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1523–1529.

<sup>89</sup> P. Valle-Vigon, M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1587–1590.

<sup>90</sup> Y. Chen, H. R. Chen, L. M. Guo, Q. J. He, F. Chen, J. Zhou, J. W. Feng, J. L. Shi, *ACS Nano* **2010**, *4*, 529–539.

<sup>91</sup> D. Chen, L. L. Li, F. Q. Tang, S. Qi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3804–3807.

Die Abbildung zeigt einen schematischen Aufbau einer porösen Schale, die um einen festen Kern kondensiert wurde. Entscheidend für den Prozess des Ätzens ist nun genau diese Porosität und die damit einhergehende Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Ätzreagenzes in den verschiedenen Schichten des Partikels. Man erkennt, dass der Kern (wie z.B. ein festes Silicamaterial) überwiegend hydrophiler Natur ist. Gleiches gilt für ein festes Silicamaterial in der Schale. Da das Ätzreagenz, welches in diesem Fall verwendet wird, in der Regel ebenfalls hydrophil ist (z.B. wässrige Lösungen von NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) werden die hydrophilen Materialien schon nach kurzer Zeit durch das Ätzreagenz gelöst. Möchte man eine Verlangsamung dieses Prozesses erreichen, kann man die Hydrophile des zu ätzenden Materials herabsetzen, damit sich die Löslichkeit des Materials im Ätzreagenz verringert. Der einfachste Schritt hierzu ist das Einbringen einer Porosität in das entsprechende Material (vergl. Abbildung 34). Die Poren können im Vergleich mit dem umgebenen Material (hier Silica) als nicht hydrophil angesehen werden und werden durch das hydrophile Reagenz nicht angegriffen, da keine Substanz für einen Lösungsvorgang vorhanden ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Ätzreagenzes durch das poröse Material steigt als Folge dessen, da das Ätzreagenz die Pore ungehindert durchqueren kann und das Ätzen der porösen Substanz verlangsamt sich. Ein weiterer Schritt ist die Verwendung von PMOs in der Schale (nicht abgebildet). Entsprechend der Schilderung ändern die organischen Brücken durch ihre höhere Hydrophobizität im Vergleich zum reinen Silica das Diffusionsverhalten während des Ätzevorganges in noch größerem Maße als das poröse Material, welches aus reinem Silica besteht. Das PMO-haltige Material wird durch eine geeignete Ätzlösung daher noch langsamer gelöst. So gesehen können diese organischen Brücken ebenfalls auch als eine Art „hydrophobe Pore“ angesehen werden.

Kombiniert man beide Denkansätze und integriert eine Porenstruktur in das PMO-haltige Schalenmaterial, werden diese hydrophoben Zonen, wie in der Abbildung gezeigt, noch deutlich verstärkt und die Diffusion des Ätzreagenzes durch das Schalenmaterial steigt noch einmal deutlich an. Durch diesen signifikanten Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit ist es möglich, dass feste Silicaschichten selektiv aus porösen Silicaschichten und insbesondere PMO-Schichten entfernt werden können. Wie sich auch im Verlauf dieser Arbeit gezeigt hat, ist auch in diesem Fall ein Einhalten der Reaktionsbedingungen von entscheidender Bedeutung, da es ansonsten auch hier dazu führen kann, dass die äußere Schale entfernt wird und deren Struktur in hohem Maße beschädigt wird.

bottom-up Methode

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von *yolk-shell* Systemen ist das *bottom-up* Verfahren. Auch dieses Verfahren wurde schon häufig zur Darstellung entsprechender Systeme eingesetzt. Zentraler Punkt hierbei ist, dass der eigentliche Aufbau des Systems in mehr oder weniger einem Reaktionsschritt erfolgt. Abbildung 35 zeigt den allgemeinen Ablauf einer typischen Synthese nach der *bottom-up* Methode.

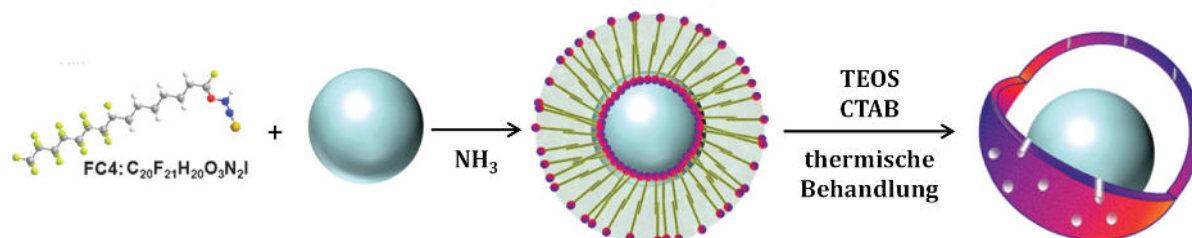


**Abbildung 35:** Allgemeine schematische Darstellung einer typischen *bottom-up* Synthese unter Einsatz verschiedener Tenside, die unterschiedliche Längen und Eigenschaften aufweisen, zur Darstellung von *yolk-shell* Systemen.

Im Gegensatz zu vielen anderen Methoden ist der Ausgangspunkt dieser Synthesen das reine, finale Kernmaterial. Dieses Material wird mit einem langkettigen Tensid ummantelt (häufig Tenside mit fluorierten Alkylketten wie z.B. FC4). Diese langkettigen Tenside bilden eine Art Softtemplat für den Hohlraum des zukünftigen *yolk-shell* Partikels. Nun wird in einem weiteren Schritt das Schalenmaterial wie z.B. TEOS hinzugegeben und ein Tensid, welches für die Strukturierung der Schale verwendet wird (in diesem Fall CTAB). Im Sinne eines kooperativen Flüssigkristallmechanismus bildet sich nun um die „Micelle“ aus Kernmaterial und langkettigem Tensid eine strukturierte Schale aus. In einem letzten Schritt werden durch thermische Behandlung alle Tenside entfernt. Über diese Methode hat die Arbeitsgruppe um Lu 2010 einige interessante *yolk-shell* Systeme herstellen können<sup>92</sup>

<sup>92</sup> J. Liu, S. Z. Qiao, S. Budi Hartono, G. Q. Lu, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5101–5105.

ship-in-bottle-Methode

Die zurzeit gängigste Praxis zur Darstellung von *yolk-shell* Strukturen ist die *ship-in-bottle Methode*. Hierbei werden zunächst Hohlkugelsysteme hergestellt, analog zu denen, die in Abschnitt 1.3.4 beschrieben werden. Dann wird nachträglich mit Hilfe von geeigneten Vorläuferverbindungen das Kernmaterial in den Hohlraum eingebracht. Abbildung 36 zeigt den schematischen Ablauf dieses Prozesses.

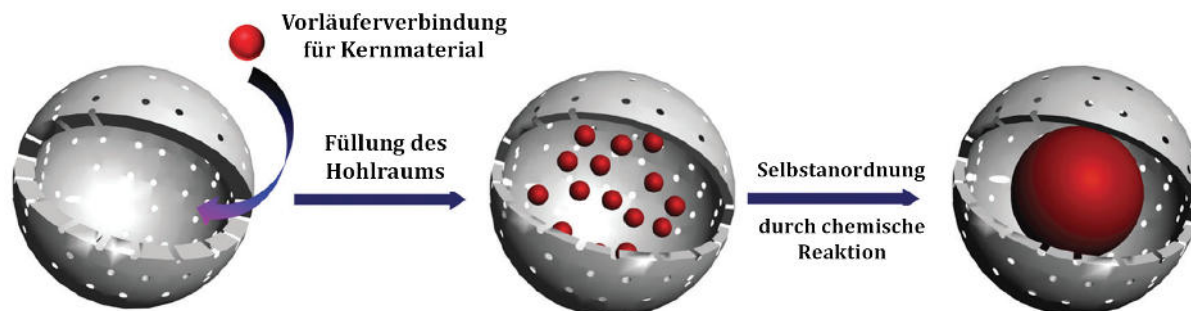


**Abbildung 36:** Schematischer Ablauf der *ship-in-bottle* Methode zur Darstellung von *yolk-shell* Systemen.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Methode ist die einfache Darstellung einer geeigneten Hohlkugel im ersten Schritt dieser Methode. Diese Hohlkugeln werden nach den weiter oben vorgestellten Methoden dargestellt. So werden z.B. Kohlenstoffpartikel durch eine Sol-Gel-artige Kondensation mit einer Silicaschale beschichtet, so dass im letzten Schritt der Reaktion häufig hohe Temperaturen (Calcination) zur Entfernung des Kerntemplates verwendet werden. Hierdurch ist es möglich, das Kernmaterial einfach und quantitativ zu entfernen, ohne den Silicamantel zu beschädigen. Ebenso üblich ist die Darstellung von Silicapartikeln, die mit einer Kohlenstoffschale beschichtet werden. Die Entfernung des Kernmaterials erfolgt hier mit Hilfe von HF.<sup>93</sup> In den folgenden Schritten wird der entstandene Hohlraum zunächst durch geeignete Vorläuferverbindungen gefüllt. In der Regel wird hier ein flüchtiges oder lösliches Ausgangsmaterial verwendet, welches in die Struktur eingebracht wird und dort durch entsprechende Reaktionen zu einem Kern oder mehreren Kernen reduziert wird (z.B.  $\text{HAuCl}_4$  Reduktion zu Au-Partikeln<sup>101</sup>).

Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist, dass das Kernmaterial aus Vorläuferverbindungen nachträglich eingebracht werden muss. Es müssen also geeignete Vorläuferverbindungen existieren, die dann, entsprechend der Beschreibung, in der Regel in Lösung oder gasförmig vorliegen.

<sup>93</sup> H. Zhang, O. Noonan, X. Huang, Y. Yang, C. Xu, L. Zhou, C. Yu. *ACS Nano* **2016**, *10*, 4, 4579–4586.

Ostwaldreifung

Eine eher seltene, aber bei geeigneten Materialien, sehr effiziente Methode zur Darstellung von *yolk-shell* Partikeln ist die Darstellung mit Hilfe der Ostwaldreifung. Die Ostwaldreifung ist ein physikochemischer Effekt, durch den in einem kolloidalen System größere Partikel einer Substanz wachsen auf Kosten der kleineren Partikel im gleichen System.<sup>94</sup> Der schematische Ablauf in Bezug auf die Bildung eines *yolk-shell* Systems ist in Abbildung 37 gezeigt.

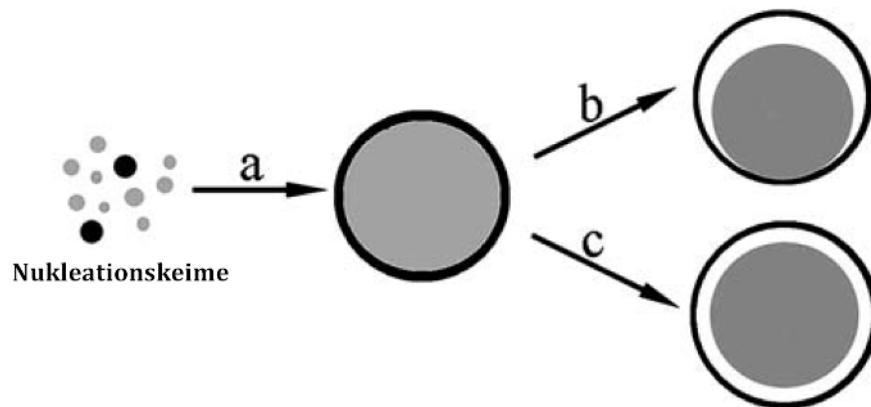


**Abbildung 37:** Schematische Darstellung der einzelnen Schritte der Bildung von *yolk-shell* Partikeln durch Ostwaldreifung. a) Selbstanordnung der unterschiedlichen Partikel; größere Partikel umlagern die kleineren Partikel, b) asymmetrische Ostwaldreifung, c) symmetrische Ostwaldreifung.

Wie in der Abbildung gezeigt, werden *yolk-shell* Systeme in mehreren Schritten durch Ostwaldreifung gebildet. In einem ersten Schritt (a) erfolgt die Selbstanordnung der polydispersen Eduktlösung, indem sich die größeren Partikel um die kleineren Partikel anordnen. Es bildet sich also ein Kern-Schale-System aus, bei welchen das Kernmaterial aus dem gleichen Stoff besteht wie das Schalenmaterial. Im nächsten Schritt erfolgt dann der eigentliche Prozess der Ostwaldreifung. Der Kern aus kleineren Partikeln schrumpft zu Gunsten des Schalenmaterials und erzeugt so einen immer größer werdenden Hohlraum zwischen dem Kern und der Schale. Dieser Reifungsprozess verläuft je nach Reaktionsmedium und Ausgangsprodukt asymmetrisch (b) wie z.B. bei der Ostwaldreifung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oder symmetrisch (c) wie z.B. bei der Ostwaldreifung von  $\text{ZnS}$ .<sup>95</sup>

<sup>94</sup> B. Geng, J. Liu, Y. Zhao, C. Wang, *CrystEngComm* **2011**, 13, 697–701.

<sup>95</sup> B. Liu, H. C. Zeng, *Small* **2005**, 1, 566–571.

Galvanischer Austausch

Auch diese Methode wird eher selten verwendet und kann lediglich für Metallgemische verwendet werden. Die Bildung des *yolk-shell* Materials beruht hierbei auf der Differenz der Redoxpotentiale der Reaktionspartner. So kann ein Kernmaterial aus einem Metall mit einem niedrigen Redoxpotential bestehen, welches mit einer Lösung behandelt wird, die ein Metallsalz mit einem hohen Redoxpotential enthält. Abbildung 38 zeigt schematisch ebendiesen Vorgang am Beispiel eines Materials, das aus Gold und Silber aufgebaut ist.<sup>96</sup>

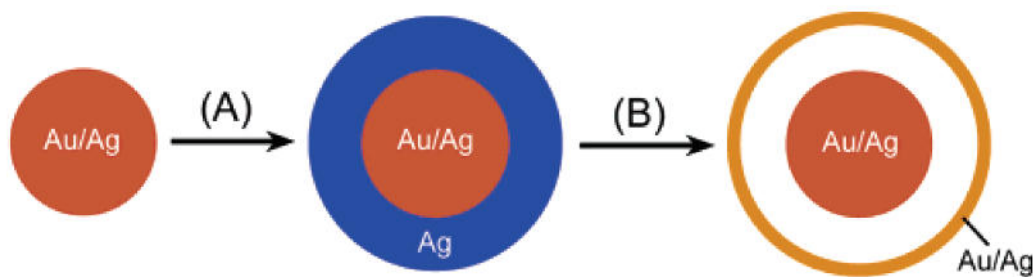


**Abbildung 38:** Schematische Darstellung der Bildung eines *yolk-shell* Systems durch das Prinzip des galvanischen Austauschs. Schritt A ist hierbei das Aufbringen einer reinen Silberschicht auf die Ausgangslegierung und Schritt B ist die Verwendung von  $\text{HAuCl}_4$  zur Bildung des *yolk-shell* Legierungssystems. Mit Erlaubnis reproduziert von [96]. Copyright 2004 American Chemical Society.

Im dargestellten Fall ist das Ausgangsmaterial ein Legierungspartikel aus einer Gold/Silber-Legierung, welches durch die Reaktion einer Mischung beider Metallsalze dargestellt wurde. Auf dieses Partikel wird eine Silberschicht aufgebracht, indem die Legierungspartikel für einen bestimmten Zeitraum in einer Silbernitratlösung suspendiert werden, die als Reduktionsmittel Zitronensäure enthält. Hierdurch lagert sich eine Schicht aus reduziertem Silber auf Oberfläche der Partikel ab. Der nächste Schritt ist der eigentliche galvanische Austausch. Die mit Silber beschichteten Partikel werden mit einer verdünnten Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  über einen bestimmten Zeitraum behandelt. Da das Gold ein höheres Redoxpotential besitzt, als das Silber, findet ein elektrochemischer Prozess statt, in dem das Gold aus der Goldsäure reduziert wird und das Silber der Partikelschale oxidiert und somit gelöst wird. Da dieser Prozess an der Oberfläche des Partikels stattfindet, bildet sich aufgrund des galvanischen Austauschs der Goldsäure mit der Silberschicht eine Legierungsschicht über dem Partikel aus und ein Hohlraum zwischen Kern und Schale wird generiert. Sun *et al.* haben mit Hilfe dieses Ansatzes auch Systeme mit mehr als einer Schale dargestellt, indem die Schritte A und B ständig wiederholt worden sind. Mit geeigneten Materialien stellt der galvanische Austausch also eine effiziente Methode zur Synthese von sonst nicht zugänglichen *yolk-shell* Systemen dar.

<sup>96</sup> Y. Sun, B. Wiley, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9399-9406.

### Kirkendall Diffusion

Die letzte Methode zur Darstellung von *yolk-shell* Materialien, die in dieser Arbeit vorgestellt werden soll, ist die Darstellung mit Hilfe der Kirkendall Diffusion. Auch diese Darstellung ist sehr spezifisch; für geeignete Materials aber eine Methode, mit der Materialien von sehr guter Qualität erzeugt werden können. Der Kirkendall Effekt beschreibt ein Diffusionsphänomen, dass bei festen Phasen auftritt, wenn diese erhitzt werden. Sobald eine bestimmte Temperatur erreicht wird, beginnen beide Phasen zu fließen. Die Fließgeschwindigkeit der Phasen ist jedoch unterschiedlich, so dass es zur Verschiebung der Phasengrenze bzw. zur Bildung von Löchern innerhalb des Materials kommt. Abbildung 39 zeigt den prinzipiellen Ablauf dieses Phänomens am Beispiel der Bildung einer Messinglegierung aus Kupfer und Zink.



**Abbildung 39:** Skizzierte Darstellung des Kirkendall Effekts anhand der Bildung einer Messinglegierung aus Kupfer und Zink. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten wächst die Legierung in Richtung des Kupfers es entstehen Löcher in der Zinkphase.

Anhand der Abbildung ist sehr leicht zu erkennen, dass die Zinkphase mit der höheren Geschwindigkeit diffundiert und somit Löcher entstehen, die einen Porendurchmesser im Bereich von 10 – 20 nm aufweisen können. Diesen Umstand kann man für die Darstellung von *yolk-shell* Systemen ausnutzen. Yin *et al.* haben auf diesem Wege aus Cobalt und Selen hohle Cobaltselenidnanokristalle dargestellt. Abbildung 40 zeigt die elektronenmikroskopische Verfolgung des Wachstumsprozesses eines entsprechenden Partikels.

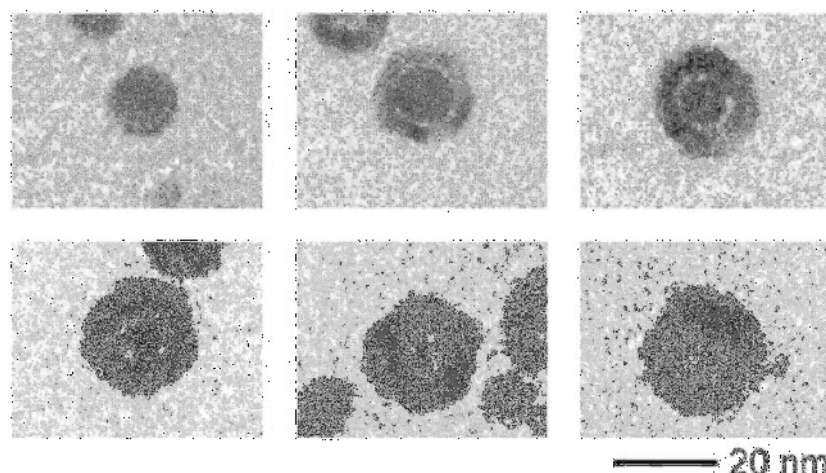


**Abbildung 40:** TEM Aufnahmen der Darstellung einer CoSe-Hohlkugel unter Ausnutzen des Kirkendall Effektes. Die Zeitintervalle der unterschiedlichen Bilder stellen sich von oben links bis unter rechts wie folgt dar: 0 s, 10 s, 20 s, 1 min, 2 min, 30 min. Mit Erlaubnis reproduziert von [97]. Copyright 2004 The American Association for the Advancement of Science.

Zur Darstellung der gezeigten Partikel wurde eine Lösung von Selen in *o*-Dichlorobenzol zu einer Suspension von Cobaltnanokristallen gespritzt. Entsprechend der gezeigten Zwischenstufen nach bestimmten Zeiten, ist die Entwicklung des finalen Cobaltselenidsystems zu erkennen. Während nach 10 s zunächst eine schwach ausgeprägte Cobaltselenidschale zu sehen, wächst diese Schale mit zunehmender Dauer und der Cobaltkern schrumpft kontinuierlich bis nach 30 min nur noch eine komplette Cobaltselenidhohlkugel verbleibt. Durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten des Cobalts und des Selens entsteht so ein Hohlraum zwischen beiden Phasen.<sup>97</sup> Je nach Anforderung an das Produkt kann der Prozess zu bestimmten Zeiten unterbrochen werden, um entsprechende *yolk-shell* Systeme zu erzeugen.

#### 1.3.5.2. Die vielen Facetten der *yolk-shell* Systeme

Wie bereits weiter oben erläutert, erweitert das Konzept der *yolk-shell* Systeme das Konzept der *core-shell* Systeme um einen wichtigen Faktor, der nicht zuletzt bei großtechnischen Prozess immer wieder diskutiert wird. Die Einführung einer Kavität in das System stellt einen Mikroreaktionsraum dar, der durch die Schalen und durch das Kernmaterial mit sehr spezifischen Eigenschaften und Zugänglichkeiten versehen werden kann. Wie sich im Folgenden zeigen wird, ist es daher möglich, sehr unterschiedliche und effektive Katalysatoren zu entwickeln. In Analogie zu den *core-shell* Systemen begann auch hier die Entwicklung mit dem Prototyp Au@SiO<sub>2</sub>. Neben anderen Arbeitsgruppen haben Song *et al.* Systeme mit unterschiedlichen Durchmessern dargestellt.<sup>98</sup> Exemplarische TEM Aufnahmen der erhaltenen Materialien sind in Abbildung 41 gezeigt.

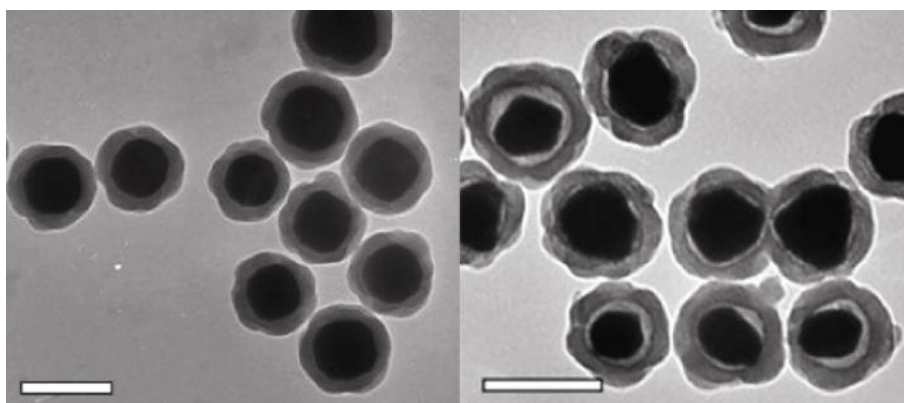


**Abbildung 41:** TEM-Aufnahmen von *yolk-shell* Systemen mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub> und unterschiedlichen Durchmessern des Kernmaterials. Die jeweilige Maßstabsleiste repräsentiert 200 nm. Mit Erlaubnis reproduziert von [98]. Copyright 2011 Tsinghua University Press and Springer-Verlag

<sup>97</sup> Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711-714.

<sup>98</sup> J.C. Park, H. Song, *Nano Res.* **2011**, *4*, 1, 33-49.

Bei diesen Partikeln wurde der Hohlraum dadurch erzeugt, dass im letzten Schritt der Synthese die *core-shell* Partikel über einen bestimmten Zeitraum mit einer Kaliumcyanidlösung behandelt wurden, durch die der Goldkern partiell aufgelöst wurde. In der linken TEM-Aufnahme ist zu erkennen, dass der Hohlraum zwischen dem Kern und der Schale zu klein ist, so dass der Hohlraum kaum durch das Mikroskop aufgelöst werden kann. Durch Verbesserung der Reaktionsbedingungen und insbesondere der Ätzbedingungen konnte die Hohlraumgröße entscheidend vergrößert werden, ohne das Schalenmaterial zu stark zu schädigen.

Die Stoffe, die zum Aufbau eines Kern-Schale-Materials herangezogen werden, können je nach Anwendung sehr unterschiedlich sein. Als nächstes soll hierzu ein System aus einem Sn-Kern vorgestellt werden, der mit einer Kohlenstoffschale ummantelt ist. Anwendung finden sollen diese *yolk-shell* Systeme als Anodenmaterialien in Lithiumionen Akkus.<sup>99</sup> Abbildung 42 zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme einer repräsentativen Probe des dargestellten Materials.

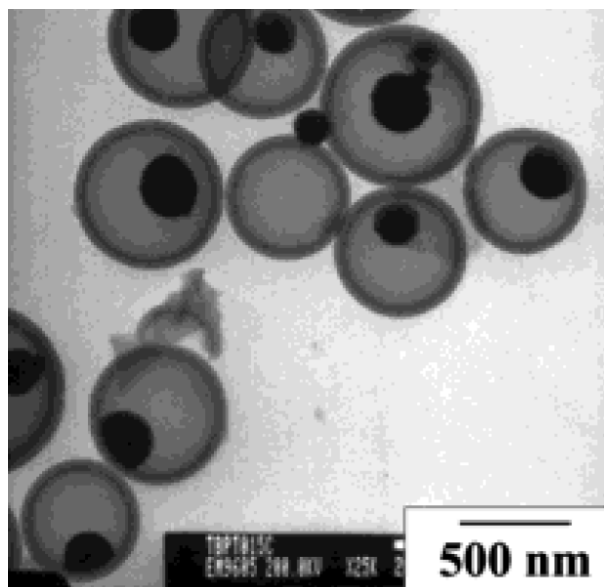


**Abbildung 42:** *yolk-shell* Partikel, die aus dem Zinnkern und einer Kohlenstoffschale aufgebaut sind. Die Synthese erfolgte hierbei nach der *bottom-up* Methode. Mit Erlaubnis reproduziert von [99]. Copyright 2003 American Chemical Society.

Die Synthese der dargestellten Materialien erfolgte zunächst über eine Darstellung von Resorcin-Solpartikeln, die mit CTAB stabilisiert wurden. In einem zweiten Schritt wurden diese Partikel mit einem zinnhaltigen Vorläufer behandelt, so dass die eigentliche Bildung des *yolk-shell* Systems dann über eine Polymerisation des Harzes bei 85 °C und anschließender Calcination bei 700 °C erfolgte. Die elektrochemischen Messungen zeigen, dass das Material eine ähnliche Performance hinsichtlich der Kapazität zeigt, wie vergleichbare Materialien. Somit können *yolk-shell* Systeme daher auch eine wichtige Rolle spielen bei der Entwicklung neuartiger Batteriematerialien.

<sup>99</sup> K. T. Lee, Y. S. Jung, S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5652-5653.

Im Folgenden sollen nun verschiedene Systeme vorgestellt werden, die verschiedene Kernmaterialien verwenden, jedoch als Schalenmaterial unterschiedliche Arten von Silica oder PMOs. Ein *yolk-shell* System, welches einen Kern aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält und von einer Schale aus mesoporösem Silica umgeben ist, wurde 2010 von Chen *et al.* synthetisiert.<sup>100</sup> Das verwendete Material wurde dargestellt, indem zunächst ein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel mit einem unporösen Silica ummantelt wurde. Dann wurde eine Schicht aus porösem Silica aufgebracht. In einem letzten Schritt wurde nun die innere, unporöse Silicaschale mit Hilfe der beschriebenen Methode des selektiven Ätzens entfernt. Eine Übersichtsaufnahme und eine Detailansicht, die mit dem Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen wurden, sind in Abbildung 43 dargestellt.

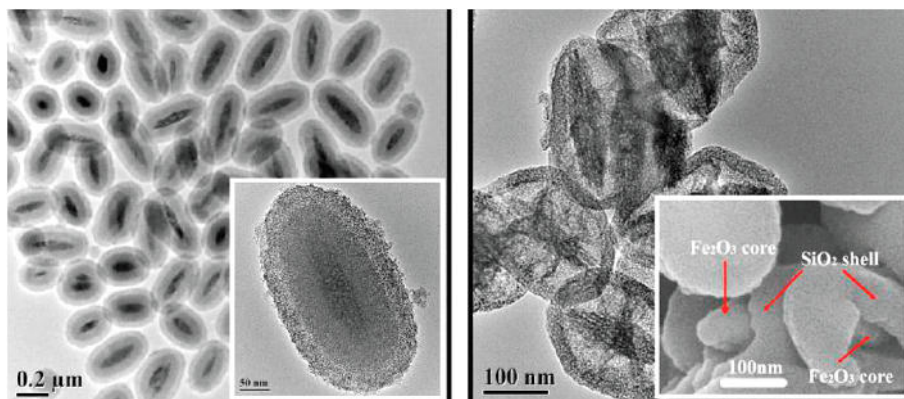


**Abbildung 43:** TEM- bzw. REM-Aufnahmen eines *core-shell* (links) bzw. *yolk-shell* Materials (rechts) mit dem Aufbau  $\text{Fe}_2\text{O}_3@[\text{SiO}_2]@\text{mSiO}_2$ . Der Hohlraum wurde dargestellt mit Hilfe der Methode des selektiven Ätzens. Mit Erlaubnis reproduziert von [100]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist sehr deutlich die innere Zusammensetzung der Partikel zu erkennen. Auf der linken Seite zeigt sich ein im Querschnitt ein System mit zwei Schalen, dessen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kern sich sehr gut vom Rest des Partikels abhebt. Auffallend ist zudem, dass die Silicaschalen in Form des Oxidpartikels um den Kern kondensiert sind. Häufig wird beobachtet, dass sich aufgrund der Oberflächenstabilisierung eher sphärische Partikel ausbilden, auch wenn der Kern eine andere Form zeigt. Auf den rechten Aufnahmen sind die innere (TEM) und äußere (REM) Struktur des Partikels nach partieller Entfernung der festen Silicaschale zu erkennen. Der Hohlraum zwischen dem Kern und der Schale liegt bei diesem System in der Größenordnung der Schalendicke. Auf den Aufnahmen wird ein Problem deutlich, welches bei *yolk-shell* System häufig auftreten kann. Sobald die Partikel in ein anderes Medium überführt werden oder wenn sie von entsprechenden Trägermedien befreit werden, fällt die Struktur aufgrund des Hohlraums in sich zusammen oder wird entsprechend eingedrückt.

<sup>100</sup> Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi, *ACS Nano* **2010**, *4*, 529-539.

Dieser Effekt wird durch instabile oder sehr dünne Schalen begünstigt und sollte bei der Synthese von *yolk-shell* Systemen, welche in technischen oder medizinischen Anwendungen verwendet, weitestgehend vermieden werden.

Ein *yolk-shell* System, in welchem eine Kombination verschiedener Ätzmethoden verwendet wird, wurde von der Arbeitsgruppe um Max Lu im Jahr 2012 dargestellt.<sup>101</sup> Der Kern dieses Systems ist ein festes Silica, welches mit kleineren Goldpartikeln belegt ist. Die Schale ist aufgebaut aus einem PMO, welcher organische Ethanbrücken enthält. Abbildung 44 zeigt verschiedene TEM-Aufnahmen dieser Partikel, welche eine Basis darstellen für einige der Materialien, die in dieser Arbeit dargestellt wurden.

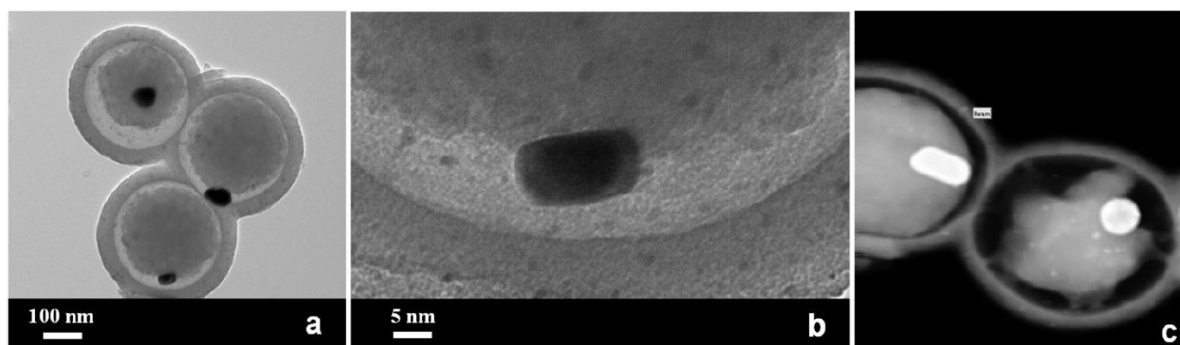


**Abbildung 44:** TEM-Aufnahmen (a,b) bzw. eine HAADF-TEM Aufnahme eines *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau  $\text{SiO}_2/\text{Au}@_{\text{BTEE}}$ , das durch eine Kombination der *bottom-up* Methode und der *ship-in-bottle* Methode dargestellt wurde. Mit Erlaubnis reproduziert von [101]. Copyright 2012 John Wiley and Sons.

In der Abbildung 44a ist der innere Aufbau der Partikel zu erkennen. Hier wurde zunächst über die *bottom-up* Methode eine ethanverbrückte PMO-Schale auf den Silicakern kondensiert. Als Tenside wurden hier, wie bereits oben beschrieben, FC4 und CTAB verwendet. Die Goldkerne wurden durch eine  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung über die *ship-in-bottle* Methode in die Struktur eingeführt. Bei einem derartigen Kern handelt es sich um einen Vertreter der weiter oben beschriebenen himbeerähnlichen Kerne. In Abbildung 44b ist die Struktur im Detail dargestellt und zeigt, dass der Hohlraum bei diesen Partikeln sehr klein ist und gerade ausreicht, um die Goldpartikel aufzunehmen. Die Abbildung 44c zeigt die Partikel mit Hilfe einer HAADF-TEM-Aufnahme. Diese Methode verdeutlicht die Metallanteile in der Struktur durch einen sehr starken Kontrast der metallhaltigen Bestandteile zum Rest des Partikels. Die dargestellten Partikel zeigten im Versuch eine besondere Eignung als Katalysator für die selektive Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden. Ähnliche Systeme wurden von Gruppe Yang *et al.* dargestellt.<sup>102</sup> Hier wurde der Platinkern aminofunktionalisiert und die ethanverbrückte PMO-Schale mit Schwefel funktionalisiert, um Kaskadenreaktionen zu ermöglichen, die sowohl basisch als auch sauer katalysiert werden.

<sup>101</sup> J. Liu, H. Q. Yang, F. Kleitz, Z. G. Chen, T. Yang, E. Strounina, G. Q. (Max) Lu, S. Z. Qiao, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 591–599.

<sup>102</sup> Y. Yang, X. Liu, X. Li, J. Zhao, S. Bai, J. Liu, Q. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9164–9168.

Ein weiteres System, welches beschrieben wurde, ist aus einem Goldkern und einer Schale aus einem benzolverbrücktem PMO aufgebaut. Es wurde 2014 von Zou *et al.* publiziert.<sup>103</sup> Die Porenkanäle der PMO Schale verlaufen hierbei exakt senkrecht durch das PMO.

Ein außergewöhnliches Beispiel eines *yolk-shell* Materials liefert die Gruppe um Wu im Jahre 2016.<sup>104</sup> Als Kernmaterial fungiert hier eine Mischung aus Seltenerdsalzen, die selbst schon als *core-shell* System vorliegen. Die Schale besteht aus einem mesoporösem Silica. Eine TEM-Aufnahme dieses interessanten Materials ist in Abbildung 45 dargestellt.

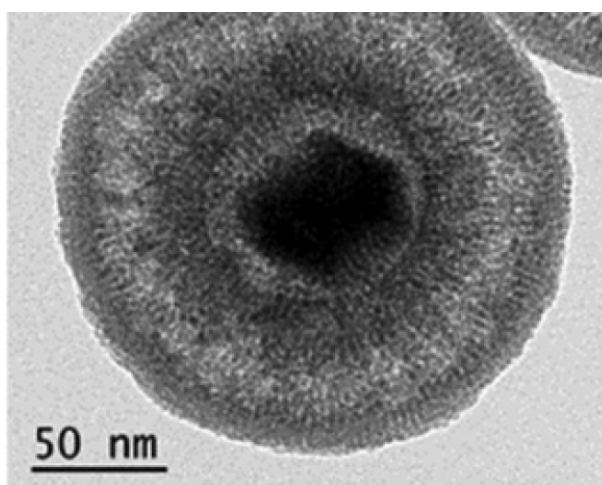


**Abbildung 45:** *yolk-shell* Partikel mit einem Kern aus  $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Er@NaGdF}_4$  und einer Schale aus mesoporösem Silica, welches für den Einsatz als Kontrastmittel oder in der Chemotherapie diskutiert wird. Mit Erlaubnis reproduziert von [104]. Copyright 2016 Royal Society of Chemistry.

Die TEM Aufnahme zeigt den komplexen Aufbau des dargestellten *yolk-shell* Materials, dessen Synthese in einem basischen Medium durchgeführt wurde. Als strukturgebendes Tensid ist Cetyltrimethylammoniumbromid verwendet worden. Auch hier wurde auf das Seltenerdpartikel zunächst eine Schale aus amorphem Silica aufgebracht, bevor eine zweite Schale aus mesoporösem Silica auf die Struktur kondensiert wurde. Der Hohlraum wurde auch hier durch in einem letzten Reaktionsschritt durch selektives Ätzen des amorphen Silica erzeugt. Als Ätzmedium wurde hierbei siedendes Wasser verwendet. Durch die Einbringung von Seltenerden in ein *yolk-shell* System wird in diesem Fall der Einsatz als Kontrastmittel oder als Medikament in der Brustkrebsbekämpfung diskutiert.

<sup>103</sup> H. Zou, R. Wang, X. Li, X. Wang, S. Zeng, S. Ding, L. Li, Z. Zhang, S. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2,12403–12412.

<sup>104</sup> Y. Pan, L. Zhang, L. Zeng, W. Ren, X. Xiao, J. Zhang, L. Zhang, A. Li, G. Lu, A. Wu, *Nanoscale* **2016**, 8, 878-888.

Zuletzt soll noch ein weiteres *yolk-shell* System Erwähnung finden, da es ungewöhnliche Eigenschaften und eine interessante Anwendung zeigt. Ijio *et al.* haben 2016 ein System erzeugt, dessen Kernmaterial aus großen Goldnanopartikeln aufgebaut ist (ca. 30 nm) und die Schale aus kleinen Goldnanopartikeln aufgebaut ist (ca. 5 nm).<sup>105</sup> Abbildung 46 zeigt exemplarische TEM-Aufnahmen dieser Strukturen.

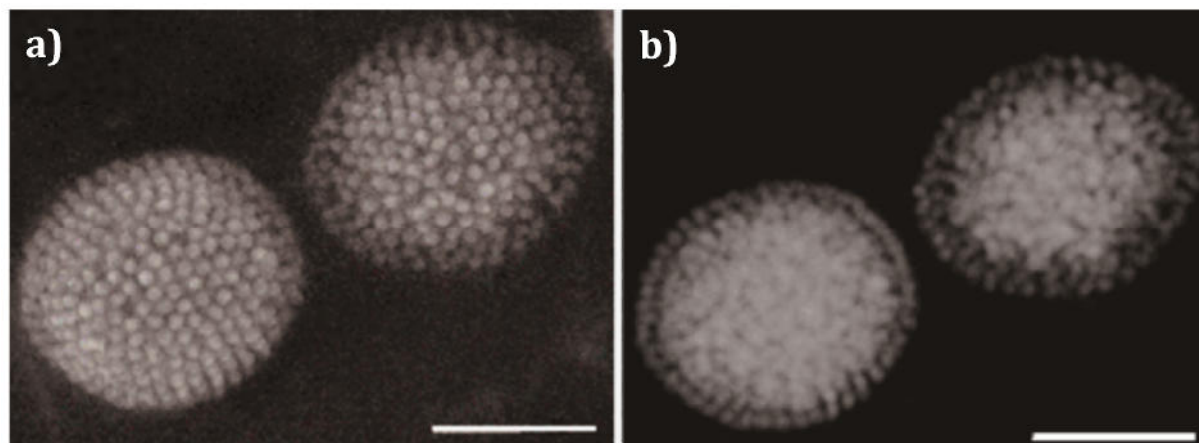


**Abbildung 46:** elektronenmikroskopische Aufnahmen eines *yolk-shell* Verbunds aus größenseparierten Goldpartikeln als Ergebnis einer ligandvermittelten Synthese in Dioxan. a) REM Aufnahmen der gesamten Partikel, b) HAADF-TEM Aufnahme eines Schnitts durch die entstandenen Partikel, Alle Maßstäbe zeigen 150 nm. Mit Erlaubnis reproduziert von [105]. Copyright 2016 American Chemical Society.

Die REM Aufnahme zeigt eine Ansicht der kompletten Partikel (a) und die HAADF-TEM-Aufnahme eine Sicht ins Innere der Partikel. Als Ausgangsstoff diente eine Mischung aus unterschiedlich großen Goldnanopartikeln. Die Synthese erfolgte in Dioxan mit Hilfe eines semifluorierten Oligoethylenglykols, dessen Ende mit Glucose funktionalisiert wurde. Durch diese Bedingungen konnte eine Separation der Goldnanopartikel beobachtet werden und eine Selbstanordnung zu den oben gezeigten *yolk-shell*-artigen Systemen. Diese Selbstanordnung ist in Lösung stabil; durchläuft allerdings eine schnelle Destabilisierung und neuerliche Mischung aller Partikelgrößen, sobald ein Trocknungsprozess angewendet wird. Die Bildung dieser Partikel ist insofern auch interessant, als dass sie durch einen entropiegesteuerten Prozess ausgelöst wird, der zu einem Produkt führt, welches durch die hierarchische Anordnung unterschiedlicher Partikelgrößen entstanden ist.

<sup>105</sup> J. Wei, K. Niikura, T. Higuchi, T. Kimura, H. Mitomo, H. Jinnai, Y. Joti, Y. Bessho, Y. Nishino, Y. Matsuo, K. Ijio, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 3274-3277.

## 2. Motivation

Wie in der Einleitung dargestellt, ist das Konzept von selektiven Katalysatoren und Wirt/Gast-Strukturen weit verbreitet und ein umfassend untersuchtes und aktuelles Forschungsgebiet mit den unterschiedlichsten Einsatzmöglichkeiten. Die Basis dieser Arbeit bildet eine Erweiterung dieses Konzeptes hin zu einer größeren Spezifität der Katalysator, um diese so für sehr spezielle Anwendungen einsetzen zu können. Durch diesen Ansatz kann die Effizienz dieser Anwendung um ein Vielfaches gesteigert werden. Wie in der Einleitung angedeutet behandelt diese Arbeit zwei unterschiedliche Ansätze um derlei spezifische Katalysatoren zu generieren. Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit ist in Abbildung 47 dargestellt.

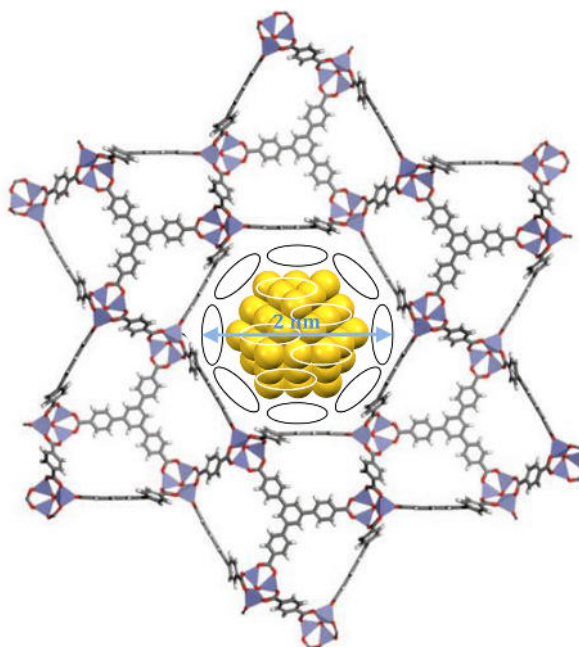


**Abbildung 47:** Schematische Darstellung einer selektiven Einlagerung eines  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in die *mixed*-MOF Struktur des UMCM-1. Gezeigt ist die Ansicht entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Durch die selektive Blockierung der Mesoporen innerhalb der Gerüststruktur ist es möglich die Goldcluster als katalytisch aktives Zentrum zu fixieren, während über die Mikroporen eine optimale Zugänglichkeit gewährleistet wird. Hierdurch ist es möglich, die Effizienz und Lebensdauer der Katalysatoren zu erhöhen. In zukünftigen Untersuchungen kann durch die Wahl eines geeigneten Netzwerkes als Wirtsstruktur die Zugänglichkeit zu den katalytisch aktiven Zentren beschränkt werden, um so die gewünschte Spezifität zu erhalten.

Der zweite Ansatz verfolgt ebenfalls die Verwendung von Metallnanopartikeln. Das Wirtmaterial sollen hierbei jedoch PMO Materialien mit unterschiedlichen Funktionalitäten sein. Diese PMO Materialien sollen in Form von Schalen um die Metallpartikel eingesetzt werden. Abbildung 48 zeigt eine graphische Darstellung der avisierten Materialien.

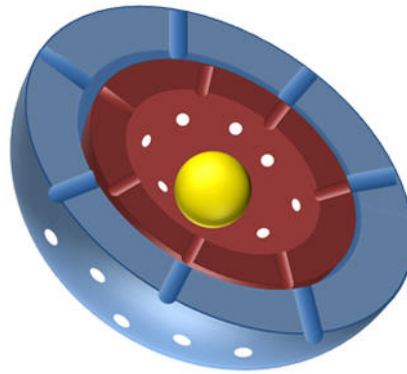


**Abbildung 48:** Graphische Darstellung von mehrschaligen *yolk-shell* Partikeln, die ein Metallnanopartikel als katalytisch aktives Zentrum beinhalten.

Das in der Abbildung gezeigte System gehört der Klasse der *yolk-shell* Systeme an, von denen in der Einführung bereits einige Systeme vorgestellt worden sind. Das Konzept von mehreren separaten Schalen hat den entscheidenden Vorteil, dass ein sehr modularer Aufbau des Katalysators möglich ist. Sobald ein entsprechendes Modellsystem vorliegt, können durch die Wahl der Schalen eine Vielzahl an Funktionalitäten zur Beschränkung der katalytischen Aktivität in die Struktur eingebracht werden. Zur Erhaltung der Variabilität soll in dieser Arbeit der Aufbau der Materialien mit Hilfe der Methode des selektiven Ätzens erfolgen. Hierdurch ist es möglich, Systeme als Kernmaterialien einzusetzen, die nicht über eine flüchtige Vorstufe verfügen, wie z.B. Legierungen, oder Nanopartikel mit einer definierten Größe bzw. eines vorstrukturierten Aufbaus. Wie zuvor dargestellt, ist das nachträgliche Einbringen der Kernmaterialien über flüchtige Vorstufen bislang eine gängige Methode zur Darstellung von *yolk-shell* Materialien aus zuvor dargestellten *hollow spheres*.

### 3. Grundlagen der Gasadsorption

Wie bereits in Abschnitt 1.1 dargestellt, sind die Oberfläche und die Porenbeschaffenheit eine entscheidende Größe für poröse Materialien. Daher soll in diesem Abschnitt eine sehr effiziente Möglichkeit zur Analyse und Darstellung dieser materialspezifischen Eigenschaften näher vorgestellt werden: Die Gasadsorption.<sup>2</sup> Sie bezeichnet die Anlagerung und die daraus folgende Anreicherung eines Gases an einer Oberfläche. Abbildung 49 zeigt eine graphische Darstellung des Adsorptionsprozesses eines Gases an einer Oberfläche.

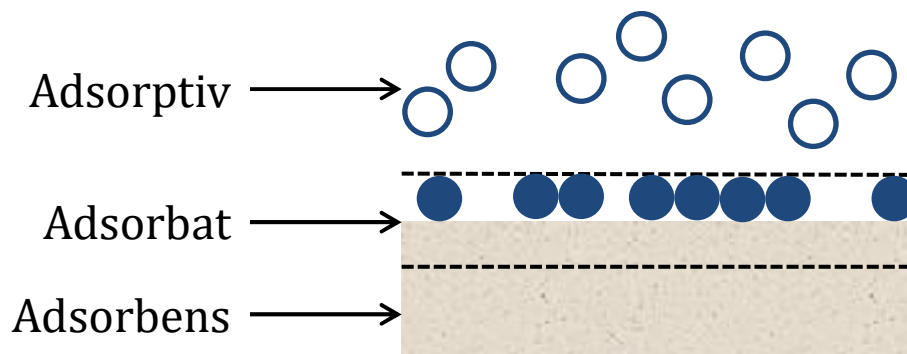


**Abbildung 49:** Veranschaulichung der Begrifflichkeiten bei einem Gasadsorptionsprozess.

Bei der Gasadsorption wird das freie Gas, welches noch nicht an der Oberfläche adsorbiert ist, als Adsorptiv bezeichnet. Die gängigsten Adsorptive sind Argon und Stickstoff. Zur Bestimmung verschiedener Materialcharakteristika werden jedoch auch z.B. Wasserstoff, Methan, Krypton oder Kohlenstoffdioxid verwendet.

Der Festkörper wird als Adsorbens bezeichnet und der Komplex aus Adsorbens und Adsorptiv erhält die Bezeichnung Adsorbat. Während die Anlagerung des Adsorptivs an das Adsorbens, wie bereits diskutiert, als Adsorption bezeichnet wird, spricht man beim Ablösen des Adsorptivs von der Oberfläche des Adsorbens von Desorption.

Grundsätzlich unterscheidet man in der Gasadsorption zwischen der Physisorption, bei der das Adsorptiv über physikalische Kräfte an das Adsorbens gebunden ist und zwischen der Chemisorption, bei der das Adsorbat durch Ausbildung von chemischen Bindungen gebildet wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde im Speziellen die Physisorption von Gasen an porösen Festkörpern zur Darstellung der Materialeigenschaften verwendet.

Die Physisorption von Gasen hängt bei porösen Körpern im Wesentlichen von der Größe der Poren ab und den sich damit verändernden Adsorptionspotentialen. Das Verhalten des Adsorptionspotentials in Bezug auf die Porengröße ist in Abbildung 50 skizziert.

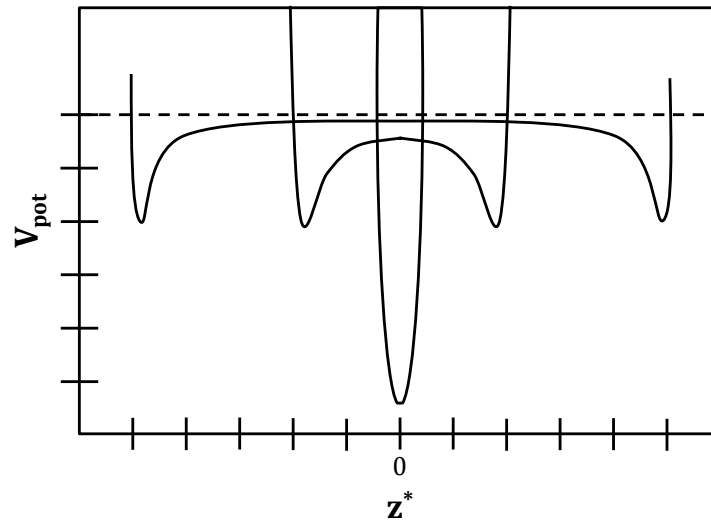


**Abbildung 50:** Adsorptionspotential eines Porenfluids in Abhängigkeit zum Porendurchmesser.  $z^*$  ist hierbei der Abstand der Porenwände zueinander. (Abb. basierend auf Lit [106])

Die Adsorptionspotentiale einer Mesopore sind separiert voneinander, so dass hier die Potentiale keinen besonderen Einfluss auf den Adsorptionsprozess haben. In der Skizzierung erkennt man, dass ab einem bestimmten Abstand der Porenwände die Potentiale überlappen und sich so addieren. Durch den dadurch entstehenden Sogeffekt werden kleinere Poren im Mikroporenbereich deutlich schneller und bei niedrigeren Drücken durch das Adsorptivgas gefüllt, welches in den Poren unter den herrschenden Bedingungen nun eine Dichte aufweist, die vergleichbar ist mit der Dichte des kondensierten Adsorptivs. Die Belegung der Oberfläche des Adsorbens erfolgt in der Regel zunächst als Monolage, bevor bei höheren Drücken die Bildung von Multilagen einsetzt.<sup>106107108</sup>

<sup>106</sup> M. Thommes, Aspekte der Charakterisierung mesoporöser Materialien durch Gasadsorption, **1999**, Haus der Technik, Essen.

<sup>107</sup> M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 9-10, 1051-1069.

<sup>108</sup> M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 7, 1059-1073.

### 3.1. Physisorptionsisothermen

Unterschiedliche Porengrößen zeigen ein unterschiedliches Sorptionsverhalten. Werden poröse Substanzen bei konstanter Temperatur unter Zunahme des Druckes mit einem Adsorptiv beladen, spricht man von der Aufnahme einer Physisorptionsisotherme. Zur graphischen Darstellung wird in der Regel das aufgenommene Volumen an Adsorptiv gegen den herrschenden Relativdruck aufgetragen. Da ähnliche poröse Materialien ein ähnliches Sorptionsverhalten zeigen, hat die IUPAC die auftretenden Formen einer Physisorptionsisotherme klassifiziert und kategorisiert. Das Ergebnis dieser Klassifizierung ist in Abbildung 51 dargestellt.

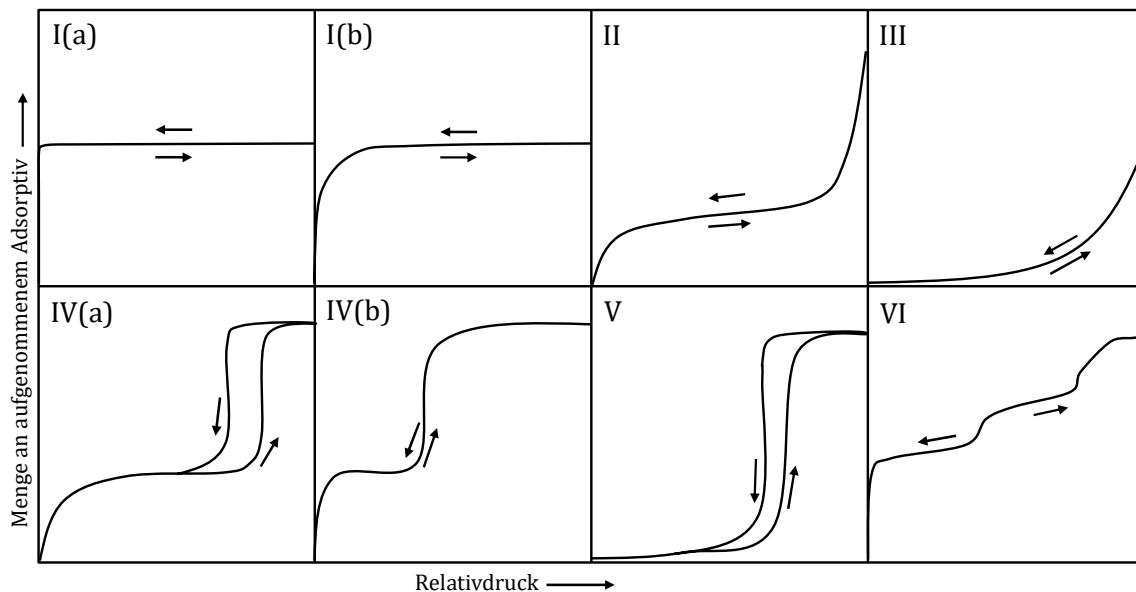


**Abbildung 51:** IUPAC Klassifizierung der Sorptionsisothermen. (Abb. basierend auf Lit [106])

Eine zentrale Rolle spielen in der vorliegenden Arbeit Isothermen des Typs I. Sie treten bei mikroporösen Stoffen auf, die bei niedrigen Drücken auf Grund der weiter oben angesprochenen Überlappung der Adsorptionspotentiale schlagartig komplett das vorhandene Porenvolumen füllen und dann keine weiteren nennenswerten Mengen an Adsorptiv mehr aufnehmen. Ferner unterscheidet man hierbei zwischen dem Typ I(a), der mikroporöse Stoffe beschreibt, deren Porengrößenverteilung sehr eng ist und deutlich im Mikroporenbereich ( $\varnothing \leq 2 \text{ nm}$ ) liegt, und dem Typ I(b), der Stoffe beschreibt, deren Porengrößenverteilung breiter ist und auch im kleineren Mesoporenbereich liegen kann ( $\varnothing \leq 2.5 \text{ nm}$ ). Hervorzuheben ist weiterhin, dass die Adsorption und die Desorption des Adsorptivs deckungsgleich über den gesamten Druckbereich sind, das heißt der Desorptionsprozess beschreibt hier den genauen rückwärtigen Verlauf der Adsorption.

Makroporöse und unporöse Stoffe erzeugen eine Physisorptionsisotherme des Typs II. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass es kein signifikantes Plateau im Druckverlauf gibt, so dass die Isotherme stetig ansteigt. Diese Merkmale sind in Isothermen des Typ III nicht mehr vorhanden und treten auf, wenn die untersuchten Materialien keine strukturierte bzw. regelmäßige Oberfläche haben. Isothermen des Typs III sind eher selten zu beobachten.

In der vorliegenden Arbeit von weiterhin von besonderer Bedeutung sind Isothermen des Typs IV. Diese Isothermen sind charakteristisch für mesoporöse Stoffe.

Hierbei wird weiterhin unterschieden zwischen Isothermen des Typs IV(a) und Isothermen des Typs IV(b). Der Unterschied dieser beiden Isothermen liegt in dem Auftreten von sog. Sorptionshysterese. Da in der vorliegenden Arbeit mesoporöse Materialien eine zentrale Rolle spielen, wird das Phänomen und die Ursache dieser Hysterese in Abschnitt 3.2 näher beschrieben.

Isothermen des Typs V sind ähnlich den Isothermen des Typs III. Sie repräsentieren Stoffe, die ein schwaches Adsorbat bilden, aus welchem sich das Adsorptiv leicht wieder lösen kann. Bei höherem Drücken kann auch hier wieder Kapillarkondensation auftreten und das Adsorptiv füllt die vorhandenen Poren. Im Verlauf der Desorption kann dann entsprechend eine Hysterese beobachtet werden. Isothermen des Typs V werden beispielsweise beobachtet, wenn Wasser an hydrophobe, mikroporöse Materialien adsorbiert.

Eine schichtweise Beladung des Adsorbens mit einem Adsorptiv wird dargestellt durch Isothermen des Typs VI. Wird beispielsweise ein graphitisierter Kohlenstoff bei tiefen Temperaturen mit Krypton oder Argon beladen, können derartige Isothermen erzeugt werden.<sup>107</sup>

### **3.2. Hysterese**

Als Ursache für Hysterese ist generell der Effekt der Kapillarkondensation zu nennen. Hierbei kommt es aufgrund der Kondensation des Adsorptivs in der Pore zu der Ausbildung eines Meniskus am Ausgang der Pore. Das Auftreten einer Kapillarkondensation und somit einer Sorptionshysterese hängt hierbei zum einen von einem kritischen Durchmesser der Poren ab und zum anderen am zugrundeliegenden Porennetzwerk und somit den Verbindungen der Poren untereinander. Für Stickstoff und Argon liegt der kritische Porendurchmesser bei zylindrischen Poren bei 4 nm. Oberhalb dieses Durchmessers kann im mesoporösen Porenbereich Kapillarkondensation stattfinden. Liegen hochgeordnete 3D-Porensysteme vor, kann auch oberhalb dieses Durchmessers eine Typ IV(a)-Hysterese beobachtet werden. Die Ausbildung des beschriebenen Meniskus bewirkt zum einen, dass im Adsorptionsprozess die Aufnahme des Adsorptivs nach Füllung der Poren verzögert eintritt und zum anderen, dass das Adsorptiv aus der Pore den Meniskus überwinden

muss und bei niedrigeren Drücken desorbiert als es für den Adsorptionsprozess nötig war. Es kommt zu einem also einem Versatz der Isothermenäste, der allgemein als Hysterese bezeichnet wird.

Da die Porenstruktur einen großen Einfluss auf die Art der Hysterese hat, hat die IUPAC 1985 die Arten der am häufigsten vorkommenden Hysteresen klassifiziert und 2015 weiter spezifiziert.

Abbildung 52 zeigt diese Hystereseformen in einer Übersicht.

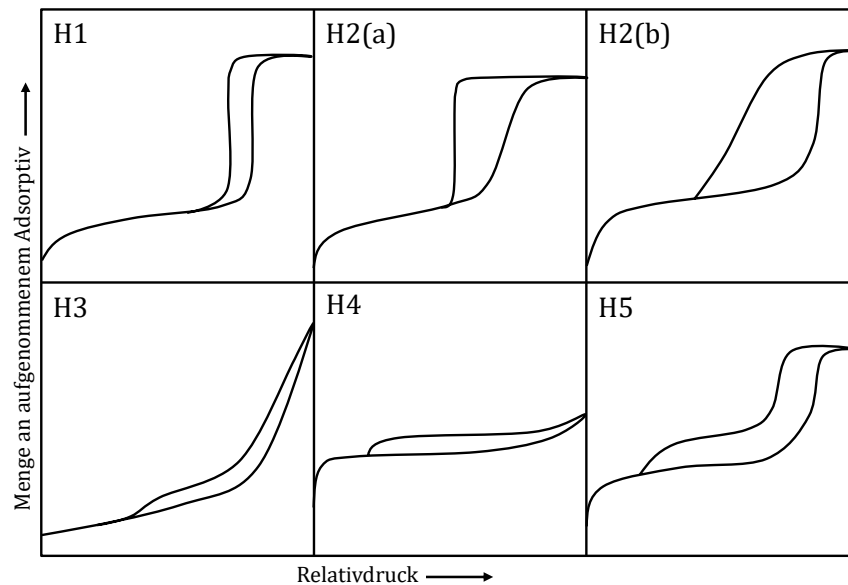


**Abbildung 52:** IUPAC Klassifizierung der Hystereseformen bei Physisorptionsisothermen. (Abb. basierend auf Lit [106])

Die Hysterese vom Typ H1 tritt bei Stoffen auf, die eine sehr enge Porenverteilung haben und eine einheitliche Porengeometrie. Weitere Netzwerkeffekte treten nicht auf oder spielen eine untergeordnete Rolle.

Eine komplexere Porengeometrie ist die Ursache für Hysteresen des Typs H2. Insbesondere der Typ H2(a) wird durch enge Porenzugänge verursacht, die bewirken, dass das Adsorptiv nicht ungehindert das Adsorbat verlassen kann, sondern bei einem bestimmten Druck schlagartig die Pore verlässt. Der Typ H2(b) tritt auf, wenn die Größenverteilung der Porenzugänge nicht einheitlich ist.

Der Hysteresentyp H3 tritt auf bei Stoffen, die sehr große, uneinheitliche Poren besitzen und eher Eigenschaften eines Stoffes haben, bei dem in der Regel eine Typ II Isotherme zu beobachten ist. Das Auftreten einer Hysterese ist hierbei, wie bereits genannt, von der Oberflächentopologie abhängig.

Eine H4 Hysterese wird beobachtet, wenn der untersuchte Stoff einen signifikanten Anteil an Mikroporen aufweist der den anfänglichen sprunghaften Anstieg verursacht. Die auftretende Hysterese ist dann häufig nur im Desorptionsast zu erkennen.

Die selten vorkommende Hysterese des Typs H5 tritt auf, wenn in dem untersuchten Material eine Mischung aus offenen und teilweise blockierten Mesoporen vorliegt.<sup>107</sup>

### 3.3. Berechnung der BET-Oberfläche

Die Bestimmung der Probenoberfläche wird derzeit in der Analytik von porösen Materialien überwiegend über die Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode durchgeführt. Um Oberflächen sinnvoll über diese Methode zu bestimmen, ist es notwendig, exakte und stabile Messbedingungen zu verwenden und genaue Vorüberlegungen bezüglich der theoretischen Rahmenbedingungen zu treffen. Ist beides gewährleistet, stellt die BET-Methode ein gutes Mittel, um schnelle und untereinander vergleichbare Oberflächenbestimmungen durchzuführen. Grundlage der BET-Methode ist die lineare Form der BET Gleichung, welche in Gleichung 1 dargestellt ist.

$$\frac{p / p^0}{n(1 - p / p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p / p^0) \quad (1)$$

$n$  ist hierbei die Menge an adsorbiertem Volumen bei einem Relativdruck  $p/p^0$  und  $n_m$  die spezifische Kapazität der Monolage.

Aus dieser Geradengleichung können direkt die Größen  $C$  und  $n_m$  bestimmt werden. Um die BET-Oberfläche bestimmen zu können, wird der errechnete Wert von  $n_m$  in Gleichung (2) eingesetzt.

$$a_s = n_m \cdot N_A \cdot \sigma_m / m \quad (2)$$

$a_s$  ist hierbei die BET-Oberfläche und  $\sigma_m$  die durchschnittliche belegte Fläche eines Adsorptivmoleküls (*cross-section area*).

Wie bereits erwähnt, ist die Wahl der theoretischen Rahmenbedingungen von entscheidender Bedeutung für die Verwendung der BET-Methode. So ist in jedem Fall darauf zu achten, dass die C-Konstante aus der linearisierten BET-Gleichung positiv ist.

Weiterhin ist der Relativdruckbereich, in dem die BET-Oberflächenbestimmung erfolgen soll, so zu wählen, dass der Bestimmungsbereich auf der gemessenen Kurve einen linearen Verlauf beschreibt, da die Gültigkeit der BET-Methode andernfalls nicht gewährleistet ist.<sup>107</sup>

### 3.4. Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels DFT Rechnungen

Zur Bestimmung der Porengrößen und deren verwandte Größen (Volumina, Verteilung etc.) werden DFT (*density functional theory*)-Rechnungen verwendet. Das Grundprinzip dieser Berechnung basiert auf einer Basisgleichung, der GAI (*general adsorption isotherm*), die die Beschaffenheit eines spezifischen Adsorptiv/Adsorbens-Paares in Form einer theoretisch berechneten Isothermenschaar, des sogenannten Kernels, beschreibt. Für unterschiedliche Porengrößen, Porengeometrien, Adsorbentien und Adsorptive müssen jeweils passende KERNELs verwendet werden, um sinnvolle Ergebnisse mit dieser Methode bestimmen zu können. Die GAI eines beliebigen Adsorptiv/Adsorbens-Paar ist in Gleichung (3) dargestellt.

$$N(p/p^0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(p/p^0, W) f(W) dW \quad (3)$$

$N(p/p^0)$  ist hierbei die experimentell bestimmte Isotherme des untersuchten Stoffes,  $N(p/p^0, W)$  ist der theoretische Kernel für das korrespondierende Adsorptiv/Adsorbens-Paar und  $f(W)$  die Porenverteilungsfunktion.

Das Ergebnis dieses „Vergleichs“ der experimentell bestimmten Isotherme mit einer passenden theoretischen Isotherme aus einer geeigneten Isothermenschaar liefert eine für das untersuchte Material passende Porengrößenverteilung. Auch diese Methode unterliegt einigen Fehlerquellen. So ist es unerlässlich, die Sinnhaftigkeit der eingesetzten Kernels zu überprüfen und zu hinterfragen. Wird ein für das Material ungeeigneter Kernel verwendet, werden aus den DFT-Rechnungen falsche Größen berechnet. Die Berechnungen mit Hilfe von DFT wurden im Laufe der Zeit immer weiter verfeinert, um genauere Ergebnisse zu erhalten. Klassischerweise folgt die Methode immer noch den NLDFT (*non-linear-DFT*)-Modellen, die von homogenen Oberflächen der untersuchten Materialien ausgeht. Dieses Modell führt in den meisten Fällen zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen. Eine Verfeinerung dieses Modells stellt die QSDFT (*quenched-solid-DFT*) dar, bei der Inhomogenitäten bzw. bestimmte Rauigkeiten auf der Probenoberfläche berücksichtigt werden. Da die QSDFT mehr Faktoren berücksichtigt als die NLDFT, stellt sie die genauere Methode dar für die Untersuchung von Materialien. Geeignete Kernels für die QSDFT stehen bislang aber nur für wenige Kohlenstoffe zur Verfügung.<sup>107</sup> Da bislang nur Kernel für reine Silicamaterialien, Kohlenstoffe und einige Zeolithe existieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit Messung der dargestellten Materialien (MOFs, PMOs) Kernel gewählt, deren Anwendung mit den untersuchten Materialien bekannt ist und somit deren Fehler berechenbar sind.

Es ist zu bedenken, dass die gewählten Kernels die Oberfläche der Materialien hinsichtlich der Polaritäten und Funktionalitäten falsch einschätzen und somit eine absolute Bestimmung der porösen Eigenschaften nur im Rahmen eines bestimmten Fehlers möglich ist. Wird jedoch stets der gleiche Kernel verwendet, eignet sich die Methode sehr gut zur Bestimmung der Eigenschaften und zum Vergleich der Materialien untereinander. Es ist hierbei von zentraler Bedeutung, einen Kernel zu verwenden, der die Porengeometrie der zu untersuchenden Materials möglichst genau widerspiegelt, da diese Geometrien maßgeblich das Verhalten des Adsorptivs mit dem Adsorbens bestimmen. Die Anwendung eines Kernels, der die Eigenschaften eines Adsorbens möglichst gut abbildet, ohne exakt damit übereinzustimmen, ist ein gängiges Vorgehen zur Bestimmung der porösen Eigenschaften derartiger Materialien.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Au<sub>55</sub>@UMCM-1

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden zunächst Goldcluster mit einem Durchmesser von insgesamt 2 nm dargestellt, die dann zur selektiven Belegung der Mesoporen eines UMCM-1 verwendet wurden. Ziel dieser selektiven Belegung ist die Erzeugung von fein verteilten katalytisch aktiven Zentren in den Mesoporen, die durch die freien Mikroporen eine optimale Zugänglichkeit für die zu katalysierenden Komponenten gewährleisten.

Abbildung 53 zeigt schematisch das Prinzip, welches dieser Ansatz verfolgt.

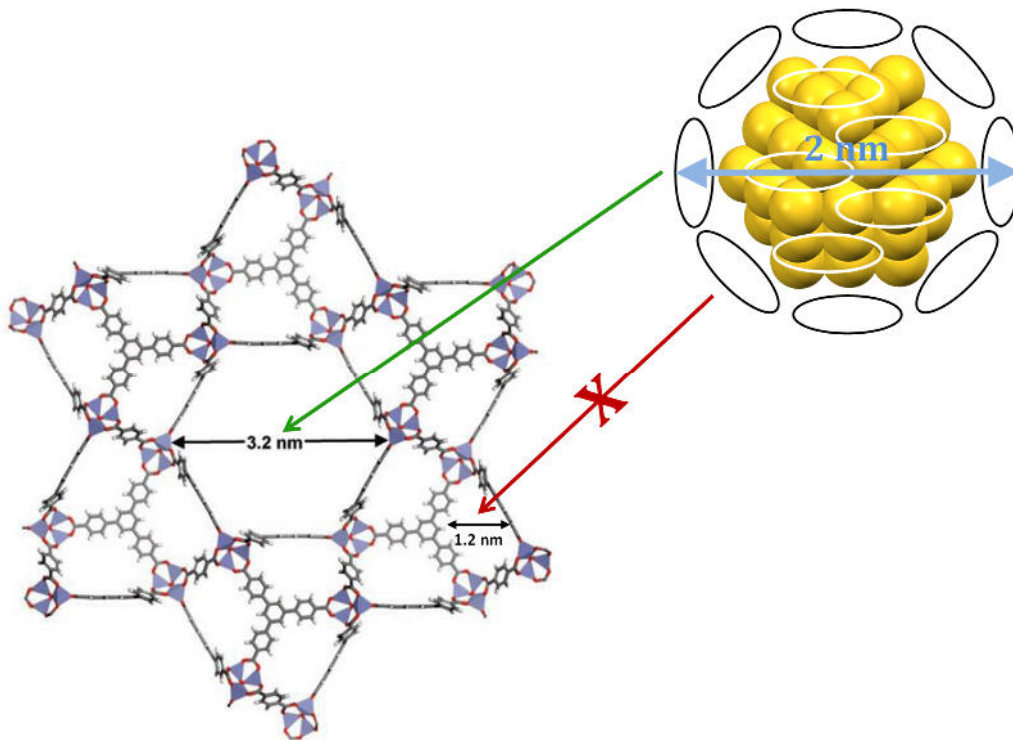


**Abbildung 53:** Schematische Darstellung der selektiven Belegung von Au<sub>55</sub> in das Netzwerk des UMCM-1. Der Au<sub>55</sub>-Cluster ist hier als gelbes Kalottenmodell gezeigt und von Liganden eingehüllt, die hier entsprechend durch Ellipsen angedeutet werden. Darstellung basierend auf Lit. [30].

Im Folgenden wird zunächst die Synthese der einzelnen Komponenten beschrieben, danach werden die verschiedenen Möglichkeiten der Einlagerung diskutiert. Insgesamt wurden drei verschiedene Einlagerungsansätze verfolgt. So wurden zunächst beide Systeme über eine postsynthetische Einlagerung zusammengeführt. Weiterhin erfolgten verschiedene in-situ Verfahren, bei denen zunächst eine Komponente separat dargestellt wurde und die andere Komponente während des eigentlichen Einlagerungsprozesses erzeugt wurde.

So wurde in einem Verfahren z.B. der  $\text{Au}_{55}$ -Cluster erzeugt, indem die Edukte in einen Synthesansatz hinzugefügt wurden, in dem bereits das zuvor dargestellte UMCM-1 suspendiert war. Die Bildung des  $\text{Au}_{55}$ -Cluster und die Einlagerung derselben erfolgten demnach in einem einzigen Reaktionsprozess.

Das Ziel aller Verfahren soll jedoch stets die dargestellte Wirt/Gastverbindung sein.

#### 4.1.1. Systematische Betrachtung der $\text{Au}_{55}$ -Cluster

Die in dieser Arbeit synthetisierten Cluster wurden hinsichtlich ihrer Qualität röntgenographisch untersucht und mit Literaturdaten<sup>109</sup> verglichen. Die relevanten Daten aus der Literatur für die Anordnung der Cluster in einem typischen Agglomerat sind in Abbildung 54 dargestellt.

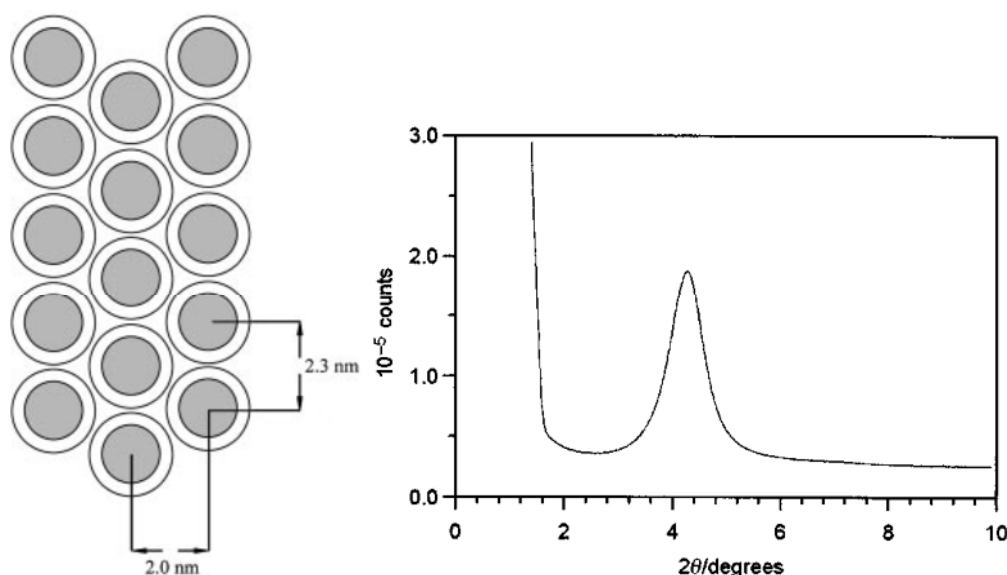


**Abbildung 54:** links: Packungsanordnung in einem Agglomerat aus  $\text{Au}_{55}$ -Clustern; rechts: experimentell bestimmter Reflex der Clusterabstände im Röntgenpulverdiffraktogramm. ). Mit Erlaubnis reproduziert von [109]. Copyright 1999 Royal Society of Chemistry

Auf der linken Abbildung ist eine schematische dichteste Packung der ligandenumhüllten  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in einer typischen agglomerierten Packung dargestellt inkl. der entsprechenden Abstände zwischen den Zentren der jeweiligen Cluster. Auf der rechten Seite ist das dazugehörige Röntgenpulverdiffraktogramm abgebildet, welches einen relativ breiten Reflex zeigt, dessen Winkelbereich mit den d-Werten korrespondiert, die in den Packungsschichten der Agglomerate gefunden werden. Die Breite des Reflexes rührt daher, dass das Diffraktogramm einer realen Probe aufgenommen wurde.

<sup>109</sup> G. Schmid, R. Pugin, T. Sawitowski, U. Simon, B. Marler, *Chem. Commun.* **1999**, 1303–1304.

Daher spielen verschiedene Effekte, wie z.B. Stapelfehler innerhalb der Agglomerate und unterschiedliche Größen der Ligandenhüllen der Au<sub>55</sub>-Cluster eine Rolle und führen zu einer Verbreiterung der Röntgenreflexe. Abbildung 55 zeigt simulierte Röntgenpulverdiffraktogramme, in denen Anordnungen der Cluster berechnet wurden, ohne den Einfluss der genannten Faktoren. Die Anordnung der Cluster ist in diesem Fall entweder ausschließlich hexagonal oder ausschließlich kubisch. In realen Proben liegen neben Teile der Agglomerate in kubischer Anordnung und Teile der Cluster in hexagonaler Anordnung vor, so dass dies als zusätzlicher Faktor für die beschriebene Breite des Reflexes in experimentellen Proben aufgeführt werden kann.

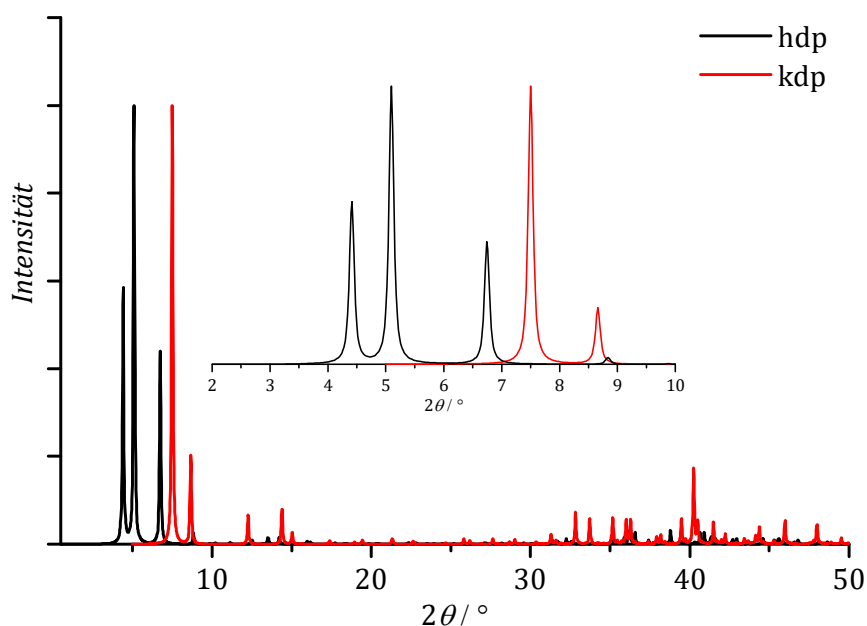


**Abbildung 55:** simulierte Röntgenpulverdiffraktogramme von Au<sub>55</sub>-Agglomeraten, in dem die beteiligten Cluster perfekt hexagonal angeordnet bzw. perfekt kubisch angeordnet sind.

Die Lage der Reflexe der hexagonalen Anordnung stimmen mit der Lage des breiten Reflexes aus der Literatur überein; man erkennt jedoch die genauen Netzebenenabstände und die typische Anordnung der Reflexe, die Netzebenen in hexagonalen Materialien zugeordnet werden können. Zum Vergleich ist in der Abbildung ebenfalls ein simuliertes Pulverdiffraktogramm einer kubisch dichtesten Packung der Goldcluster dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reflexe zu höheren Winkeln verschoben sind. Liegen also kubisch gepackte Bereiche neben hexagonalen Bereichen in einem Agglomerat vor, kommt es durch die Überlagerung der kubischen und hexagonalen Reflexe zu einer Ausbildung eines breiteren Reflexes bei niedrigen Beugungswinkeln.

Die Synthese der Goldcluster dieser Arbeit erfolgte nach einer Vorschrift von G.Schmid durch Reduktion eines Goldsalzes mit Hilfe von in-situ dargestelltem Diboran.<sup>122</sup> Abbildung 56 zeigt die Reaktionsschritte dieser Synthese.

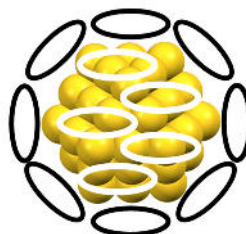
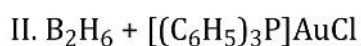


**Abbildung 56:** Reaktionsgleichungen zur Darstellung von Au<sub>55</sub>-Clustern. Schritt I. zeigt die Erzeugung des Diborans, welches direkt in Schritt II. mit dem entsprechenden Goldsalz zur Clusterspezies umgesetzt wird.

Das in Schritt I. dargestellte Diboran wurde direkt über ein Kühlfallensystem in die Reduktionslösung überführt und in Schritt II. als Reduktionsmittel eingesetzt. Eine stöchiometrische Betrachtung des Syntheseschrittes II. war nicht möglich, da bei dieser Reaktion eine Vielzahl an Nebenprodukten entsteht, die bislang noch nicht identifiziert wurden und abschließend ohne weitere Aufarbeitung in einem Filtrationsschritt entfernt wurden.<sup>122</sup>

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von Agglomeraten der in dieser Arbeit experimentell dargestellten Au<sub>55</sub>-Cluster ist in Abbildung 57 dargestellt.

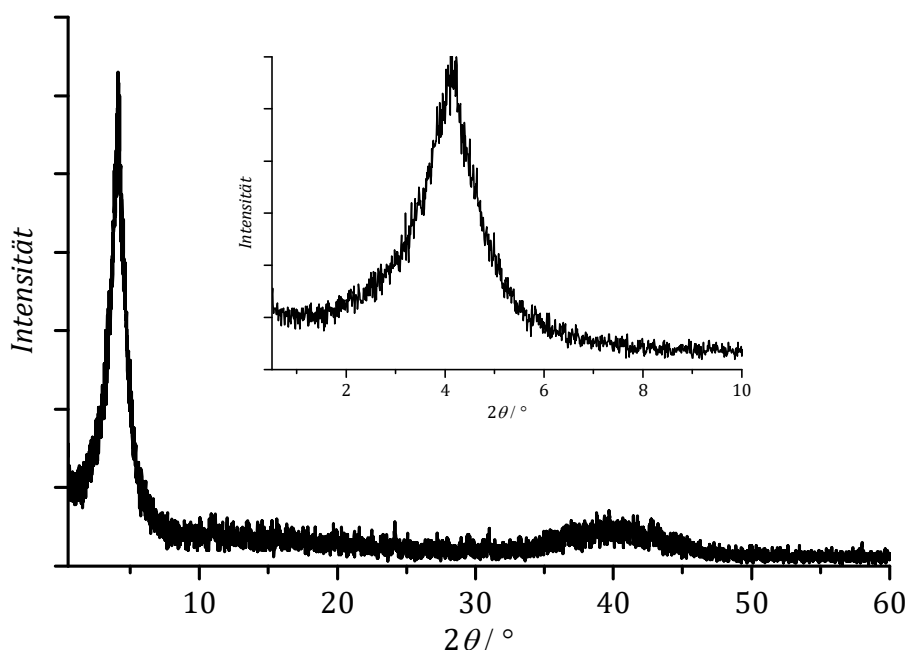


**Abbildung 57:** Röntgenpulverdiffraktogramm der im Experiment mit Hilfe von Diboran dargestellten Au<sub>55</sub>-Cluster. Das Inset zeigt den Kleinwinkelbereich, um die Gestalt des auftretenden Reflexes zu verdeutlichen.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt einen verbreiterten Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von  $4.1^\circ$ , was einem Netzebenenabstand von 2.2 nm entspricht. Dieser Wert entspricht den Daten der in Abbildung 54 dargestellten Literaturdaten inkl. der vorangegangenen Darstellung bezüglich der Verbreiterung des Reflexes. Es ist jedoch auch festzustellen, dass aufgrund der Lage des Reflexes überwiegend hexagonal angeordnete Cluster in den dargestellten Agglomeraten auftreten. Weiterhin ist ein sehr breiter Reflex um den  $2\theta$ -Wert von  $40^\circ$  zu erkennen. Dieser Reflex beinhaltet die Reflexe des reinen Volumenmaterials von Gold, das in geringen Mengen in den dargestellten Clustern enthalten ist.

Wie im Anhang (Abbildung 205, Abbildung 206) abgebildet, zeigen auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, dass die Ligandenhülle auch nach Trocknen und Redispergieren der Partikel noch intakt ist.

Einen noch tieferen Einblick in die Struktur der Goldcluster liefert zudem eine thermische Untersuchung durch die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, von engl. *differential scanning calorimetry*). Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 58 dargestellt.

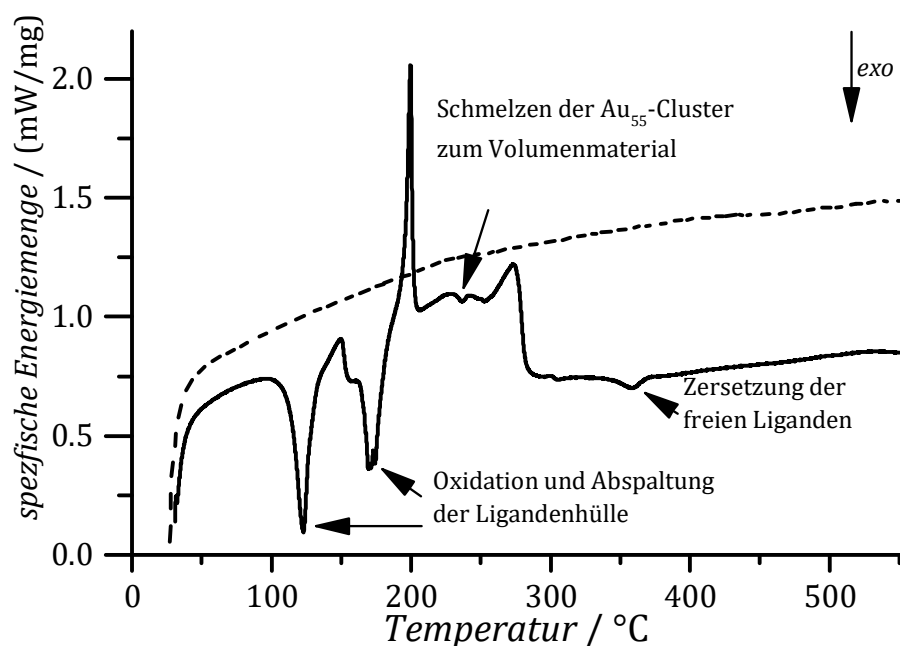


**Abbildung 58:** DSC-Untersuchung der ligandenstabilisierten  $\text{Au}_{55}$ -Cluster. Die durchgezogene Linie zeigt die Verbrennung des Clusters und die gestrichelte Linie zeigt eine zweite Messung, die mit dem Rückstand aus der ersten Messung durchgeführt worden ist.

Anhand der ersten Messkurve sind deutlich die unterschiedlichen Zersetzungsprozesse der Cluster zu erkennen. Bis 120 °C sind keine thermischen Prozesse, wie z.B. Zerfallsprozesse zu beobachten, da diese erst bei einer Temperatur von ca. 120 °C beginnen. Die thermische Untersuchung zeigt somit, dass die Cluster bis 120 °C thermisch belastbar sind.

Ab ca. 120°C sind zwei stark exotherme Vorgänge zu beobachten, die die Abspaltung der Ligandenhülle unter Oxidation der Liganden zu Phosphanoxiden und ähnlichen Oxidationsprodukten darstellen. Im Anschluss ist zwischen 200°C und 300°C ein stark endothermer Prozess zu erkennen, der das Schmelzen der Clusterpartikel und die Bildung eines Volumenmaterials aus Goldes symbolisiert. Eine Bildung von größeren Agglomeraten ist anhand der erhaltenen Daten der DSC unwahrscheinlich, da im weiteren Verlauf keinerlei weitere Schmelzprozesse zu beobachten sind, die auf eine spätere Entwicklung zum Volumenmaterials hindeuten. Schließlich sind ab ca. 350°C kontinuierliche, undefinierte exotherme Prozesse zu beobachten, die auf eine Zersetzung der nun freien organischen Liganden deuten.

Die in Abbildung 59 gezeigte DTA-MS-TG Analyse des Temperaturbereichs bis 120 °C zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DSC kaum Veränderungen an den ligandenstabilisierten Clustern im gezeigten Temperaturbereich.

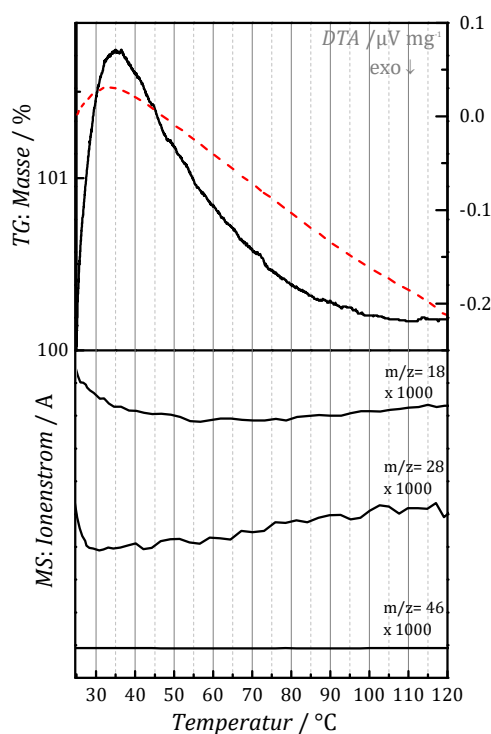


**Abbildung 59:** DTA-TG-MS Analyse des Temperaturbereichs bis 120 °C der ligandenstabilisierten Au<sub>55</sub>-Cluster. Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektrometrisch wurden die Massenzahlen 18, 28 und 44 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO und CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können.

Die thermische Analyse zeigt oxidative Veränderungen an den Liganden, welche zunächst zu einem Anstieg und in der Folge zu einem Abfall der Masse führen. Die massenspektroskopische Verfolgung zeigt hierzu diffuse Signale bei den detektierten Massenzahlen, so dass hier offenbar Prozesse stattfinden, die nicht zu einer definierten Abgabe von Wasser, Kohlenstoffmonooxid bzw. Kohlenstoffdioxid führen.

Vielmehr sieht es so aus, dass die Ligandenhülle schon bei tiefen Temperaturen zunächst Wasser aufnimmt und die Liganden möglicherweise zu Phosphanoxidderivaten oxidiert werden.

Die optisch zu erkennende Veränderung der Struktur durch die Vermessung in der DSC wird bereits in mikroskopischen Aufnahmen deutlich und zeigt wiederum, dass aus den einzelnen Clustern durchgehende Areale mit einheitlichem Goldvorkommen entstanden sind. Einige exemplarische Aufnahmen dieser Entwicklung sind in Abbildung 60 dargestellt.

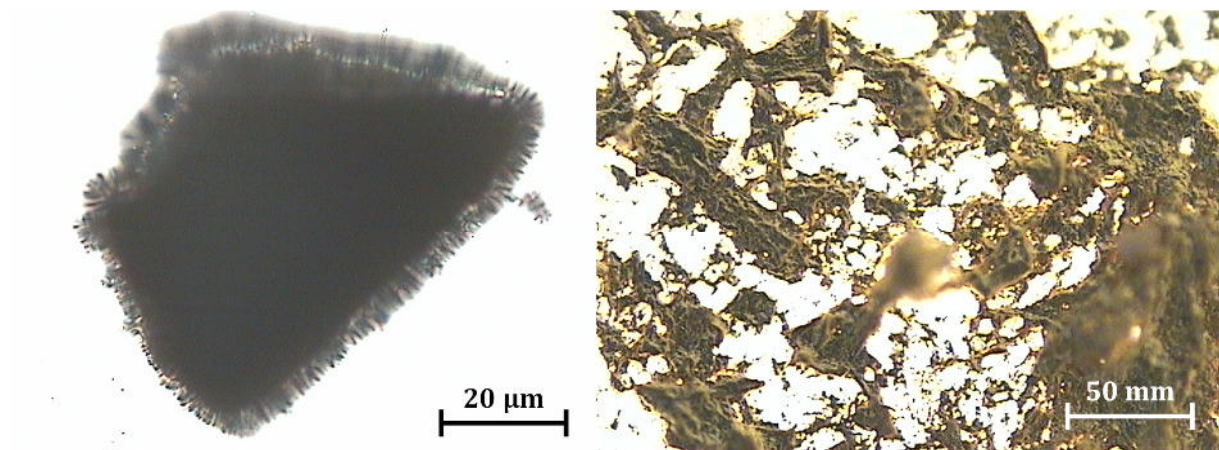


**Abbildung 60:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Au<sub>55</sub>-Cluster vor (links) und nach (rechts) der DSC-Behandlung.

Die vormals schwarzen nanoskaligen Goldstrukturen liegen nach der thermischen Behandlung in einer erstarrten Schmelze von makroskopischem, gelbschimmerndem Gold vor.

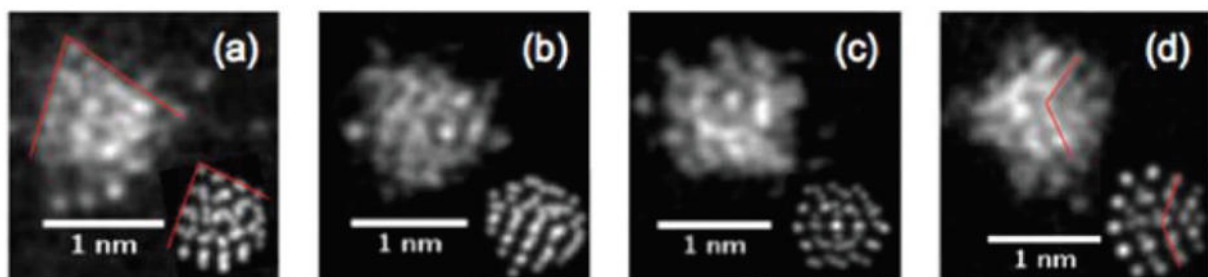


**Abbildung 61:** HAADF-STEM Aufnahmen der Au<sub>55</sub>-Cluster in verschiedenen Orientierungen. Die Insets sind simulierte Strukturen, die von ihrer Orientierung am ehesten zu den Aufnahmen passen.<sup>110</sup>

<sup>110</sup> N. Jian, C. Stapelfeldt, K.-J. Hu, M. Fröba, R. E. Palmer, *Nanoscale* **2015**, 7, 885–888.

In Abbildung 61 sind HAADF-STEM-Aufnahmen eines  $\text{Au}_{55}$ -Clusters aus verschiedenen Orientierungen dargestellt. Diese wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von R.E. Palmer aus den in dieser Arbeit dargestellten  $\text{Au}_{55}$ -Clustern erstellt.

Sie zeigen die innere Ordnung der Au-Atome im Verbund des Clusters und der Vergleich mit den simulierten Clusteranordnungen untermauert den hohen Ordnungsgrad der Au-Atome im Inneren der experimentell dargestellten  $\text{Au}_{55}$ -Cluster. In dieser Arbeit wurde speziell untersucht, welche Orientierungen in Clustern auftreten, die nach der Synthese von Schmid dargestellt wurden. Wie weiter oben gezeigt, wurden die Cluster dieser Arbeit mit dieser Methode dargestellt. Zur Untersuchungen der Orientierung wurden zunächst simulierten TEM-Aufnahmen mit Hilfe von DFT Rechnungen erzeugt, die unterschiedliche Möglichkeiten der Orientierung der Partikel innerhalb der Goldcluster zeigen. Abbildung 62 zeigt eine Übersicht dieser simulierten Strukturanordnungen.

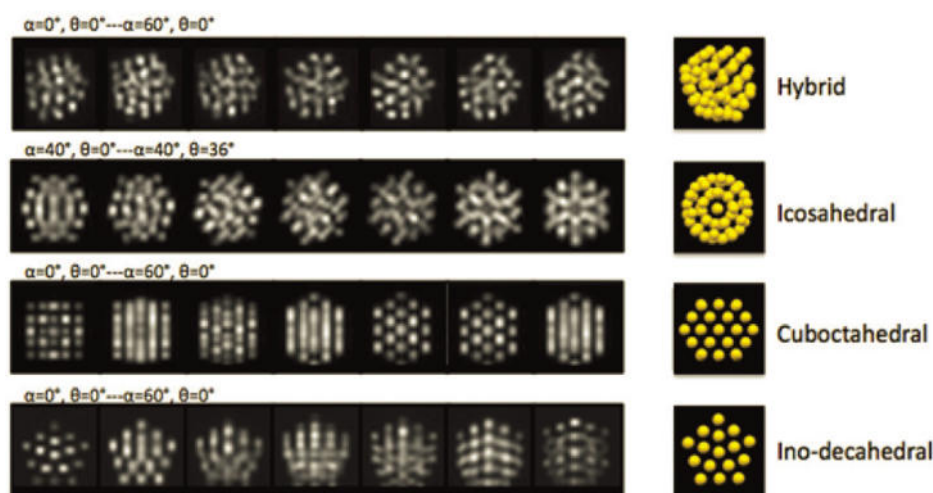


**Abbildung 62:** Simulierte Anordnungen von Goldpartikeln in einem Goldcluster, die mit Hilfe von DFT-Rechnungen erstellt wurden. Der Anordnungstyp „Hybrid“ ist hierbei die weiter oben bereits beschriebene Mischung aus einer kubischen und hexagonalen Anordnung der Goldatome.<sup>110</sup>

Im weiteren Verlauf wurden die experimentell dargestellten Partikel mit den Simulationen verglichen, so dass festgestellt werden konnte, dass die Partikel größtenteils der „Hybrid“-Anordnung entsprechen und somit die erwartete Anordnung zeigen.

Anhand der Größenachse in Abbildung 61 ist weiterhin zu erkennen, dass der Durchmesser der Cluster ohne die Liganden, welche in den TEM-Aufnahmen aufgrund des zu geringen Abbildungscontrastes in der elektronenmikroskopischen Darstellung nicht visualisiert werden können, lediglich etwa 1.3-1.5 nm beträgt. Dieser Wert deckt sich mit den Erwartungen. Berechnet man die Größe eines  $\text{Au}_{55}$ -Cluster mit Hilfe der Atomradien von reinem Gold ergibt sich ein Wert von 1.4 nm.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Au<sub>55</sub>-Cluster aufgrund Ihrer Reinheit und Ihrer Stabilität sehr gut geeignet sind, um sie größenselektiv in die Mesoporen eines UMCM-1 Gerüsts, welche einen Durchmesser von 3 nm aufweisen, einzulagern. Über die gesamte Probe konnten keine Verunreinigungen detektiert werden, die die Selektion beeinflussen können.

#### 4.1.2. UMCM-1

Als Wirtmaterial wurde in dieser Arbeit die metall-organische Gerüstverbindung UMCM-1 verwendet, da sie die beiden bereits in Abschnitt 1.2.3.2 beschriebenen unterschiedlichen spezifischen Porengrößen aufweist. Um die Qualität der Wirtstruktur zu überprüfen, werden in diesem Teil der Arbeit die dargestellten UMCM-1-Materialien hinsichtlich Ihrer Eigenschaften untersucht und charakterisiert. Die Synthesen erfolgten in Anlehnung an eine Vorschrift von Matzger *et al.*<sup>111</sup>

Die Auswertung der Stickstoffphysisorption einer repräsentativen Probe ist in Abbildung 63 dargestellt.

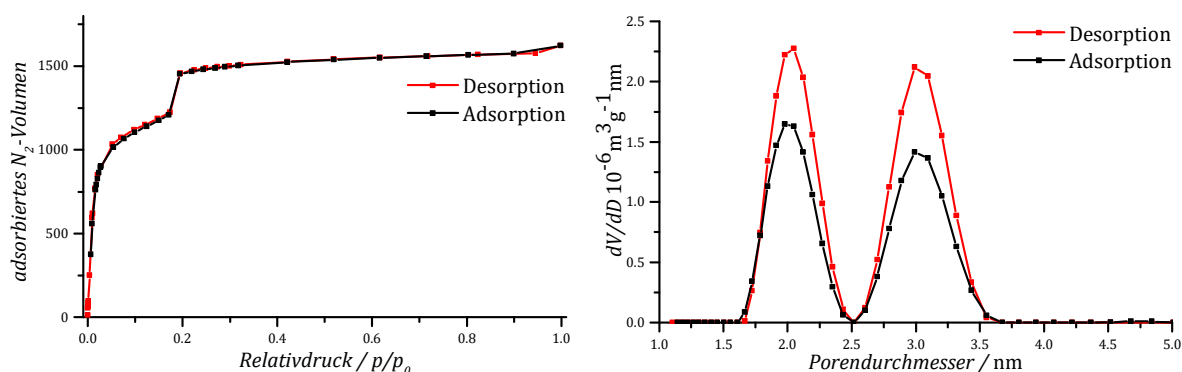


**Abbildung 63:** Beide Äste einer Stickstoffphysisorptionsisotherme (links) und die daraus resultierenden Porengrößenverteilungen eines dargestellten UMCM-1. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Sowohl die Adsorption als auch die Desorption der Stickstoffphysisorptionsisotherme zeigen zwei Stufen, bei denen schlagartig große Mengen an Stickstoff adsorbiert werden. Dieser schlagartige Anstieg der Isotherme deutet auf die zwei erwarteten definierten Porengrößen der Gerüststruktur hin. Die Isotherme lässt sich am ehesten als Typ I Isotherme beschreiben angeben, die eine zweite Stufe enthält, deren Verlauf einer Isotherme des Typs IV(b) entspricht. Die BET-Oberfläche des dargestellten UMCM-1 beträgt 4300 m<sup>2</sup>/g und liegt damit im Bereich der Erwartungen.

<sup>111</sup> K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 677 –680.

Die berechneten Porengrößenverteilungen zeigen in Übereinstimmung dazu, dass Mikroporen mit einem Durchmesser von 1.9 nm und Mesoporen mit einem Durchmesser von 3 nm vorliegen. Weitere Poren mit anderen Durchmessern ergeben sich aus den Messungen nicht. Weiterhin wird deutlich, dass die berechneten Porengrößenverteilungen aus dem Adsorptionsast und dem Desorptionsast übereinstimmen. Somit lässt sich schließen, dass die Porengrößen real in der Struktur auftreten sind und nicht durch die Fehler, die durch die Verwendung der Kernels, welche nicht exakt für die gemessenen Materialien berechnet wurden, entstanden sind.

Die Anteile des mesoporösen bzw. mikroporösen Porenvolumens wurden mit Hilfe der Software zur Bestimmungen der Sorptionseigenschaften bestimmt.

Die Berechnung ergibt ein Volumen für Poren mit einem Durchmesser von bis zu zwei Nanometern von  $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  und ein Gesamtvolumen aller Poren von  $2.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Aus diesen Werten ergibt sich ein Volumenanteil der Mesoporen in der Struktur von 30 %.

Anhand dieses Wertes lässt sich im Weiteren ermitteln, wieviel Clustermaterial theoretisch benötigt wird, um alle Mesoporen der Struktur mit Clustereinheiten zu besetzen. Die Ergebnisse der Sorptionsmessung zeigen, dass eine Porenstruktur vorliegt, die für die selektive Einlagerung von  $\text{Au}_{55}$ -Clustern geeignet ist.

Um die Qualität der Gerüststruktur weiter zu beschreiben und hinsichtlich ihrer periodischen Eigenschaften zu beurteilen, wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 64 gezeigt.

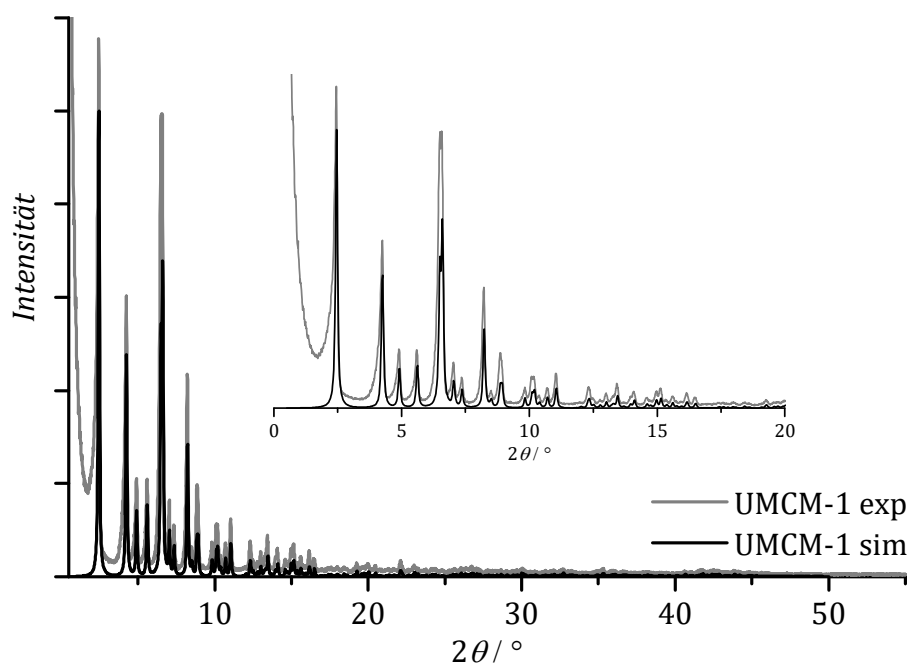


**Abbildung 64:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme eines simulierten UMCM-1 und einer experimentell dargestellten Gerüststruktur des Typs UMCM-1. Als Inset ist der Kleinwinkelbereich dargestellt, der die Übereinstimmung beider Strukturen verdeutlicht.

Das simulierte Röntgenpulverdiffraktogramm wurde auf der Basis einer Einkristallstruktur aus Literatur 111 berechnet.

Der Vergleich der Röntgenbeugungsdiffraktogramm des dargestellten UMCM-1 und eines simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms zeigt, dass die Reflexe der experimentell dargestellten Struktur fast vollständig mit den Reflexen der simulierten Struktur übereinstimmen. Es ist also ein Gerüst entstanden, welches lediglich einen vernachlässigbaren Grad an Kristalldefekten zeigt und somit von hoher Qualität ist. Um geeignete Bedingungen für die Einlagerungen zu finden, wurde der synthetisierte UMCM-1 zunächst hinsichtlich seiner thermischen Eigenschaften und hier insbesondere seiner thermischen Stabilität untersucht. Das Ergebnis dieser DTA-TG-MS-Analyse ist in Abbildung 65 dargestellt.

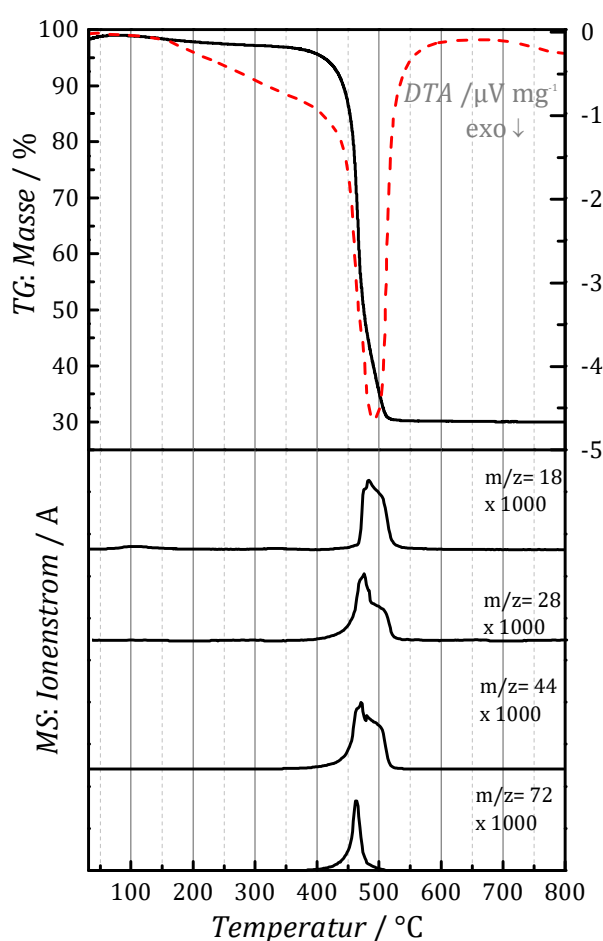


**Abbildung 65:** DTA-TG-MS-Analyse der metall-organischen Gerüstverbindung UMCM-1. Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektrometrisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 44 und 72 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser (in Form von  $\text{H}_2\text{O}^+$ ), CO (in Form von  $\text{CO}^+$ ),  $\text{CO}_2$  (in Form von  $\text{CO}_2^+$ ) und Benzol (in Form von  $\text{C}_6^+$ ) zugeordnet werden können.

In der massenspektrometrischen Verfolgung ist zu erkennen, dass er Verbrennungsprozess mit der Abgabe der bei dieser Struktur erwarteten Zerfallsprodukte CO, CO<sub>2</sub>, Wasser und Benzol einhergeht. Darüber hinaus sind keine Signale in der Massenspektrometrie detektiert worden.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstandes, welcher eine Restmasse von 30% der Ursprungsmasse aufweist, kann identifiziert werden als Zinkoxid, welches aufgrund der untersuchten Gerüststruktur erwartet werden konnte. Der molare Anteil an Sauerstoff und Zink in der Struktur, der zu Zinkoxid umgesetzt werden kann beträgt 31 %, so dass die Restmasse in vollem Umfang in den Erwartungen liegt. Die thermische Untersuchung zeigt, dass die Struktur thermisch bis 400 °C belastbar ist und somit Einlagerungen unter erhöhter Temperatur prinzipiell möglich sein sollten. Wie sich in den folgenden Abschnitten zeigen wird, wird diese thermische Stabilität ausgenutzt bei Einlagerungen in siedenden Lösungsmitteln wie z.B. Benzol.

#### 4.1.3. Physikalische Mischungen von Au<sub>55</sub> und UMCM-1

Um alle Mesoporen des UMCM-1 Gerüsts mit Au<sub>55</sub>-Clustern zu belegen ist ein theoretisch berechneter Gewichtsanteil von 75 w% an Au<sub>55</sub>-Clustern notwendig. Es wurden zunächst physikalische Mischungen beider Komponenten in unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen unterschiedlicher physikalischer Mischungen ist in Abbildung 66 dargestellt.

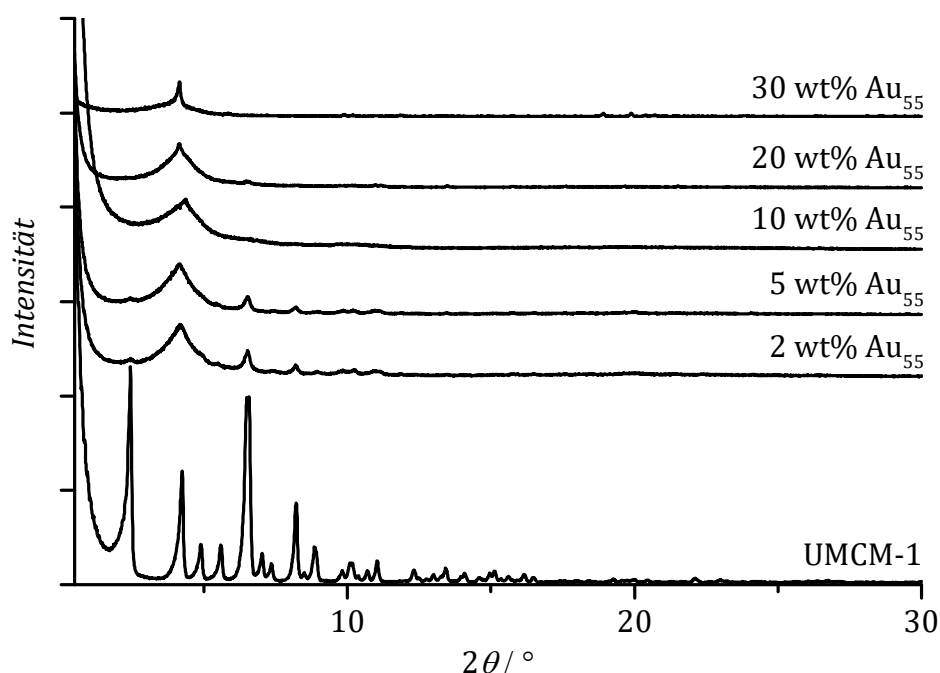


**Abbildung 66:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von physikalischen Mischungen aus UMCM-1 und verschiedenen Gewichtsanteilen Au<sub>55</sub>-Cluster.

Wie sich zunächst zeigt, ist die reine Gerüststruktur bei der verwendeten Mischungsmethode im Mörser mechanisch stabil. Die Lage und Intensität der Reflexe bleibt bei der reinen Verbindung erhalten. Ein röntgenographischer Vergleich der verschiedenen Gewichtsanteile zeigt, dass in einer physikalischen Mischung schon bei geringen Anteilen an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern ein deutlicher Reflex der Anordnung der Clusterpackung („Hybrid“-Typ) zu erkennen ist. Hieraus lässt sich zunächst ableiten, dass durch eine einfache mechanische Behandlung der Proben die Agglomerate nicht signifikant aufgebrochen werden können. Weiterhin folgt daraus, dass auf diese Art keine Mischungen erzeugt werden können, in denen einzelne Cluster durch Vermischen im Mörser selektiv in die Gerüststruktur eingelagert werden. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Intensität der Reflexe, durch welche die UMCM-1 Struktur beschrieben werden immer weiter abnimmt mit zunehmendem Anteil an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern. Die Intensität des Reflexes der parallelen Schichten des Agglomerats überlagert in diesen Fällen das Röntgenbeugungsdiffraktogramm der UMCM-1 Struktur, da die Au-Zentren aufgrund ihrer röntgenographischen Eigenschaften einen deutlich höheren Streukontrast haben, als die restlichen Teile der Gerüststruktur.

Die Zugänglichkeit der Porenstruktur des UMCM-1 wurde auch mit Hilfe der  $\text{N}_2$ -Physisorption untersucht. Ausgewählte Physisorptionsisothermen dieser Untersuchungen sind in Abbildung 67 gezeigt.

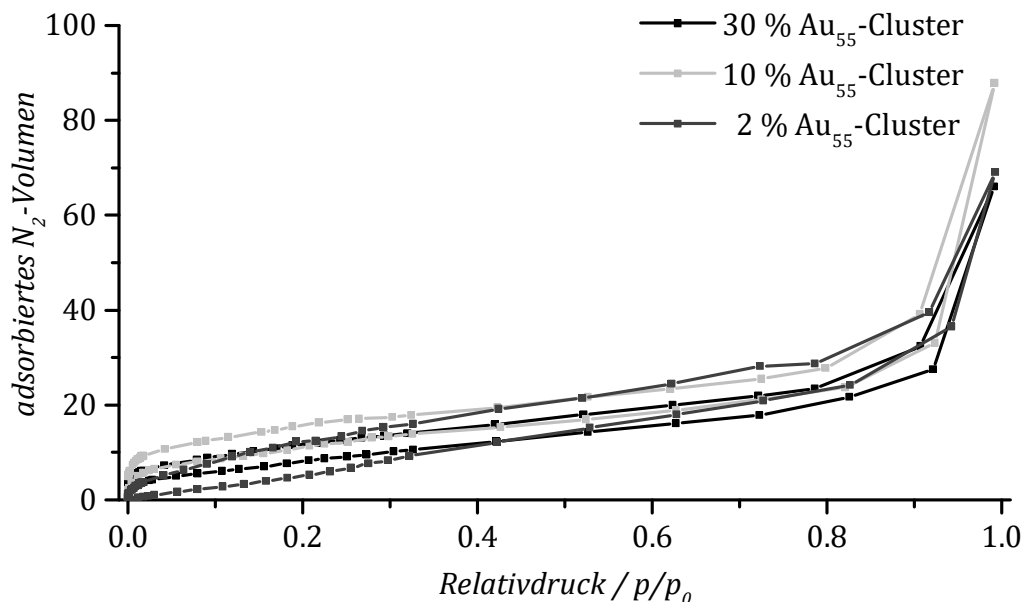


**Abbildung 67:** Stickstoffphysisorptionsisothermen der physikalischen Mischungen von UMCM-1 und unterschiedlichen Anteilen an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K.

Anhand der Stickstoffphysisorptionsisothermen lässt sich erkennen, dass durch die physikalischen Mischungen beider Substanzen die Zugänglichkeit des Porensystems des UMCM-1 komplett blockiert wird. Die ursprünglich zugängliche Oberfläche des UMCM-1-Gerüsts (BET: 4300 m<sup>2</sup>/g) sinkt bei allen Beladungen auf unter 100 m<sup>2</sup>/g und es liegen keine definierten Porengrößenverteilungen mehr vor. Wie man der Abbildung entnehmen kann, ist mit zunehmender Beladung kein weiterer Abfall der Oberfläche zu beobachten. Alle Isothermen sind dem Isothermentyp II zuzuordnen. Es treten bei allen Isothermen über den gesamten Druckbereich Hysteresen auf, auf die Heterogenität der Materialoberfläche zurückzuführen sind.

Eine Übersicht über die erwarteten BET-Oberflächen mit den erhaltenen BET-Oberflächen ist in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1:** Erwartete und tatsächliche BET-Oberflächen von physikalischen Mischungen von Au<sub>55</sub> und UMCM-1 mit unterschiedlichen Anteilen an Goldcluster.

| <b>Beladung<br/>[%]</b> | <b>erwartete BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> | <b>tatsächliche BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>2</b>                | 4200                                                       | <100                                                          |
| <b>5</b>                | 4080                                                       | <100                                                          |
| <b>10</b>               | 3870                                                       | <100                                                          |
| <b>20</b>               | 3440                                                       | <100                                                          |
| <b>30</b>               | 3010                                                       | <100                                                          |

In allen Fällen ist ein kompletter Verlust der Porosität und der Oberfläche zu erkennen. Die Porenvolumina sind nicht mehr berechenbar, da die Oberfläche mit Hilfe der BET-Gleichung nicht innerhalb der Geräteparameter bestimmbar ist (siehe Abschnitt 3). Der nahezu vollständige Verlust der Oberfläche und der damit einhergehende massive Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Oberfläche lässt sich damit erklären, dass die Goldagglomerate aufgrund ihrer Größe nicht in die Poren der Struktur eindringen konnten und sich somit auf der Oberfläche der MOF-Partikel angelagert haben. Die angelagerten Metallagglomerate haben dann das Porensystem von außen unzugänglich gemacht, indem sie als eine Art „Pfropfen“ die Eingänge der Porenkanäle verschlossen haben. Diese Annahme wird untermauert durch die in Abbildung 66 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme. Wie dort bereits beschrieben, tritt der Reflex der Anordnung der Goldagglomerate mit zunehmender Beladung hervor. Dieser Effekt wird dadurch begünstigt, dass sich die Agglomerate auf der Oberfläche der MOF-Partikel befinden und so der Kontrast des reinen Volumenmaterials (Goldcluster) zur Gerüststruktur (UMCM-1), welches eine wesentlich geringere kristalline Dichte aufweist, weiter erhöht wird.

#### 4.1.4. Imprägnierung eines UMCM-1 mit Au<sub>55</sub> durch postsynthetische Einlagerung

Der erste Ansatz zur Imprägnierung verfolgt den Weg der postsynthetischen Einlagerung. Hierbei wurden die Au<sub>55</sub>-Cluster und der UMCM-1 zunächst unabhängig voneinander dargestellt und erst in einem finalen Schritt zusammengebracht. Für die finale Einlagerung wurden unterschiedliche Massenverhältnisse und Einlagerungsbedingungen untersucht, deren Resultate in diesem Abschnitt dargestellt und verglichen werden. Die in diesem Abschnitt dargestellten Proben enthalten vornehmlich geringere Anteile an Gold, da sich aus dem vorhergehenden Abschnitt gezeigt hat, dass selbst kleine Goldanteile einen signifikanten Einfluss auf das Endprodukt haben.

Das Ziel der folgenden Proben ist zunächst nicht die quantitative Belegung des freien Mesoporenvolumens, sondern vielmehr die Untersuchung, in welchem Maße überhaupt eine Einlagerung stattfinden kann. Zunächst folgt jedoch ein Abschnitt, der die Stabilität der reinen Gerüstverbindung und die Stabilität der Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Strukturen unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

##### 4.1.4.1. Stabilitätsuntersuchungen für spezifische Einlagerungsbedingungen

Um die Stabilität der Gerüststruktur unter den unterschiedlichen Bedingungen zu untersuchen, wurde zunächst getestet, ob die Länge der Einlagerung einen Einfluss auf die Gerüststruktur hat. Hierzu wurden entsprechende Proben zunächst in Dichlormethan dargestellt und röntgenographisch untersucht. Das Ergebnis der Untersuchung ist in Abbildung 68 gezeigt.

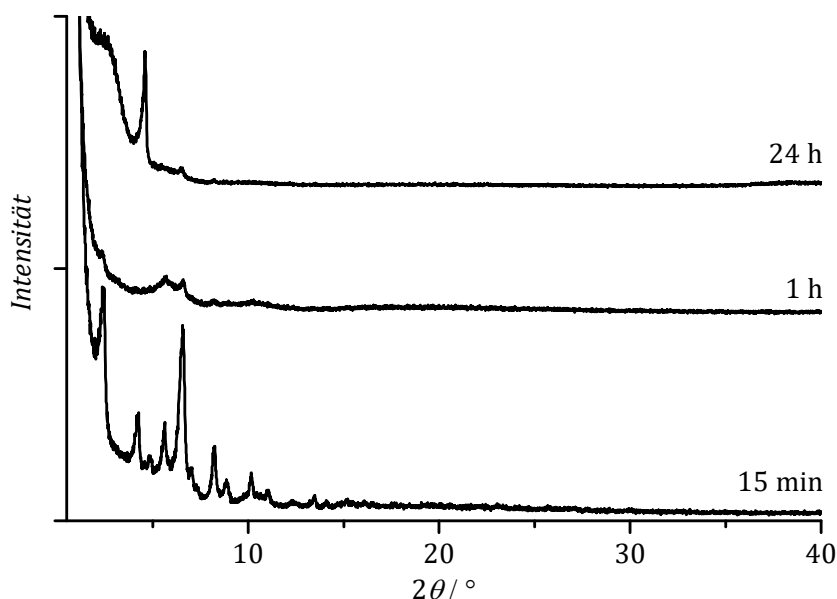


**Abbildung 68:** Röntgenpulverdiffraktogramme von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von 2 wt% Au<sub>55</sub>-Cluster in UMCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch Rühren im Suspensionsmittel Dichlormethan eingelagert. Beobachtet wurde die Strukturveränderung über die Zeit des Rührens.

Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Struktur bereits nach 1 h fast vollständig amorph ist. Lediglich ein paar sehr breite, schwach ausgeprägte Reflexe zeigen sich im Röntgenpulverdiffraktogramm, die auf einen geringen verbliebenen Grad von Kristallinität hindeuten. Nach 15 min ist die Struktur noch vollständig intakt. Daher ist zunächst festzustellen, dass die Struktur unter den Einlagerungsbedingungen nicht stabil ist. Betrachtet man das Ergebnis nach 24 h Rühren in Dichlormethan, ist zu erkennen, dass die Struktur zum einen vollständig zerstört wurde und zum anderen zeigt sich wieder ein Reflex, der auf eine hexagonale Anordnung von Au<sub>55</sub> Agglomeraten hinweist.

Ein analoger Versuch wurde mit dem Suspensionsmittel Benzol durchgeführt. Das Verhalten der Proben deckt sich mit den Ergebnissen der Untersuchung in Dichlormethan und ist daher nicht graphisch dargestellt.

In weiteren Versuchsreihen wurde untersucht, ob die Wirt/Gast-Materialien Au<sub>55</sub>@UMCM-1 unter thermischer Aktivierung eine Verbesserung bzw. eine Veränderung Ihrer Eigenschaften zeigen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist die Grundlage für die nachfolgenden durchgeführten Einlagerungsuntersuchungen. Durch die thermische Aktivierung von Gerüststrukturen können in der Regel verbliebene Lösungsmittelreste und ähnliche Fremdmoleküle aus der Gerüststruktur entfernt werden. Es wurden hier thermische Aktivierungen bis 100 °C verwendet, da bei einer Temperatur über 100 °C der Zersetzungsprozess der eingesetzten Au<sub>55</sub>-Cluster beginnt (vergl. Abbildung 58). Da für Einlagerungen mit 2 wt% Au<sub>55</sub> im Suspensionsmittel Dichlormethan die besten Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden diese Materialien im Folgenden für die Aktivierungsversuche verwendet. Hierzu wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen 24 h thermisch behandelt. Die hervorgegangenen Materialien wurden auch hier wieder zunächst röntgenographisch untersucht. Abbildung 69 zeigt einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme, deren Materialien bei verschiedenen Temperaturen aktiviert worden sind.

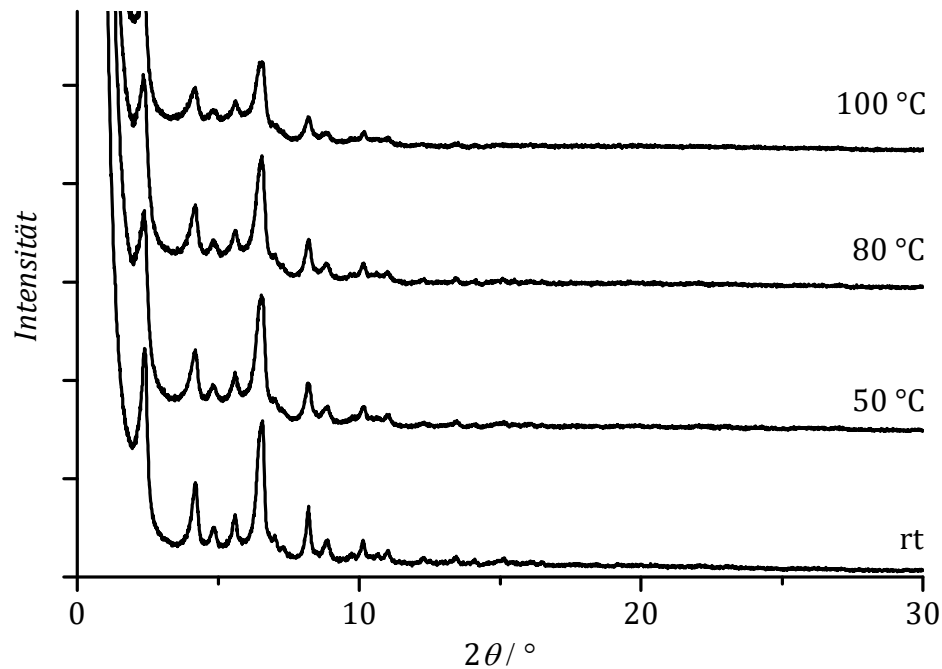


**Abbildung 69:** Röntgenpulverdiffraktogramme von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von 2 wt% Au<sub>55</sub>-Cluster in UCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch 15 min Rühren im Suspensionsmittel Dichlormethan eingelagert. Variiert wurde die Aktivierungstemperatur der dargestellten Strukturen. Die Aktivierungsdauer betrug stets 24 h.

Es ist zu erkennen, dass die Kristallinität der MOF-Struktur über alle Aktivierungstemperaturen weitestgehend erhalten bleibt. Erst bei einer Temperatur von 100 °C ist ein leichter Rückgang der Intensitäten der Reflexe zu registrieren. In der Abbildung aus Gründen der Übersicht der höhere Winkelbereich nicht dargestellt, da dort keine Reflexe auftraten, die auf das Vorhandensein von Gold in Form von Volumenmaterial hindeuten. Zur Überprüfung des Porensystems wurden alle Materialien im Anschluss mit Hilfe der Stickstoffphysisorption charakterisiert. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 70 dargestellt.

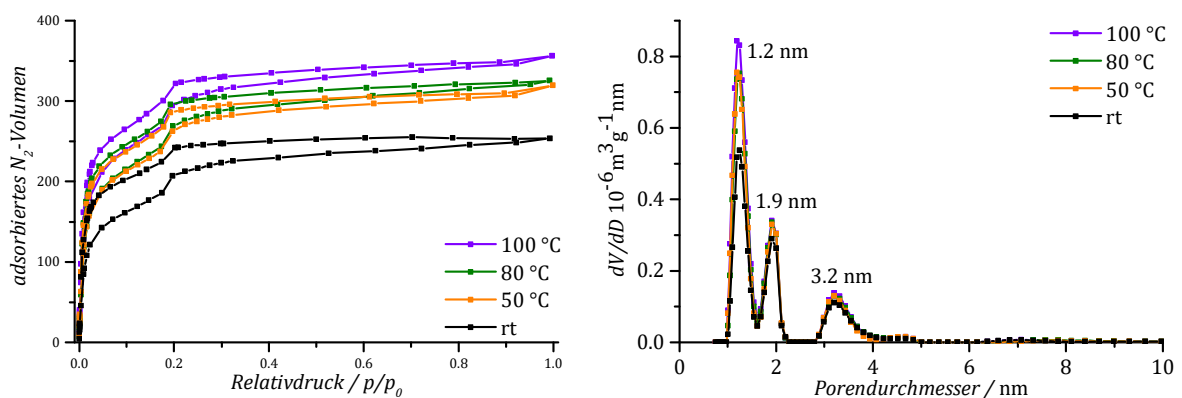


**Abbildung 70:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von 2 wt% Au<sub>55</sub>-Cluster in UCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch 15 min Rühren im Suspensionsmittel Dichlormethan eingelagert. Variiert wurde die Aktivierungstemperatur der dargestellten Strukturen. Die Aktivierungsdauer betrug stets 24 h. Die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die thermische Aktivierung erfolgte stets nach der Darstellung der Proben, um sicherzustellen, dass Reste von Lösungsmittel aus dem Einlagerungsprozess entfernt werden konnten und dass sich die Struktur inkl. der eingelagerten Goldcluster nicht durch den Aktivierungsprozess verändert. Anhand der graphischen Auftragung der Ergebnisse lässt sich auf den ersten Blick feststellen, dass die Oberfläche und das Porenvolumen mit steigender Aktivierungstemperatur zunehmen.

Der Verlauf der Isotherme und das Porensystem, in dem gemischte Porengrößen auftreten bleiben über den gesamten Temperaturbereich bestehen. Die zusätzliche Porengröße wird auch hier wieder verursacht durch Goldpartikel bzw. Agglomerate, die den Zugang zu den Mesoporenkanälen teilweise blockieren und somit kleinere Porengrößen suggerieren. Die Proben dieser Aktivierungsreihe stammen aus der gleichen Charge, so dass diese Beobachtung systematisch bei allen Aktivierungsversuchen auftritt. Die numerischen Daten für diese Auswertung sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:** BET-Oberflächen, Porenvolumina, Porendurchmesser und Mesoporenanteil von Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Strukturen, die bei verschiedenen Temperaturen aktiviert wurden.

| <b>Aktivierungs-<br/>temperatur<br/>[°C]</b> | <b>BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> | <b>Porenvolumen<br/>[cm<sup>3</sup>/g]</b> | <b>Porendurchmesser<br/>[nm]</b> | <b>Anteil an<br/>Mesoporen<br/>[%]</b> |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| <b>rt</b>                                    | 723                                              | 0.36                                       | 1.2, 1.9, 3,2                    | 13                                     |
| <b>50</b>                                    | 903                                              | 0.45                                       | 1.2, 1.9, 3,2                    | 16                                     |
| <b>80</b>                                    | 928                                              | 0.46                                       | 1.2, 1.9, 3,2                    | 16                                     |
| <b>100</b>                                   | 1006                                             | 0.51                                       | 1.2, 1.9, 3,2                    | 22                                     |

Durch die thermische Aktivierung konnte die BET-Oberfläche um fast 300 m<sup>2</sup>/g erhöht werden und das Porenvolumen hat um 0.15 cm<sup>3</sup>/g zugenommen. Ebenso konnte der Mesoporenanteil erhöht, werden, so dass man davon ausgehen kann, dass dort kein Lösungsmittel aus dem Einlagerungsprozess mehr vorliegt. Dieses Ergebnis entspricht insofern den Erwartungen, als dass die thermische Aktivierung bei MOFs häufig nützlich ist, um die Poren der Struktur zu leeren und die Qualität des Gerüsts zu verbessern. Interessant ist, dass die Einlagerungen von Goldclustern den Aktivierungsprozess nicht negativ beeinflusst hat und das Gold nicht das Porensystem blockiert, so dass man feststellen kann, dass eine thermische Aktivierung zu einer Verbesserung der Eigenschaften des Systems führt. Die beste Aktivierungstemperatur ist demnach 100 °C, so dass dieser Wert für zukünftige Experimente in dieser Arbeit verwendet wird. Eine Veränderung der Ligandenhüllen, die zu einer Veränderung der Ergebnisse führt, ist bei den verwendeten Temperaturen zur Aktivierungen nicht zu erwarten (vgl. Abbildung 58).

#### 4.1.4.2. *Imprägnierung durch belastungsfreies Durchmischen der Edukte in einem Suspensionsmittel*

Da die Einlagerung durch eine einfache physische Durchmischung nicht erfolgreich war, wurde als weitere Methode in der vorliegenden Arbeit das Schwenken der Imprägnierungsedukte in einem Suspensionsmittel mit Hilfe eines Schwingtisches verwendet. Als Suspensionsmittel wurde zum einen Dichlormethan verwendet, in welchem die Au<sub>55</sub>-Cluster sehr gut löslich sind und zum anderen Benzol, welches als Syntheselösungsmittel für die Darstellung der Au<sub>55</sub>-Cluster verwendet wird. Wie sich in Abschnitt 4.1.4.3 zeigt, ist der MOF in beiden Lösungsmitteln stabil, so dass eine Einlagerung der Goldpartikel unter Erhalt der Gerüststruktur prinzipiell möglich ist. In Abbildung 71 sind zunächst die Röntgenpulverdiffraktogramme gezeigt, welche nach der Imprägnierungsbehandlung in Dichlormethan aufgenommen wurden.

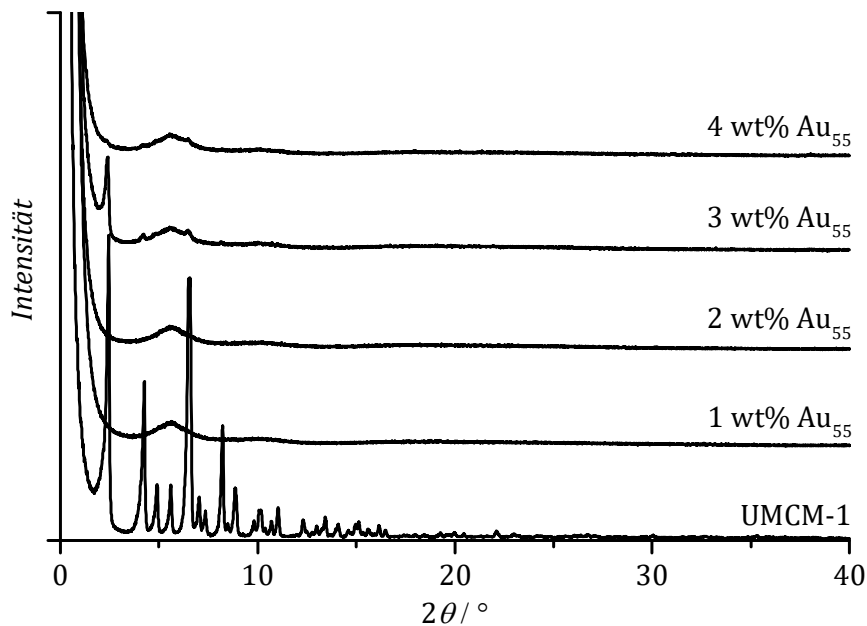


**Abbildung 71:** Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Einlagerung verschiedener Mengen Au<sub>55</sub>-Cluster in UCM-1 durch Schwenken beider Edukte in Dichlormethan für eine Dauer von 15 min.

Es ist zunächst zu erkennen, dass das Röntgenbeugungsdiffraktogramm des reinen UCM-1 in den dargestellten Produkten bereits bei kleinen Massenanteilen von Au<sub>55</sub>-Clustern nicht mehr zu erkennen ist.

Im Gegensatz zu den physikalischen Mischungen ist jedoch zu sehen, dass der auftauchende Reflex nicht einer Ordnung in den Clusterebenen zugeordnet werden kann. Während der Reflex für die parallelen Clusterebenen in den Agglomeraten bei einem 2θ-Wert von ca. 4° liegt, zeigen sich in den hier dargestellten Proben sehr breite, wenig intensive Reflexe bei einem 2θ-Wert von über 5°, die häufig bei Proben zu beobachten waren, deren Struktur ungeordnet vorliegt.

Daraus lässt sich zum einen schließen, dass die Cluster durch das Suspendieren in Dichlormethan ihren kristallinen Verbund verlassen haben. Zum anderen jedoch bedeutet der völlige Verlust des UMCM-1 Röntgenbeugungsdiffraktogramms auch, dass die Cluster die Poren der Gerüststruktur nicht periodisch belegt haben und die Ordnung der ursprünglichen Gerüststruktur so entscheidend gestört haben, dass das Gerüst nicht mehr röntgenographisch detektiert werden kann. Auch hier können wieder die Gründe des vorhergehenden Abschnitts angeführt werden. Die Goldcluster sind nicht in das Porensystem der Gerüststruktur eingedrungen, sondern haben sich bevorzugt an der Oberfläche der MOF-Partikel angelagert. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Proben hat jedoch offenbar eine Neuordnung der Goldcluster zu Agglomeraten stattgefunden, da die Imprägnierlösung zunächst violett war, was auf das Vorhandensein von separaten Goldclustern schließen lässt. Nach den Einlagerungsversuchen waren die Lösungen jeweils farblos. Der Einfluss der Imprägnierung auf die Porosität wird in Abbildung 72 anhand von Stickstoffphysisorptionsisothermen dargestellt.

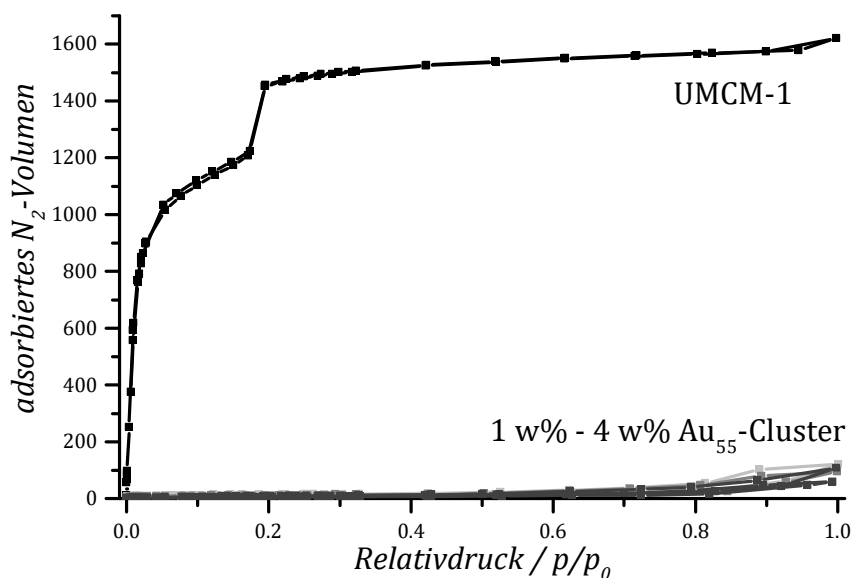


**Abbildung 72:** Stickstoffphysisorptionsisothermen von Einlagerungen verschiedener Mengen  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in UMCM 1 durch Schwenken beider Edukte in Dichlormethan für eine Dauer von 15 min. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K.

Aus den Isothermen lässt sich direkt ableiten, dass neben der Struktur der Verbindung auch die Porosität des UMCM-1 komplett von Clusteragglomeraten blockiert ist.

Die Auswertung der Isothermen ergibt unabhängig vom Massenanteil neben einer vernachlässigbaren BET-Oberfläche auch keine definierten Porengrößenverteilungen. Der zweistufige Verlauf der Isotherme von UMCM-1 ist ebenfalls nicht mehr vorhanden, stattdessen ist ein typischer Typ II-Isothermenverlauf zu erkennen. Da Dichlormethan offenbar nicht geeignet ist, um die  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in die UMCM-1 Struktur einzulagern, wurde in einem weiteren Teil der Arbeit als Suspensionsmittel Benzol verwendet.

In der Reduktionssynthese zur Darstellung der  $\text{Au}_{55}$ -Cluster wurde Benzol als Syntheselösungsmittel verwendet. In Benzol sind die Cluster schwer löslich; einzelne  $\text{Au}_{55}$ -Cluster können aber durch die Anwesenheit von Benzol als Reaktionsmedium stabilisiert werden, sodass evtl. eine selektivere Belegung der Gerüststruktur durch einzelne Cluster erfolgen kann. Die Imprägnierungsbedingungen wurden auch für Benzol zunächst beibehalten, so dass auch hier die Vermischung der Edukte durch eine 15-minütige Behandlung mit einem Schwingtisch erfolgte. Die röntgenographischen Ergebnisse dieser Methode für verschiedene Massenanteile an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern sind in Abbildung 73 dargestellt.

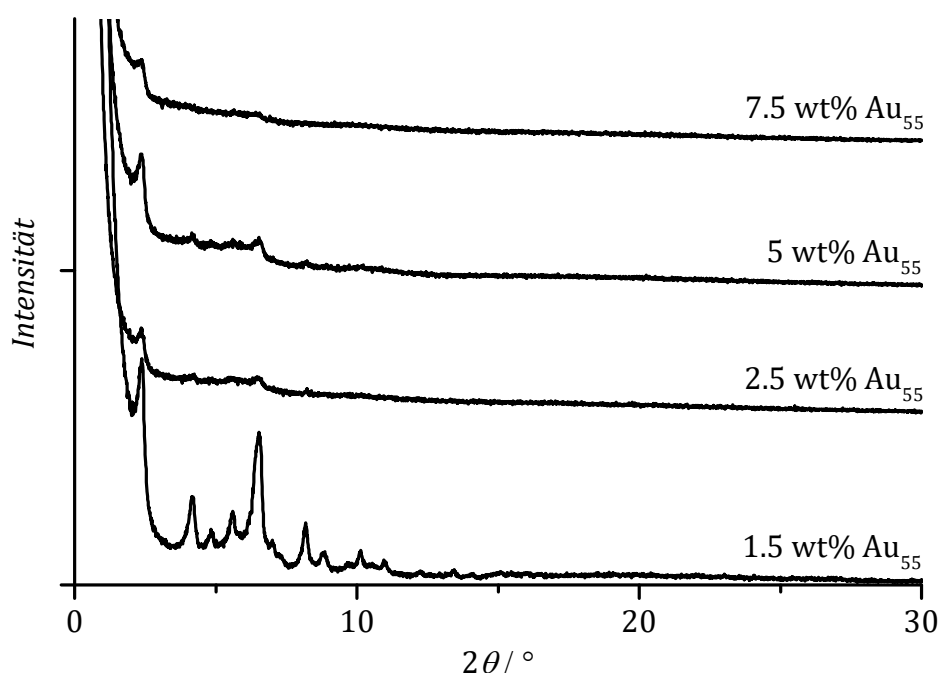


**Abbildung 73:** Röntgenpulverdiffraktogramme von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von verschiedenen Gewichtsanteilen  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in UCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch Schwenken im Suspensionsmittel Benzol eingelagert.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass die Imprägnierung im Suspensionsmittel Benzol insbesondere bei kleinen Gewichtsanteilen der Cluster deutlich bessere Einlagerungsergebnisse erzielen konnte, als die Einlagerung in Dichlormethan.

Bei kleinen Gewichtsanteilen (1.5 wt%) stimmt das erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm mit dem Röntgenbeugungsdiffraktogramm der Struktur des UCM-1 überein. Es sind keine anderen Reflexe zu erkennen, die auf die Anwesenheit von größeren Anteilen an Goldagglomeraten hindeuten. Weiterhin ist jedoch zu sehen, dass bei größeren Gewichtsanteilen an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern (ab 2.5 wt%) die Struktur des UCM-1 nicht mehr durch ein eindeutiges Diffraktogramm zugeordnet werden kann.

Dies könnte zum einen durch eine Zerstörung der Struktur verursacht werden als auch durch die Überlagerung von amorphen Anteilen oder Goldagglomeraten, die beim Einlagerungsprozess entstanden sind. Diese Spezies führen im Diffraktogramm zu einer Verbreiterung einzelner Reflexe oder schwächen die Intensität einzelner Reflexe, da die Periodizität innerhalb der Struktur gestört wird. Auffallend ist, dass im Gegensatz zu den physikalischen Mischungen bei höheren Gewichtsanteilen kein Reflex auftaucht der einer Ordnung der Clusteragglomerate zugeordnet werden kann. Das spricht dafür, dass die Au<sub>55</sub>-Cluster in Benzol nicht agglomerieren, sondern als separate Cluster vorliegen und so in die UCM-1-Struktur gelangen und eingelagert werden können. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich zunächst vermuten, dass die Einlagerung nicht selektiv und periodisch in den Mesoporen stattgefunden hat, sondern, dass das Material lediglich ungeordnet in den Mesoporen und an der Oberfläche der MOF-Partikel mit Au<sub>55</sub>-Clustern bzw. Agglomeraten belegt ist.

Trotz der schlechten Kristallinität ist daher für ein abschließendes Urteil über die Qualität des Materials eine Untersuchung der Porenstruktur erforderlich, die zeigt, ob in der Porenstruktur eine Zugänglichkeit des Porensystems erhalten werden konnte.

Abbildung 74 zeigt die Resultate der Stickstoffphysisorptionsmessungen der untersuchten Materialien.

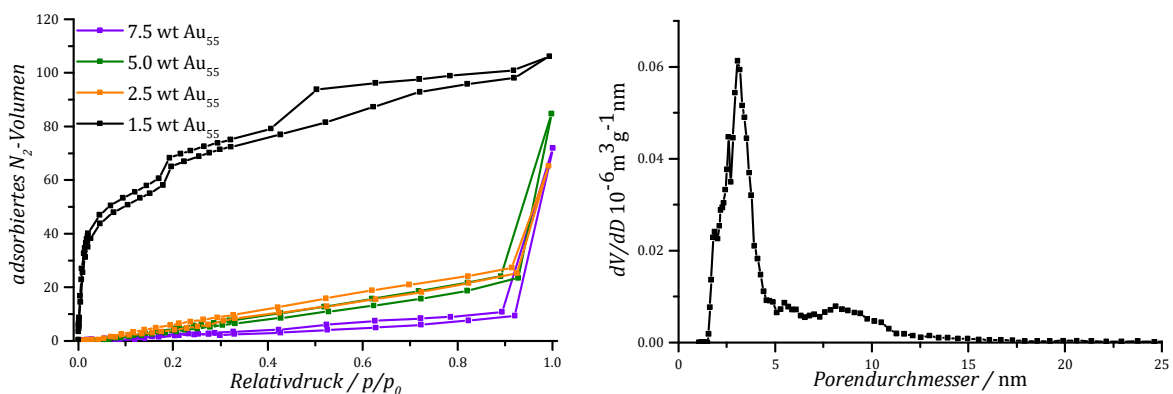


**Abbildung 74:** Stickstoffphysisorptionsisothermen von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von verschiedenen Gewichtsanteilen Au<sub>55</sub>-Cluster in UCM-1 entstanden sind. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Bei einer Beladung von 1.5 w% zeigt sich eine zweistufige Isotherme, die jedoch erheblich weniger Adsorptivgas aufnimmt als die reine Gerüststruktur. Die berechnete Porengrößenverteilung ergibt keine eindeutigen vorherrschenden Porendurchmesser, sondern eher einen Größenbereich von 2 nm bis ca. 10 nm.

Hierdurch wird die Vermutung untermauert, dass eine nicht selektive Beladung des gesamten Gerüsts stattgefunden hat, d.h. das Teile der Mesoporen belegt sind und Teile der Partikeloberfläche. Von den ursprünglich 4300 m<sup>2</sup>/g verbleibt in der Probe mit der genannten Beladung eine BET-Oberfläche von 212 m<sup>2</sup>/g.

Da die Au<sub>55</sub>-Cluster unporös sind, ist mit einem Oberflächenverlust zu rechnen. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der theoretisch berechneten und tatsächlich bestimmten BET-Oberflächen der postsynthetisch dargestellten Wirt/Gast-Strukturen. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, dass zu einem reinen Gerüstmaterial eine bestimmte Menge an reinem Volumenmaterial hinzugegeben wurde. Die Einflüsse der Materialien aufeinander sind hier nicht berücksichtigt.

**Tabelle 3:** Erwartete und tatsächliche BET-Oberflächen von postsynthetisch dargestellten Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Materialien.

| <b>Beladung<br/>[%]</b> | <b>erwartete BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> | <b>tatsächliche BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>1.5</b>              | 4230                                                       | 212                                                           |
| <b>2.5</b>              | 4190                                                       | -                                                             |
| <b>5.0</b>              | 4080                                                       | -                                                             |
| <b>7.5</b>              | 3970                                                       | -                                                             |

Dass die Oberfläche der Probe nur 5 % des Wertes der Ursprungsverbindung aufweist, ist ungewöhnlich. Weiterhin ist auffallend, dass bei höheren Beladungen keine bestimmbareren Oberflächen mehr erhalten werden konnten. Offenbar ist hier ebenfalls die oben beschriebene „Pfropfung“ aufgetreten. Anhand der Ergebnisse ist jedoch zu erkennen, dass das Benzol als Suspensionsmittel in der Lage war, die Goldcluster so weit zu stabilisieren, dass sie bis zu einem gewissen Grad in die Mesoporenkanäle der Gerüststruktur eindringen konnten. Die abgebildete Porengrößenverteilung spiegelt das unerwartete Verhalten dahingehend wider, dass keine definierten Porengrößen in der Struktur zu finden sind, sondern dass eine breite Porengrößenverteilung vorliegt, die zudem ein Gesamtporenvolumen von 0.14 m<sup>3</sup>/g anzeigt, so dass insgesamt größtenteils nicht mehr Porensystem mit definierten Poren gesprochen werden kann. An der Isotherme ist jedoch zu erkennen, dass neben einem großen Teil undefinierter Struktur ein Teil des UMCM-1 Gerüsts erhalten geblieben ist. So sind im Verlauf der Isotherme sowohl im Adsorptionsast, als auch im Desorptionsast die typischen zwei „Stufen“ zu erkennen, die die Mikroporen und die Mesoporen in der Struktur repräsentieren. Erhöht man den Gewichtanteil an Au<sub>55</sub>-Clustern weiter, so ist anhand der Ergebnisse der Physisorption sehr schnell ersichtlich, dass das Porensystem des Gerüsts nicht mehr für Gase bzw. Gastmoleküle zugänglich ist.

So zeigen die Isothermen einen typischen Typ II Verlauf, der keine Charakteristika („Stufen“) der UMCM-1 Struktur zeigt. Die zugehörigen Porengrößenverteilungen zeigen daher keine reellen Porengrößen und sind demnach nicht abgebildet.

#### 4.1.4.3. *Imprägnierung durch Rühren der Edukte in einem Suspensionsmittel*

Da die Imprägnierung durch Schwenken in einem Suspensionsmittel keine definierten Einlagerungen hervorgebracht hat, wurde die Methodik dahingehend geändert, dass die Edukte mit Hilfe eines Magnetrührers in einem Suspensionsmittel suspendiert wurden. Es wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, die die Stabilität der UMCM-1 Struktur unter den Suspendierungsbedingungen testen sollten. Hierzu wurde eine Probe des synthetisierten UMCM-1 für 24 h in den jeweiligen Suspendierungsmitteln gerührt und die Proben anschließend hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse der röntgenographischen Auswertung dieser Vorversuche sind in Abbildung 75 dargestellt.

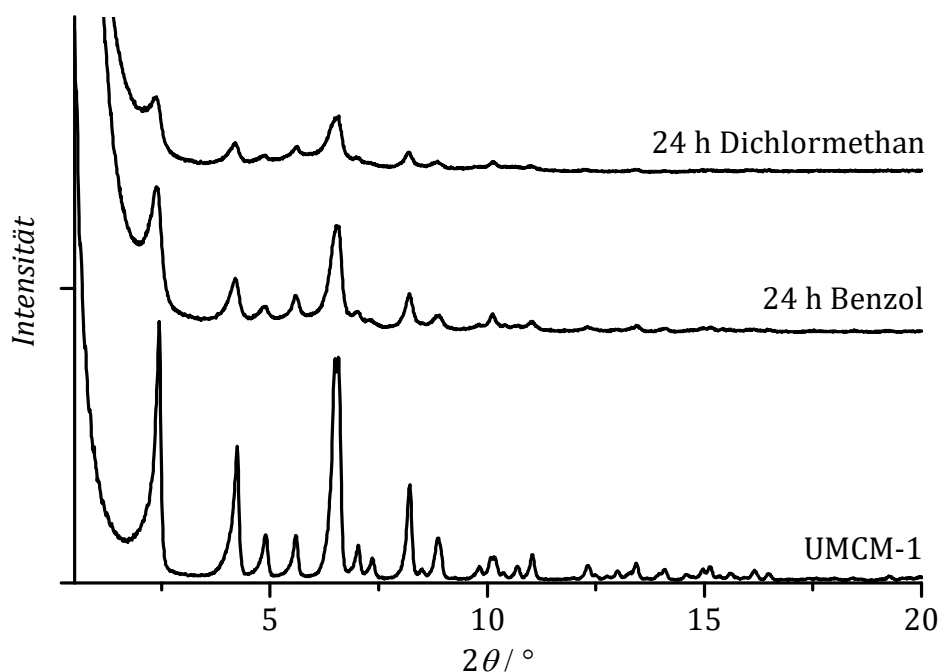


**Abbildung 75:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme eines frisch dargestellten UMCM-1 mit Proben, die 24 h in einem Suspendierungsmittel gerührt wurden.

Es zeigt sich, dass der UMCM-1 auch nach 24 h sowohl in Dichlormethan als auch in Benzol das Muster seiner Reflexe beibehält und somit die Struktur erhalten bleibt. Es ist jedoch einschränkend festzustellen, dass die Intensität der Reflexe zurückgeht, so dass die Struktur unter den angewendeten Bedingungen nicht uneingeschränkt stabil ist. Der Einfluss der Behandlung auf die Porosität zeigt Abbildung 76.

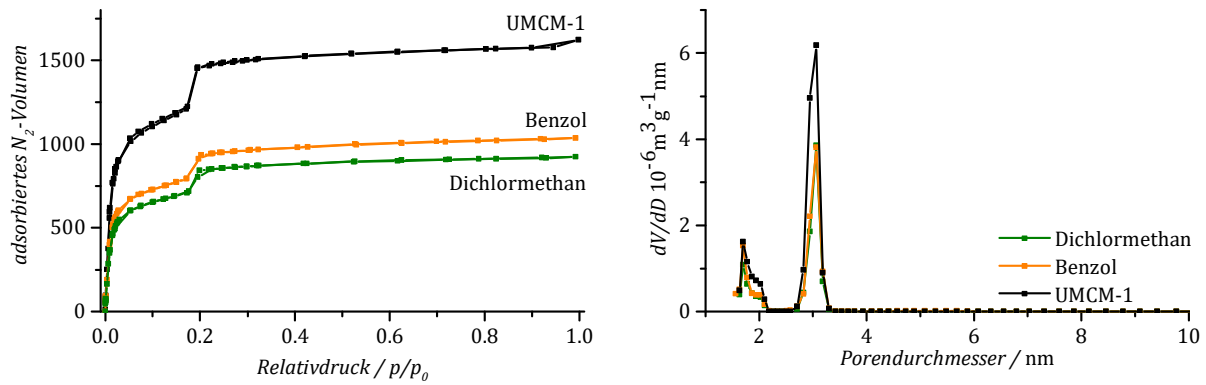


**Abbildung 76:** Vergleich von Isothermen und Porengrößenverteilungen eines frisch dargestellten UCM-1 mit Proben, die 24 h mit unterschiedlichen Suspendierungsmitteln behandelt wurden. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Es zeigt sich, dass die Isothermen aller Proben den charakteristischen Verlauf der Isotherme des UCM-1 zeigen. Weiterhin ist sehr gut zu erkennen, dass korrespondierend dazu zwei gut definierte Porengrößen in der schmalen Porengrößenverteilung auftauchen. Die Gesamtaufnahmekapazität an Adsorptiv der behandelten Proben ist indes etwas zurückgegangen. Tabelle 4 zeigt eine numerische Auftragung aller Kenngrößen, die aus der Auswertung der Stickstoffphysisorptionsmessungen erhalten wurden.

**Tabelle 4:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser eines frisch dargestellten UCM-1 mit Proben, die 24 h mit unterschiedlichen Suspendierungsmitteln behandelt wurden.

| Suspendierungsmittel | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| ohne                 | 4300                                  | 2.05                                 | 1.6, 3.2                 |
| Benzol               | 3000                                  | 1.51                                 | 1.6, 3.2                 |
| Dichlormethan        | 2690                                  | 1.34                                 | 1.6, 3.2                 |

Trotz des Rückganges der BET-Oberflächen und Porenvolumina liegen weiterhin hochporöse Systeme vor, welche unter den Suspendierungsbedingungen stabil sind. Im Folgenden liegen die Suspendierungszeiten häufig sehr deutlich unter den hier im Belastungstest verwendeten, so dass der Einfluss auf die Struktur noch deutlich geringer einzuschätzen ist.

Nachdem durch diese Belastungstests die Eignung der Bedingungen verifiziert wurde, sollen nun im Folgenden die Ergebnisse aus den Imprägnierungen mit Hilfe von Rühren in einem Suspendierungsmittel diskutiert werden.

Analog zu den Versuchen des vorhergehenden Kapitels, wurden unterschiedliche Gewichtanteile zur Einlagerung in die UMCM-1 Strukturen verwendet. Hierfür soll zunächst gezeigt werden, ob der Anteil an eingesetztem Gold vor und nach den Einlagerungsexperimenten identisch ist.

Ein erstes Anzeichen für diese These liefert die Farbe der Suspension vor und nach den Einlagerungsexperimenten. Während das Einlagerungsmedium vor der Einlagerung eine violette Färbung gezeigt hat, war das Medium nach den Einlagerungsexperimenten wie zuvor stets farblos.

Des Weiteren wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt, die weiter zeigen sollen, ob die Werte quantitativ vergleichbar sind. Abbildung 77 zeigt eine Auswertung einer thermischen Untersuchung für eine Reihe von Gewichtsanteilen an Goldcluster in UMCM-1, die in den folgenden Abschnitten typischerweise für Einlagerungsexperimente verwendet werden.

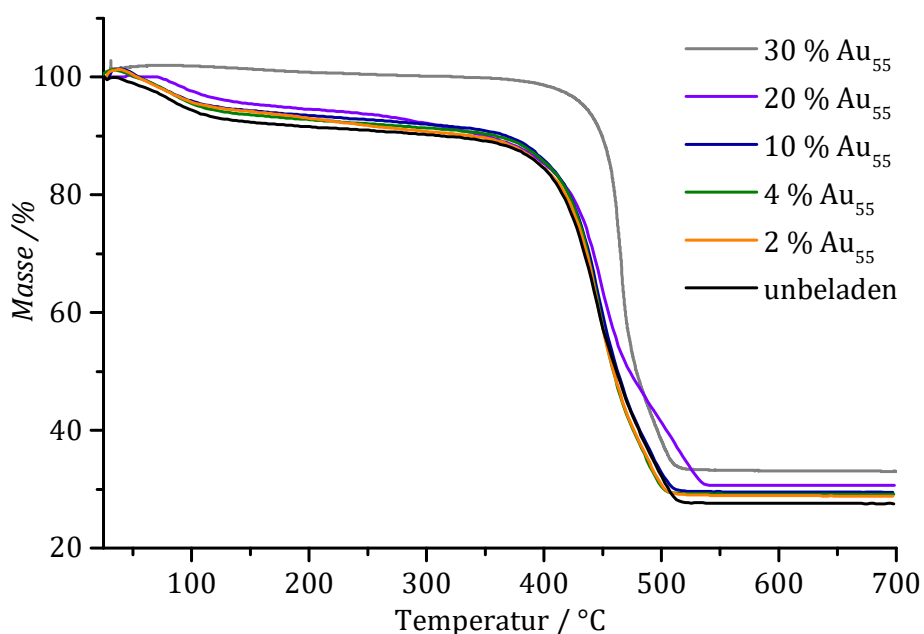


**Abbildung 77:** Thermogravimetrische Untersuchungen von UMCM-1 Strukturen mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an  $Au_{55}$ -Clustern zur Untersuchung der Restmassen.

In der Abbildung sieht man zunächst, dass die Restmasse entsprechend den Erwartungen mit zunehmendem Gewichtsanteil an Goldclustern steigt. Die Zahlenwerte hierzu liefert Tabelle 5. Die Referenz für den Erwartungswert ist die Restmasse des unbeladenen MOFs und liegt dementsprechend bei 27,6 %. Die darauffolgenden erwarteten Restmassen ergeben sich durch die Multiplikation der Ausgangsrestmasse (27,6 %) mit dem Gewichtsanteil an  $Au_{55}$ , der zu der Menge an UMCM-1 hinzugefügt wird.

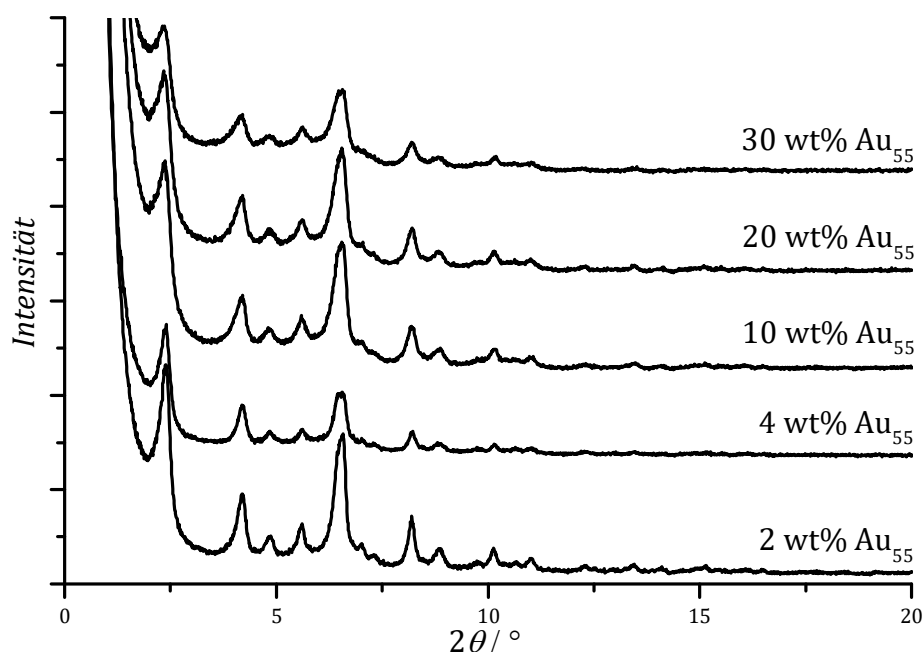
**Tabelle 5:** Erwartete und experimentell bestimmte Restmassen der thermogravimetrischen Untersuchung von UCM-1 Gerüsten mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Au<sub>55</sub>.

| Gewichtsanteil Au <sub>55</sub><br>[wt%] | erwartete Restmasse<br>[%] | bestimmte Restmasse<br>[%] |
|------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| -                                        | 27.6                       | 27.6                       |
| 2                                        | 28.2                       | 28.9                       |
| 4                                        | 28.7                       | 29.1                       |
| 10                                       | 30.4                       | 29.5                       |
| 20                                       | 33.1                       | 30.6                       |
| 30                                       | 35.1                       | 33.1                       |

Die Tabelle zeigt, dass die bestimmten Restmassen bei kleinen Gewichtsanteilen an Au<sub>55</sub> in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten sind. Bei höheren Gewichtsanteilen (ab 10 wt%) liegen die bestimmten Massen 2 bis 3 Prozentpunkte unter den erwarteten Restmassen.

Trotz dieses Fehlers liegen die eingesetzten Mengen an Goldcluster in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Mengen, so dass in den folgenden Teilen dieser Untersuchungen angenommen wird, dass die eingesetzten Mengen grundsätzlich den Gehalten an Gold in der untersuchten Struktur entsprechen.

Abbildung 78 zeigt nun die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie.

**Abbildung 78:** Röntgenpulverdiffraktogramme von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von verschiedenen Gewichtsanteilen Au<sub>55</sub>-Cluster in UCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch 15-minütiges Rühren im Suspensionsmittel Dichlormethan eingelagert.

Es ist hier deutlich zu erkennen, dass auch bei hohen Gewichtsanteilen an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern die geordnete Struktur des MOFs erhalten bleibt. Das Röntgenbeugungsdiffraktogramm der Einlagerungsprodukte  $\text{Au}_{55}@\text{UMCM-1}$  ist UMCM-1 über den untersuchten Bereich weitestgehend identisch mit dem Röntgenbeugungsdiffraktogramm der UMCM-1 Struktur. Weiterhin ist kein Reflex erkennbar, der auf Agglomerate hindeutet, die sich evtl. auf der Oberfläche der Struktur abgelagert haben können. Diese Reflexe würden in einem Bereich eines  $2\theta$ -Wertes von  $40^\circ$  auftauchen (vergl. Abbildung 57). Da in diesem Bereich bei keiner Probe Reflexe zu erkennen sind, ist hier nur der Bereich bis  $20^\circ$  gezeigt, um die Röntgenbeugungsdiffraktogramme der einzelnen Proben deutlicher darzustellen. Die Blindprobe ist ebenfalls aus Übersichtsgründen nicht gezeigt, da das Röntgenpulverdiffraktogramm dem des reinen UMCM-1 entspricht und die Stabilität der Struktur in Abbildung 75 gezeigt ist. Es ist lediglich eine Verbreiterung einzelner Reflexe sichtbar, die evtl. auf eine ungleiche Verteilung der Cluster in der Struktur zurückzuführen ist, die die Struktur unterschiedlich beeinflussen. Weiterhin ist es möglich, dass die Gerüststruktur durch die Einlagerungen beschädigt wurde und so Kristalldefekte entstanden sind, die ebenfalls zu einer Verbreiterung der Reflexe führen. Der Einfluss der Cluster auf die Porenstruktur soll auch hier wieder durch die Aufnahme von Stickstoffphysisorptionsisothermen untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 79 dargestellt.

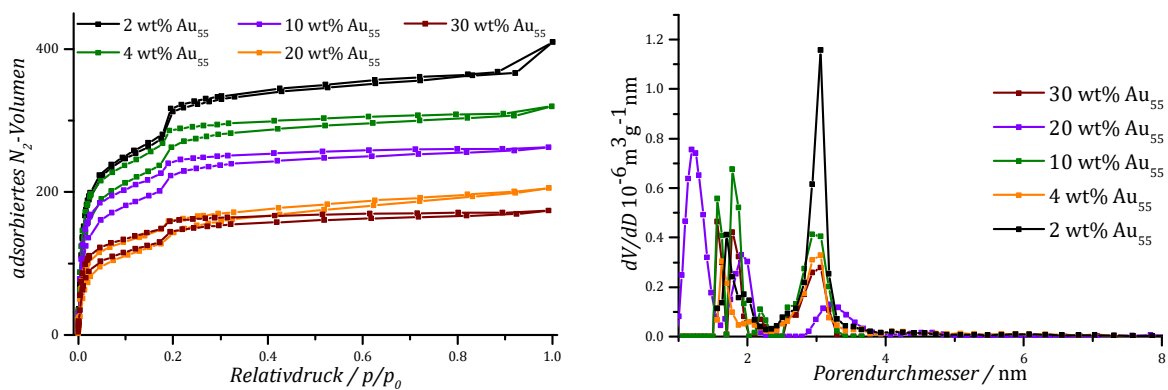


**Abbildung 79:** Stickstoffphysisorptionsisothermen von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von verschiedenen Gewichtsanteilen  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in UMCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch 15 min Rühren im Suspensionsmittel Dichlormethan eingelagert. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Anhand der Sorption ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche und die Porenvolumina mit zunehmendem Gehalt an  $\text{Au}_{55}$  deutlich abnehmen. Weiterhin ist in den Porengrößenverteilungen zu erkennen, dass es durch die Einlagerung der Cluster zu einer Veränderung der Porengrößen kommt. Die numerischen Werte für diese Abnahme sind in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser von Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Materialien mit unterschiedlichen Gewichtanteilen an Au<sub>55</sub>-Clustern, postsynthetisch eingelagert im Suspensionsmittel Dichlormethan

| <b>Gewichtsanteil Au<sub>55</sub></b><br><b>[w%]</b> | <b>BET-Oberfläche</b><br><b>[m<sup>2</sup>/g]</b> | <b>Porenvolumen</b><br><b>[cm<sup>3</sup>/g]</b> | <b>Porendurchmesser</b><br><b>[nm]</b> |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>2</b>                                             | 1004                                              | 0.54                                             | 1.7, 3.1                               |
| <b>4</b>                                             | 879                                               | 0.45                                             | 1.6, 3.1                               |
| <b>10</b>                                            | 745                                               | 0.37                                             | 1.6, 1.8, 3.1                          |
| <b>20</b>                                            | 483                                               | 0.29                                             | 1.2, 1.9, 3.2                          |
| <b>30</b>                                            | 482                                               | 0.25                                             | 1.8, 3.1                               |

Der Abnahme dieser Werte ist auch hier nachvollziehbar, da die Au<sub>55</sub>-Cluster die Zugänge der mesoporösen Porenkanäle und somit die freie innere Oberfläche blockieren, so dass sie mit Hilfe von Physisorptionsmethoden nicht mehr detektiert werden kann. Der anfänglich hohe Oberflächenverlust ist hauptsächlich auf diesen Effekt zurückzuführen. Die weitere Abnahme der Oberfläche ist verursacht durch den Gewichtszuwachs, hervorgerufen durch die unporösen Goldcluster, die selbst keine nennenswerte Oberfläche aufweisen, im Gleichzug aber den beschriebenen Effekt der „Pfropfung“ verursachen. Auffallend ist zudem, dass bei den Proben, die mit 20 % beladen ist, eine zusätzliche Porengröße bei 1 nm zeigt. Diese Porengröße wird in diesem Fall ebenfalls durch die ungleichmäßige Beladung verursacht.

So ist es wahrscheinlich, dass sich die Goldcluster nicht zentral in die Mesoporenkanäle einlagern, sondern die Eingänge nur teilweise bedecken, so dass vermeintliche kleinere Poren erzeugt werden. Da dieser Fehler nicht systematisch bei allen Proben auftritt, ist dieser Fehler zu vernachlässigen. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht über die erwartete Abnahme der Oberfläche durch Hinzufügen von unporösen Goldclustern mit den tatsächlichen Oberflächen, die Tabelle 6 entnommen sind. Wie aus Tabelle 3 abgeleitet werden kann, sollte die theoretische Oberfläche des UMCM-1 bei Hinzufügen von 2 wt% Goldcluster etwa 4200 m<sup>2</sup>/g betragen. Die Probe mit einer Beladung von 2 wt% zeigt jedoch nur ein Viertel der erwarteten Oberfläche. Dies ist auf die bereits genannten Einflüsse bei den Einlagerungen zurückzuführen. Da die Einlagerung der hier untersuchten Experimente unter gleichen Bedingungen stattgefunden haben, soll hier der tatsächliche Wert der Oberfläche der Probe mit einer Beladung von 2 wt% als Referenz angesehen werden, um die Trend der Werte bei steigender Beladung besser sichtbar zu machen. Es soll hier im Speziellen untersucht werden, ob nach dem anfänglichen hohen Oberflächenverlust Effekte auftreten, die zeigen, dass neben einer partiellen Blockierung der Porenkanäle auch tatsächlich Einlagerungen in die Porenkanäle stattgefunden haben. Daher sind der erwartete Wert und der tatsächlich erzielte Wert dieser Probe gleichgesetzt.

Die erwarteten Wert sind auch hier wieder unter der Annahme bestimmt worden, dass zu dem porösen Material (UMCM-1, welches teilweise mit Goldclustern belegt ist) reines Volumenmaterial in Form von Goldcluster mit dem entsprechenden Gewichtsanteil hinzugefügt wurde.

**Tabelle 7:** Berechnete und tatsächliche BET-Oberflächen von postsynthetisch dargestellten Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Materialien. Ausgangspunkt ist ein Material mit einer Beladung von 2 wt%.

| <b>Beladung<br/>[%]</b> | <b>erwartete BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> | <b>tatsächliche BET-<br/>Oberfläche<br/>[m<sup>2</sup>/g]</b> |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>2</b>                | 1004                                                       | 1004                                                          |
| <b>4</b>                | 981                                                        | 879                                                           |
| <b>10</b>               | 903                                                        | 745                                                           |
| <b>20</b>               | 803                                                        | 483                                                           |
| <b>30</b>               | 702                                                        | 482                                                           |

Die tatsächliche Abnahme der Oberfläche korreliert recht gut mit der erwarteten Oberfläche. Der Unterschied zwischen der Erwartung und der ermittelten Oberfläche liegt auch hier in der Blockierung von Kanälen und Poren. Wie weiter oben bereits diskutiert, stellte sich bei höheren Belegungen ab ca. 20 wt% offenbar eine Art „Grenzwert“ für die Oberfläche ein, da sich der tatsächliche Wert für die BET-Oberfläche nicht mehr in dem Maße ändert, wie es erwartet wird.

Die Untersuchungen zwischen der erwarteten und der ermittelten Oberfläche sollen hier exemplarisch für alle Untersuchungen in diesem Abschnitt der Arbeit stehen und werden im Folgenden nicht erneut diskutiert. Ein sehr wichtiger Unterschied im Gegensatz zu den Einlagerungsversuchen, welche durch Schwenken erfolgen sollten, ist hier jedoch zum einen die Form der Isothermen und zum anderen das Aussehen der Porengrößenverteilung.

Das Rühren hat hier offenbar dazu geführt, dass die Durchmischung der Wirt- und Gastverbindungen besser war und somit die Diffusion der Goldcluster in die Gerüststruktur erleichtert wurde. Die Isothermen können aufgrund Ihres Verlaufs als eine Mischung aus einem Typ I Verlauf und einem Typ IV(b) Verlauf beschrieben werden. Eben dieser Verlauf ist auch charakteristisch für den Verlauf einer Isotherme, die das bimodale Porensystem des UMCM-1 beschreibt. Dieser Verlauf spiegelt sich auch in der Porengrößenverteilung wider, welche zwei dezidierte Porengrößen beschreibt. Es ist also festzustellen, dass die Struktur inkl. des Porensystems erhalten geblieben ist, es aber nicht zu einer selektiven Blockierung der Mesoporen gekommen ist, da beide Porengrößen in allen Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Systemen zu finden sind.

Zur Vertiefung dieser Annahme zeigt Tabelle 8 eine Übersicht über die prozentualen Anteile an Mesoporen an dem gesamten Porenvolumen der entsprechenden Proben.

**Tabelle 8:** Anteiliges Mesoporen Volumen am gesamten Porenvolumen der dargestellten Proben mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Goldclustern.

| <b>Beladung [%]</b> | <b>Anteil Mesoporen am<br/>Gesamtporenvolumen [%]</b> |
|---------------------|-------------------------------------------------------|
| <b>2</b>            | 24                                                    |
| <b>4</b>            | 10                                                    |
| <b>10</b>           | 10                                                    |
| <b>20</b>           | 9                                                     |
| <b>30</b>           | 9                                                     |

Aus der Tabelle erkennt man, dass das Mesoporenvolumen bis zu einem Gewichtsanteil von 4 % Cluster sinkt und dann bei einem Wert von ca. 10 % bei höheren Beladungen stabil bleibt. Es ist also festzustellen, dass zunächst bevorzugt die Mesoporen belegt werden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem gewünschten Ergebnis. Wird der Gewichtanteil weiter erhöht, bleibt der Wert konstant, so dass der verbliebende Mesoporenanteil nicht mehr von Goldclustern belegt wird. Eine vollständige Belegung der Mesoporen ist durch diese Art der Einlagerung nicht gelungen. Setzt man diese Erkenntnisse in Zusammenhang mit den Daten der Röntgenpulverdiffraktometrie, kann man schlussfolgern, dass sich die Au<sub>55</sub>-Cluster insbesondere bei höheren Gewichtsanteilen nicht komplett in das Gerüst eindringen konnten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden postsynthetische Einlagerungsversuche durch Rühren im Suspensionsmittel Benzol durchgeführt. Die röntgenographischen Ergebnisse von Proben mit unterschiedlicher Beladung sind in Abbildung 80 dargestellt.

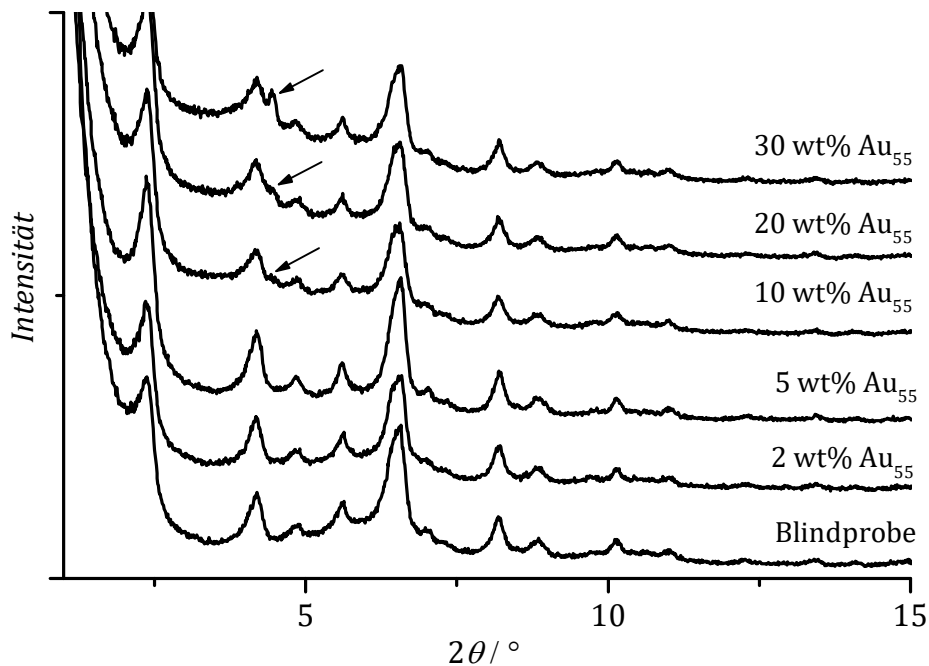


**Abbildung 80:** Röntgenpulverdiffraktogramme von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von verschiedenen Gewichtsanteilen Au<sub>55</sub>-Cluster in UCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch 15-minütiges Rühren im Suspensionsmittel Benzol eingelagert. Der Pfeil indiziert einen zusätzlich auftauchenden Reflex, der auf die Anwesenheit von Goldagglomeraten hindeutet.

Ähnlich der Proben, die durch die Einlagerung von Dichlormethan dargestellt worden sind, zeigt sich, dass das Röntgenbeugungsdiffraktogramm des UCM-1 erhalten bleibt; unabhängig von der Beladung. Im Unterschied dazu zeigt sich jedoch mit zunehmendem Beladungsgrad ein zusätzlicher Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von  $4^\circ$ .

Wie weiter oben bereits beschrieben, kann dieser Reflex der hexagonalen Packung von Au<sub>55</sub>-Agglomeraten zugeordnet werden. Somit scheinen sich durch das Rühren in Benzol Au<sub>55</sub>-Agglomerate gebildet zu haben, die sich auf der Oberfläche der UCM-1 Struktur abgelagert haben. Im Folgenden soll durch weitere Ergebnisse von Stickstoffphysisorptionsmessungen untersucht werden, in welchem Maße die Einlagerung in die Struktur unabhängig von der Agglomeratbildung stattgefunden hat. Abbildung 81 zeigt die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen für die Beladungen, die zuvor auch röntgenographisch untersucht worden sind.

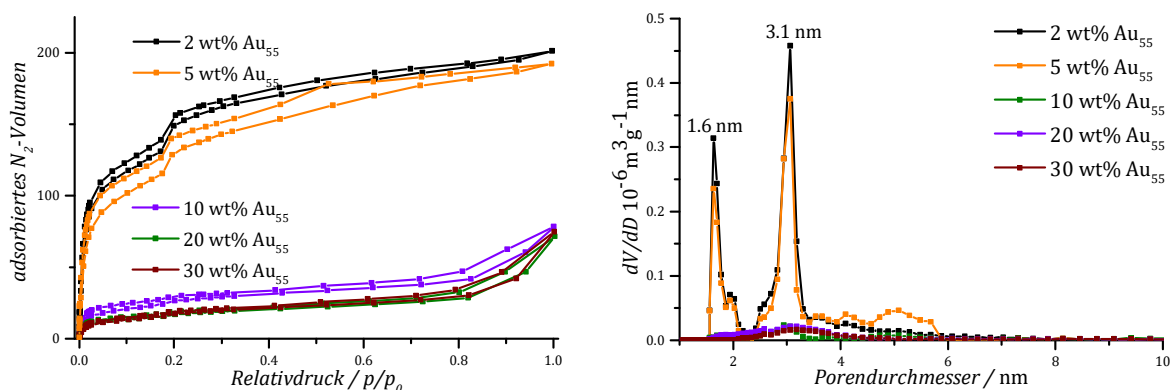


**Abbildung 81:** Stickstoffphysisorptionsisothermen von Strukturen, die durch die postsynthetische Einlagerung von verschiedenen Gewichtsanteilen Au<sub>55</sub>-Cluster in UMCM-1 entstanden sind. Die Cluster wurden durch 15-minütiges Rühren im Suspensionsmittel Benzol eingelagert. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorption zeigen, dass die Einlagerungsversuche im Bereich von kleinen Beladungen ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die Proben, welche im Vorangegangenen mit Hilfe von Dichlormethan beladen wurden. Die Physisorptionsisothermen der niedrigen Beladungen zeigen den typischen Verlauf für UMCM-1 und die Porengrößenverteilungen zeigen zwei definierte Porengrößen. Bei höheren Beladungen zeigen die Isothermen eher einen Verlauf nach Typ II und in den Porengrößenverteilungen sind keine Poren mehr erkennbar. Eine Erklärung hierfür ist die Löslichkeit der Goldcluster im verwendeten Lösungsmittel Benzol. Wie das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt, bilden sich ab einem bestimmten Gewichtsanteil an Goldcluster Agglomeraten aus, die aufgrund ihrer Größe nicht mehr in die Gerüststruktur eindringen können. Da das Benzol unpolarer ist als Dichlormethan, kann es die Oberfläche der einzelnen Goldcluster bei höheren Konzentration des Metalls nicht stabilisieren und es kommt zur gezeigten Agglomeratbildung.

Tabelle 9 zeigt eine numerische Übersicht der Daten aus der Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen.

**Tabelle 9:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser von Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Materialien mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Au<sub>55</sub>-Clustern, postsynthetisch eingelagert unter Rühren im Suspensionsmittel Benzol.

| Gewichtsanteil Au <sub>55</sub><br>[wt%] | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 2                                        | 490                                   | 0.29                                 | 1.6, 3.1                 |
| 5                                        | 428                                   | 0.28                                 | 1.6, 3.1                 |
| 10                                       | 91                                    | -                                    | -                        |
| 20                                       | 61                                    | -                                    | -                        |
| 30                                       | 57                                    | -                                    | -                        |

An den Daten zeigt sich in Verbindung mit der röntgenographischen Untersuchung, dass bei höheren Beladungen die Struktur offenbar komplett von Au<sub>55</sub>-Clustern belegt wurde, ohne die Struktur sehr zu beschädigen. Bei niedrigeren Gewichtsanteilen muss jedoch eine Diffusion in das Gerüst erfolgt sein, ohne das Porensystem komplett zu blockieren, da die bimodale Verteilung in der Sorption noch deutlich zu sehen ist. Diese Beobachtung wird unterstützt durch die Bestimmung des Anteils der Mesoporen an dem gesamten Porenvolumen der Struktur.

Währung in der Probe, welche mit 2 % Goldcluster beladen wurde, ein Mesoporenanteil von 21 % berechnet werden kann, sind, der Anteil des Mesoporenvolumen in der Probe mit 5 % Beladung auf einen Wert von 16 % und zeigt eine Selektion der Einlagerung zugunsten der Mesoporen. Diese Erkenntnis zeigt jedoch auch, dass die Beladung bei höheren Gewichtsanteilen ohne die gewünschte Selektivität erfolgt ist und sich die Au<sub>55</sub>-Cluster nicht selektiv in größerem Maße in die Mesoporenkanäle der Gerüststruktur einlagern können. Bei hohen Beladungen erfolgt offenbar keine bzw. nur noch eine schlechte Diffusion in die Struktur. Wie schon erwähnt, zeigt die röntgenographische Auswertung einen zusätzlichen Reflex und die Ergebnisse der Stickstoffphysisorption Sorption weisen die Struktur als unporös aus. Daher kann zusammengefasst festgestellt werden, dass auch diese Methode nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt hat.

#### **4.1.5. Imprägnierung von Au<sub>55</sub> in UMCM-1 durch in-situ-Einlagerung**

Neben der postsynthetischen Einlagerung wurden auch Ansätze verfolgt, die Einlagerung der Cluster durch in-situ Prozesse durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Synthesewege werden im Folgenden diskutiert.

##### **4.1.5.1. *Einlagerung durch Einbringen der reinen Gerüststruktur direkt in die Au<sub>55</sub>-Cluster-Synthese***

In diesem Abschnitt wurde die Idee verfolgt, dass das MOF UMCM-1 als eine Art Exotemplat funktionieren könnte, in dem sich größenselektiv die thermodynamisch sehr stabilen Au<sub>55</sub>-Cluster in-situ bilden. In diesen Ansätzen wurde daher zunächst ein UMCM-1 in guter Qualität mittels der üblichen Synthesevorschrift dargestellt. Dann wurde das MOF gemäß der Vorschrift in 7.7.2 zur Suspension des Goldsalzes gegeben. Die Produkte dieses Syntheseansatzes sollen im Folgenden hinsichtlich ihrer Qualität untersucht werden. Hierbei wurden unterschiedliche Ausgangsmengen an UMCM-1 zu der Syntheselösung hinzugegeben (20 mg-100 mg). Die Produkte der Synthesen wiesen im Wesentlichen die gleichen Merkmale auf, weswegen im Folgenden exemplarisch die Probe vorgestellt wird, in der 50 mg UMCM-1 zur Syntheselösung der Au<sub>55</sub>-Cluster gegeben wurden.

Zur Charakterisierung der dargestellten Materialien wurden auch hier zunächst röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 82 gezeigt.

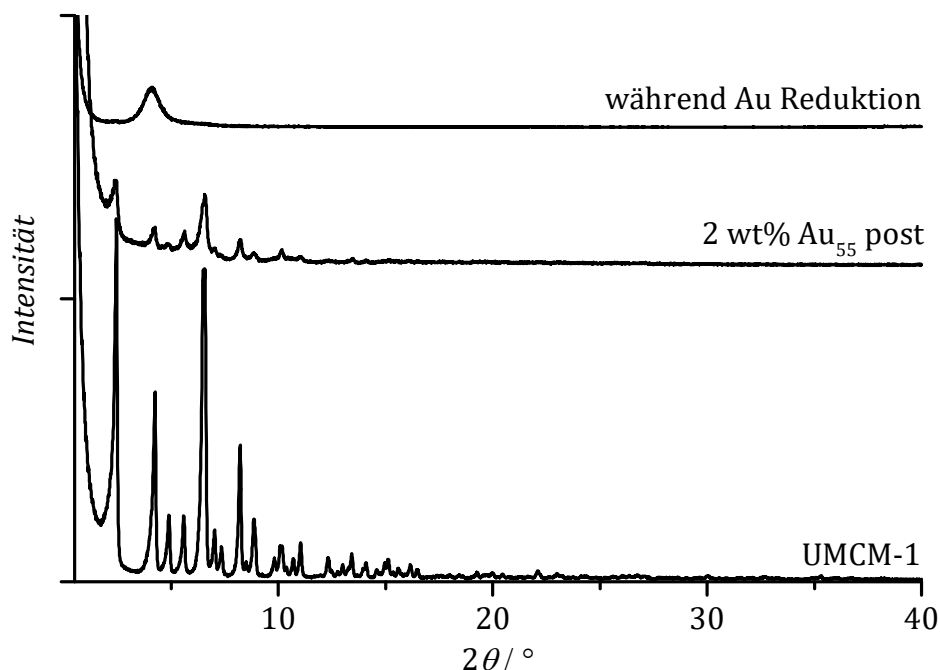


**Abbildung 82:** Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen, deren Strukturen durch unterschiedliche Syntheseverfahren dargestellt wurden. Verglichen wird der reine MOF mit Au<sub>55</sub>@UCMCM-1 Strukturen, die entweder durch postsynthetische Einlagerung oder durch Einlagerung während der Au<sub>55</sub>-Cluster-Synthese entstanden sind (50 mg UCMCM-1).

Anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms ist zu erkennen, dass die Synthesebedingungen der Darstellung von Au<sub>55</sub>-Clustern die eingesetzte UCMCM-1 Struktur destabilisiert haben. Das Röntgenbeugungsdiffraktogramm des UCMCM-1 ist nicht mehr nachweisbar. Stattdessen zeigt das Diffraktogramm einen breiten Reflex im Bereich eines 2θ-Wertes von ca. 5°. Dieser Reflex lässt sich wieder der hexagonalen Ordnung von Au<sub>55</sub>-Clustern zuordnen, die sich unabhängig des Zusatzes von UCMCM-1 gebildet haben. Wie bereits in Abschnitt 4.1.4.1 erwähnt ist die Gerüststruktur im reinen Lösungsmittel stabil, so die Destabilisierung des Gerüsts durch die anwesenden Reduktionsedukte ausgelöst worden sein muss.

#### 4.1.5.2. *Einlagerung durch Einbringen der fertigen Au<sub>55</sub>-Cluster in die MOF-Synthese*

Ein weiterer Syntheseansatz ist das Einbringen von präsynthetisierten Au<sub>55</sub>-Clustern in die Syntheselösung zur Darstellung der UCMCM-1-Gerüststruktur. Hierzu wurden unterschiedliche Mengen an Goldclustern (1 mg bis 10 mg) zusammen mit gelöstem Linker in eine Lösung aus Zinknitrat gegeben und es wurde die gesamte Lösung in einem Autoklav den Bedingungen zur Synthese von UCMCM-1 ausgesetzt.

In Abbildung 83 sind die Diffraktogramme verschiedener Materialien aus Autoklavensynthesen dargestellt, deren Synthesebedingungen variiert wurden, bis kristalline Materialien erhalten werden konnten.

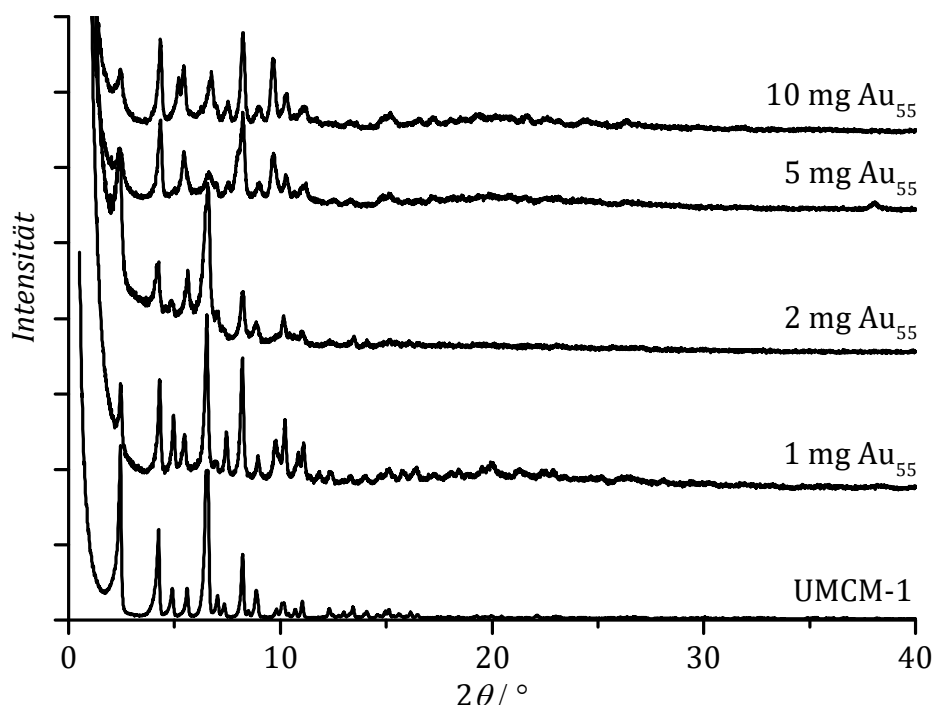


**Abbildung 83:** Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen, deren Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Aufbau dadurch erzeugt werden sollten, indem Au<sub>55</sub>-Cluster in die Syntheselösung der MOF-Synthese hinzugegeben wurden.

Es ist sehr gut zu erkennen, dass bei sämtlichen Beladungen ein UMCM-1 mit charakteristischem Röntgenbeugungsdiffraktogramm entstanden ist. Trotz der Anwesenheit der Goldcluster war die Synthese der Gerüststruktur erfolgreich.

Auffallend ist zudem, dass die Intensität des Reflexes bei einem  $2\theta$ -Wert von  $6.8^\circ$  ab einer Beladung mit 5 mg Au<sub>55</sub> deutlich abnimmt. Diese Abnahme lässt sich durch die Bildung von Goldagglomeraten erklären, die die Gerüststruktur belegen und die innerhalb der Gerüststruktur auftreten und somit Kristalldefekte bei der Bildung des MOFs hervorrufen. Vertieft wird diese Annahme durch die Erhöhung der Intensität des Reflexes bei einem  $2\theta$ -Wert von ca.  $10^\circ$ . Entsprechend der Beschreibung von Abschnitt 4.1.1 kann dieser Reflex der kubischen Anordnung der Cluster in einem entstandenen Agglomerat zugeordnet werden. Die Fragestellung ist nun, ob sich die Au<sub>55</sub>-Cluster selektiv in die Gerüststruktur eingelagert haben, so dass das gewünschte Zielprodukt entstanden ist. Ein erster Hinweis hierzu liefert der optische Eindruck der Syntheselösung. Diese sieht klar und farblos aus und enthält schwarz gefärbte Kristalle. Vor der Synthese hatte die Reaktionslösung eine durchgehende tiefviolette Färbung.

Wie weiter oben diskutiert, sind die reinen UMCM-1 Kristalle leicht orange gefärbt. Aufgrund dieser Beobachtung kann bereits angenommen werden, dass sich die Goldcluster in die Struktur eingelagert haben. Einen genaueren Einblick über die Einlagerung und die porösen Eigenschaften der Systeme liefert auch hier die Auswertung der Stickstoffphysisorptionsmessungen, die in Abbildung 84 dargestellt ist.

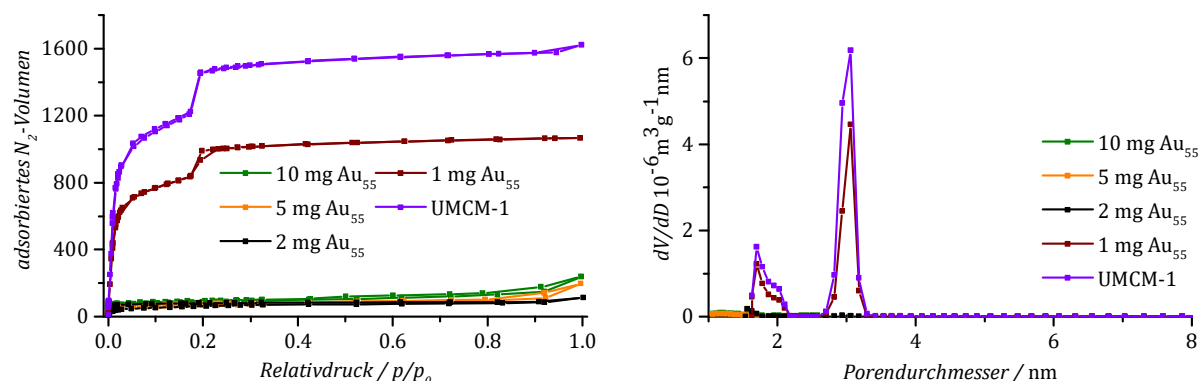


**Abbildung 84:** Stickstoffphysisorptionsisothermen aus Reaktionsansätzen, in denen Au<sub>55</sub>-Cluster in die Syntheselösung der MOF-Synthese hinzugegeben wurden im Vergleich zu den Daten des reinen UMCM-1. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Auch hier ist an der Isotherme mit niedriger Beladung der für UMCM-1 typische Verlauf sofort zu erkennen. Auch die Porengrößenverteilung zeigt analog dazu im Vergleich mit der zusätzlich abgebildeten Ausgangsstruktur beide charakteristischen Porengrößen des UMCM-1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser von Strukturen, deren Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Aufbau dadurch erzeugt werden sollten, indem Au<sub>55</sub>-Cluster in die Syntheselösung der MOF-Synthese hinzugegeben wurden im Vergleich zu den Daten des reinen UMCM-1.

| Einwaage Au<br>[mg] | BET-<br>Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] | Volumen an<br>Mesoporen<br>[%] |
|---------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| 0 (UMCM-1)          | 4300                                      | 2.05                                 | 1.6, 3.2                 | 30                             |
| 1                   | 3200                                      | 1.42                                 | 1.6, 3.2                 | 20                             |
| 2                   | 380                                       | 0.49                                 | 1.6                      | 0.4                            |
| 5                   | 311                                       | 0.34                                 | 1.2                      | 3                              |
| 10                  | 240                                       | 0.28                                 | 1.2                      | 2                              |

Die Ergebnisse zeigen, dass ab einer eingesetzten Menge von 2 mg Au<sub>55</sub>-Cluster eine Veränderung der Materialien stattgefunden hat. Die Art der Veränderung soll in Abbildung 85 dargestellt werden, welche einen vergrößerten Abschnitt von Abbildung 84 zeigt.

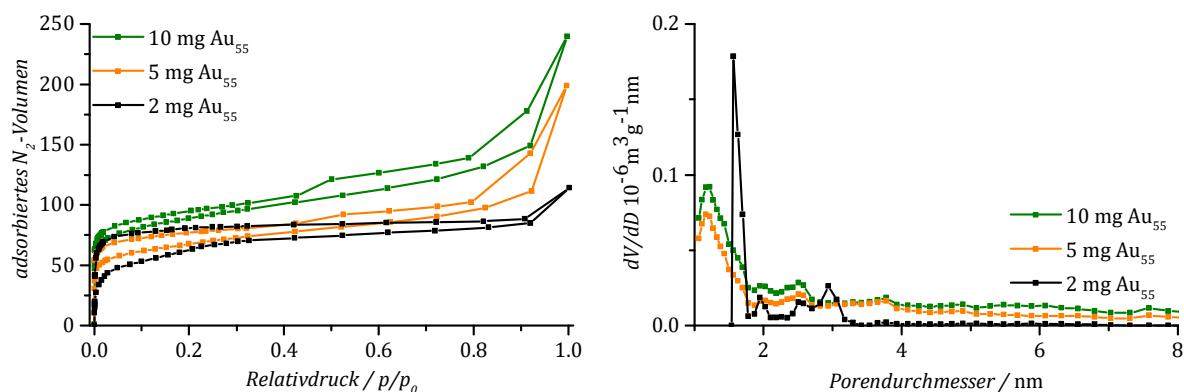


**Abbildung 85:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von Strukturen, deren  $Au_{55}$ @UMCM-1 Aufbau dadurch erzeugt werden sollten, indem  $Au_{55}$ -Cluster in die Syntheselösung der MOF-Synthese hinzugegeben. Hier dargestellt ohne die Daten des reinen UMCM-1 in einer detaillierteren Darstellung. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Der typische Verlauf der Isotherme kann nicht mehr beobachtet werden; die Isotherme zeigt nun einen Typ-I Verlauf und auch die Porengrößenverteilungen zeigen nur noch Mikroporen und eine einzige vorherrschende Porengröße. Diese Beobachtung wird auch durch den dargestellten Anteil an Mesoporen unterstrichen. Während in den Materialien mit einer Beladung von 1 mg noch ein Anteil von 20% an Mesoporen vorliegt, sinkt der Anteil rapide bei den Proben mit einer höheren Menge an Goldcluster. Die Probe, bei dessen Synthese 2 mg eingesetzt wurde, sticht hier insofern heraus, als dass der Mesoporenanteil fast vollständig verschwunden und ist und die Porengrößenverteilung eine sehr enge Verteilung aufweist, die den Mikroporen in einem UMCM-1 Gerüst zugeordnet werden können.

Es ist also festzustellen, dass die Synthesen erfolgreich waren und Materialien erzeugt wurden, in denen die Mesoporen des UMCM-1, von  $Au_{55}$ -Clustern selektiv blockiert sind.

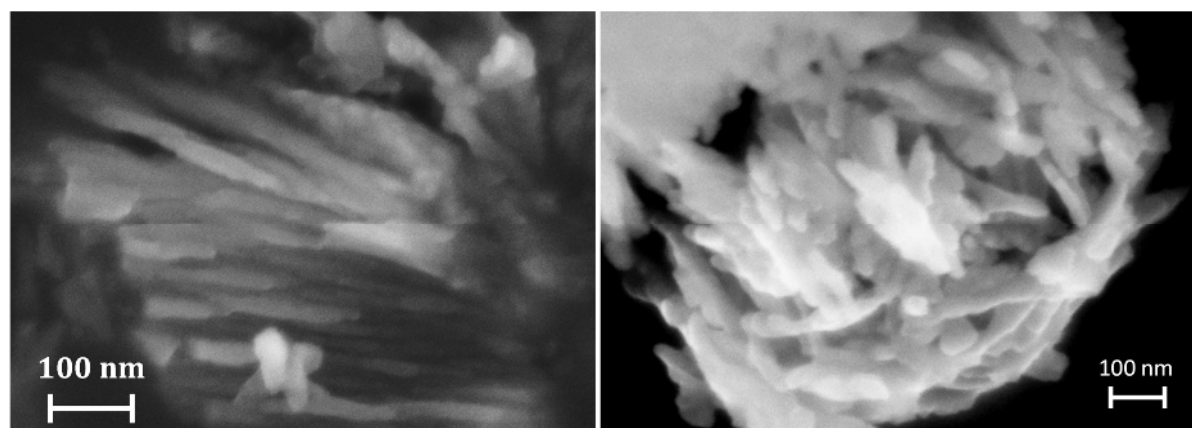


**Abbildung 86:** REM-Aufnahmen eines reinen UMCM-1 (*links*) und einer Struktur, deren  $Au_{55}$ @UMCM-1 Aufbau dadurch erzeugt wurde, indem  $Au_{55}$ -Cluster in die Syntheselösung der MOF-Synthese hinzugegeben wurden (*rechts*).

In Abbildung 86 erkennt man in den dargestellten REM-Aufnahmen, dass die typische nadelförmige Struktur des UMCM-1 auch nach der Einlagerung von Au<sub>55</sub>-Clustern weitestgehend erhalten werden konnte.

Die Nadeln sind weiterhin gut zu erkennen, was hierdurch ebenfalls darauf schließen lässt, dass die innere Gerüststruktur des UMCM-1 intakt ist.

Nachdem die selektive Belegung der Mesoporen erfolgreich war, soll abschließend gezeigt werden, ob die Einlagerung von Au<sub>55</sub>-Clustern in die Struktur von UMCM-1 reversibel ist. Um die Au<sub>55</sub>-Cluster wieder aus der Struktur zu entfernen, wurde ein Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Material, bei dessen Darstellung 2 mg Au<sub>55</sub>-Cluster zur MOF-Synthese hinzugefügt worden sind, 24 h mit Dichlormethan behandelt. Da Dichlormethan als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel für die dargestellten Goldcluster verwendet wird, sollte es in der Lage sein, die Au<sub>55</sub>-Cluster aus der Gerüststruktur zu entfernen. Um den Erfolg dieser Methode zu untersuchen, wurden röntgenographische Untersuchungen mit den Produkten durchgeführt, die aus diesen Stabilitätsuntersuchungen hervorgegangen sind. Abbildung 87 zeigt einen Vergleich eines frisch dargestellten Au<sub>55</sub>@UMCM-1-Materials mit einer Probe desselben Materials, das 24 h mit Dichlormethan behandelt wurde.

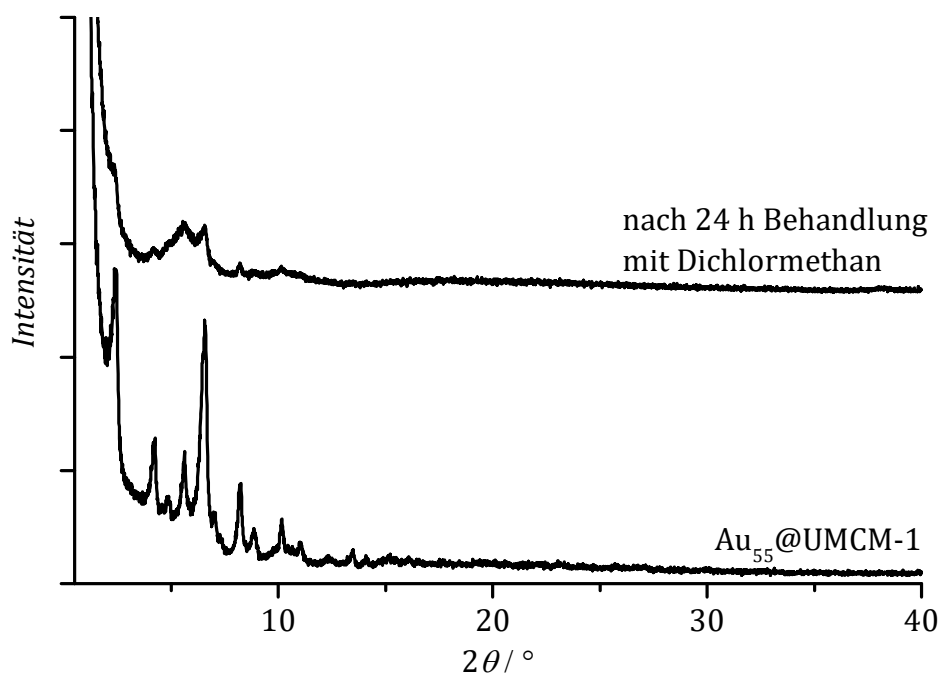


**Abbildung 87:** Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen eines frisch dargestellten Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Produkts und einer Probe desselben Produktes, welche für 24 h mit Dichlormethan behandelt wurde.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen im direkten Vergleich, dass die Behandlung mit Dichlormethan nicht dazu geführt hat, die Goldcluster aus der Struktur zu entfernen, ohne die Gerüststruktur des MOFs zu zerstören.

Die dekantierte Waschlösung des Versuchs wies eine violette Färbung auf, so dass angenommen werden kann, dass die Cluster tatsächlich in Lösung gegangen sind.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt nur breite, nicht basisliniengetrennte Reflexe, die nicht mehr der ursprünglichen Strukturordnung zugewiesen werden können. Gleichzeitig fällt auf, dass ebenfalls kein Reflex vorhanden ist, der auf das Vorhandensein von Au<sub>55</sub>-Agglomeraten hindeutet. Das Dichlormethan verhindert in diesem Fall offenbar eine Agglomeration der Goldcluster.

Eine klassische Methode, um die Qualität einer MOF-Struktur zu verbessern ist der Lösungsmittelaustausch. Hierbei wird das Syntheselösungsmittel, welches in der Regel hochsiedend ist (im vorliegenden Fall Diethylformamid) gegen ein niedrig siedendes Lösungsmittel ausgetauscht. Für den Austausch wird die Probe mehrere Tage lang in einem geeigneten Lösungsmittel geschwenkt, wobei dieses hierbei mehrfach gegen frisches Lösungsmittel ausgetauscht wurde. Nach mehrtägigem Schwenken in einem entsprechenden Lösungsmittel wurde die Probe im Vakuum oder bei moderater Temperatur behandelt, um sämtliche Lösungsmittelrückstände innerhalb der Poren zu entfernen. Durch diese Methode ist es in der Regel auch möglich, Rückstände von nicht umgesetzten organischen Linkermolekülen und ähnliche Nebenprodukte zu entfernen, die durch die Aktivierungslösungsmittel aus der Struktur gewaschen werden können.

In der vorliegenden Versuchsreihe wurde der Lösungsmittelaustausch mit gängigen Lösungsmitteln durchgeführt und die aktivierten Proben wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht. Abbildung 88 zeigt einen Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramm von Proben, die mit verschiedenen Lösungsmitteln aktiviert wurden.

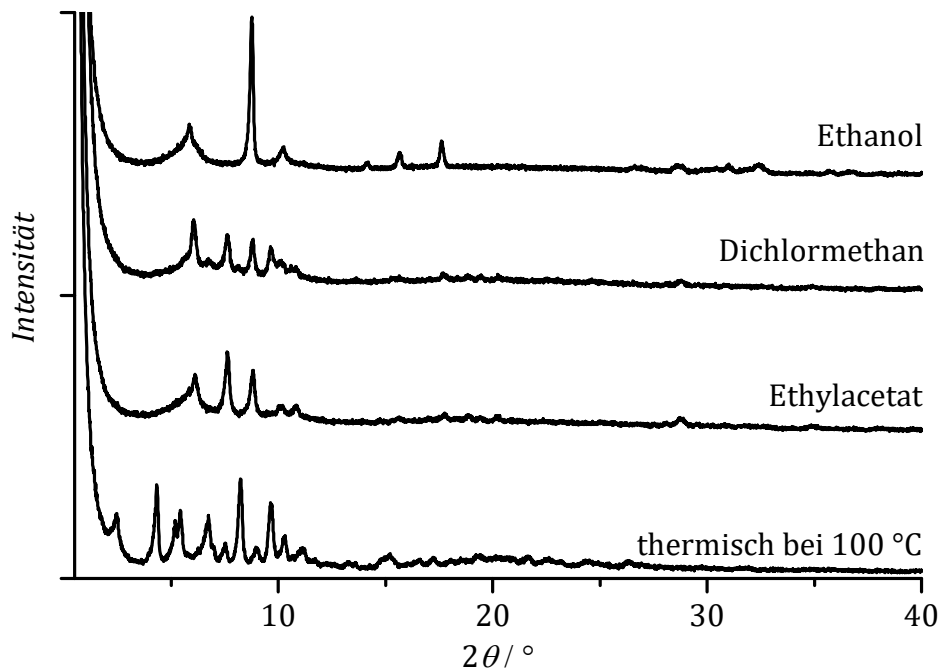


**Abbildung 88:** Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen von aktivierten Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Systemen.

Anhand des Vergleichs in der Abbildung ist zu erkennen, dass alle untersuchten Lösungsmittel die Struktur des UMCM-1 beeinträchtigt haben. Sämtliche Röntgenbeugungsdiffraktogramme stimmen nicht mehr mit dem der thermisch aktivierten Struktur überein. Die entstandenen Röntgenbeugungsdiffraktogramme sind keiner ähnlichen Struktur zuzuordnen, so dass anhand dieser Ergebnisse davon ausgegangen werden muss, dass die UMCM-1 Struktur nicht mehr intakt ist. Betrachtet man die Röntgenbeugungsdiffraktogramme, so ist insbesondere bei der Aktivierung mit Ethylacetat und der Aktivierung mit Ethanol ein Reflex präsent, der auf das Vorhandensein von Au<sub>55</sub>-Agglomeraten, die eine kubische Anordnung haben, hindeutet. Dieser Reflex ist im Vergleich zu den oben beschriebenen Agglomeraten, die häufig hexagonal angeordnet sind, zu höheren Winkeln verschoben. Der breite Reflex im Kleinwinkelbereich ist eher einer stark beschädigten Gerüststruktur zuzuordnen, da er häufig in diesem Zusammenhang beobachtet werden kann und keine defektfreie, periodische Anordnung anzeigt. Um zu untersuchen, ob die aktivierten Strukturen doch noch die porösen Eigenschaften eines UMCM-1 aufweisen wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 89 dargestellt.

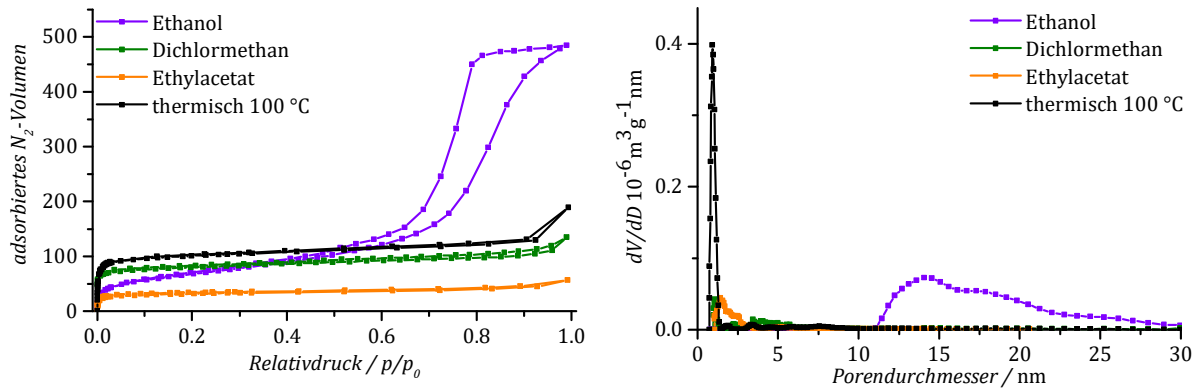


**Abbildung 89:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Strukturen, an denen unterschiedliche Aktivierungsmethoden getestet wurden. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Es zeigen sich sehr unterschiedliche Verläufe der Isothermen, die aufgrund der Porengrößenverteilung eher dem Typ II zuzuordnen sind. Eine Ausnahme hierbei bildet der Verlauf der Isotherme, der mit Ethanol aktivierten Probe. Hier ist eine große H<sub>2</sub>-Hysterese zu erkennen, die durch eine breite Verteilung von Poren in einem höheren Porengrößenbereich verursacht wird. Die Porengrößenverteilungen sind jedoch undefiniert und zeigen keine signifikanten Durchmesser, so dass man hier nicht mehr von einer definierten Struktur der Poren sprechen kann. Tabelle 11 zeigt in numerischer Auftragung eine Übersicht der Eigenschaften der dargestellten Materialien.

**Tabelle 11:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser von Au<sub>55</sub>@UMCM-1 Strukturen, an denen unterschiedliche Aktivierungsmethoden getestet wurden.

| Aktivierung   | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| thermisch     | 397                                   | 0.23                                 | 1                        |
| Ethylacetat   | 121                                   | 0.07                                 | 1.4                      |
| Ethanol       | 302                                   | 0.17                                 | div                      |
| Dichlormethan | 246                                   | 0.71                                 | 1.1                      |

Auch die Tabelle zeigt, dass die Aktivierungsversuche durch einen Lösungsmittelaustausch nicht erfolgreich waren und die Qualität der Einlagerungsverbindungen nicht steigern konnten, sondern im Gegensatz dazu eher die UMCM-1-Struktur beschädigt bzw. zerstört haben.

#### 4.1.6. Zwischenergebnis

Die Darstellung einer Einlagerungsverbindung mit dem Aufbau  $\text{Au}_{55}@\text{UMCM-1}$ , in der die Mesoporen selektiv durch die  $\text{Au}_{55}$ -Cluster blockiert werden, wurde durch verschiedene Herangehensweisen untersucht und getestet. Einlagerungsexperimente, in denen beide Komponenten postsynthetisch zusammengebracht wurden, führten mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht zu einer selektiven Blockierung der Mesoporen unter Erhalt der Gerüststruktur. Realisiert werden konnte diese Art der Verbindung, indem 2 mg  $\text{Au}_{55}$ -Cluster während einer typischen MOF-Synthese in den Prozess eingebracht worden sind. Abbildung 90 zeigt noch einmal die Isotherme und die Porengrößenverteilung der Probe mit der besten Qualität.

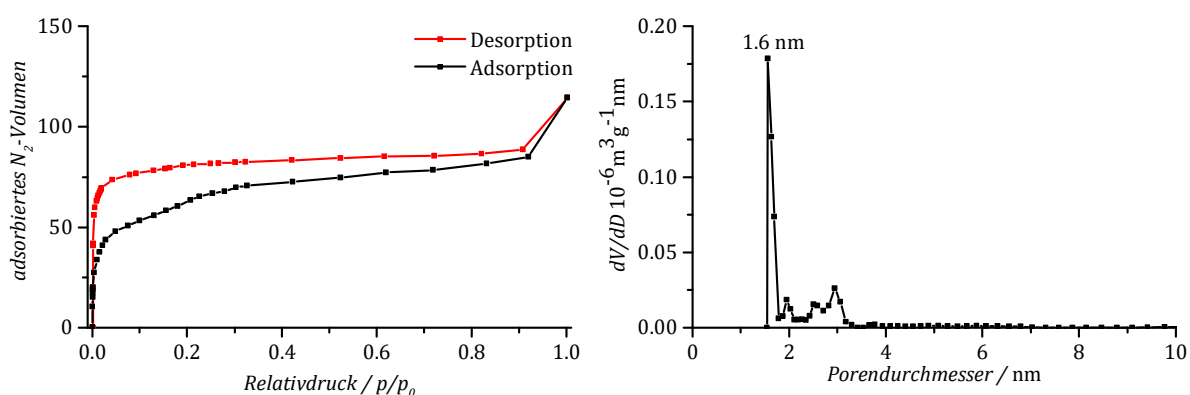


**Abbildung 90:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen einer Probe von  $\text{Au}_{55}@\text{UMCM-1}$ , deren Mesoporen selektiv mit Goldclustern blockiert wurden. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

In der Darstellung der Sorptionseigenschaften ist zu erkennen, dass die selektive Blockierung der Mesoporen erfolgreich war.

Die Porengrößenverteilung zeigt fast ausschließlich Poren mit einem Durchmesser von 1.6 nm während der Mesoporenbereich keine signifikanten Porenanteile zeigt. Die Form der Isotherme folgt vorwiegend einem Typ-I Verlauf. In der vergrößerten Darstellung wird darüber hinaus deutlich, dass die Desorption verzögert einsetzt, was dafürspricht, dass die Mesoporenkanäle blockiert sind, so dass die Desorption ausschließlich die Desorption des Adsorptivs aus den Mikroporen darstellt.

Die intakte Kristallinität im Vergleich mit der unbeladenen Gerüststruktur ist mit Hilfe des Röntgenpulverdiffraktogramms noch einmal in Abbildung 91 dargestellt.

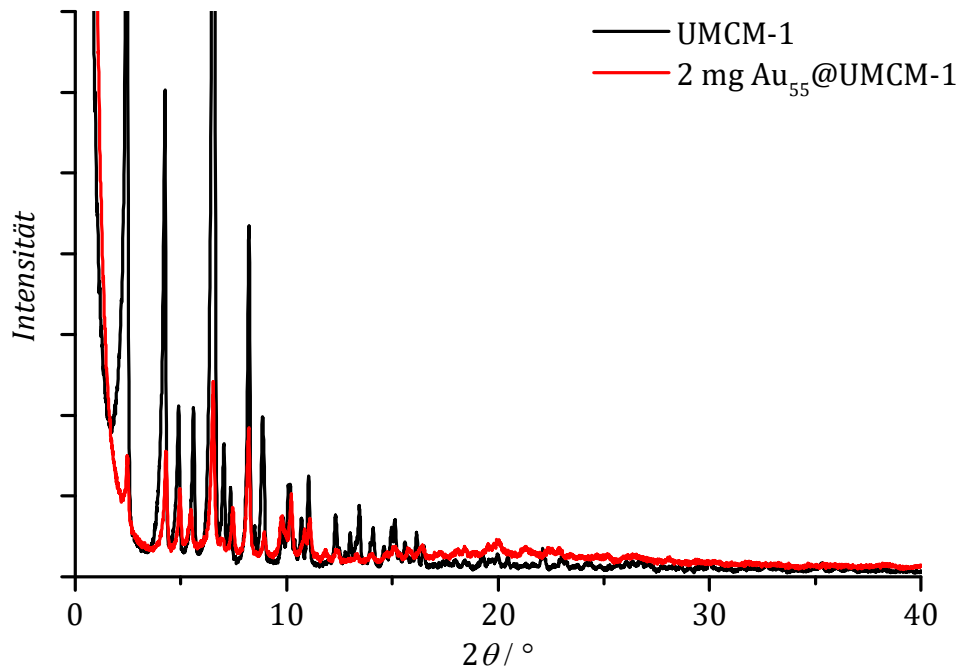


**Abbildung 91:** Vergleich des Röntgenpulverdiffraktogramms eines unbeladenen UMCM-1 mit einem beladenen Material ( $\text{Au}_{55}@\text{UMCM-1}$ ), dessen Aufbau dadurch erzeugt wurde, indem 2 mg präsynthetisierte  $\text{Au}_{55}$ -Cluster in die Syntheselösung der MOF-Synthese eingebracht wurden.

Wie bereits in einem Beispiel weiter oben erläutert, hat die Intensität der Reflexe aufgrund der Beladung des Materials etwas abgenommen. Das Röntgenbeugungsdiffraktogramm insgesamt ist jedoch in guter Übereinstimmung mit einer unbeladenen Probe des UMCM-1 erhalten geblieben. Die Reflexe der Goldcluster bzw. deren Agglomerate sind in den beladenen Proben nicht zu erkennen, da die Cluster statistisch über die Struktur verteilt sind und damit keine ausreichende Periodizität aufweisen, um im Röntgenpulverdiffraktogramm Reflexe mit ausreichender Intensität zu erzeugen.

## 4.2. Zwiebelähnliche *core-shell* und *yolk-shell* Materialien mit unterschiedlichen Edelmetallkernen und mehreren Schalen

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Partikel eines Metall- bzw. Legierungskolloides in mehrschalige *core-shell* bzw. *yolk-shell* Systeme eingebracht. Das Schalensystem wurde hierbei aus unterschiedlichen periodisch, mesoporösen Organosilicas (PMO) aufgebaut. Anhand der unterschiedlichen Funktionalitäten innerhalb der PMO-Schalen ist es so möglich, die katalytische Aktivität des Zentralpartikels einzugrenzen, um so eine höhere Spezifität des Katalysators zu erreichen. Denkbar ist beispielsweise eine Kombination von unterschiedlichen Porengrößen oder Hydrophobizitäten, die eine Selektion ermöglichen. Dieser Ansatz ist auch die Basis für die in dieser Arbeit dargestellten Materialien.

Das allgemeine Synthesevorgehen zur Erstellung dieser Systeme ist in Abbildung 92 dargestellt.

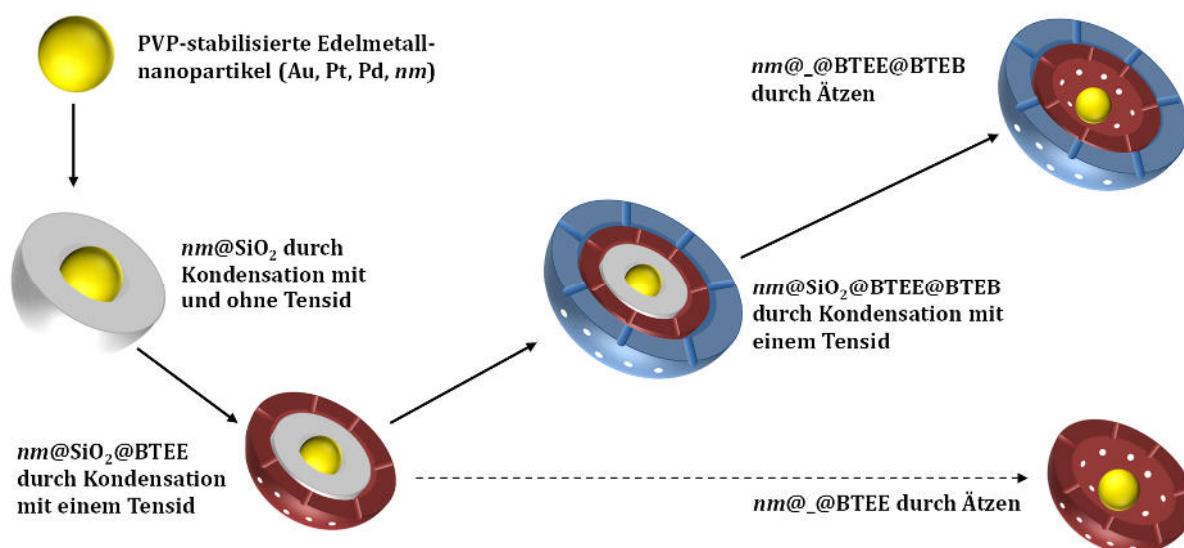


**Abbildung 92:** Syntheschema für die Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten mehrschaligen *core-shell* bzw. *yolk-shell* Systeme. *nm* bezeichnet hierbei ein beliebiges Edelmetall. Die Entfernung des Tensids erfolgt jeweils am Ende des gesamten Syntheseprozesses.<sup>112</sup>

Der zentrale Syntheseweg ist hierbei dargestellt durch ausgefüllte Pfeile, während die Darstellung der Zwischenstufe mit einem gestrichelten Pfeil ausgedrückt ist. Die Aufarbeitung der Zwischenstufe erfolgte in der Regel aus analytischen Gründen.

<sup>112</sup> Darstellung nach Dr. F.Brieler, 2016, Universität Hamburg.

#### 4.2.1. Darstellung von Goldkolloiden

Für alle beschriebenen Systeme wurden in einem ersten Schritt Goldnanopartikel synthetisiert, die mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisiert wurden. In Abbildung 93 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Partikel dargestellt.

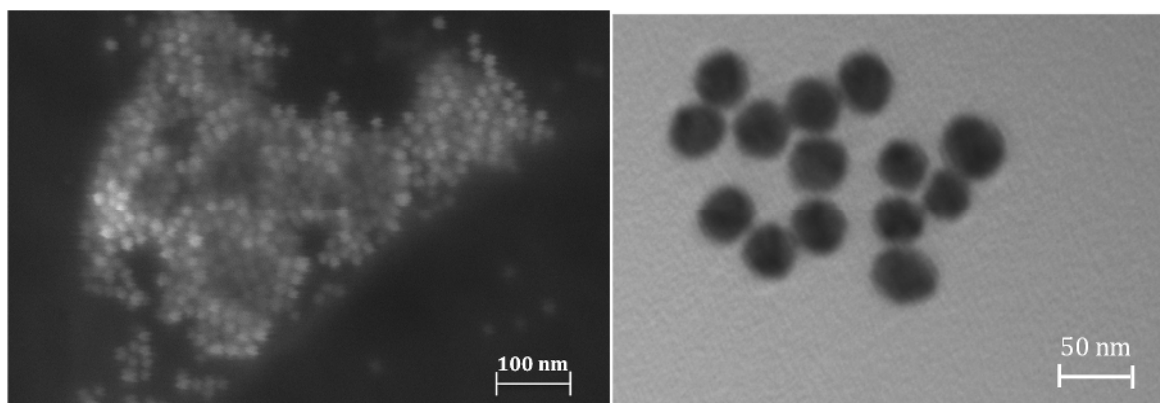


**Abbildung 93:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Produktes einer typischen Goldkolloidpartikelsynthese. Auf der linken Seite ist die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme gezeigt; auf der rechten Seite eine Aufnahme des Materials mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops.

Mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Aufnahmen lässt sich sehr leicht feststellen, dass die Kolloidpartikel eine hohe Qualität aufweisen, da sie einheitlich sphärisch sind und überwiegend monodispers. Der Durchmesser der Partikel verschiedener Proben wurde darüber hinaus mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Er beträgt je nach Ansatz 30 nm – 60 nm. Diese ermittelte Größe stimmt damit mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen weitestgehend überein.

Neben den elektronenmikroskopischen Aufnahmen kann die Größe weiterhin bereits durch die Farbe der dargestellten Goldkolloide abgeschätzt werden. Die Kolloide mit einer Partikelgröße von etwa 30 nm waren weinrot gefärbt, während Kolloide mit größeren Partikelgrößen (ca. 60 nm) eher eine violette Färbung zeigten.

#### 4.2.2. Darstellung einer porösen Silicaschale auf einem Au-Partikel (Au@mSiO<sub>2</sub>)

In diesem Abschnitt sollen *core-shell* Systeme beschrieben werden, deren Kernpartikel aus kolloidalen Goldpartikeln bestehen und in deren Silicaschale mit Hilfe von unterschiedlichen Tensiden Porosität erzeugt wurde. Hierdurch soll ein zunächst ein Porensystem direkt in der ersten Schale, die aus reinem Silicamaterial aufgebaut ist, erzeugt werden. In weiterführenden Synthesen, die weiter unten beschrieben werden, werden auf diesen porösen Silicaschalen poröse PMO-Schalen erzeugt, um eventuelle Katalyse-Edukte direkt an den katalytisch aktiven Kern heranzuführen, ohne ein freies Volumen zu erzeugen, welches bei *yolk-shell* Systemen vorliegt.

Für die Darstellung dieser Systems wurden Sol-Gel-Synthesen verwendet, die denen des Schemas in Abbildung 92 entsprechen. Im ersten Schritt wurde hierbei direkt ein Tensid zugesetzt unter gleichzeitiger Verwendung von TEOS. Für die Darstellung aller Produkte in diesen und den kommenden Abschnitten wurden kationische Tenside mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurden im Speziellen Dodecyltrimethylammoniumbromid (DoTAB, C<sub>12</sub>-Alkylkette), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, C<sub>16</sub>-Alkylkette) und Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC, C<sub>18</sub>Alkylkette) verwendet. Die Konzentrationen der Tenside wurden hierbei variiert, lagen aber stets deutlich über der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) des jeweiligen Tensids. Diese liegt bei CTAB z.B. bei ca. 0.3 g/L.<sup>113</sup> Die Silicaschalen, die mit TEOS als Vorläuferverbindung dargestellt wurden und mit Tensiden strukturiert wurden, sollen im Folgenden als „*mSiO<sub>2</sub>*“ bezeichnet werden.

Um einen ersten Eindruck über die Qualität der erhaltenen Produkte zu erhalten, zeigt Abbildung 94 REM-Aufnahmen der Produkte, die mit unterschiedlichen Tensiden dargestellt wurden.

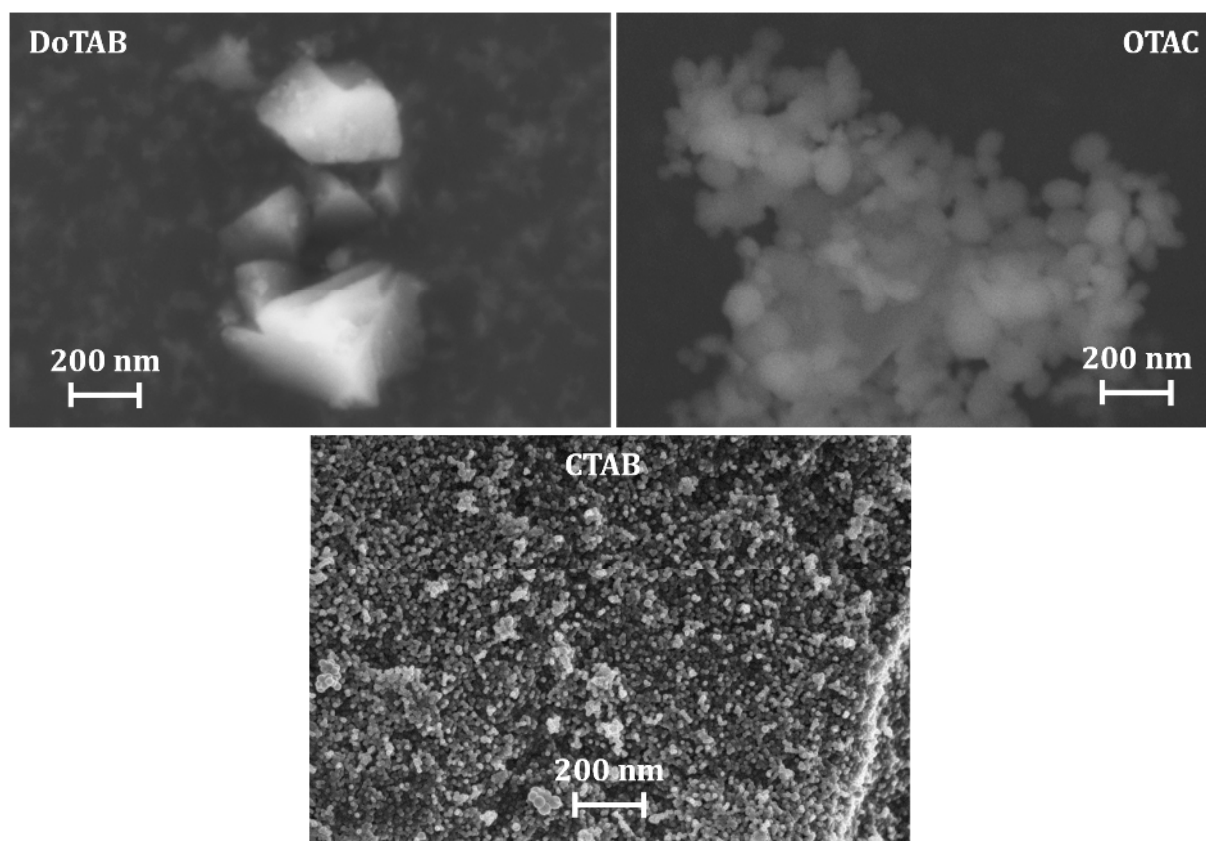


**Abbildung 94:** REM-Aufnahmen von *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@mSiO<sub>2</sub> unter Verwendung verschiedener Tenside.

<sup>113</sup> J.M. Neugebauer, *Methods Enzymol* **2004**, 184, 239-253.

Anhand der dargestellten Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Verwendung von CTAB zu einem Produkt führt, welches aus monodispersen, sphärischen Partikeln besteht. Eine kurze Alkylkettenlänge im Tensid führt zu einem Produkt, welches eher größere Strukturen ohne definierte Morphologie erzeugt. Auf der Oberfläche des Produktes sind helle Punkte zu erkennen, die darauf hindeuten, dass die Ummantelung der Goldpartikel ebenfalls nicht erfolgreich war und das Kolloid somit auch auf der Oberfläche des entstandenen porösen Silica haftet.

Bei der Verwendung von OTAC als Tensid kommt es zwar zu einer Bildung von Partikeln, jedoch ist auf den REM-Aufnahmen zu erkennen, dass die Partikel sehr polydispers und eher schwammartig sind.

Auch diese Produkte sollen hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht werden. Hierzu werden sie zunächst hinsichtlich ihrer Periodizität untersucht mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie. Abbildung 95 zeigt die Ergebnisse der röntgenographischen Messung.

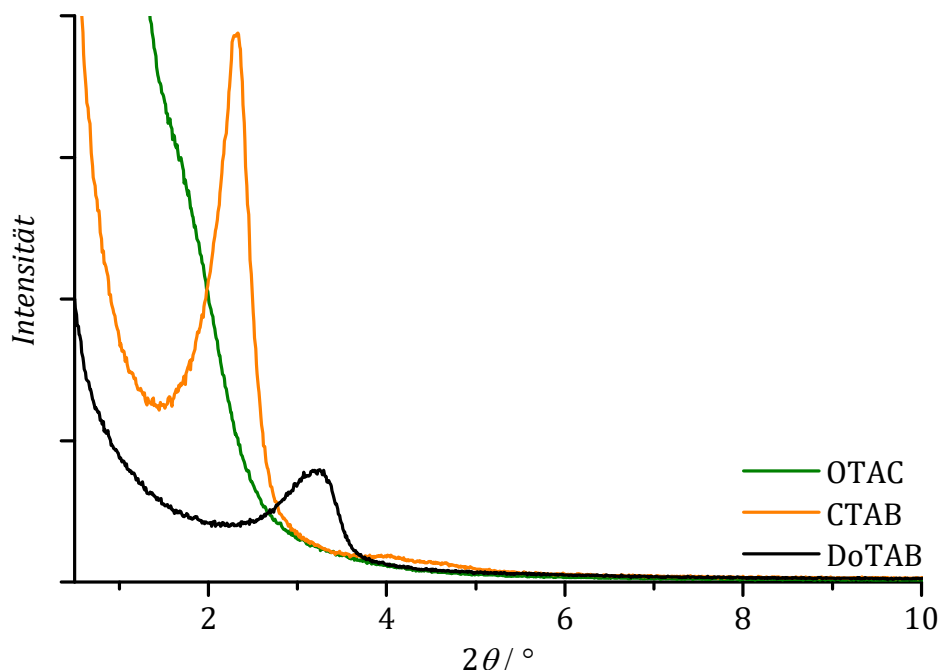


**Abbildung 95:** Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie von *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@mSiO<sub>2</sub> unter Verwendung verschiedener Tenside.

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen einen tieferen Eindruck in die Struktur der dargestellten Materialien. Das Material, welches mit DoTAB dargestellt wurde, zeigt einen verbreiterten Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von ca.  $3^\circ$ . Unter der Annahme, dass sich eine hexagonale Porenanordnung gebildet hat, welche für Materialien, deren Porosität mit Hilfe von kationischen Tensiden erzeugt wurde, ergibt sich für den  $d$ -Wert des Reflexes der  $100$ -Ebene 1.5 nm.

Aus diesem d-Wert lässt sich nach Gleichung 4 ein Gitterparameter  $a$  von 1.7 nm berechnen.

$$a = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Der Gitterparameter  $a$  spiegelt die Mizellendurchmesser in einem geordneten System wider, so dass aus diesem Wert eine gute Aussage über die Ordnung der sich ergebenden Porenstruktur getroffen werden kann. Ein Mizellendurchmesser von 1.7 nm ist für streng hexagonal angeordnete Poren, welche mit DoTAB erzeugt wurden, zu klein. Aufgrund der Alkylkettenlänge des Tensids liegen die erwarteten Werte hier im Bereich von etwa 2 nm. Im Einklang mit der Breite des Reflexes und der REM-Aufnahme lässt sich also aussagen, dass dieses System einen niedrigen Ordnungsgrad zeigt. Der Reflex des Produktes, welches mit CTAB dargestellt wurde, ist deutlich schärfer und liegt bei einem  $2\theta$ -Wert von  $2.3^\circ$ , so dass sich für die 100-Ebene ein d-Wert von 1.9 nm ergibt. Aus diesem Wert ergibt sich nach Gleichung 4 ein Wert für  $a$  von 2.2 nm.

Dieser Wert liegt ebenfalls unter dem Bereich der Erwartung für ein Porensystem, welches mit CTAB dargestellt worden ist. Bei reinen MCM-41 Phasen entstehen durch die Tenside Porengrößen von 2.2 nm (Do-TAB), 3.7 nm (CTAB) bzw. 4.2 nm (OTAC)<sup>42</sup>.

Keine Ordnung ist hingegen für das System zu erkennen, bei welchem OTAC als strukturgebendes Tensid verwendet wurde. So ist es möglich, dass sich kein geordnetes Flüssigkristallsystem gebildet hat, so dass keine geordnete Kondensation stattfinden konnte. Es hat zunächst den Anschein, dass das Silicamaterial hier vielmehr ein festes Netzwerk gebildet hat, ohne direkte Einwirkung des Tensids. Ob das verwendete Tensid einen Einfluss auf die Porosität der Strukturen hatte, sollen nun die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen zeigen.

Abbildung 96 zeigt die erhaltenen Isothermen und Porengrößenverteilungen.

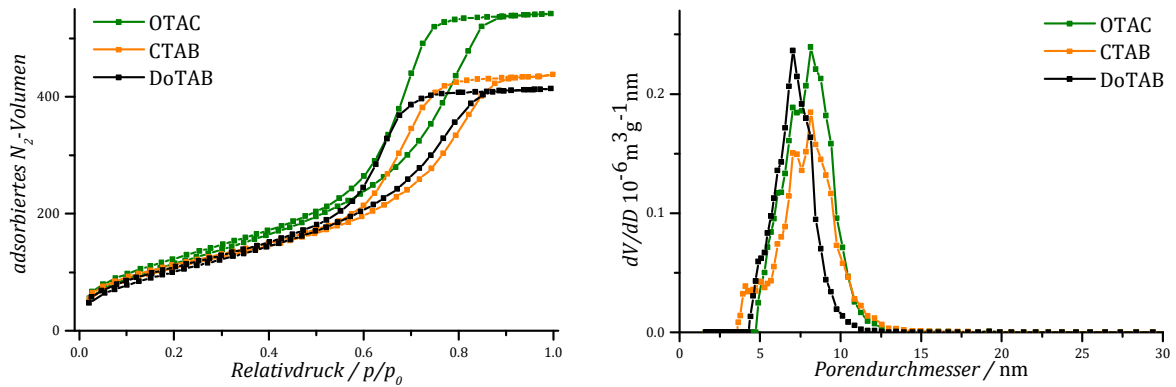


**Abbildung 96:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@mSiO<sub>2</sub>, die durch Solvothermalsynthesen mit unterschiedlichen Tensiden dargestellt wurden. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Isothermen aller dargestellten Systeme folgen überwiegend dem Verlauf einer typischen Typ IVa Isotherme mit einer H<sub>2</sub>(b) Hysterese. Es handelt sich also um Materialien, die zwar porös sind, aber keine einheitliche Porengröße aufweisen. Anhand der breiten Porengrößenverteilung, die aus den Isothermen berechnet wurden, wird dieser Aspekt deutlich. Es ist zu erkennen, dass die definierte Kettenlänge der eingesetzten Tenside einen leichten Einfluss auf die Bildung der Produkte hat, allerdings ist an den gebildeten Porengrößen erkennbar, dass Poren, die sich nicht ausschließlich durch die Bildung von Flüssigkristallendotemplaten der Tenside gebildet haben. Die Porengrößen sind sehr groß und im Falle des CTABs zeigt die Berechnung der Porengrößen sogar zwei Maxima, die jedoch aufgrund der Heterogenität der Porengrößen entstanden sind und somit in der Auswertung mit dem verwendeten Kernel zu Fehlern führen, da die Annahmen, die der Kernel macht (in diesem Fall eine zylindrische Porengeometrie, siehe Abschnitt 7.1.1), schlechter mit den tatsächlichen Charakteristika der dargestellten Materialien übereinstimmen. In Tabelle 12 sind die Eigenschaften der entstandenen Porensysteme tabellarisch aufgelistet.

**Tabelle 12:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@mSiO<sub>2</sub>, die mit unterschiedlichen Tensiden dargestellt wurden.

| Tensid | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| DoTAB  | 402                                   | 0.62                                 | 7.0                      |
| CTAB   | 409                                   | 0.66                                 | 7.0, 8.1                 |
| OTAC   | 455                                   | 0.82                                 | 8.1                      |

Es zeigt sich, dass die numerischen Kenngrößen unabhängig von dem verwendeten Tensid sehr ähnlich sind. Die BET-Oberflächen zeigen fast identische Werte. Der Einsatz von OTAC ergibt allerdings deutlich höhere Porenvolumina als die Materialien, die mit Tensiden erstellt wurden, die kürzere Alkylketten aufweisen. Interessant ist weiterhin, dass die Porendurchmesser etwa 2.5-mal größer sind, als die erwarteten Werte. Gründe für diese Werte sind zum einen eine ungeordnete Mizellbildung in Form von Zellagglomeraten und nicht einzelnen Mizellen oder zum anderen eine Kondensation der Silicamaterialien, die nicht ausschließlich entlang der Mizellkanaloberflächen stattgefunden hat, sondern beispielsweise mehrere Mizellen gleichzeitig eingeschlossen hat, so dass insgesamt deutlich größere Poren entstehen, als aufgrund der Tensidlänge zu erwarten war. Es ist also festzustellen, dass bei allen dargestellten Materialien kein einheitlicher Porendurchmesser entstanden, der durch die Bildung eines definierten Flüssigkristalltemplats induziert wurde.

### 4.2.3. Gold (Au) als Edelmetallkern in mehrschaligen *yolk-shell* Materialien

In diesem Abschnitt werden *yolk-shell* Systeme vorgestellt, die im Zentrum einen Kolloidpartikel aus Gold beinhalten, welcher das katalytisch aktive Zentrum des Systems darstellt. Hierbei wurden zahlreiche Parameter variiert, so dass unterschiedliche Produkte erhalten werden konnten. Diese Produkte und deren Zwischenstufen werden im Folgenden ausführlich vorgestellt.

#### 4.2.3.1. *Darstellung von core-shell Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>*

Die in Abschnitt 4.2.1 dargestellten Kolloide wurden entsprechend des ersten Schritts im Syntheschema in Abbildung 92 mit unterschiedlichen Mengen SiO<sub>2</sub> ummantelt, welches in einer Sol-Gel-artigen Synthese aus Tetraethylorthosilicat erzeugt wurde. Die Synthesen erfolgten hierbei tensidfrei um eine unporöse Schale auf den Partikeln zu erzeugen.

Abbildung 97 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei beispielhaften Proben mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern.

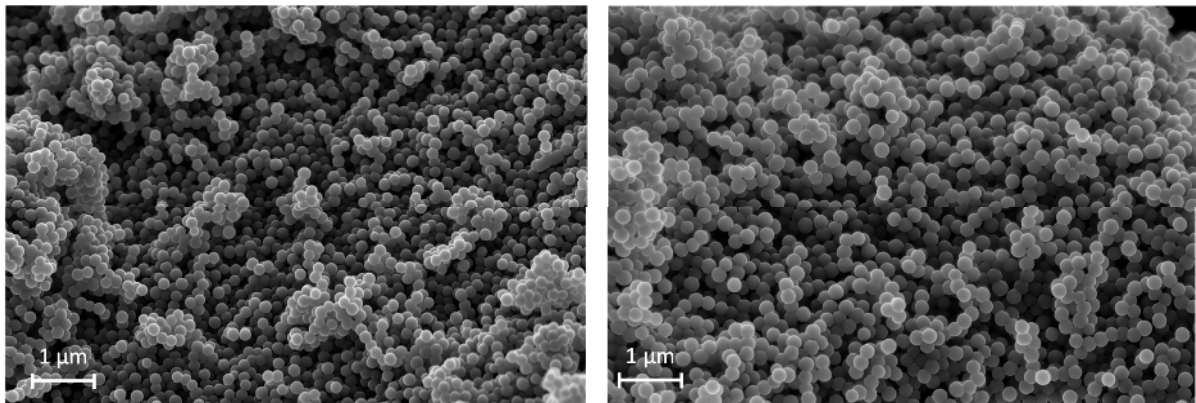


**Abbildung 97:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Probe von Au@SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern (links: 220 nm; rechts: 285 nm).

Aus den gezeigten Bildern wird deutlich, dass die Proben einen hohen Grad an Monodispersität aufweisen und dass auch bei größeren Partikeldurchmessern kaum Nebenprodukte oder Verunreinigungen zu erkennen sind. In der Vergrößerungsaufnahme in Abbildung 98 ist die Oberfläche der dargestellten Partikel dargestellt.

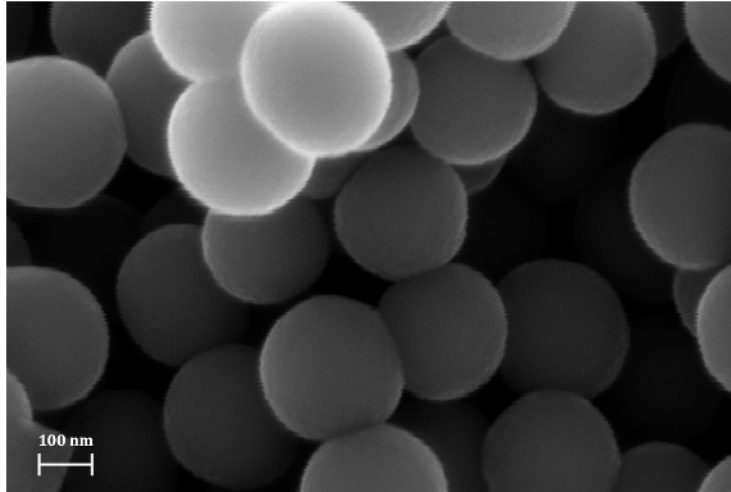


**Abbildung 98:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe von Au@SiO<sub>2</sub> Partikeln mit 150facher Vergrößerung.

Aus der Aufnahme wird deutlich, dass die Silicaoberfläche sehr glatt und homogen ist. Es ist also davon auszugehen, dass das Partikelwachstum sehr gleichmäßig stattgefunden hat. Eine zentrale Frage, die in diesem Zusammenhang beantwortet werden soll, ist das mögliche Vorhandensein von Goldrückständen auf der Silicaoberfläche. In der Theorie ist davon auszugehen, dass die Au-Kolloid Partikel die Wachstumskeime für das Silicawachstum darstellen und somit vollständig von Silica umschlossen sind.

Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Weiterverwendung dieser Partikel in den Folgesynthesen, da gewährleistet werden muss, dass die Goldpartikel als Kern im Zielmaterial erhalten werden und nicht bei den folgenden Syntheseschritten entfernt werden. In der folgenden Betrachtung wird dieser Umstand daher anhand von verschiedenen Methoden beleuchtet.

Zunächst wurden die Proben mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 99 dargestellt.

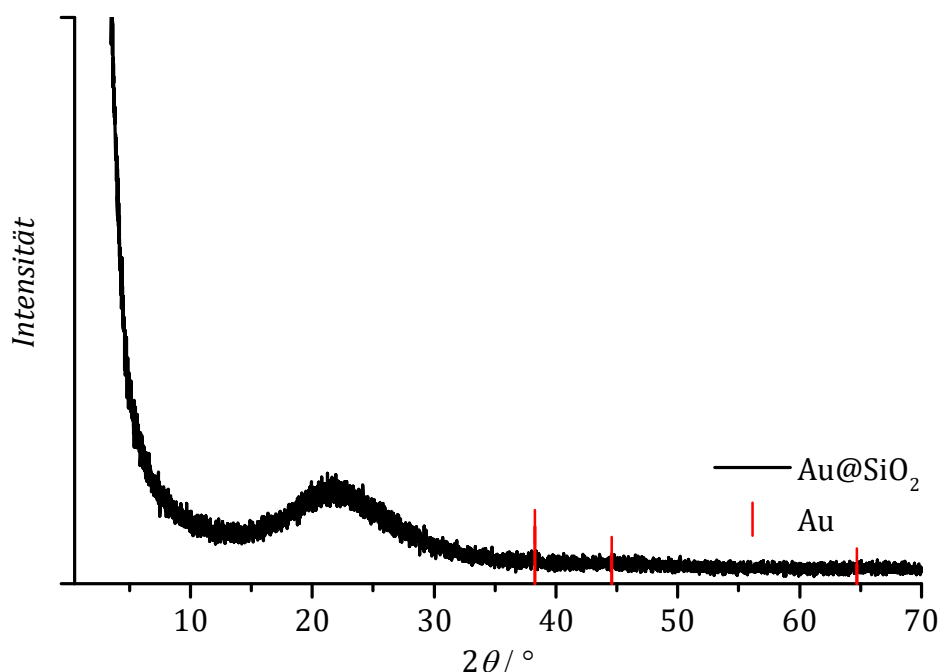


**Abbildung 99:** Röntgenpulverdiffraktogramm eines typischen Au@SiO<sub>2</sub>-Materials, welches in dieser Arbeit dargestellt wurde. Die rot dargestellten Reflexe stammen aus der pdf-Datenbank für kristalline Feststoffe und beschreiben eine definierte Phase von Volumenmaterial aus Gold.

Das Diffraktogramm zeigt einen breiten Reflex im Bereich von ca. 20° - 30°, welcher charakteristisch ist für amorphes Silica. Darüber hinaus sind in diesem Vergleich die Reflexe einer Phase von Volumenmaterial aus Gold dargestellt<sup>114</sup>. Wenn die Kolloidpartikel nicht korrekt ummantelt wurden, können an der Außenseite der Partikel Goldteilchen aus dem Kolloid agglomerieren und es werden Reflexe einer festen Goldphase sichtbar. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, sind an den entsprechenden Winkeln keinerlei Reflexe zu erkennen. Messungen von Partikelproben einer getrockneten Kolloidlösung zeigten keinerlei Reflexe, da die Konzentration an Gold nicht ausreicht um sich um Grundrauschen der Messung abzuheben. Bei Kolloidlösung einer höheren Konzentration agglomerieren die Goldpartikel, wie beschrieben zu Volumenmaterial, so dass auch in diesem Fall die Reflexe des Volumenmaterials als Indikator für anwesende Goldpartikel herangezogen werden können. Daher kann anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms davon ausgegangen werden, dass die Goldpartikel komplett von einer Schicht aus unporösem Silica ummantelt wurden. Um diese Feststellung zu untermauern, wurden UV-vis Messungen verschiedener Materialien durchgeführt. Repräsentative Resultate dieser Messungen sind in Abbildung 100 dargestellt.

<sup>114</sup> S. Kabekkodu, *ICDD (pdf-2 database) 2001*, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.

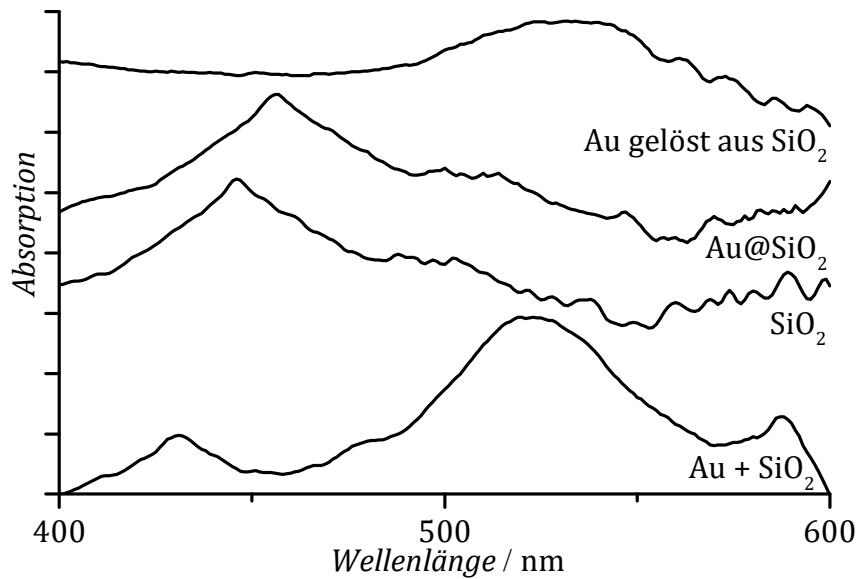


**Abbildung 100:** UV-vis-Messungen von verschiedenen Zusammensetzungen und Kompositmaterialien, die sich aus der Vermengung von Au und Silica ergeben.

Die UV-vis-Absorption eines physikalischen Gemisches aus Au und  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Au} + \text{SiO}_2$ ) zeigt eine breite Bande im Bereich der Wellenlänge von 530 nm, welche spezifisch ist für die Anwesenheit von Goldpartikeln in einer Größe von ca. 30 nm. Bei Metallnanopartikeln ist diese Methode sehr geeignet, da die freien Elektronen in der Oberfläche des Metalls entsprechend der Partikelgröße bestimmte Wellenlängen des Lichtes aufgrund ihres Energiegehaltes nahezu vollständig absorbieren und somit eine deutliche Absorptionsbande zeigen. Dieser Effekt wird auch als Oberflächenplasmonenresonanz bezeichnet. Für eine ausführliche Erklärung dieses Verhaltens sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachbücher verwiesen. Es sind darüber hinaus weitere Banden zu erkennen, die auf die Anwesenheit von Silicapartikeln zurückzuführen sind. Im Spektrum des reinen Materials sind diese Banden ebenfalls vorhanden Wenn auch zu höheren Wellenlängen verschoben. Eine Erklärung hierfür ist, dass die Plasmonenresonanz der Goldpartikel des physikalischen Gemisches den Energieübergang der Elektronen des Silicamaterials beeinflusst hat und so eine Verschiebung der Bande bewirkt hat. Die Banden der Silicaspezies sind auch bei der Absorptionskurve des *core-shell* Materials  $\text{Au@SiO}_2$  zu beobachten. In dieser Absorptionskurve ist jedoch sehr deutlich die Abwesenheit einer spezifischen Goldbande zu erkennen. Da die Absorption unter anderem von der Schichtdicke des untersuchten Materials abhängt, kann man feststellen, dass der Goldkern von der UV-Strahlung nicht detektiert wurde, so dass hier ein weiterer Beweis vorliegt, dass die Goldpartikel komplett von Silica ummantelt worden sind. In einem weiteren Experiment wurde die Silicaschale der *core-shell* Materialien bewusst vollständig in konzentrierter Natronlauge gelöst, um zu untersuchen, ob sich in der gelösten Probe die vormalig ummantelten Goldpartikel finden lassen.

Wie in der Abbildung der Absorptionskurve deutlich zu erkennen ist, tritt auch bei dieser Probe eine deutliche Bande im Bereich von 530 nm auf, die die Anwesenheit der Goldpartikel widerspiegelt.

Da die Zusammensetzung der Au@SiO<sub>2</sub> nun sichergestellt ist, wurde nun abschließend untersucht, ob die Materialien den Synthesebedingungen, die für die Materialien in dieser Arbeit dargestellt werden, standhalten können, damit eine vorzeitige Zersetzung ausgeschlossen werden kann. Wie sich im Folgenden herausstellen wird, werden die inneren Silicaschalen mit Hilfe von Basen aus den Strukturen herausgelöst. Da auch die eigentlichen Kondensationen in basischer Umgebung stattfinden, soll hier im Speziellen untersucht werden, ob bei diesen Bedingungen Veränderungen an den Silicapartikeln zu beobachten sind. Hierzu wurden die Partikel ohne Zusatz von Vorläuferverbindungen, die zur Darstellung von periodisch mesoporösen Organosilica (PMO) verwendet werden nacheinander zwei vollständigen Synthesesyklen unterworfen. Um genaue Vergleiche machen zu können, wurde dementsprechend das Tensid CTAB zur Syntheselösung hinzugefügt. Diese zwei Synthesesyklen entsprechen den Synthesen, die zur Aufbringung der zwei PMO-Schalen verwendet werden.

Nach diesen Synthesesyklen wurden die Produkte analog zu den vollständigen mehrschaligen Partikeln aufgearbeitet, um auch die Einwirkung insbesondere der Extraktionsbedingungen zu untersuchen. REM-Aufnahmen der Partikel, die nach diesen Zyklen aufgearbeitet worden sind, sind in Abbildung 101 dargestellt.

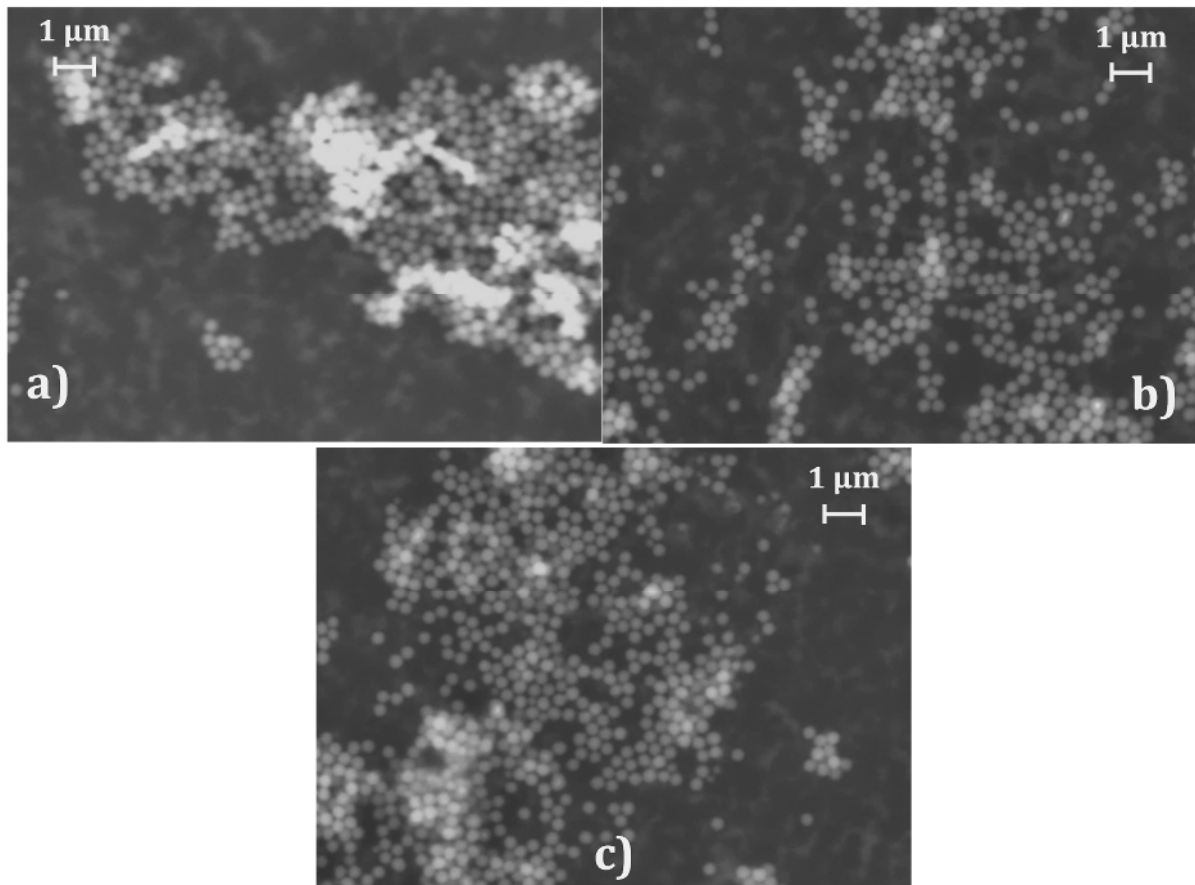


**Abbildung 101:** REM Aufnahmen von Au@SiO<sub>2</sub>-Partikeln *as synthesized* (a), nach einem Syntheseyklus (b) und nach zwei Syntheseyklen (c). Alle Aufnahmen wurden nach einer Extraktionsbehandlung aufgenommen.

Anhand der Bilder ist zu sofort zu erkennen, dass sich die Partikelgröße auch nach zwei Syntheseyklen nicht wesentlich verringert hat. DLS-Messungen bestätigen diese Annahme und zeigen für alle Proben einen konstanten Durchmesser von ca. 450 nm. Um zu zeigen, dass diese „Stammpartikel“ auch nach mehreren Syntheseyklen keine erkennbare Porosität aufweisen, wurden die Proben mit Hilfe der Stickstoffphysisorption vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 102 gezeigt.

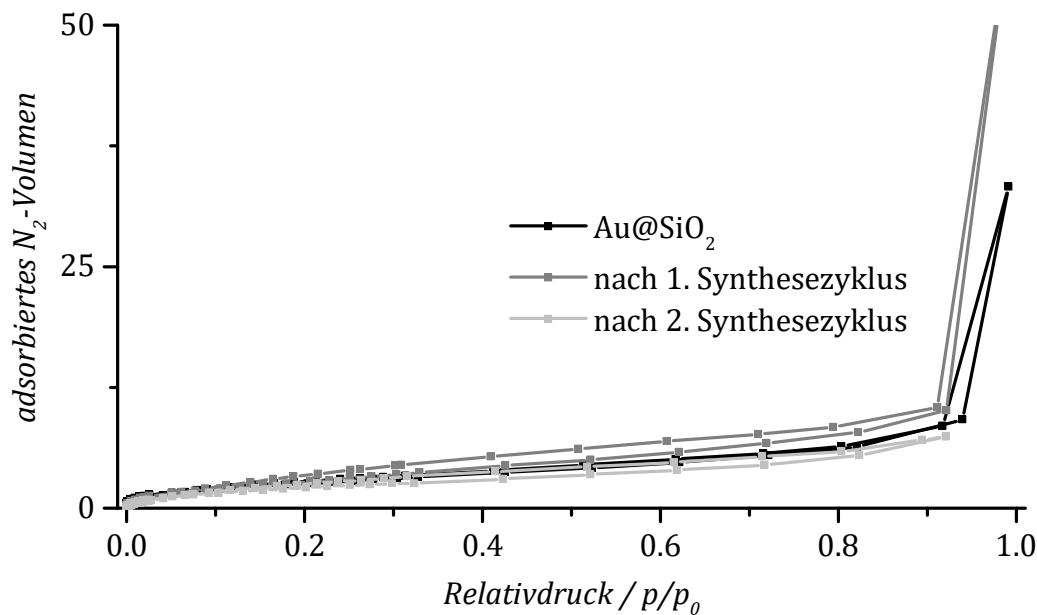


**Abbildung 102:** Stickstoffphysisorptionsisothermen von Au@SiO<sub>2</sub> Partikeln *as synthesized*, nach einem Synthesezyklus und nach zwei Synthesezyklen. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K.

Auch nach mehreren Synthesezyklen liegt eine Typ II Isotherme für alle Materialien vor. Es ist daher keine Porosität der Stammpartikel zu erkennen. Eine Auswertung der Oberfläche mittels der BET-Methode liefert in allen Fällen eine Oberfläche unter einem Wert von 10 m<sup>2</sup>/g, so dass man hier weiterhin von unporösen Partikeln sprechen kann.

#### 4.2.3.2. Autoklavensynthesen von core-shell Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der *core-shell* Systeme gezeigt, die unter Druck in einem Autoklav dargestellt wurden. Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Stammpartikel (Au@SiO<sub>2</sub> mit einer Schalendicke von etwa 200 nm an unporösem SiO<sub>2</sub>) sollen durch diesen Prozess mit einer PMO-Schale ummantelt werden. Für die PMO-Schale wurde 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE) als Vorläuferverbindung verwendet (schematisch wird dieser Aufbau im Folgenden durch Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE beschrieben). Die Qualität dieser Produkte soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Die in diesem und in den folgenden Abschnitt verwendeten Synthesebedingungen wurden angelehnt an die Bedingungen von Lit. [78]. Die Verwendung eines Autoklavs hingegen ist gebräuchlich für die Darstellung von reinen Silica- und PMO-Phasen. Daher wird diese Methode in dieser Arbeit auf ihre Zweckmäßigkeit zur Darstellung der gewünschten Produkte untersucht.

Hierbei wurde zunächst der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Autoklavensynthesen untersucht.

Repräsentative Röntgenpulverdiffraktogramme von erhaltenen Systemen sind in Abbildung 103 dargestellt.

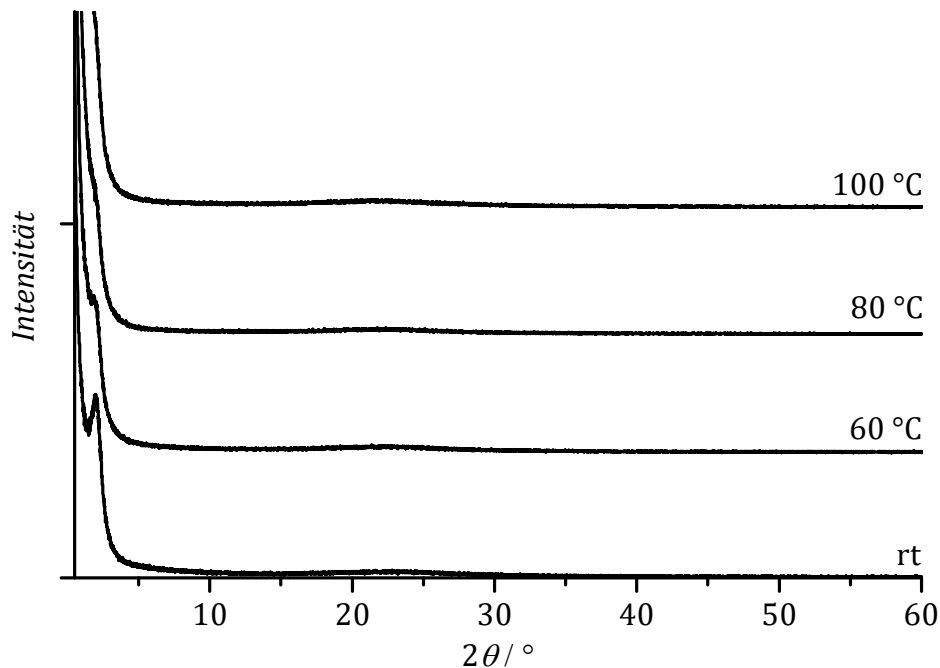


**Abbildung 103:** Röntgenpulverdiffraktogramme von *core-shell* Systemen, die mit Hilfe von Autoklaven dargestellt wurde und den Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE besitzen. Alle Proben wurde für 24 h solvothermal behandelt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen sehr gut, dass eine Periodizität der Porenanordnung der erhaltenen Verbindungen mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt.

Während bei Raumtemperatur ein Reflex bei etwa 2° auftritt, ist dieser bei 60 °C nur noch als Schulter erkennbar, die mit weiter zunehmender Temperatur immer mehr verschwindet. Dieser Reflex repräsentiert die Fernordnung in den dargestellten Organosilicamaterialien mit einem *d*-Wert von 4.4 nm für die 100-Ebene.

Mit steigender Temperatur scheint demnach auch die regelmäßige Anordnung der Poren zueinander abzunehmen. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die Intensität aller Reflexe sehr gering ist und die Ordnung der Poren in der aufgetragenen Schale somit nicht sehr hoch ist.

Der Einfluss der steigenden Synthesetemperatur auf die Porosität der erhaltenen Materialien soll durch die dargestellten Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen in Abbildung 104 dargestellt werden.

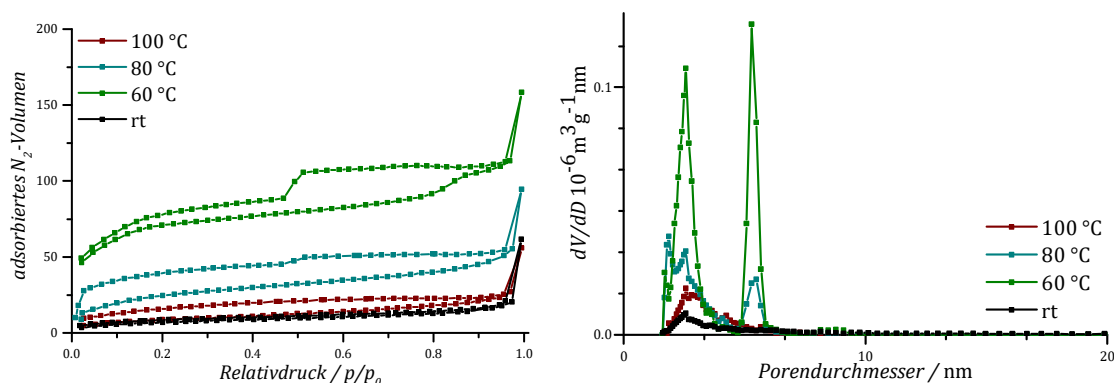


**Abbildung 104:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, die durch Solvothermalsynthesen bei unterschiedlichen Temperaturen im Autoklaven dargestellt wurden mit einer Synthesedauer von 24 h. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Anhand der Sorptionsdaten ist zu erkennen, dass die Synthesen bei 60 °C im Autoklaven die Resultate mit der höchsten Porosität liefern. Eine Übersicht über die numerischen Daten liefert Tabelle 13.

**Tabelle 13:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, die im Autoklaven bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt wurden.

| Synthesetemperatur | BET-Oberfläche      | Porenvolumen         | Porendurchmesser |
|--------------------|---------------------|----------------------|------------------|
| [°C]               | [m <sup>2</sup> /g] | [cm <sup>3</sup> /g] | [nm]             |
| RT                 | 26                  | 0.03                 | -                |
| 60                 | 241                 | 0.17                 | 2.6, 5.3         |
| 80                 | 125                 | 0.08                 | 2.6, 5.2         |
| 100                | 41                  | 0.04                 | 2.6              |

Die Synthesen bei Raumtemperatur führt zu unporösen Produkten und die Proben bei Temperaturen über 60 °C werden mit steigender Synthesetemperatur ebenfalls zunehmend unporös. Auffallend ist, dass die Proben aus den Synthesen bei 60 °C bzw. 80 °C ein mit 2.5 nm und 5.2 nm zwei verschiedene Porengrößen ausbilden. Da bei beiden Systemen CTAB als Tensid eingesetzt wurde, ist die Entwicklung eines Porensystems mit mehr als einem Porendurchmesser ungewöhnlich. Offenbar wurde durch den entstehenden Druck im Autoklaven die Ausbildung einer geordneten flüssigkristallinen Phase verhindert und es haben sich unvollständige Mizellen (kleine Porengröße) bzw. Mizellagglomerate (große Porengröße) gebildet, die im Anschluss mit der Vorläuferverbindung ummantelt wurden und so zu den unterschiedlichen Porengrößen geführt haben. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass bei 60 °C im Autoklaven die größte Porosität entstanden ist.

Da die zusätzliche Porengröße etwa doppelt so groß ist, könnte auch eine mögliche Erklärung das Kollabieren von Porenwänden zwischen zwei Porenkanälen sein. Die Produkte der Synthesen bei Raumtemperatur und bei 100 °C zeigen in der Porengrößenverteilung ausschließlich Poren mit einem Porendurchmesser um 2.5 nm, so dass die beschriebenen Effekte hier nicht aufgetreten sind.

Wie in Abschnitt 4.2.3.3 noch näher erläutert und veranschaulicht wird, ist dieser Verlust der Periodizität und der Porosität nicht allein durch den Temperaturanstieg verursacht worden, sondern vielmehr durch den schon geschilderten erhöhten Druck, der sich bei höheren Temperaturen innerhalb des Autoklavs durch das Sieden der Syntheselösung aufbaut. Hierdurch steigt die Konzentration an Edukten in der flüssigen Phase der Syntheselösung, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Vorläuferverbindung ohne Bezug zu den gebildeten Mizellen direkt miteinander reagieren. Da die Temperatur proportional zum Druck im System steigt, erhöht sich die Löslichkeit der Vorläuferverbindungen und es wird die Bildung größerer Partikel bevorzugt. Offenbar verursacht die Druckerhöhung bei einer Temperatur, die höher ist als 60 °C, dass die entstehenden Produkte weniger geordnete Porensysteme ausbilden und eher als unporöses Volumenmaterial kondensieren. Die Synthese bei Raumtemperatur ist komplett unporös, so dass hier vermutet werden kann, dass sich kein Flüssigkristall ausgebildet hat und der Vorläuferverbindung lediglich aufgrund der basischen Bedingungen zu Volumenmaterial kondensiert ist. Der aufgebaute Druck im Autoklaven reicht hier nicht aus, um die Synthese zu beeinflussen. Aufgrund der schlechten Qualität der Produkte wurden an diesen Materialien keine Versuche durchgeführt, ein mehrschaliges System zu etablieren.

#### 4.2.3.3. *Einfluss unterschiedlicher Synthesetemperaturen bei Synthesen unter Normaldruck*

Da die Produkte aus den Solvothermalsynthesen mit Hilfe des Autoklavs noch nicht die gewünschte Qualität gezeigt haben, wurden Synthesen unter Normaldruck und unterschiedlichen Temperaturen und mit unterschiedlichen Synthesezeiten durchgeführt. Die Mengen an eingesetzten Edukten entsprechen denen der in Lit [78] verwendeten Verhältnisse. Die Synthesedauer lag jeweils bei 24 h und als Tensid wurde hierbei entsprechend der Vorschrift, stets CTAB verwendet. Abschnitt 4.2.3.4 wird ausführlich den Einfluss anderer Tenside auf die Synthese beschreiben. Die Periodizität der Poren in den entstandenen Verbindungen wurde auch hier mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 105 dargestellt.

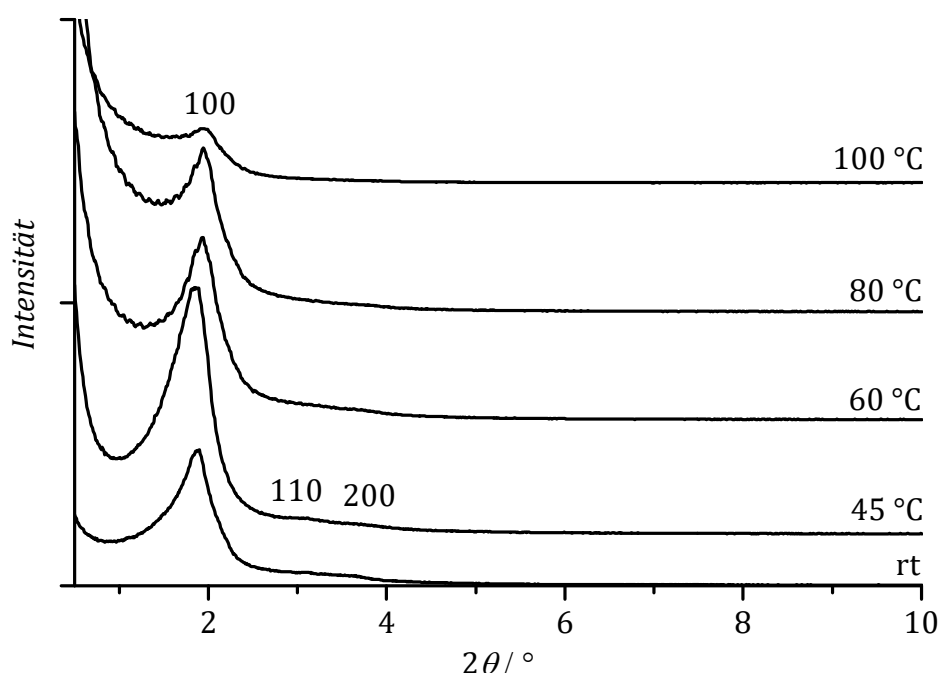


**Abbildung 105:** Röntgenpulverdiffraktogramme der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTfEE, welche bei unterschiedlichen Temperaturen unter Normaldruck dargestellt wurden. Die Reaktionsdauer für alle gezeigten Proben betrug 24 h.

Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme lässt sich gut erkennen, dass die Periodizität der Poren in den entstandenen Produkten maßgeblich von der Synthesetemperatur abhängt. So ist bei den Produkten, welche bei Temperaturen bis 45 °C entstanden sind zum einen der Reflex der 100-Ebene zu erkennen und zum anderen sogar leichte Reflexe der 110- bzw. 200-Ebene, welche bei monodispersen Partikeln in der Größenordnung der dargestellten Materialien aufgrund der starken Krümmung der einzelnen Partikel eher selten zu beobachten sind. Mit steigender Temperatur verschwinden die Reflexe einer hexagonalen Anordnung der Poren. Der Reflex der 100-Ebene wird zunehmend weniger intensiv und breiter. Die anderen Reflexe sind gar nicht mehr zu erkennen. Bei dem Produkt der Synthese bei 100 °C verschwindet der 100-Reflex fast vollständig. Diese Beobachtungen decken sich mit der Erwartung für den Einfluss der Temperatur auf die Synthese von PMO-Materialien. So wird bei Sol-Gel-Reaktionen bei steigender Temperatur in der Regel ein Wachstum der Partikel beobachtet, da die Löslichkeit der Vorläuferverbindungen und die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation steigt. Wird dieser Prozess auf die hier vorliegende Synthese einer Schale übertragen, ist es nachzuvollziehen, dass eher eine Kondensation der Vorläuferverbindungen untereinander stattfindet, als eine Kondensation auf der Oberfläche der Stammpartikel (Au@SiO<sub>2</sub>), welche von einer Tensidphase umgeben sind. Im Unterschied zur reinen Synthese eines PMO-Pulver wurde weniger Tensid eingesetzt (vergl. Lit [58]), um die Bildung von Mizellen zu

verhindern, die nicht auf der Oberfläche der Partikel vorliegen. In diesem Fall würde ein zwei Phasensystem aus Partikeln mit einer Schale und reinen PMO-Partikeln entstehen. Es liegt also ein sehr schlecht strukturiertes Material vor. Tiefere Eindrücke von beschriebenen Eindrücken der Syntheseprodukte liefern die REM-Aufnahmen, die in Abbildung 106 dargestellt sind.

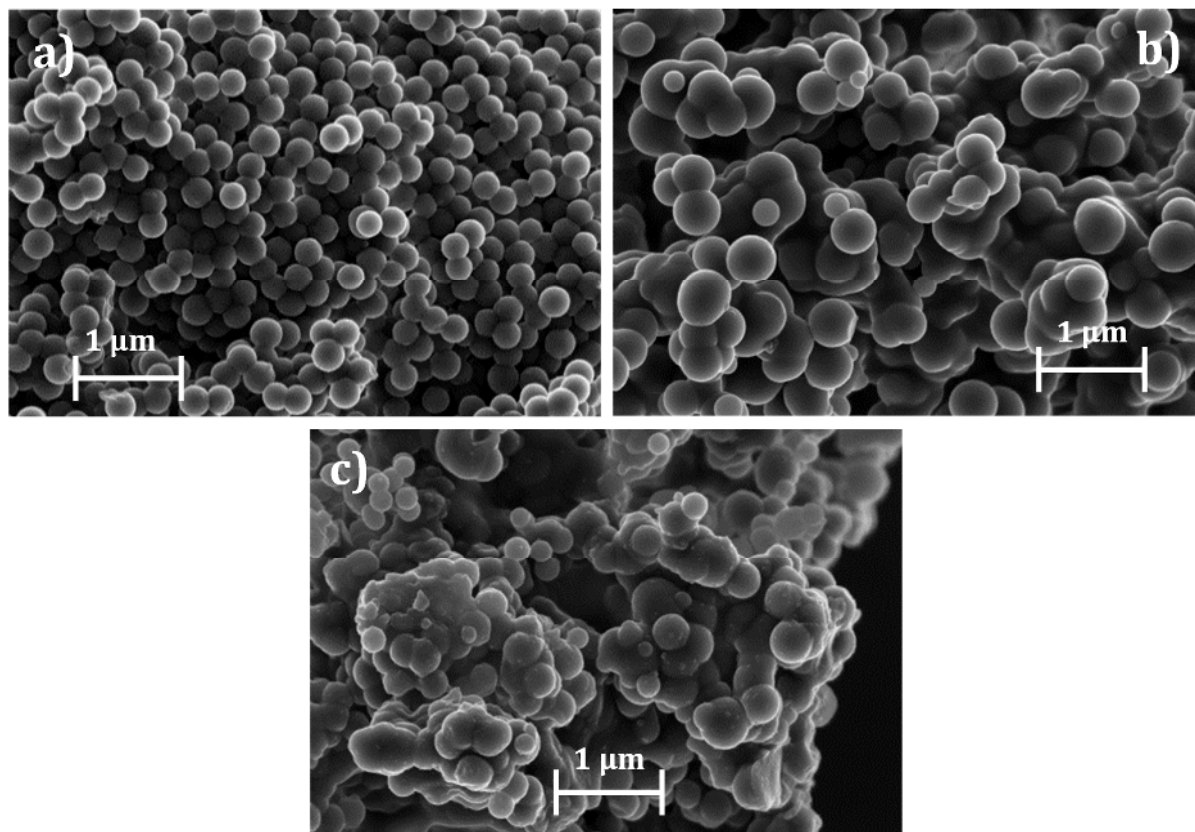


**Abbildung 106:** REM-Aufnahmen von *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, welche bei a) 45 °C, b) 80 °C und c) 100 °C dargestellt worden sind.

Bei niedrigeren Temperaturen (45 °C, a)) ist die Oberfläche der Partikel überwiegend homogen, zeigt jedoch hin und wieder kleine „Wucherungen“ von Organosilicamaterial, welche jedoch häufig bei Darstellung *core-shell* Materialien im Laufe der vorliegenden Arbeit beobachtet werden konnten, in denen 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE) als Vorläuferverbindung verwendet wurde. Bei höheren Temperaturen (80 °C, b) bzw. 100 °C, c) beginnen die einzelnen Partikel zusammenzuwachsen. Neben dem weiter oben beschriebenen Temperatureffekt liegt die Ursache hier in der Veränderung der Elektronendichte an den beteiligten Si-Atomen. In den verwendeten basischen Bedingungen sind Si-Atome mit einer geringen Elektronendichte reaktiver als Si-Atome mit einer hohen Elektronendichte, da der nucleophile Angriff der basischen Spezies, hier leichter stattfinden kann.

Kondensiert im vorliegenden Fall die Vorläuferverbindung BTEE an die Partikeloberfläche zu einem Netzwerk steigt die Dichte an organischen Anteil innerhalb des Netzwerkes und somit die Elektronendichte der beteiligten Si-Atome. Die Elektronendichte der Si-Atome in der nicht vernetzten Vorläuferverbindung bleibt jedoch niedrig, so dass der Kondensationsprozess hier erleichtert wird. Zusammen mit dem beschriebenen Einfluss der Temperatur wird deutlich, warum die dargestellten Produkte den beobachteten Aufbau zeigen. Die Porosität der dargestellten Syntheseprodukte wurde mit Hilfe der Stickstoffphysisorption untersucht. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 107 dargestellt.

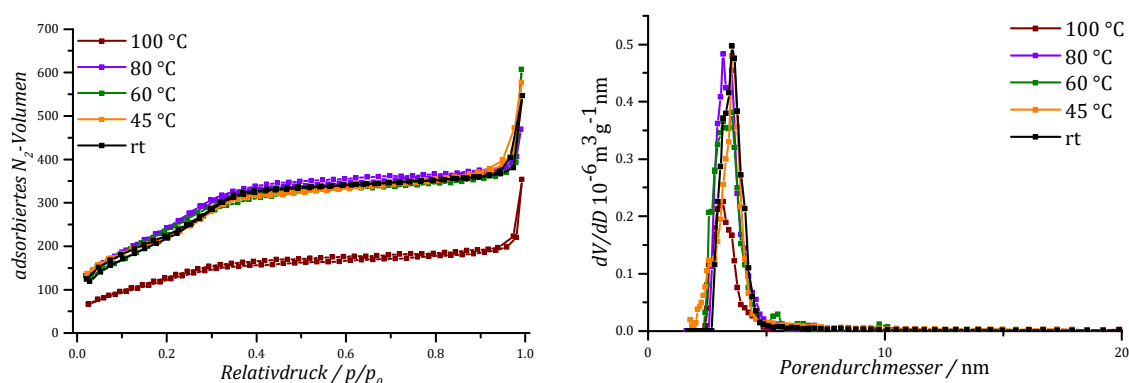


**Abbildung 107:** Ergebnisse aus den Sorptionsmessungen von dargestellten *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, für deren Synthese verschiedene Temperaturen und eine Reaktionszeit von 24 h verwendet wurde. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Abbildung zeigt bis 80 °C einheitliche Typ-IV Isothermen mit dazugehörigen scharfen Porengrößenverteilungen. Die Zahlenwerte für die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

**Tabelle 14:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, die bei Normaldruck und unterschiedlichen Temperaturen dargestellt wurden.

| Synthesetemperatur | BET-Oberfläche      | Porenvolumen         | Porendurchmesser |
|--------------------|---------------------|----------------------|------------------|
| [°C]               | [m <sup>2</sup> /g] | [cm <sup>3</sup> /g] | [nm]             |
| RT                 | 919                 | 0.59                 | 3.5              |
| 45                 | 870                 | 0.67                 | 3.5              |
| 60                 | 920                 | 0.59                 | 3.4              |
| 80                 | 984                 | 0.58                 | 3.2              |
| 100                | 481                 | 0.32                 | 3.2              |

Die Daten in der Tabelle zeigen, dass die Porosität der erhaltenen Produkte bis 80 °C sehr hoch ist und erst bei 100 °C deutlich abnimmt.

Das Porenvolumen ist überwiegend konstant und es liegen einheitliche Porendurchmesser vor, die mit ca. 3.3 nm durchweg im unteren Mesoporenbereich liegen. Auch das Produkt, welches bei 100 °C synthetisiert wurde, zeigt diesen Durchmesser. Es ist also festzustellen, dass die optimale Synthesetemperatur zur Darstellung der gewünschten *core-shell* Systeme unter 60 °C liegen sollte, damit Partikel von hoher Qualität entstehen, die eine weitere Umsetzung zu mehrschaligen Systemen ermöglichen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen des vorherigen Kapitels. Auch hier wurden die besten Ergebnisse aus den durchgeführten Versuchen bei einer Versuchstemperatur von 60 °C erzielt.

#### 4.2.3.4. *Einfluss unterschiedlicher Tenside zur Darstellung einer porösen PMO-Schale auf einem unporösem Au@SiO<sub>2</sub>-Stammpartikel*

Um ein komplexes Porensystem in den verschiedenen PMO-Schalen zu erzeugen, spielen Tenside eine elementare Rolle. Daher werden in diesem Abschnitt ausführliche Untersuchungen gezeigt, die den Einfluss unterschiedlicher Tenside auf die Darstellung von *core-shell* Systemen zeigen und welches die optimalen Tenside für die Erzeugung von porösen *core-shell* Strukturen sind, die eine sphärische Topologie zeigen und somit geeignet sind, um mehrschalige Systeme aufzubauen.

Es wurden Tenside untersucht, die klassischerweise in Synthesen zur Darstellung von PMO-Materialien verwendet werden. Allgemein ist auch hier die Gruppe der kationischen, quartären Ammoniumionen zu nennen, welche durch die Länge ihres Alkylrestes verschiedene Porengrößen erzeugen können. Bei der Darstellung der Systeme in dieser Arbeit wurde mit Tensiden gearbeitet, deren Alkylkette aus 10-18 Kohlenstoffatomen besteht. Entsprechend der Beschreibung in dem Abschnitt zur Synthese der Stammpartikel betrug die Dicke der Silicaschale auf den Goldpartikeln ca. 200 nm. Die eingesetzten Mengen an Tensiden erfolgten auf Basis von Lit. [47, 78 und 81]. Wie bereits weiter oben beschrieben, liegt die Konzentration auf in den referenzierten Synthesen jeweils deutlich über den kritischen Mizellbildungskonzentration der jeweiligen Tenside unter den verwendeten Bedingungen. Entscheidend ist, dass die Konzentration des Tensids 70 wt% nicht überschreitet, da ansonsten die Ausbildung von lamellaren Phasen des Flüssigkristalls gegenüber hexagonalen Phase begünstigt wird (vergl. 47).

Auf der Basis der Ergebnisse der vorherigen Kapitel wurden sämtliche Synthesen bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt über eine Synthesedauer von 24 h. Volumenmaterialien aus einem ethanbrückten PMO werden in der Regel nach der Synthese im Autoklaven bei 100 °C für 24 h gealtert. Dieser Schritt wurde in diesem Abschnitt nicht durchgeführt, da sich in den vorhergehenden Abschnitten die Behandlung im Autoklaven sehr negativ auf die Produktqualität ausgewirkt hat.

Weiterhin wurde statt Natronlauge Ammoniak zur Einstellung der pH-Wertes verwendet. Wie sich in Abschnitt 4.2.3.8 herausstellen wird, bewirkt die Anwesenheit von Natronlauge eine vorzeitige Beschädigung des unporösen Silicakerns, was in diesem Syntheseabschnitt noch zu vermeiden ist.<sup>115</sup>

#### Decyltrimethylammoniumbromid (DTAB)

Zunächst soll das Verhalten unterschiedlicher Mengen von DTAB ( $C_{10}$ -Alkylkette) anhand der Darstellung des *core-shell* Materials  $Au@SiO_2@BTEE$  beschrieben werden. Einen ersten Einblick in die erhaltenen Produkte liefern die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie, welche in Abbildung 108 dargestellt sind.

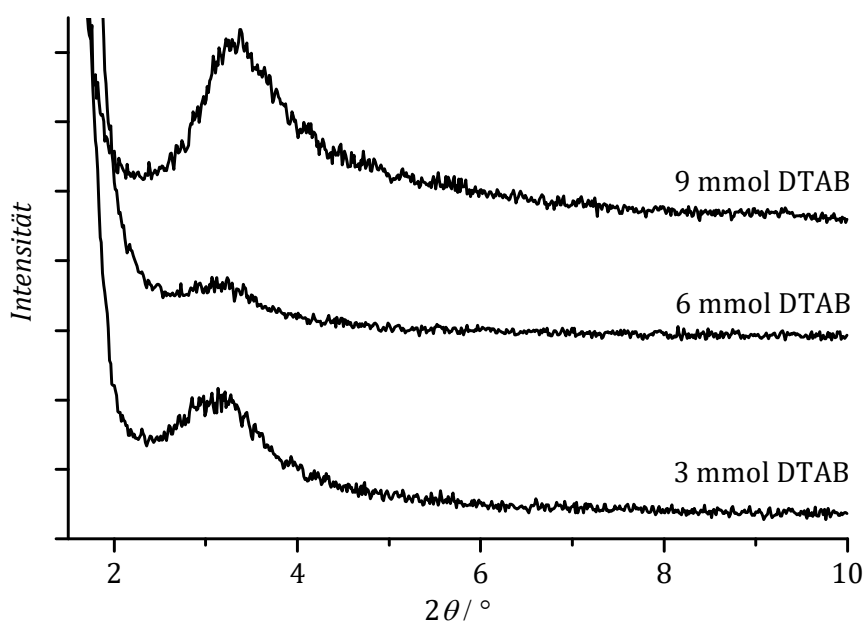


**Abbildung 108:** Röntgenpulverdiffraktogramme der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau  $Au@SiO_2@BTEE$  unter Verwendung verschiedener Mengen Decyltrimethylammoniumbromid (DTAB).

Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass keines der erhaltenen Produkte einen Reflex zeigt, der auf eine regelmäßige Anordnung von Poren in den Materialien deutet. Es sind lediglich wenig intensive, breite Signale zu erkennen, die über einen breiten Winkelbereich streuen. Die Intensität dieser Reflexe korreliert darüber hinaus nicht mit der Menge an verwendetem Tensid. Offenbar sind schlecht kristalline Organosilicaphasen entstanden. Bestimmt man den  $d$ -Wert der Maxima der auftauchenden Reflexe, lässt sich ein Wert von 2.6 nm für den Netzebenenabstand bestimmen. Trotzdem die Phasen nicht besonders kristallin sind, hat demzufolge doch ein gewisser Grad an periodischer Anordnung im Material stattgefunden.

<sup>115</sup> Y. Xia, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3889-3894.

Deshalb wurde im Weiteren mit Hilfe der Gassorption untersucht, ob die Periodizität der Anordnung zu einer zugänglichen Porosität der dargestellten Materialien geführt hat. Das Adsorptiv war auch in diesem Fall Stickstoff. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 109 dargestellt und in Tabelle 15 zusammengefasst.

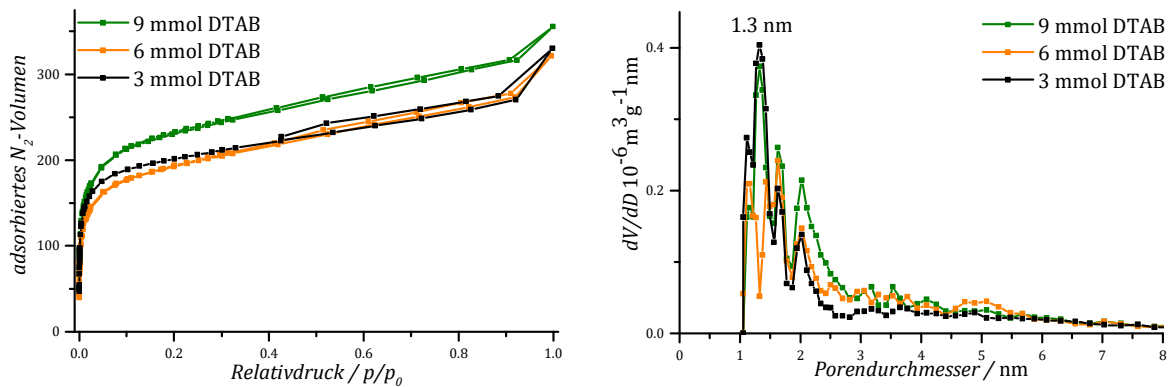


**Abbildung 109:** Ergebnisse der Stickstoffphysisorption der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung verschiedener Mengen Decyltrimethylammoniumbromid (DTAB). Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

**Tabelle 15:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, unter Verwendung verschiedener Mengen Decyltrimethylammoniumbromid (DTAB).

| Menge DTAB<br>[mmol] | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 3                    | 718                                   | 0.47                                 | 1.3                      |
| 6                    | 711                                   | 0.40                                 | 1.3                      |
| 9                    | 847                                   | 0.47                                 | 1.3                      |

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass durch die Verwendung von 3 mmol und 6 mmol Tensid Materialien entstanden sind, die eine hohe BET-Oberfläche zeigen, die ausschließlich durch Mikroporen unterschiedlicher Größe erzeugt wird. Das Maximum dieser Porengrößen liegt bei einem Wert von 1.3 nm. Die Physisorptionsisothermen zeigen einen Typ I Verlauf, während die Porengrößenverteilung uneinheitliche Porendurchmesser von 1.3 nm zeigt, der unabhängig ist von der Menge an eingesetztem Tensid. Insgesamt ist eine leichte Vergrößerung der BET-Oberfläche zu beobachten und es ist festzustellen, dass die Proben mit DTAB als Tensid eine hohe, aber keine einheitliche Porosität zeigen.

Neben der erwarteten Porengröße für DTAB (2.2 nm) sind allerdings auch eine Vielzahl von weiteren Porengrößen entstanden, die darauf schließen lassen, dass keine bevorzugte Kondensation auf den Tensidmizellen stattgefunden hat, sondern dass das Material ohne die Beteiligung von DTAB kondensiert ist. Diese Annahme wird unterstützt durch die REM-Aufnahme, die in Abbildung 110 dargestellt ist.

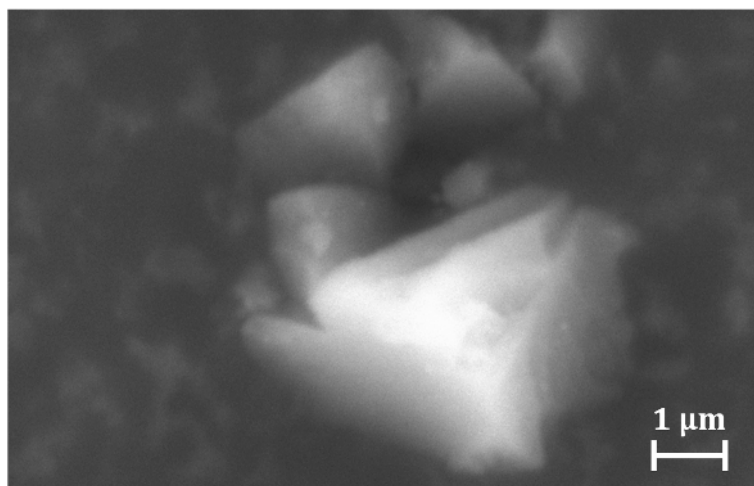


**Abbildung 110:** Exemplarische REM-Aufnahme eines der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung von 9 mmol Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB).

Auf der Aufnahme sind keine separaten Partikel zu erkennen, sondern lediglich ein Volumenmaterial, das ein zusammenhängendes Netzwerk bildet. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass zwar ein poröses Material entstanden ist, jedoch keine separaten Partikel mit einer definierten Porenanordnung. Daher sind die Produkte, welche mit dem Einsatz von DTAB entstanden sind, nicht geeignet, um in weiteren Synthesen eingesetzt zu werden.

#### Dodecyltrimethylammoniumbromid (DoTAB)

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Konzentration des Tensids DoTAB (C<sub>12</sub>-Alkylkette) bei der Synthese entsprechender Materialien mit einer PMO-Schale betrachtet. Die PMO-Schale wurde auch hier aus 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan erzeugt unter den gleichen Synthesebedingungen wie zuvor. Es wurde lediglich ein anderes Tensid verwendet. Um auch hier zu untersuchen, ob ein geordnetes Porensystem entstanden ist, werden zunächst die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie in Abbildung 111 dargestellt.

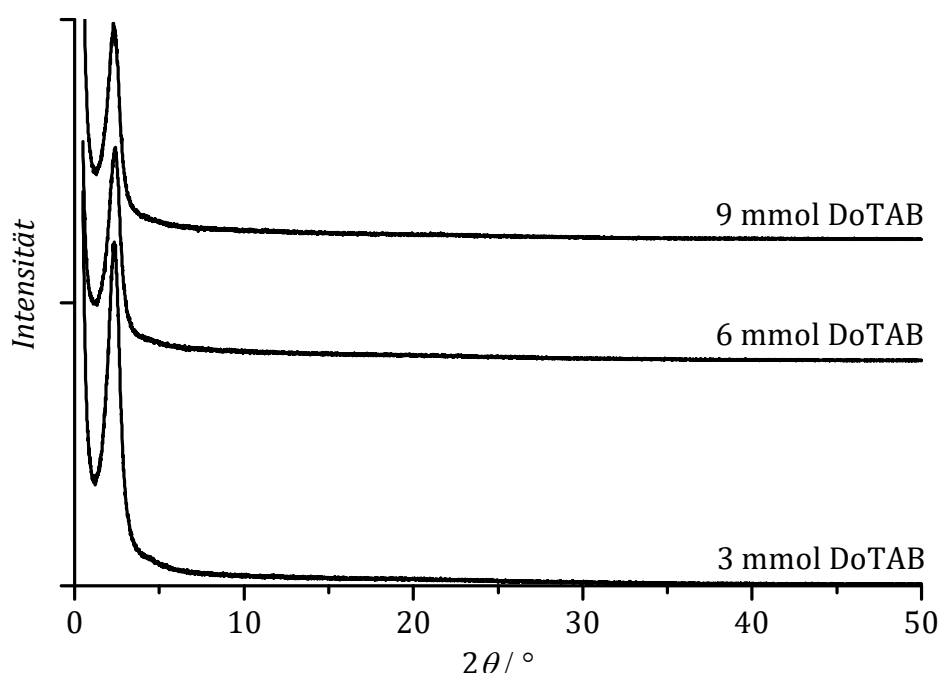


**Abbildung 111:** Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung verschiedener Mengen Dodecyltrimethylammoniumbromid (DoTAB).

In Abbildung 111 ist zu erkennen, dass unabhängig von der Menge des eingesetzten Tensids Materialien erzeugt werden konnten, welche eine Ordnung zeigen, die typisch ist für mesoporöse Materialien. Es ist dementsprechend ein Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von  $2.3^\circ$  zu erkennen. Hieraus kann ein  $d$ -Wert von 1.9 nm. Nach Gleichung 4 ergibt sich für den Gitterparameter  $a$  somit ein Wert von 1.7 nm. Dieser Wert ist für das verwendete Tensid deutlich zu klein insbesondere, da im Gitterparameter  $a$  die Wanddicke der Porenwand integriert ist. Der durchschnittliche Durchmesser für ein poröses Silicamaterial, dessen Poren mit DoTAB erzeugt wurde, liegt bei 2.2 nm (vergl. Lit. [41]). Bei allen eingesetzten Mengen an Tensid ist dieser Reflex zu beobachten, so dass zunächst festgestellt werden kann, dass eine Strukturierung des eingesetzten PMO-Materials stattgefunden hat. Der Gitterparameter  $a$  zeigt jedoch, dass die Strukturierung nicht ausschließlich durch eine geordnete Flüssigkristallphase des Tensids stattgefunden hat. Auch bei diesen Syntheseprodukten sind die porösen Eigenschaften wieder von besonderer Bedeutung, so dass in Abbildung 112 die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen gezeigt sind.

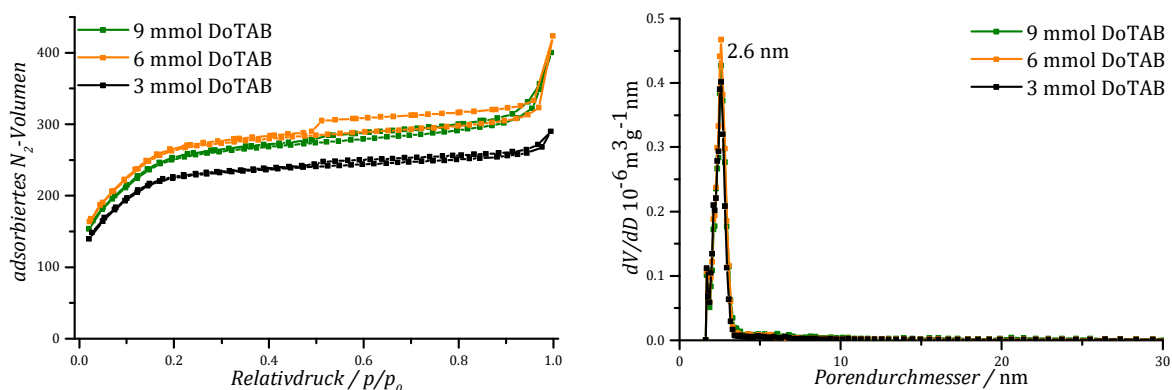


**Abbildung 112:** Ergebnisse der Stickstoffphysisorption der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung verschiedener Mengen Dodecyltrimethylammoniumbromid (DoTAB). Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Isothermen in Abbildung 112 zeigen einen klassischen Typ-IV(b)-Verlauf, der ohne ausgeprägte spezifische Hysteresen verläuft. Es ist lediglich ein leichter asymmetrischer Verlauf der Isotherme des Materials, bei dem 6 mmol DoTAB eingesetzt worden sind, zu beobachten. Die Art dieser Hysterese ist typisch für Materialfehler wie z.B. interpartikuläre Zwischenräume. Diese Vermutung wird bestätigt von der Porengrößenverteilung, die ausschließlich Poren mit einem Durchmesser von 2,6 nm für alle Produkte zeigt. Eine Übersicht über alle Eigenschaften der erhaltenen Materialien zeigt Tabelle 16.

**Tabelle 16:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, unter Verwendung verschiedener Mengen Dodecyltrimethylammoniumbromid (DoTAB).

| Menge DoTAB<br>[mmol] | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 3                     | 1005                                  | 1.39                                 | 2.6                      |
| 6                     | 836                                   | 1.18                                 | 2.6                      |
| 9                     | 1024                                  | 1.35                                 | 2.6                      |

Anhand der Werte in der Tabelle ist eindeutig zu erkennen, dass die Menge an eingesetztem DoTAB die Eigenschaften der Porosität der erhaltenen Produkte nicht maßgeblich verändert. Setzt man eine durchschnittliche Schalendicke von 40 nm voraus, ergibt sich für den erhaltenen Porendurchmesser ein theoretisches Porenvolumen von 1,25 cm<sup>3</sup>/g. Die Werte für die dargestellten Materialien in diesem Abschnitt stimmen mit diesem Wert recht gut überein. Unterschiede sind hier wieder verursacht durch die Heterogenität der Materialien, die nicht als separate Partikel vorliegen, sondern, wie sich noch zeigen wird, als Agglomerate. Weiterhin zeigt sich, dass der Porendurchmesser nicht einheitlich ist.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie ist zu erkennen, dass durch die Gassorption stets ein Porendurchmesser von 2.6 nm für alle Systeme bestimmt werden konnte. Berücksichtigt man, dass die verwendeten Kernel nicht exakt für die untersuchten Materialien ausgelegt sind und somit Fehler erzeugen, ist dieser Porendurchmesser eher als der vorherrschende Porendurchmesser zu beurteilen, als die Periodizität, die in Diffraktogrammen aufgezeigt wird. Das Material, welches mit einer Tensidmenge von 6 mmol erzeugt wurde, zeigt eine leicht niedrigere Oberfläche und ein kleineres Porenvolumen.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Auftreten der Hysterese in der Isotherme und zeigt Materialfehler an. Insgesamt sind jedoch durchweg hohe Oberflächen und große Porenvolumina erzeugt worden, die von einer definierten Porengröße verursacht werden. Obwohl die Daten dieser Untersuchungen vielversprechend erscheinen, haben diese Materialien den entscheidenden Nachteil, dass es sich nicht um monodisperse Partikel handelt, sondern die Materialien eher verwachsene Strukturen sind, die keine einheitliche äußere Form aufweisen (Abbildung 113).

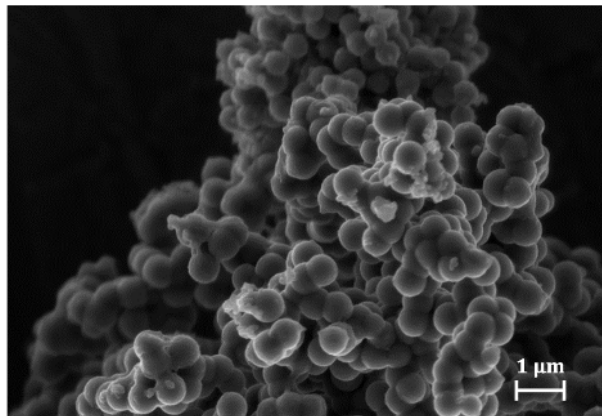


**Abbildung 113:** Exemplarische REM-Aufnahme eines der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung von 3 mmol Dodecyltrimethylammoniumbromid (DoTAB).

Wie sich aus den Untersuchungen zeigt, konnte ein Porensystem mit einer definierten Porengröße erzeugt werden. Darüber hinaus ist es aber nicht gelungen, ein geordnetes, hexagonales auf den Oberflächen der Partikel zu erzeugen. Die Verwachsungen, die in der REM-Aufnahme zu erkennen sind, machen diesen Umstand noch einmal deutlich. Dies macht sie für die Verwendung zur Darstellung von *yolk-shell* Materialien mit mehreren Schalen leider ungeeignet.

Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)

Im folgenden Abschnitt sollen die einschaligen *core-shell* Strukturen beschrieben werden, deren äußere PMO-Schale mit CTAB ( $C_{16}$ -Alkylkette) strukturiert wurden. Bis auf die Änderung des Tensids wurden die Synthesebedingungen wieder konstant gehalten.

Zunächst wird auch hier wieder die Ordnung der Poren der erhaltenen Produkte anhand von Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 114 dargestellt.

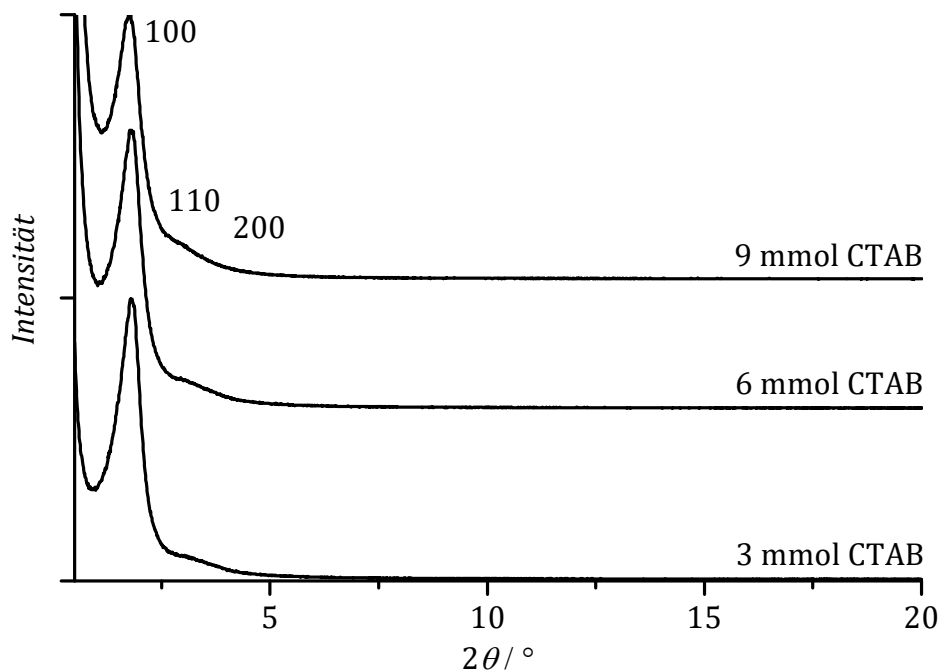


**Abbildung 114:** Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung verschiedener Mengen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

Unabhängig von der verwendeten Tensidmenge ist an den Röntgenpulverdiffraktogrammen deutlich zu erkennen, dass das Material eine Mesostruktur aufweist. Darüber hinaus sind Reflexe, die sich einer hexagonalen Ordnung zuordnen lassen, als Schultern zu erkennen. Der *d*-Wert dieses Reflexes beträgt 3.4 nm und ist im Vergleich zum Volumenmaterial, das einen *d*-Wert von 4.2 nm hat, etwas kleiner. Dieser Unterschied kann auf die unterschiedlichen Synthesebedingungen der Darstellungen zurückgeführt werden. Weiterhin lässt sich wieder nach Gleichung 4 ein Gitterparameter *a* von 3.9 nm bestimmen. Dieser Wert stimmt mit dem erwarteten Porendurchmesser von 3.7 nm (Lit. [115]) eines Volumenmaterials mit CTAB als Templat sehr gut überein.

Wie bereits weiter oben berichtet, sind diese Reflexe bei monodispersen Partikeln dieser Größenordnung häufig trotz einer vorhandenen Ordnung nicht zu erkennen. Auch hier sollen im weiteren Verlauf die Eigenschaften der gebildeten Porensysteme dieser Syntheseprodukte beschrieben werden. Die Charakteristika der Porenstruktur der Produkte wurden wieder mit Hilfe der Stickstoffphysisorption untersucht und die Ergebnisse sind in Abbildung 115 dargestellt

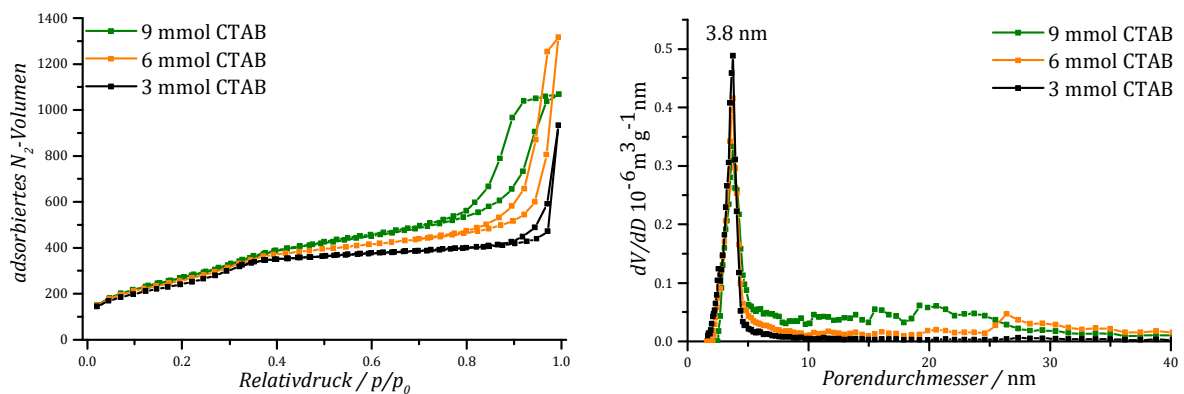


**Abbildung 115:** Ergebnisse der Stickstoffphysisorption der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau  $Au@SiO_2@BTEE$  unter Verwendung verschiedener Mengen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Auch bei der Synthese dieser Materialien sind mesoporöse Produkte entstanden, deren Isothermenverlauf dem des Typ IV(b) entspricht. Ein Vergleich mit der entsprechenden Isotherme aus der Lit. [115], zeigt, dass diese Hysteresen auch in den Volumenmaterialien, die mit ethanverbrückten PMOs dargestellt wurden, auftreten, so dass hier eine gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen vorliegt. Bei höheren Anteilen an Tensid (9 mmol) sind darüber hinaus ausgeprägte Hysteresen in hohen Relativdruckbereichen zu erkennen. In den Porengrößenverteilungen finden sich diese Hysteresen als Signale über den gesamten ausgewerteten Durchmesserbereich (5 nm – 40 nm) wieder. Diese großen Porendurchmesser können nicht durch die templatgesteuerte Synthese entstanden sein, sondern sind eher auf interpartikuläre Zwischenräume zurückzuführen, die durch die DFT-Berechnungen als Porengrößen wiedergegeben werden. Ansonsten zeigt sich lediglich eine schmale Verteilung bei einem Porendurchmesser von 3.8 nm für alle Mengen an eingesetztem CTAB. Dieser liegt, wie bereits bei der Röntgenpulverdiffraktometrie erwähnt, im Bereich für poröse Materialien, die mit CTAB dargestellt wurden. Eine Übersicht über sämtliche Daten der porösen Eigenschaften der Materialien zeigt Tabelle 17.

**Tabelle 17:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, unter Verwendung verschiedener Mengen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

| Menge CTAB<br>[mmol] | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 3                    | 704                                   | 1.10                                 | 3.8                      |
| 6                    | 780                                   | 1.69                                 | 3.8                      |
| 9                    | 833                                   | 1.60                                 | 3.8                      |

Die synthetisierten Materialien weisen durchweg hohe BET-Oberflächen und Porenvolumina auf, sowie enge Porengrößenverteilungen. Der theoretische Wert für das Porenvolumen liegt bei einer angenommenen Schalendicke von 30 nm bei 2.0 cm<sup>3</sup>/g. Die erhaltenen Werte liegen etwas unter diesem Wert, was aber auf Unregelmäßigkeiten im Material zurückzuführen ist, die in der idealisierten Berechnung nicht korrekt abgebildet werden. Es zeigt sich jedoch auch hier anhand dieser Werte, dass es unwahrscheinlich ist, dass das amorphe Silica bei der durchgeführten Kondensationsreaktion angegriffen wurde, da in diesem Fall die Porenvolumina deutlich über den theoretischen Werte liegen müssten. Um die Qualität der Partikel für die weitere Umsetzung beurteilen zu können, wurden Bilder der Proben am Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Beispielhafte REM-Aufnahmen von Teilen der Proben sind in Abbildung 116 gezeigt.

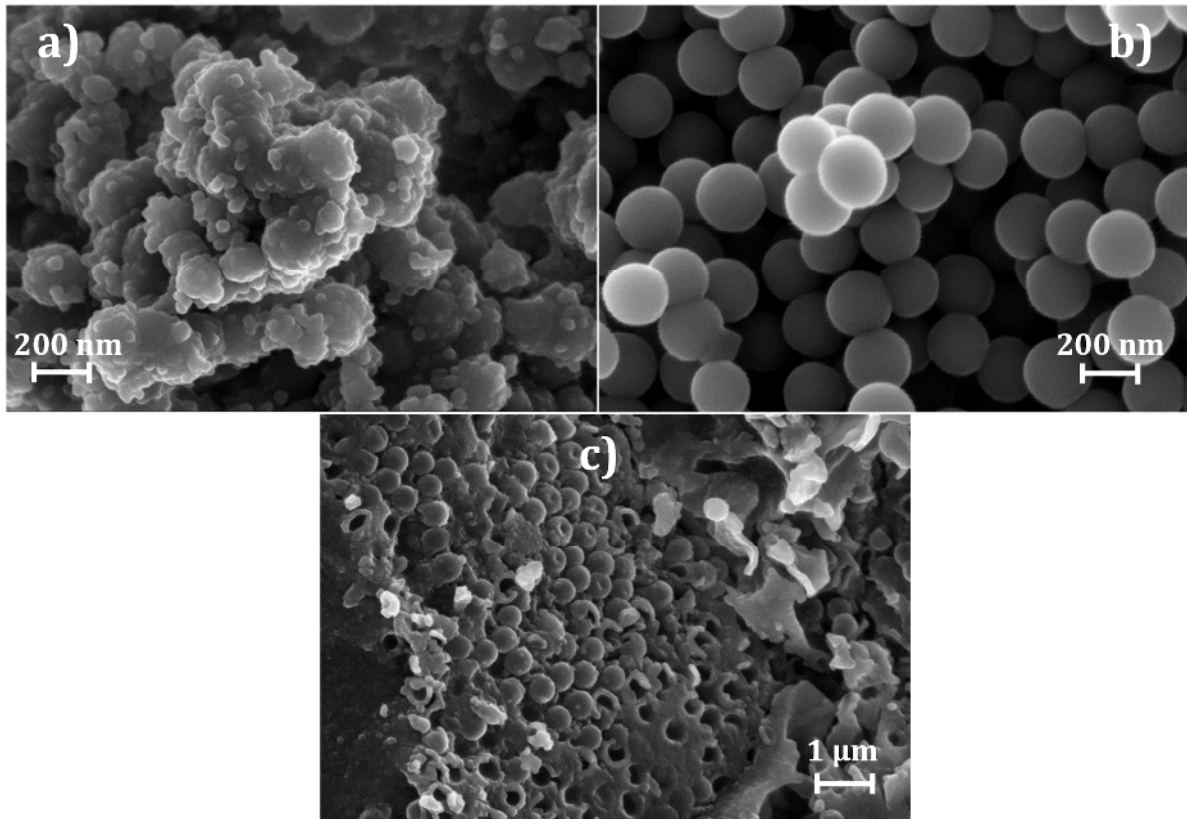


**Abbildung 116:** REM-Aufnahmen von *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung von 3 mmol (a), 6 mmol (b) bzw. 9 mmol Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).

Auf den REM-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass die eingesetzte Menge des Tensids CTAB einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung des Produktes hat. Werden 3 mmol eingesetzt, erfolgt kaum eine Partikelbildung (a). Es entsteht vielmehr ein Material, in welchem die Stammpartikel und die PMO-Vorläuferverbindung beliebig verwachsen sind, ohne dass definierte PMO-Schalen auf den Stammpartikeln gebildet wurden. Offenbar war nicht ausreichend Tensid vorhanden, um die Stammpartikel zu umhüllen und so ein definiertes Templat zu erzeugen, welches die strukturierte Kondensation einer PMO-Schale ermöglicht. Erhöht man die Menge des Tensids auf 6 mmol (b), so ist zu erkennen, dass monodisperse Partikel erhalten wurden, die eine weitestgehend homogene Oberfläche zeigen. Der Grad an interpartikulärer Kondensation ist sehr gering. Neben der Bildung der Porosität innerhalb der PMO-Schale war die Menge an Tensid in der Lage, die gebildeten Partikel zu umhüllen und so zu stabilisieren um, eine interpartikuläre Kondensation fast vollständig zu vermeiden. Eine weitere Erhöhung der Menge an CTAB zeigt eine andere Art von Produkt (c). Es hat eine starke interpartikuläre Kondensation des PMO-Vorläufermaterials stattgefunden. Es ist kaum monodisperses, sphärisches Material entstanden. Der Unterschied zu den Produkten bei kleinen Tensidmengen ist, dass die die Kondensation des PMO-Materials nicht um die Stammpartikel stattgefunden hat, so dass in diesem Sinne auch keine PMO-Schalen um die Stammpartikel aufgebaut wurden.

Es ist eine Art Volumenmaterial entstanden, welches verschiedene Arten von Porosität aufweist. Wie aus den Ergebnissen der Sorptionsmessungen zu erkennen war, zeigt das Material die erwartete Mesoporosität, die durch die Templatisierung mittels CTAB erzeugt wurde. Werden auf den REM-Aufnahmen die Hohlräume und die Partikel auf dem dargestellten Material (vorzugsweise links oben auf der Aufnahme zu erkennen) vermessen, ergibt sich ein Porendurchmesser dieser „Makroporen“ von etwa 400 nm. Dieser Durchmesser korreliert mit dem Durchmesser der eingesetzten Stammpartikel, so dass hier wahrscheinlich ist, dass ein Material entstanden ist, das Hohlräume zeigt, die lediglich durch die Anwesenheit der Stammpartikel aufgetreten sind. Das PMO-Material ist offenbar um diese Partikel kondensiert, ohne dass diese PMO-Schalen direkt auf den Stammpartikeln kondensiert sind und sich damit mit den Stammpartikeln „verankert“ haben. Die Menge an Tensid führte offenbar zu einer Art „Abschirmung“ der Stammpartikel gegenüber der PMO-Vorläuferverbindung, indem große Template entstanden sind, die eine Oberflächenkondensation des PMO-Materials auf dem Stammpartikel fast vollständig verhindert haben.

#### Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC)

In diesem Abschnitt sollen die einschaligen *core-shell* Strukturen beschrieben werden, deren äußere PMO-Schale mit OTAC (C<sub>18</sub>-Alkylkette) strukturiert wurde. Bis auf die Änderung des Tensids wurden die Synthesebedingungen wieder konstant gehalten.

Bei den *core-shell* Synthesen mit OTAC als strukturgebendes Tensid ließ sich zunächst feststellen, dass nur das Produkt mit einer Tensidmenge von 9 mmol sinnvolle und aussagekräftige Messergebnisse liefern konnte. Die Produkte mit abweichenden Tensidmengen (3 mmol, 6 mmol) waren dickflüssige Substanzen, die auch nach Trocknung eine gelartige Konsistenz aufwiesen. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse des Produktes vorgestellt, welches mit 9 mmol Octadecyltrimethylammoniumchlorid dargestellt wurde. Da sich die Synthesen, in denen OTAC zur Darstellung verwendet wurde, deutlich anders als vorhergehende Synthesen verhalten haben, soll hier zunächst eine REM-Aufnahme dargestellt werden, um einen ersten Eindruck des erhaltenen Materials zu erhalten. Abbildung 117 zeigt eine Aufnahme, in der die Struktur des Produktes ersichtlich ist.

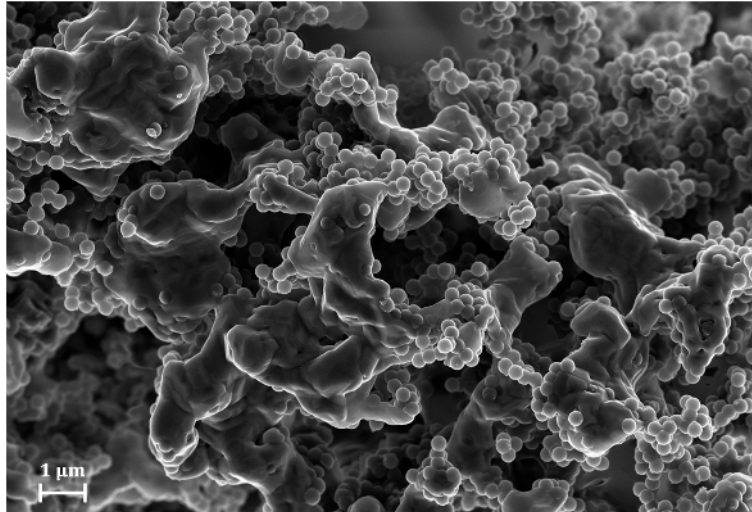


**Abbildung 117:** REM-Aufnahme eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung von 9 mmol Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC).

In der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass sich im Produkt keine definierten Schale auf den Stammpartikeln gebildet hat. Stattdessen ist zu erkennen, dass die Organosilica-Vorläuferverbindung offenbar kondensiert ist, ohne dass die Stammpartikel gezielt von der kondensierenden Vorläuferverbindung umschlossen wurden. Vielmehr liegen die Stammpartikel beliebig verteilt im Material vor und das Organosilicamaterial schließt diese willkürlich ein. Obwohl das Produkt in erster Linie nicht die gewünschte Morphologie aufweist, wurden die Eigenschaften weiter untersucht, um die Struktur der erhaltenen Produkte näher zu beleuchten und somit Rückschlüsse zu ziehen, welche Faktoren bei der Bildung einer PMO-Schale eine entscheidende Rolle spielen, um diese Erkenntnisse in zukünftigen Experimenten umsetzen zu können.

Zunächst soll auch hier wieder die mesoskopische Ordnung im Material untersucht werden. Nach der Auswertung der REM-Aufnahmen kann es sich hierbei jedoch nur um die Ordnung in dem gebildeten Volumenmaterial des PMOs handeln. Abbildung 118 zeigt ein Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Produktes.

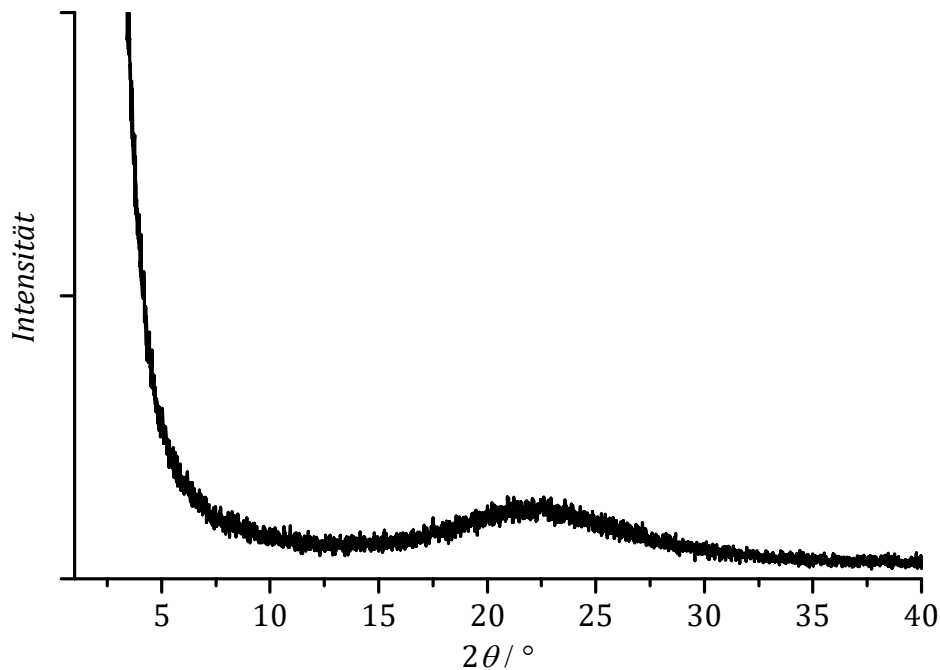


**Abbildung 118:** Röntgenpulverdiffraktogramm eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung von 9 mmol Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC).

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegt in dem dargestellten Material keinerlei Ordnung vor. Die Annahmen in Bezug auf die Struktur des Produktes, welche die REM-Aufnahme zeigt, sind daher auch auf die innere Struktur des gebildeten Materials zu übertragen. Im Gegensatz dazu ist sehr deutlich ein breiter Reflex zu erkennen in einem Winkelbereich von 15° bis etwa 30°. Dieser breite Reflex ist typisch für nicht strukturierte Silicamaterialien, wie z.B. die eingesetzten Kernpartikel (vgl. Abbildung 99). Aus der REM-Aufnahme und dem Röntgenpulverdiffraktogramm lässt sich also schließen, dass keine homogene Ummantelung der Stammpartikel mit strukturierten PMO-Schalen stattgefunden hat. Um die Eigenschaften des Materials hinsichtlich ihrer Porosität zu untersuchen, wurde wiederum die Methode der Stickstoffphysisorption verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 119 dargestellt.

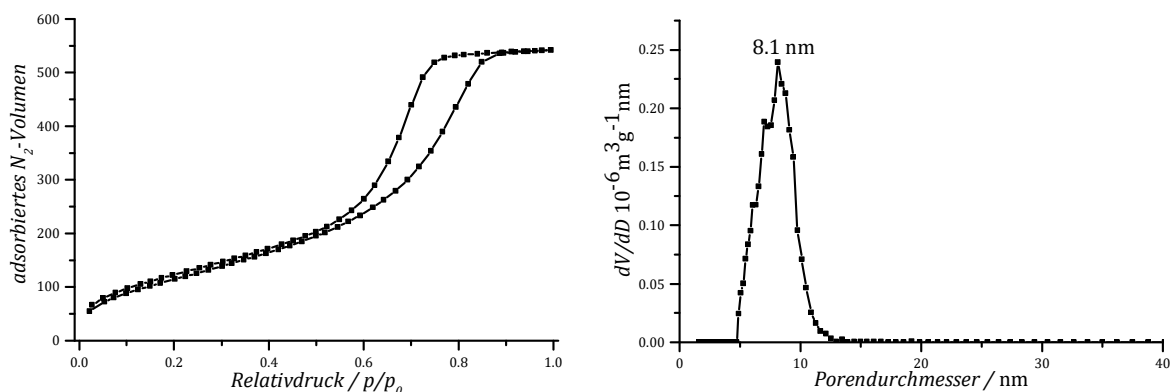


**Abbildung 119:** Ergebnisse der Stickstoffphysisorption des *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE unter Verwendung von 9 mmol Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC). Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Anhand der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption lässt sich ableiten, dass in der gebildeten Organosilica-Phase unterschiedliche Porengrößen entstanden sind, deren Durchmesser zwischen 5-10 nm liegt. Der vorherrschende Durchmesser liegt bei etwa 8 nm. Die Isotherme folgt weitestgehend einem Typ IVa-Verlauf und weist eine ausgeprägte H2(b) Hysterese auf. Die vorherrschende Porengröße von 8.1 nm aus der Porengrößenverteilung liegt auch deutlich über dem erwarteten Wert für Materialien, deren Porosität mit OTAC erzeugt wurden (die durch OTAC entstehenden Poren haben in einem entsprechen Volumenmaterial aus Organosilica einen erwarteten Durchmesser von ca. 4.1 nm vergl. Lit [115]). Hierbei sei zudem erwähnt, dass die Porengrößenverteilung breit ist und somit verschiedenste Porengrößen auftreten, die mit großer Wahrscheinlichkeit keine Porosität darstellen, die durch eine Strukturierung durch das Tensid erzeugt wurden, sondern interpartikuläre Zwischenräume im Inneren des Materials. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption ist in Tabelle 18 gezeigt.

**Tabelle 18:** BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser des *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, unter Verwendung von Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC).

| Menge CTAB<br>[mmol] | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 9                    | 455                                   | 0.8                                  | 8.1                      |

Dieses Ergebnis soll verdeutlichen, dass die Wahl des Tensids für die erste Schale bei einer bestimmten Vorläuferverbindung nicht beliebig sein kann und nicht davon ausgegangen werden kann, dass eine Kondensation bevorzugt an den eingesetzten Stammpartikeln startet. Die Affinität der eingesetzten Monomere zueinander ist in diesem Fall höher, als die Kondensationsanker (z.B. OH-Gruppen an der Partikeloberfläche) des eingesetzten Stammmaterials.

Im Zusammenhang mit den gesamten Ergebnissen dieses Abschnitts zeigt sich deutlich, dass auch in diesem System die Bildung von monodispersen Partikeln maßgeblich von der Art und der Konzentration des Tensids beeinflusst. Da sämtliche Synthesen im Alkalischen durchgeführt wurden, ist die vorherrschende Wechselwirkung die Wechselwirkung zwischen der kationischen Kopfgruppe der eingesetzten Tenside und der überwiegend deprotonierten Oberfläche der entstehenden Partikel. In den vorliegenden Synthesen mit OTAC wird deutlich, dass die Länge der Alkylreste eher zu einer Destabilisierung des Flüssigkristalls geführt hat, da die unpolaren Reste die polare Wechselwirkung gestört haben und so kein geordnetes Material entstanden ist.

Abschließend ist festzustellen, dass eine CTAB-Menge von 6 mmol monodisperse Partikel mit einer PMO-Schale erzeugt, die zur Verwendung in weiterführenden Versuchen zur Darstellung von mehrschaligen Partikeln geeignet sind. Die Materialien mit zufriedenstellenden Eigenschaften des Porensystems, können aufgrund ihrer äußeren Erscheinung nicht für die Darstellung von monodispersen, mehrschaligen Systemen verwendet werden.

#### 4.2.3.5. *Einfluss der Menge an eingesetzter Vorläuferverbindung auf die Bildung einer PMO-Schale*

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt mit CTAB das Tensid gefunden wurde, welche mit einer optimalen Konzentration die besten Materialien liefert, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob die Menge an verwendeter Organosilicaverbindungen reduziert werden kann, um die Diffusionsbarrieren für die Anwendung als Katalysator so gering wie möglich zu halten. Während in den Tensiduntersuchungen jeweils stets mit 2.5 mmol Vorläuferverbindung gearbeitet wurde (entsprechend der Bedingungen von Lit. [78]), sollen in diesem Abschnitt kleinere Konzentration untersucht werden.

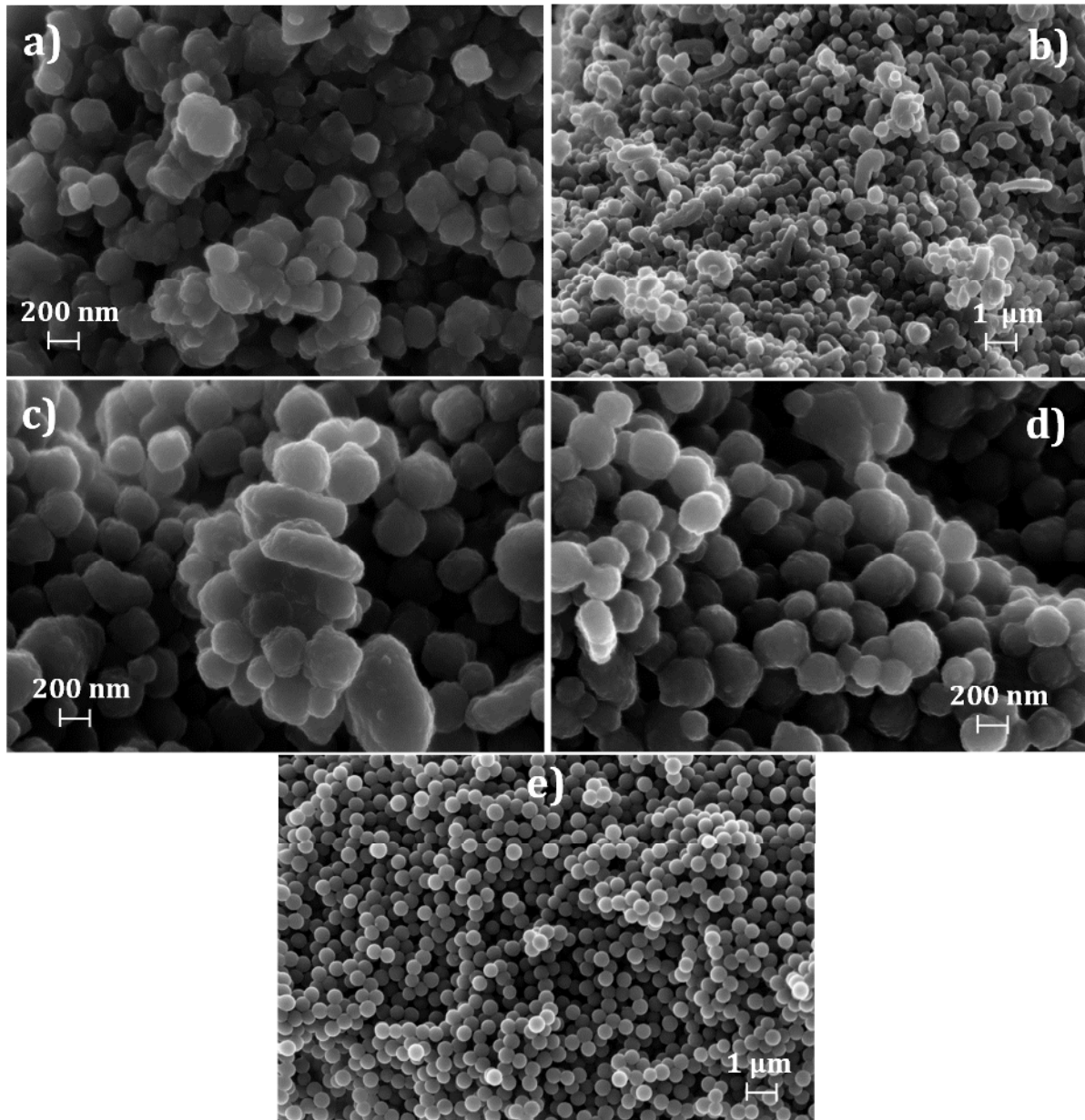


**Abbildung 120:** REM-Aufnahmen eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE}$  unter Einsatz verschiedener Mengen BTEE. (a) 0.5 mmol, b) 1 mmol, c) 1.5 mmol, d) 2 mmol, e) 2.5 mmol.

Die REM Aufnahmen zeigen sehr deutlich den Einfluss der verwendeten BTEE Menge auf die Syntheseprodukte. Bei niedrigen BTEE-Mengen ist zu erkennen, dass die Kondensation nicht gleichmäßig verläuft. Die Partikel sind nicht monodispers und haben keine einheitliche Morphologie. Durch die geringe Menge an vorhandener Vorläuferverbindung können die Stammpartikel nicht vollständig ummantelt werden. Mit zunehmender Menge ist interpartikuläre Kondensation zu beobachten und die äußere Topologie der Partikel ist weiterhin uneinheitlich. Betrachtet man die REM Aufnahme (e), so wird deutlich, dass dieser Effekt nicht auftritt, wenn eine Menge von 2.5 mmol BTEE eingesetzt wird. Es werden monodisperse Partikel erhalten, die eine einheitliche Oberfläche aufweisen.

Ein wesentlicher Faktor der in dieser Arbeit dargestellt Zielverbindungen ist die Erstellung eines definierten Porensystems in die Schale der Partikel, um die katalytische Aktivität des Metallpartikels durch die Anwesenheit verschiedener Schalen exakt steuern und einstellen zu können.

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen in Abbildung 121 sollen diese Eigenschaften näher beleuchten.

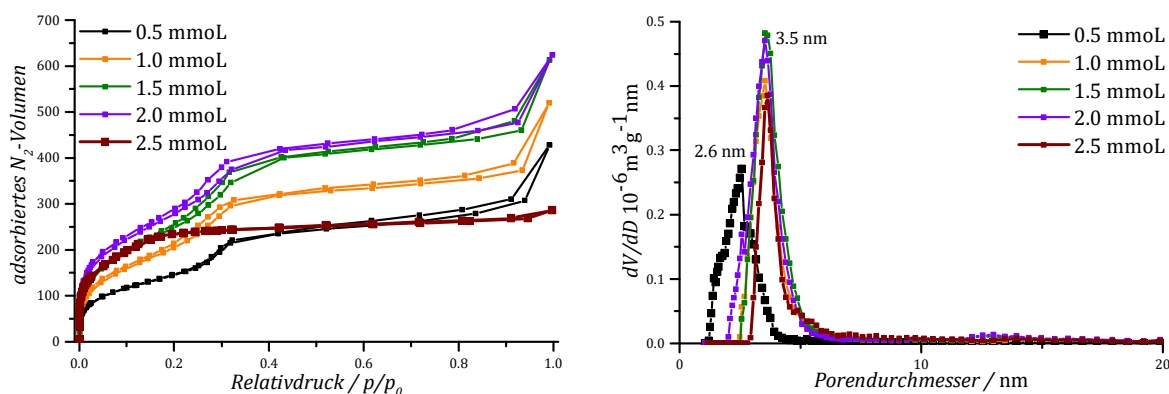


**Abbildung 121:** Ergebnisse der Stickstoffphysisorption des *core-shell* Materials mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE}$  unter Verwendung verschiedener Menge BTEE. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Physisorptionsisothermen zeigen alle einen Verlauf nach Typ IV(b). Die Isothermen der Materialien mit einem BTEE Gehalt von 1 mmol bis 2 mmol zeigen den Verlauf eines mesoporösen Materials. Zu Beginn ist ein kleiner, schlagartiger Anstieg des Gasvolumens zu erkennen. Dieser Aufnahme spiegelt sich in der Porengrößenverteilung in einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung wider. Die verzögerte Aufnahme des Adsorptivs durch die Mesoporen ist bei einem Relativdruck von ca. 0.3 deutlich zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass keine ausgeprägten Hysteresen vorhanden sind. Dieser Umstand spiegelt sich auch in den Porengrößenverteilungen wider, die eine scharfe Verteilung aufzeigen bei einer Porengröße von 3.5 nm. Bei Mesoporen dieser Größe ist eine Hysterese jedoch nicht unbedingt zu erwarten. Einzig die Partikel, die mit einer BTEE-Menge von 0.5 mmol dargestellt wurden, zeigen ein davon abweichendes Verhalten. Die Isotherme zeigt einen zweistufigen Verlauf mit einer breiten Porengrößenverteilung, die ihr Maximum bei 2.6 nm zeigen. Zunächst zeigt sie einen starken Anstieg des aufgenommenen Adsorptivvolumens, was auf die Anwesenheit von Mikroporen hindeutet. Nach diesem Anstieg ist ein Sattelpunkt in einem Bereich des Relativdrucks von ca. 0.2 zu erkennen. Nach diesem Plateau ist ein weiterer deutlicher Anstieg des Adsorptivvolumens zu erkennen, der bei einem Relativdruck von ca. 0.3 auftritt. Dieser Anstieg korreliert mit dem Mesoporenanteil in der Struktur. Einzig das Material mit einem BTEE-Anteil von 2.5 mmol zeigt eine Isotherme, die eher einer Isotherme der Verlauf Typ I entspricht.

Das ist insofern ungewöhnlich, als dass die Porengrößenverteilung nur eine relativ scharfe Porengrößenverteilung bei einer Porengröße von 3.5 nm zeigt. Eine Erklärung hierfür liefert hier die REM-Aufnahme. Die Probe mit diesem Anteil von 2.5 mmol ist sehr monodispers und zeigt als einzige Probe sehr gleichförmige, separate Partikel. Die Form der Isotherme rührt also daher, dass die interpartikulären Zwischenräume in der Sorptionsmessung abgebildet werden. Wie sich in den Untersuchungen der folgenden Abschnitte zeigen wird, tritt diese Form der Isotherme stets auf, wenn das dargestellte Material aus monodispersen Partikeln besteht. Eine Liste der Eigenschaften ist in Tabelle 19 aufgeführt.

**Tabelle 19:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser der *core-shell* Materialien mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, unter Verwendung verschiedener Mengen BTEE Vorläuferverbindung.

| Menge<br>Vorläuferverbindung<br>[mmol] | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 0.5                                    | 527                                   | 0.49                                 | 2.6                      |
| 1                                      | 684                                   | 0.57                                 | 3.5                      |
| 1.5                                    | 938                                   | 0.71                                 | 3.5                      |
| 2                                      | 974                                   | 0.74                                 | 3.5                      |
| 2.5                                    | 760                                   | 0.39                                 | 3.5                      |

Anhand dieser Daten wird zunächst deutlich, dass die maximale BET-Oberfläche und das höchste Porenvolumen bei einer verwendeten BTEE-Menge von 2 mmol erhalten werden. Wie mit Hilfe der REM-Aufnahmen jedoch deutlich wird, ist die Partikelqualität bei einem Einsatz von 2.5 mmol BTEE deutlich höher, so dass diese Partikel insgesamt für weiterführende Synthesen zu bevorzugen sind. Eine Verringerung der Konzentration des BTEE-Vorläufers führt in den dargestellten Synthesen zu einer Verwachsung der Partikel. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Konzentration nicht ausreicht, um die Tensidmizellen komplett mit einem Netzwerk zu ummanteln, so dass freie Enden des Organosilans bevorzugt mit den freien Enden des Organosilans aus dem Netzwerk reagieren.

Die Monodispersität der einschaligen Partikel ist von entscheidender Bedeutung für weiterführende Synthesen, da bei maximaler Monodispersität eine gleichmäßige Bildung von weiteren Schalen gewährleistet werden kann, daher wird in den Synthesen für doppelschalige Materialien eine Menge von 2.5 mmol BTEE verwendet.

#### 4.2.3.6. Core-shell Partikel mit zwei verschiedenen PMO-Schalen

Wie schon in den vorhergehenden Abschnitt wurde 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan als eine Vorläuferverbindung eingesetzt. Darüber hinaus wurde für die Darstellung der Systeme in diesem Abschnitt als weitere Vorläuferverbindung 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol verwendet. Während die ethanverbrückte Vorläuferverbindung kommerziell erhältlich ist, muss die benzolverbrückte Vorläuferverbindung über eine einfache Grignardreaktion dargestellt werden. Um das Verhalten der Endprodukte besser beschreiben und vergleichen zu können, sollen im Folgenden zunächst die reinen Vorläuferverbindungen näher betrachtet werden. Die Abbildung 119 zeigt einen Vergleich der Auswertungen der thermogravimetrischen Analysen beider Vorläuferverbindungen.

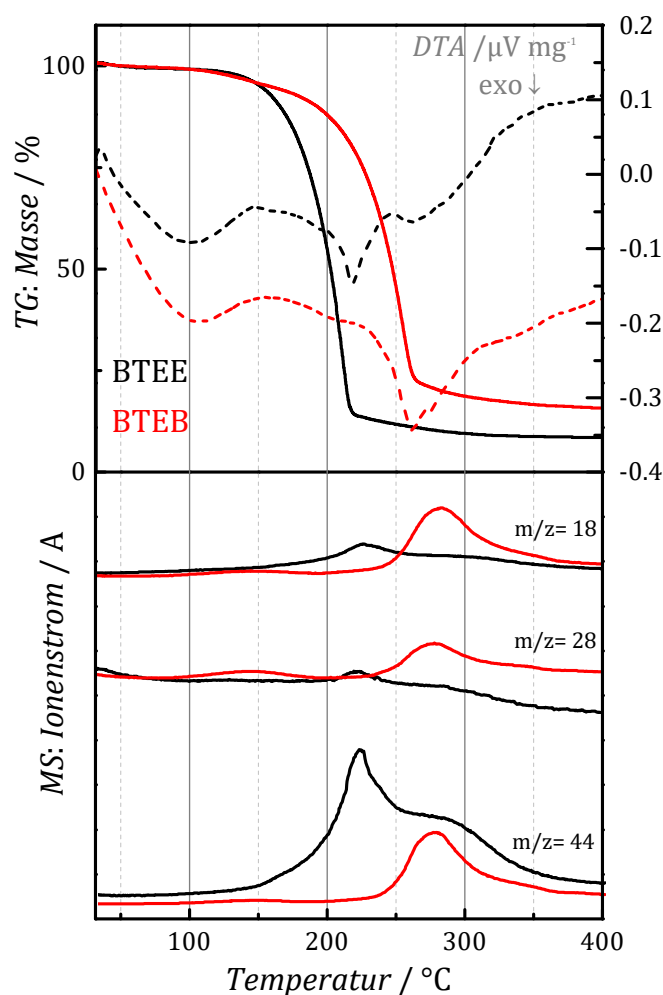


**Abbildung 122:** Vergleich der DTA-TG-MS-Analysen von 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE, schwarz) und 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB, rot). Die Aufheizrate der Messungen betrug jeweils 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 44 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO, CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können.

An dieser Auswertung der thermogravimetrischen Analyse ist zu erkennen, dass die vollständige Verbrennung von BTEE bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als die Verbrennung von BTEB. Vom Verbrennungsverhalten und der zurückbleibenden Restmasse verhalten sich die Vorläuferverbindungen sehr ähnlich. Wie an der Auswertung weiterhin zu erkennen ist, war die Zersetzung bei einer Temperatur von 400 °C abgeschlossen. In beiden Fällen verbleibt Siliciumdioxid als Verbrennungsrückstand. Aufgrund der Stöchiometrie sind hier Restmassen von 17 % für BTEE bzw. 15 % für BTEB zu erwarten. Experimentell bestimmt wurde 9 % für BTEE bzw., 16 % für BTEB. Die relativ hohe Abweichung bei der Messung für BTEE könnte daran liegen, dass BTEE als Flüssigkeit vorliegt. Flüssigkeiten können im verwendeten thermogravimetrischen Setup zu Fehlern führen. Ansonsten entsprechen die Ergebnisse in vollem Umfang den Erwartungen. Eine numerische Beschreibung des Zersetzungsverhaltens der Verbindungen ist in Tabelle 20 dargestellt.

**Tabelle 20:** Beschreibung der Zersetzungsprozesse der TG-MS Analysen der in diesem Abschnitt verwendeten Vorläuferverbindungen

| <b>T-T'</b><br>[°C] | <b>Masseverlust</b><br>[%] | <b>Beschreibung</b> |
|---------------------|----------------------------|---------------------|
| <b>170-270</b>      | 90                         | Zersetzung BTEE     |
| <b>200-320</b>      | 85                         | Zersetzung BTEB     |

In einer nächsten Synthese wurden Partikel aus den reinen Vorläuferverbindungen dargestellt, um deren Verhalten mit den reinen Linkermolekülen zu vergleichen. Die Synthesebedingungen entsprechen den Bedingungen der vorherigen Abschnitte. Als Tensid wurde CTAB verwendet, welches in einem letzten Schritt mit einer Mischung aus Ethanol und HCl im Verhältnis 97:3 extrahiert wurde. Die Ergebnisse der Physisorptionen und der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen, dass PMO-Partikel von guter Qualität entstanden sind (siehe Anhang, Abbildung 207 - Abbildung 210). Die Untersuchung mit Hilfe der Thermogravimetrie soll hier näher dargestellt werden, um zu zeigen, wie die Materialien sich verhalten, wenn Sie als kondensiertes PMO vorliegen. Abbildung 123 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung für kondensierte Partikel aus BTEE und BTEB.

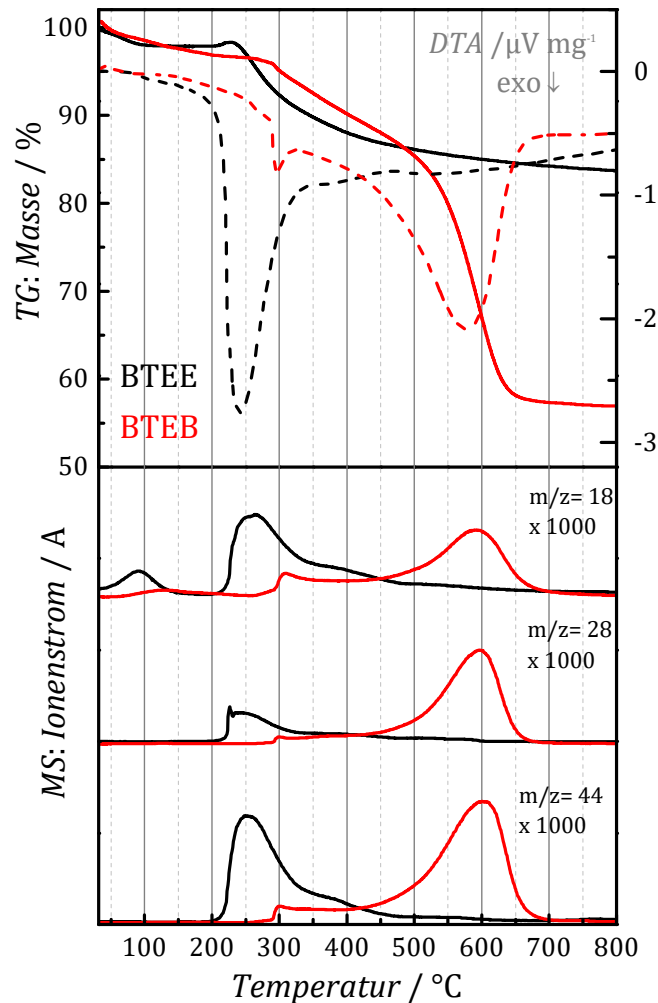


**Abbildung 123:** DTA-TG-MS-Analysenvergleich der Organosilicapartikel aus 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan (BTEE, schwarz) und 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB, rot). Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 44 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO, CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können.

Zunächst fällt auf, dass das ethanverbrückte Material bei 100 °C Wasser freisetzt, während das benzolverbrückte Material keine entsprechenden Signale zeigt. Dies lässt sich auf die höhere Hydrophilie des ethanverbrückten Materials zurückführen, da sich leichter Oberflächenfeuchtigkeit an die Struktur anlagern kann, welche bei 100 °C wieder abgegeben wird. Auffallend ist weiterhin, dass der Abbrand der organischen Brücken im ethanverbrückten Material ab einer Temperatur von 250 °C spontan in einem Prozess erfolgt und der Abbrand des benzolverbrückten Material in zwei Prozessen erfolgt, die bei unterschiedlichen Temperaturen ablaufen. Bei dieser Zersetzung ist zunächst ein leichter Anstieg in der Masse zu erkennen, die die Anlagerung von Sauerstoff, als ersten Schritt der Verbrennung widerspiegelt. Dieser kleine Anstieg der Masse ist bei 290 °C auch bei dem benzolverbrückten Material zu beobachten.

Der erste Prozess spiegelt hierbei den Bruch der C-Si-Bindung wider, da in der Massenspektrometrie kaum Zersetzungsprodukte detektiert werden und nur ein sehr geringer Massenverlust auftritt. Der zweite Prozess beschreibt die Zersetzung der Benzolringe der organischen Brücken und geht mit 40 % Massenverlust einher während in der massenspektrometrischen Aufzeichnung Zersetzungsprodukte detektiert wurden, die CO, CO<sub>2</sub> und Wasser zugeordnet werden können. Die Übersicht in Tabelle 21 beschreibt die beobachteten Zersetzungsprozesse im Einzelnen.

**Tabelle 21:** Beschreibung der Zersetzungsprozesse der TG-MS Analysen der in diesem Abschnitt verwendeten Organosilicapartikel. Die farblos hinterlegten Einträge zeigen hierbei die Prozesse des ethanverbrückten Materials und die grau hinterlegten Einträge die Prozesse des benzolverbrückten Materials.

| <b>T-T'</b><br><b>[°C]</b> | <b>Masseverlust</b><br><b>[%]</b> | <b>Beschreibung</b>            |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| <b>50-250</b>              | 2                                 | Verdampfen von<br>Wasser       |
| <b>250</b>                 | 15                                | Verbrennen der<br>Ethan-Brücke |
| <b>290-500</b>             | 5                                 | Bruch der C-Si-<br>Bindung     |
| <b>500-670</b>             | 40                                | Zersetzung<br>Benzolring       |

Die kondensierten Partikel aus 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan haben eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur als die entsprechenden Partikel, welche aus 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol dargestellt wurden. Während das reine BTEE-Organosilan vergleichbare Zersetzungstemperaturen hat wie das kondensierte Partikel, zersetzen sich die benzolverbrückten Partikel bei deutlich höheren Temperaturen als die reine Vorläuferverbindung und es erfolgt ein zweistufiger Prozess. Die Kondensation zu einem Netzwerk führt bei BTEB offenbar zu einer Stabilisierung der Kohlenstoff-Siliciumbindung. Ursache hierfür sind die neu gebildeten Si-O-Si-Bindungen, in denen die Siliciumatome aufgrund ihrer, im Vergleich zu Kohlenstoff, geringeren Elektronegativität in der Lage sind, die Ladungen über das gesamte System zu stabilisieren. Dieser +I-Effekt der Siliciumatome führt zu einer Stärkung der Bindungen im kondensierten Netzwerk und im Endeffekt zu einer höheren Zersetzungstemperatur der Partikel. Diese Beobachtungen sind sehr hilfreich für die spätere Analyse der *core-shell* bzw. *yolk-shell* Partikel, welche aus unterschiedlichen PMO-Schalen dargestellt wurden. Zuletzt sollen in diesem Abschnitt exemplarische Untersuchungsergebnisse von Partikeln gezeigt werden, die basierend auf den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte

mit einer Menge von 6 mmol CTAB als Tensid dargestellt wurden in einer Synthese, die unter Rühren bei 60 °C durchgeführt wurde.

Mit Hilfe dieser optimierten Synthese konnte eine Schale aus einem ethanverbrückten Material aufgebaut werden, die eine homogene Oberfläche zeigt. Weiterhin ist bei diesen Proben gewährleistet, dass das Material monodispers ist, so dass der Aufbau einer zweiten Schale auf der ersten Schale durchgeführt werden kann. Abbildung 124 zeigt noch einmal die entsprechenden Ergebnisse der Stickstoffphysisorption als Auszug aus Abbildung 121.

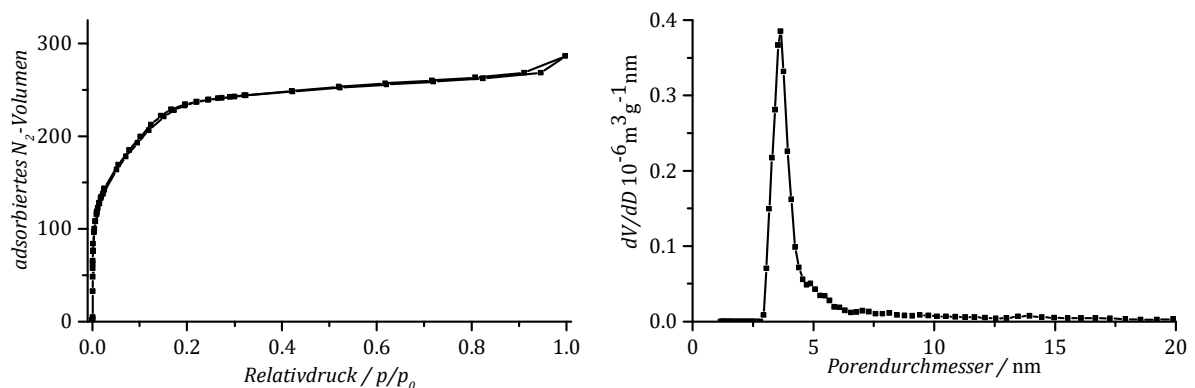


**Abbildung 124:** Ergebnisse der Stickstoffphysisorption des *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, welche bei 60 °C für 24 h unter Verwendung des Tensids CTAB dargestellt wurde. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Abbildung 125 zeigt darüber hinaus rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser Materialien in einer Übersicht und die Partikeloberfläche in einer zusätzlichen Vergrößerung um den Faktor 100.

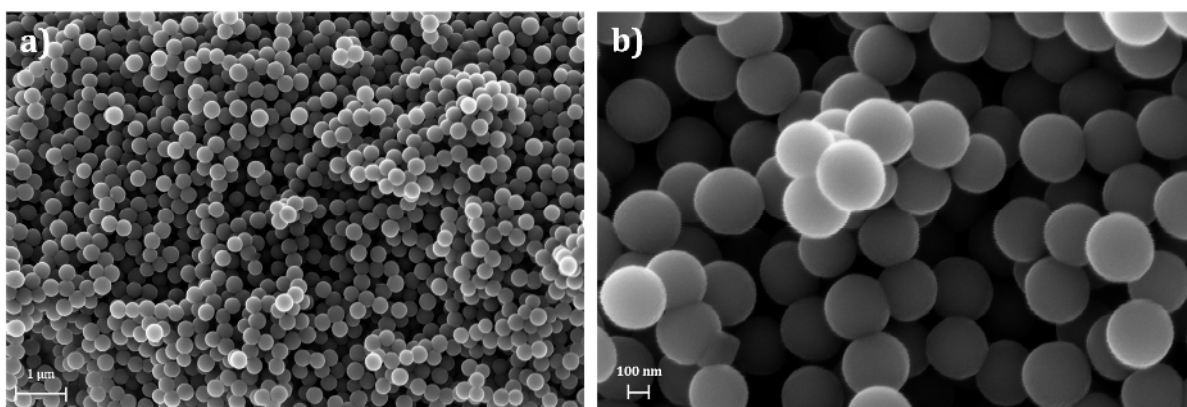


**Abbildung 125:** REM-Aufnahmen eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE in der Übersicht (25fache Vergrößerung, a) und in einer Detailansicht der Oberfläche (100fache Vergrößerung, b).

Auf den Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Partikel sehr monodispers sind und eine einheitliche Oberfläche zeigen. Diese Homogenität gewährleistet, dass das Auftragen von weiteren PMO-Schalen zu Produkten von hoher Qualität führt.

Des Weiteren ist in Abbildung 126 das Röntgenpulverdiffraktogramm gezeigt, welches die beschriebenen Partikel repräsentiert.

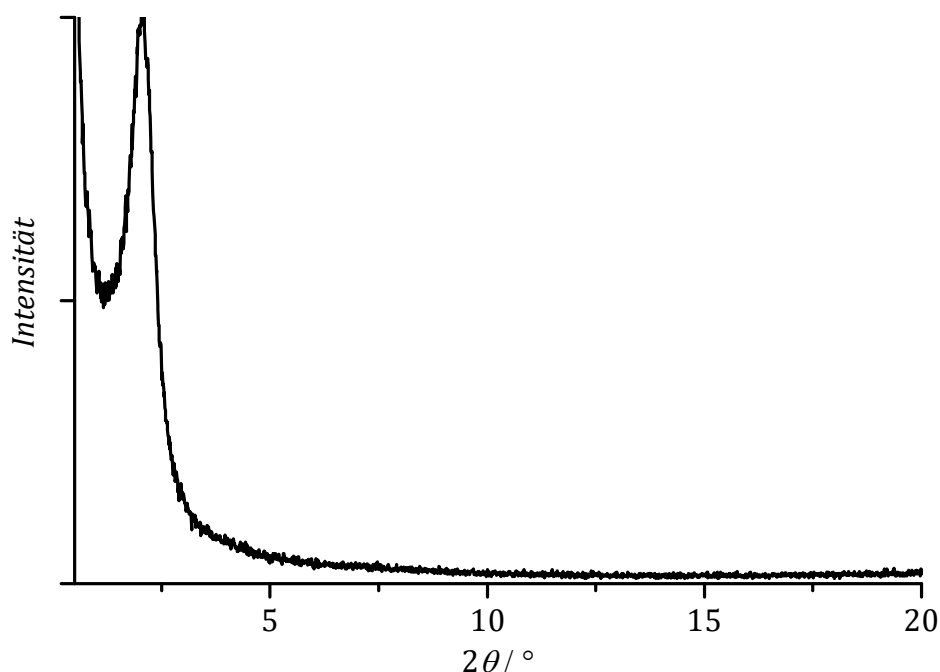


**Abbildung 126:** Röntgenpulverdiffraktogramm eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE.

Es ist zu erkennen, dass die Partikel den für mesostrukturierte Materialien typischen Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von etwa  $2^\circ$  zeigen. Darüber hinaus sind weder weitere Reflexe zu registrieren noch ist eine regelmäßige Anordnung der organischen Brücken des PMOs erkennbar bzw. durch die Röntgenpulverdiffraktometrie detektierbar. Die dargestellten Partikel eignen sich daher für die Verwendung als Stammpartikel in weiterführenden Synthesen.

#### 4.2.3.7. Core-shell Partikel mit mehreren PMO-Schalen

Im folgenden Abschnitt sollen die endgültigen Zielmaterialien aus diesem Teil der Arbeit betrachtet werden. Das Aufbringen mehrerer Schalen wurde über unterschiedliche Ansätze verfolgt. Die Synthesebedingungen, die sich in den vorhergegangenen Abschnitten als die besten herausgestellt haben, wurden in diesem Abschnitt für die Synthesen verwendet. Daher erfolgten die folgenden Synthesen bei  $60^\circ\text{C}$  für 24 h mit 6 mmol CTAB als Tensid. Weiterhin wurden zwei Arten der Synthesewege untersucht. In einer ersten Synthesestrategie erfolgt nach jedem Syntheseschritt eine Aufarbeitung der erhaltenen Produkte (*intermediate-drying*-Methode), indem die Produkte filtriert und vollständig getrocknet wurden. Eine Extraktion des Tensids ist in den Zwischenschritten nicht erfolgt, um eine Kondensation der Vorläuferverbindungen innerhalb der vorhandenen Poren weitestgehend zu unterdrücken.

Diese Strategie führte nicht zu den gewünschten *core-shell* Systemen, da die Kondensation der PMOs bei diesem Weg in der Regel nicht auf den aufgearbeiteten Partikeln erfolgte, sondern überwiegend als separate Phase neben dem Ausgangsmaterial kondensiert ist. Eine Erklärung hierfür ist, dass die aufgearbeiteten Partikel eine hydrophobe Oberfläche, da durch die Trocknung der Vernetzungsgrad der Sauerstoffatome höher ist und weniger freie OH-Gruppen vorliegen, an denen bevorzugt eine Kondensation stattfinden kann. So ist eine Kondensation der freien Vorläuferverbindungen begünstigt und es treten separate Phase auf. Daher werden die Produkte aus diesen Synthesen im Folgenden nicht näher diskutiert. Eine weitere Synthesestrategie war die sogenannte *slurry*-Methode. Diese Methode verfolgt den Ansatz, dass die Zwischenprodukte nicht separat aufgearbeitet werden. Die Suspension, die in einer Synthese erhalten wird, wird direkt als Ausgangsprodukt für die nächste Synthese eingesetzt. Wie sich im Folgenden zeigen wird, liefert die *slurry*-Methode Produkte, die zu mehrschaligen *yolk-shell* Systemen umgesetzt werden können. Daher sind die folgenden Ergebnisse ausschließlich Produkte aus *slurry* Synthesen.

Abbildung 127 zeigt einen ersten Eindruck der unterschiedlichen Produkte einer *slurry*-Synthese.

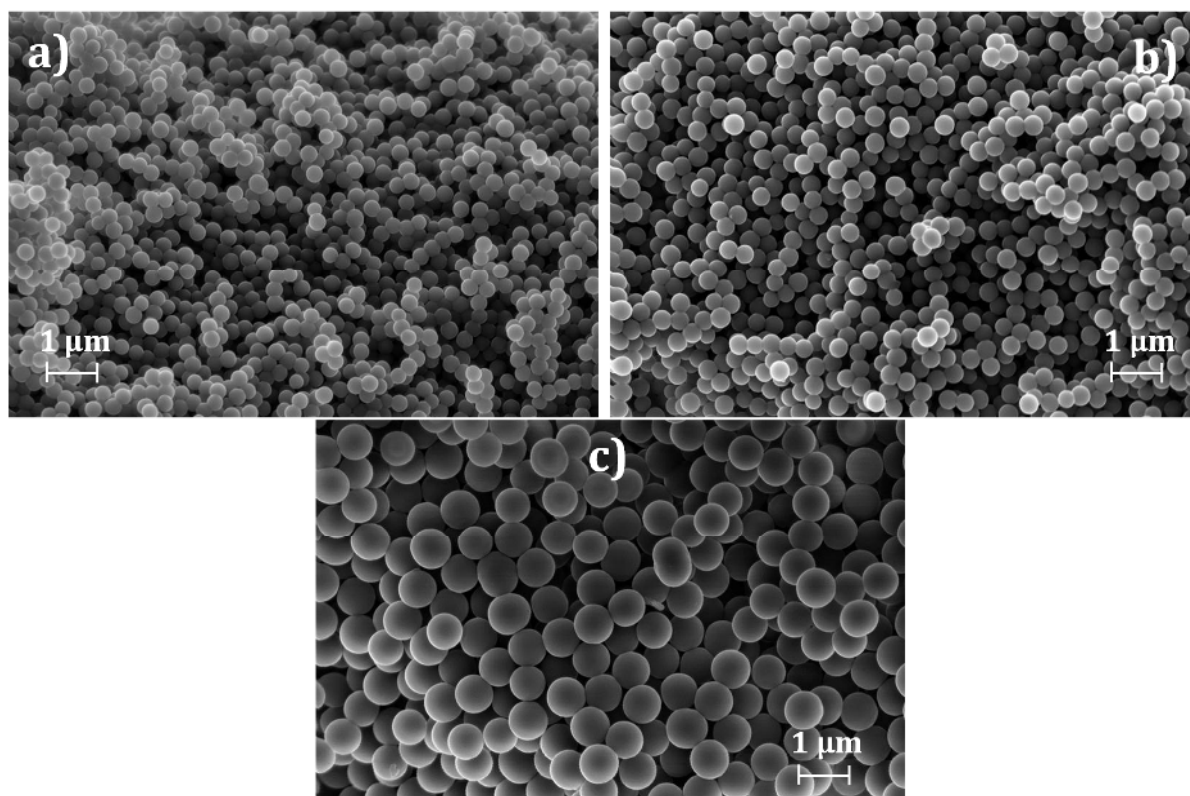


**Abbildung 127:** REM-Aufnahmen von *core-shell* Strukturen, a) Au@SiO<sub>2</sub>, b) Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, c) Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB

Es wurden ausnahmslos monodisperse Phasen erhalten, deren Oberflächentopologie einheitlich ist.

Neben einer Durchmesserbestimmung aus den REM-Bildern wurden die Durchmesser der Partikel ebenfalls mit Hilfe von DLS-Messungen bestimmt. Wird in diesem Sinne und im Folgenden von Monodispersität gesprochen, zeigen die DLS-Messungen einen Polydispersitätsindex (PDI) von 0.1 oder kleiner. Graphische Auftragungen von exemplarischen Durchmesserverteilungen der Proben aus Abbildung 127b) und c) sind im Anhang dargestellt (Abbildung 211 und Abbildung 212). Sie zeigen Gaussverteilungen um den angegebenen Durchmesser. Diese Art der Darstellung ist allen Partikelproben im Wesentlichen gemein, so dass im Folgenden keine weiteren graphischen Darstellungen der DLS-Verteilungen gezeigt sind.

Die Partikel mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2$  (a) zeigten demnach einen hydrodynamischen Durchmesser von 450 nm (REM: 420 nm), die Partikel mit einem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE}$  (b) zeigen einen Durchmesser von 520 nm (REM: 480 nm) und die mehrschaligen Partikel (c) weisen einen Durchmesser von 600 nm (REM: 530 nm) auf. Alle Bestimmungen mittels DLS unterstreichen die Monodispersität der Proben durch einen sehr niedrigen Polydispersitätsindex. Im Folgenden soll das mehrschalige System noch näher beleuchtet werden. Hierzu sind in Abbildung 128 entsprechende Vergrößerungen von geeigneten Proben gezeigt.

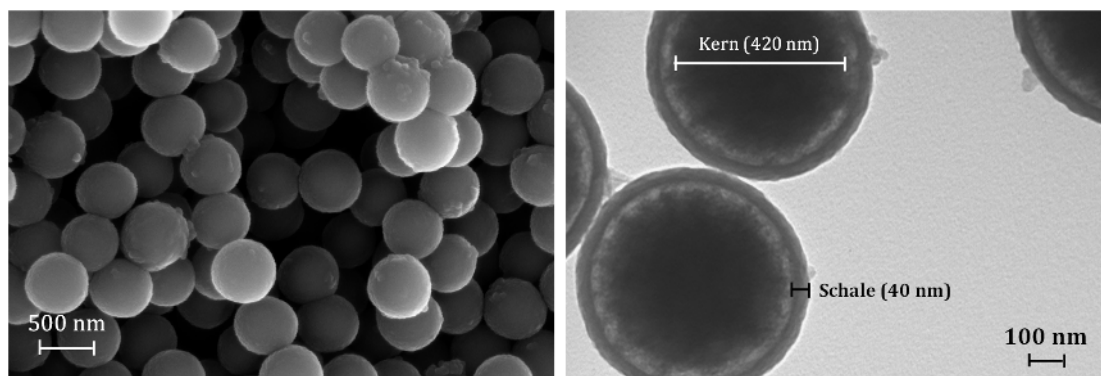


**Abbildung 128:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE@BTEE}$ ; *links*: REM-Aufnahme der Partikel, *rechts*: TEM-Aufnahmen des Materials, auf dem das Innere der Partikel zu erkennen ist.

Auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme ist deutlich zu sehen, dass die Morphologie der Partikel einheitlich sphärisch ist und die Oberfläche nur einen geringen Grad an Material zeigt, das auf der Oberfläche des Partikels kondensiert ist. Nimmt man eine durchschnittliche Dichte des Silicas von  $2.65 \text{ g/cm}^3$  an, erwartet man bei der eingesetzten Menge Organosilan etwa eine Schichtdicke von ca. 30 nm pro Schale. Da die Gesamtdicke beider Schalen 40 nm beträgt, ist festzustellen, dass die Extraktionsbehandlung die Organosilanschalen angegriffen hat. So ist zwischen den PMO-Schalen und dem amorphen Silicakern bereits ein kleiner Zwischenraum zu erkennen.

Das Extraktionsmittel ist ein Gemisch aus Ethanol und Salzsäure, das die Oberfläche der Organosilanschalen offenbar bereits unter den verwendeten Extraktionsbedingungen angegriffen hat.

Diese Einschätzung passt zum einen zur Kerngröße des Silicakern in der TEM-Aufnahme und zum anderen mit der Betrachtung, dass die Silicakerne durch die Extraktionsbehandlung nicht angegriffen werden. Abbildung 129 zeigt die entsprechenden Partikel vor der Extraktionsbehandlung. Während der Kern und die Schalen gut zu erkennen sind, sind die Zwischenräume zwischen dem Kern und der Schale noch nicht vorhanden. Grundsätzlich ist bei der Betrachtung von TEM-Aufnahmen zu beachten, dass es nicht möglich, die einzelnen Schalen eines Mehrschalensystems voneinander zu unterscheiden, da die Schalen chemisch so ähnlich sind, dass der Massenkontrastunterschied beim Durchstrahlen des Materials mit den Elektronenstrahlen nicht ausreicht, um einen Unterschied zu erkennen.

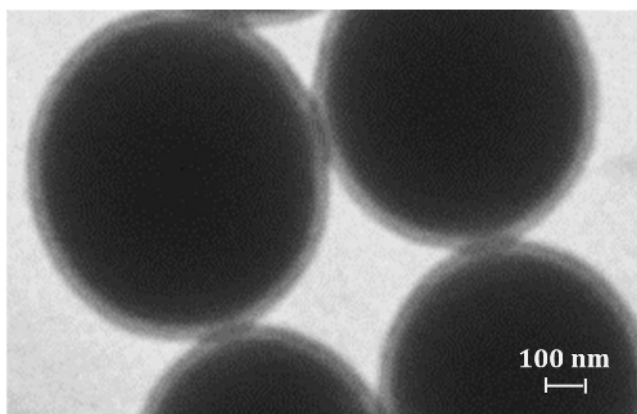


**Abbildung 129:** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines *core-shell* Materials mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE@BTEB}$  vor der Extraktionsbehandlung.

Ein grundlegendes Problem, welches beim Kondensationsschritt der vorliegenden Systeme auftreten kann, sind die schon weiter oben genannten Nebenreaktionen, in der Form, dass die Kondensation beispielsweise nicht ausschließlich um den Kern erfolgt.

So hat Kondensation nicht in Form einer PMO-Schalenbildung stattgefunden, sondern entweder als separate Bildung von PMO-Partikeln oder als die schon beschriebenen „Wucherungen“ an der Oberfläche der Mehrschalensysteme. Wie schon in den REM Aufnahmen ist auch in der TEM-Aufnahme nur ein geringer Grad dieser Nebenreaktion zu erkennen, so dass insgesamt von einer guten Qualität der Partikel ausgegangen werden kann.

Die dargestellten *core-shell* Systeme wurden auch in diesem Fall mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung an repräsentativen Proben ist in Abbildung 130 dargestellt.

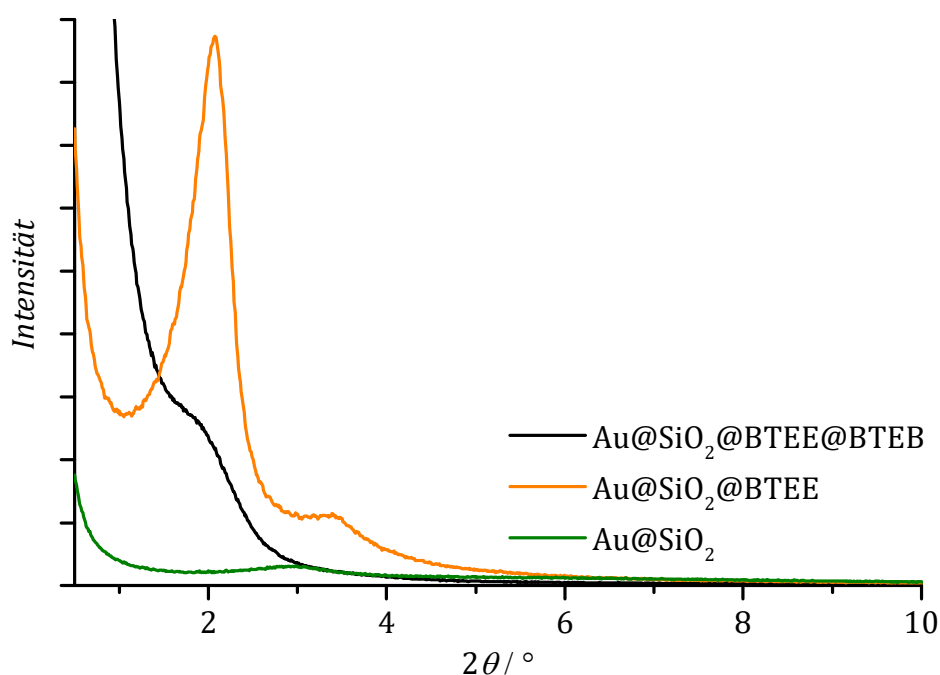


**Abbildung 130:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen mehrschaligen *core-shell*-Systemen.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen zunächst, dass bei den Goldkolloidpartikeln, die lediglich mit einer Schale aus reinem Silica ummantelt sind, ist kein Reflex unterhalb eines  $2\theta$ -Wertes von  $10^\circ$  zu beobachten. Bei einem  $2\theta$ -Wert um ca.  $20^\circ$  ist ein breiter Reflex zu erkennen (analog zu der Darstellung in Abbildung 99), der typisch ist für ein amorphes Silicamaterial. Der entsprechende Winkelbereich ist aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt. Betrachtet man das Röntgenbeugungsdiffraktogramm der einschaligen *core-shell* Verbindung, so ist nicht nur ein Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von  $2^\circ$  vorhanden, sondern weiterhin ist ein Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von  $3.7^\circ$ . Entsprechend der Darstellung in Abschnitt 4.2.3.3 sind auch hier die Reflexe der 100-Ebene bzw. 110-Ebene aus einer hexagonalen Anordnung zuzuordnen. Der  $d$ -Wert der 100-Ebene berechnet sich zu 4.4 nm wodurch sich ein Gitterparameter  $a$  in Höhe von 5.1 nm ergibt. Für die 110-Ebene ergibt sich ein  $d$ -Wert von 2.4 nm mit einem entsprechenden Gitterparameter  $a$  von 1.9. Diese Werte stimmen sehr mit einem porösen System überein, welches hexagonal angeordnet ist und eine Porenweite von 3.5 nm aufzeigt (siehe Auswertung der Gassorptionsmessung im Folgenden).

Es ist also festzustellen, dass die Bildung des BTEE-PMOs als erste Schale zu einem Produkt geführt hat, das eine Ordnung besitzt. Die Reflexe dieser Ordnung sind bei kleineren Partikeln aufgrund der Krümmung der Oberfläche nicht notwendigerweise vorzufinden.

Als letztes zeigt das Diffraktogramm der mehrschaligen *core-shell* Verbindung, dass der Grad der Ordnung offenbar gesunken ist und der erste Reflex von der Intensität sehr viel geringer ist, als im einschaligen Material. Eine Erklärung hierfür ist, dass das hexagonale Porensystem, welches in der zweiten Schale entstanden ist, nicht in der gleichen Anordnung entstanden ist, wie das Porensystem der ersten Schale, das heißt, dass sich keine durchgängigen Poren gebildet haben, sondern ein Versatz an der Grenzfläche stattgefunden hat, der die Periodizität der Poren so verschiebt, dass das der Reflex des Röntgenpulverdiffraktogramms der zweischaligen Verbindung entsprechend weniger intensiv auftritt aufgrund der „gestörten“ Ordnung. In den später folgenden Sorptionsmessungen wird sich zeigen, dass dieser Versatz nur sehr gering ist, da alle Materialien einheitliche Porendurchmesser zeigen. Eine Blockierung der Poren der inneren Schale durch kondensiertes Material ist dahingehend vermieden worden, dass eine Extraktion des eingesetzten Tensids stets am Ende der Synthese eines zweischaligen Materials stattgefunden hat, um das Tensid als eine Art Platzhalter in der ersten Schale zu erhalten.

Das Vorhandensein von mehreren unterschiedlichen PMO-Schalen in den dargestellten mehrschaligen Systemen ist ein integraler Bestandteil der dargestellten Materialien. Daher soll die Anwesenheit von unterschiedlichen PMO-Schalen durch verschiedene Analysemethoden gezeigt werden. Zunächst erfolgte einer Untersuchung der Materialien mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 131 dargestellt.

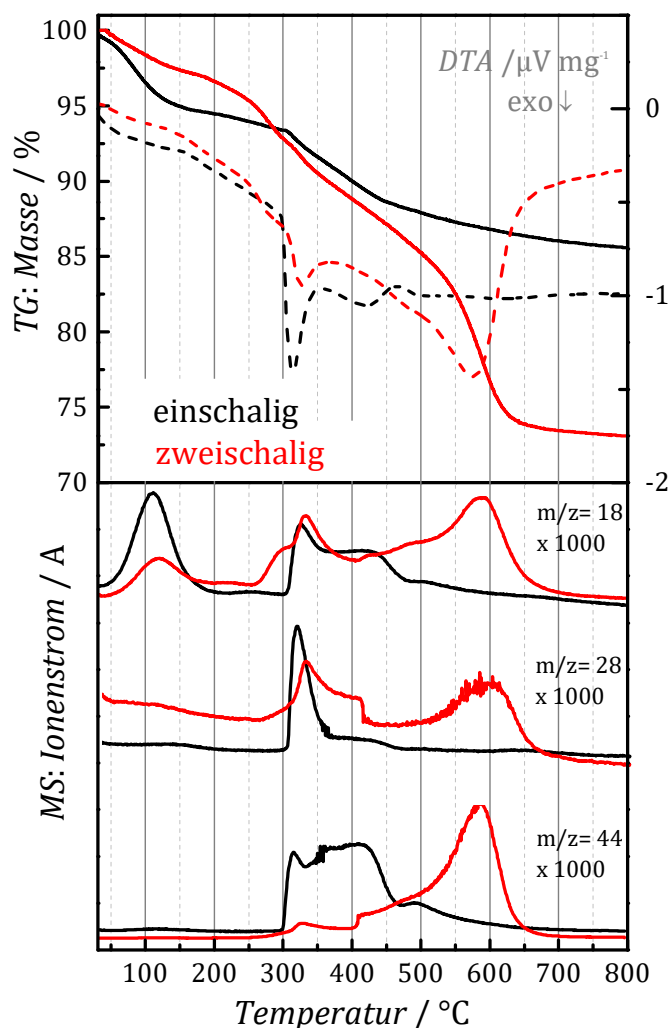


**Abbildung 131:** DTA-TG-MS-Analysenvergleich von *core-shell* Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE (schwarz) und dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB (rot). Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 44 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO, CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können.

Im Vergleich mit der thermogravimetrischen Untersuchung der reinen PMO-Partikel (Abbildung 123) ist zu erkennen, dass sich die Verbrennungsprozesse des BTEE-Partikels und der einschaligen *core-shell* Verbindung sehr ähnlich sind. Ein deutlicher Unterschied ist der Zeitpunkt der Zersetzung. Während sich der reine BTEE-Partikel schon bei einer Temperatur von 250 °C beginnt zu zersetzen, erfolgt die Zersetzung des *core-shell* Partikels erst ab einer Temperatur von 300 °C. Die Zersetzung eines reinen BTEB-Partikels erfolgt bei 300 °C, während der zweischalige Partikel erst ab einer Temperatur von 320 °C zersetzt wird. Dieser Unterschied in den Zersetzungstemperaturen kann erklärt werden durch den Silicakern, der über die vorhandenen O-Si-O-Bindungen der BTEE-Schale an die Oberfläche des Silicapartikels vernetzt und somit stärker bindet, als im reinen Organosilica.

Diese stärkeren Bindungen sind in reinen Organosilicapartikeln, welche hier als Vergleichsgrundlage dienen, nicht vorhanden, so dass eine frühere thermische Zersetzung einsetzt. Die Verbrennung findet unter Abgabe von Wasser, CO und CO<sub>2</sub> verbrennen.

Der anfängliche Gewichtsverlust ist auf eine Abgabe von Oberflächenfeuchtigkeit zurückzuführen, da ein MS-Signal detektiert wird, welches Wasser zugeordnet werden kann. Der Zerfallsprozess selbst findet in zwei Stufen statt, die in der DTA als exotherme Prozesse auftauchen. Zum einen erfolgt eine Spaltung der Ethanbrücken und zum anderen, werden die organischen Reste im weiteren Verlauf oxidiert. Die zweischaligen Partikel zeigen im Verlauf der DTA zwei signifikante exotherme Prozesse, die im Vergleich mit den reinen PMO-Partikeln den beiden separaten Schalen zugeordnet werden können. Auffallend ist, dass bei einer Temperatur von 300 °C während der Zersetzung der inneren BTEE-Schale nur ein schwaches Signal bei einer Massenzahl von 44 und ein starkes Signal bei einer Massenzahl von 28 beobachtet wird, so dass man feststellen, dass die innere Schale zu CO oxidiert, da die äußere Schale, die zu diesem Zeitpunkt noch weitestgehend intakt scheint, eine weitere Oxidation verhindert. Eine genauere Beschreibung der Zersetzungsprozesse zeigt Tabelle 22.

**Tabelle 22:** Beschreibung der Zersetzungsprozesse der TG-MS Analysen von *core-shell* Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE und dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB. Farblos hinterlegt sind die Prozesse des einschaligen Materials und grau hinterlegt sind die Prozesse des zweischaligen Materials

| <b>T-T'</b><br><b>[°C]</b> | <b>Masseverlust</b><br><b>[%]</b> | <b>Beschreibung</b>                                         |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>25-120</b>              | 5                                 | Verlust von Restwasser                                      |
| <b>300-450</b>             | 10                                | Zersetzung der<br>Ethanbrücken und<br>Oxidation der Organik |
| <b>25-120-</b>             | 5                                 | Verlust von Restwasser                                      |
| <b>250-400</b>             | 10                                | Zersetzung der<br>Ethanbrücke                               |
| <b>400-750</b>             | 15                                | Zersetzung der<br>Benzolbrücke                              |

Die Präsenz beider Schalen ist in der thermogravimetrischen Analyse daher deutlich zu erkennen. Eine weitere Methode zum Nachweis auf beide PMOs liefert die Infrarotspektroskopie. Abbildung 132 zeigt die Infrarotspektren der unterschiedlichen Stufen des dargestellten *core-shell* Materials.

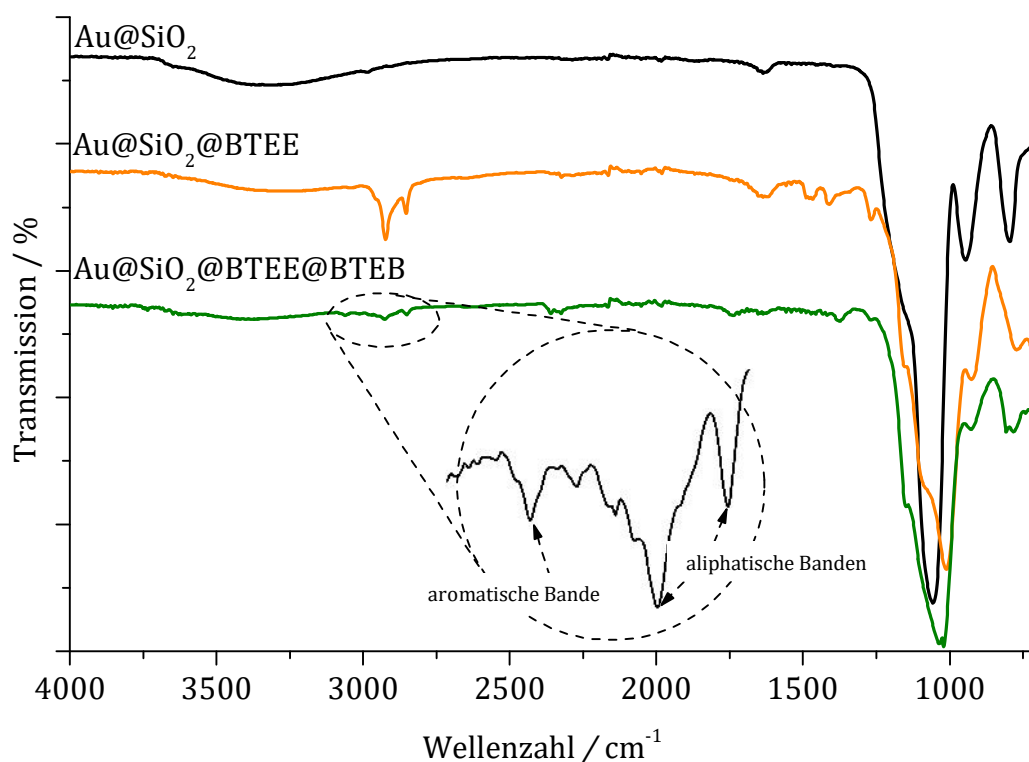


**Abbildung 132:** Vergleich von Infrarotspektren von dargestellten *core-shell* Systemen inkl. eines Einschubs als Vergrößerung, der die spezifischen Banden im doppelschaligen System verdeutlicht.

Zunächst erkennt man, dass alle Stufen des mehrschaligen *core-shell* Systems ein sehr ähnliches Bandenmuster haben. Das entspricht den Erwartungen, da alle Systeme sehr ähnliche Bindungstypen und damit korrespondierende Schwingungsmoden haben. Interessant ist der Bereich um eine Wellenzahl von  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Hier ist bei dem System ohne PMO-Schalen keine spezifische Bande zu erkennen. Betrachtet man diesen Bereich für das einschalige System mit einer BTEE-Schale sind deutliche Banden knapp unter einer Wellenzahl von  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die als Valenzschwingungsbanden aliphatischer C-H-Bindungen der Methylengruppen zu interpretieren sind. Charakteristisch hierfür ist das Auftreten von zwei schwachen Banden in diesem Bereich. Im Bereich über  $3000\text{ cm}^{-1}$  ist hingegen keine Bande zu erkennen. Betrachtet man das Schwingungsspektrum des mehrschaligen Systems, so sind zum einen die aliphatischen Bande der ersten Schale zu erkennen, als auch zum anderen Banden, die über einer Wellenzahl von  $3000\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Diese Bande sind ebenfalls Valenzschwingungsbanden, die in diesem Bereich arylischen H-C-Bindungen zuzuordnen sind.<sup>116</sup> Zur Verbesserung der Übersicht wurde der genannte Bereich vergrößert dargestellt.

<sup>116</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2005**, Thieme Verlag, Stuttgart, 48-56.

Die Ergebnisse der IR-Messung geben deswegen ebenfalls Hinweise darauf, dass beide PMOs in das gewünschte Zielsystem integriert werden konnten.

Einen zusätzlichen Beweis für die Anwesenheit beider PMOs in den dargestellten mehrschaligen Systemen liefern die Aufnahmen einer Untersuchung der Materialien mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR). In Abbildung 133 sind zunächst  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren entsprechender *core-shell* Systeme gezeigt.

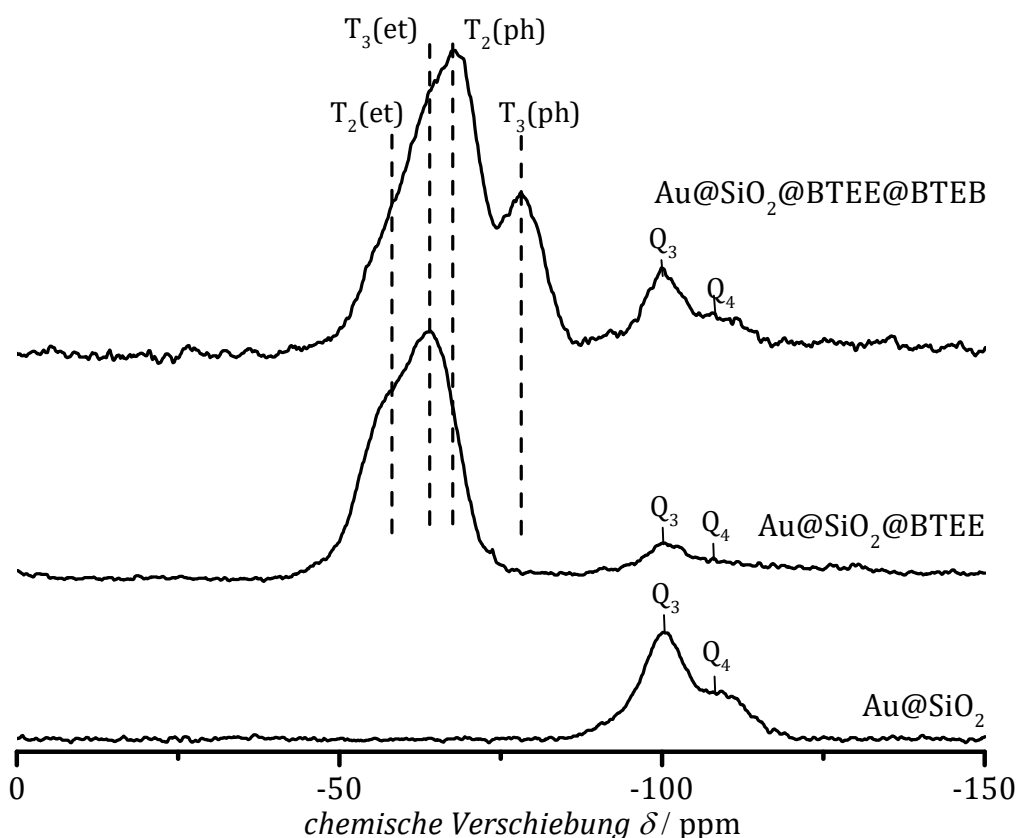


**Abbildung 133:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von verschiedenen *core-shell* Systemen. Dargestellt sind die T-Signale der organischen Brücken der PMO-Schalen und die Q-Signale der jeweiligen  $\text{SiO}_2$ -Kerne. Die Bezeichnung „*et*“ steht in diesem Fall für die Ethanbrücke der entsprechenden PMO-Schale und die Bezeichnung „*ph*“ für die Phenylbrücke der entsprechenden PMO-Schale.

In allen Spektren sind die Q-Signale der Silicakerne deutlich zu erkennen. Im Spektrum des einschaligen Materials ist zudem ein weiteres breites Signal zu erkennen. In einer näheren Untersuchung des Signals können die Maxima bzw. die Schultern des Signals den  $\text{T}_2$ - bzw. den  $\text{T}_3$ -Signalen der Ethanbrücken der BTEE-PMO-Schale zugeordnet werden. Weitere Signale, die entsprechend zugeordnet werden können, sind nicht vorhanden. Das Spektrum des mehrschaligen Systems zeigt neben den bereits aufgetretenen Signalen zusätzliche Signale, die eindeutig den  $\text{T}_2$ - bzw. den  $\text{T}_3$ -Signalen der Benzolbrücke der BTEB-PMO-Schale zugeordnet werden können. In Abbildung 134 sind zur Belegung dieser Untersuchungen die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der reinen PMO-Materialien dargestellt.

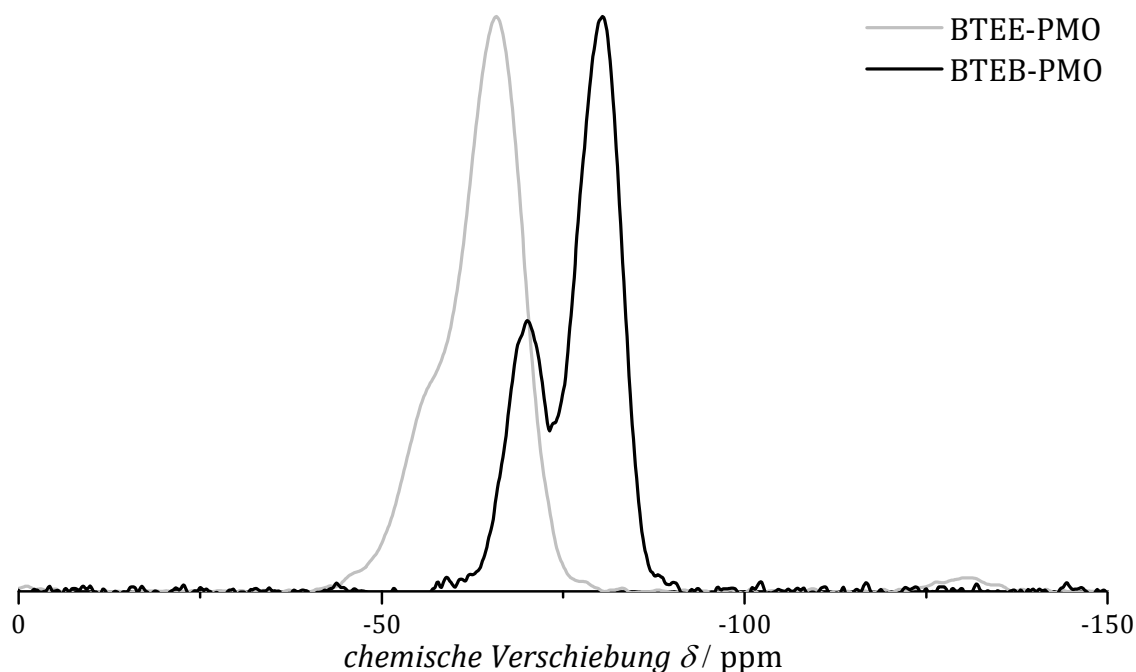


**Abbildung 134:**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von reinen PMO-Systemen. In grau dargestellt ist das Spektrum des ethanverbrückten PMOs, während das benzolverbrückte PMO-System in schwarz dargestellt ist.

Ein Vergleich der beiden Abbildung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der jeweils reinen Systeme und des *core-shell* Systems aus den beiden PMO-Systeme. Die beiden T-Signale des ethanverbrückten Systems sind sowohl im reinen Material, als auch im *core-shell* System bei einer chemischen Verschiebung von -65 ppm und -57 ppm zu erkennen. Die beiden T-Signale des benzolverbrückten Systems können jeweils bei einer chemischen Verschiebung von -70 ppm und -80 ppm detektiert werden. Trotz der Überlagerung im zweischaligen System sind die Signale beider PMOs noch deutlich zu erkennen. Weiterhin wurde ebenfalls  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren aufgenommen, um die Anwesenheit beider PMOs zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 135 dargestellt.

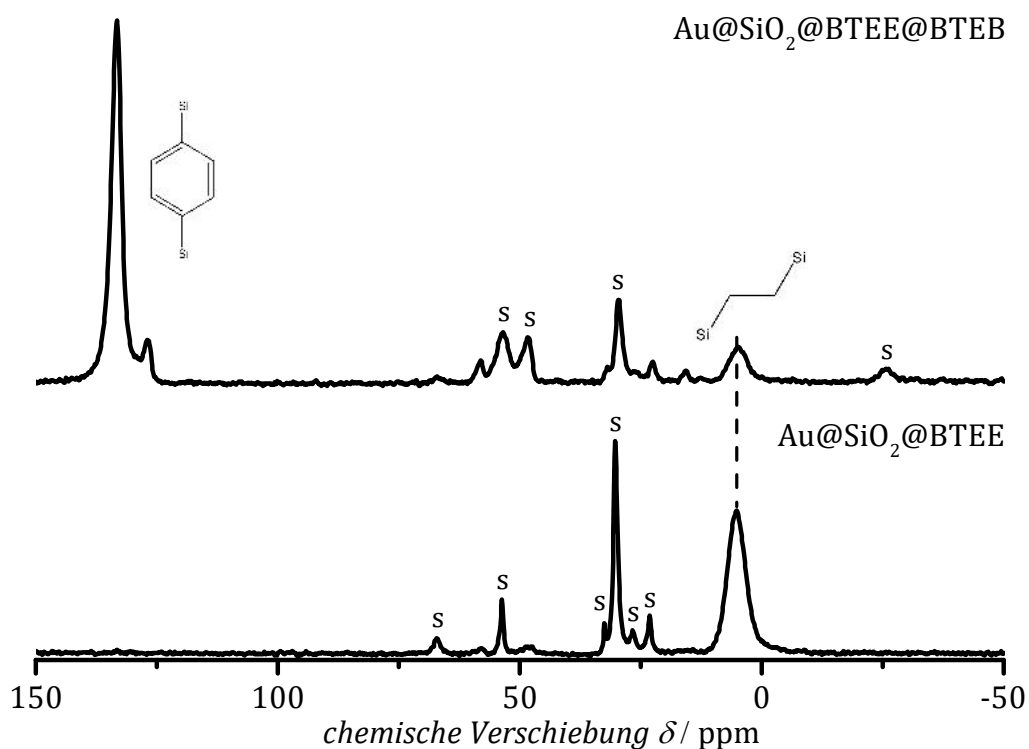


**Abbildung 135:**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von verschiedenschaligen *core-shell* Systemen. Die Signale, die mit „S“ gekennzeichnet sind, sind *spinning side bands*, die nicht zu den eigentlichen Systemen gehören.

Auch hier ist im Spektrum des einschaligen Systems ein Signal zu erkennen, dass durch die Kohlenstoffatome der Ethanbrücke verursacht wird. Im Spektrum des mehrschaligen Systems taucht neben diesem Signal ein sehr intensives Signal auf, dass durch die Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes verursacht wird. Auch hier sind zum Vergleich in Abbildung 136 die Spektren der reinen PMO-Materialien dargestellt.

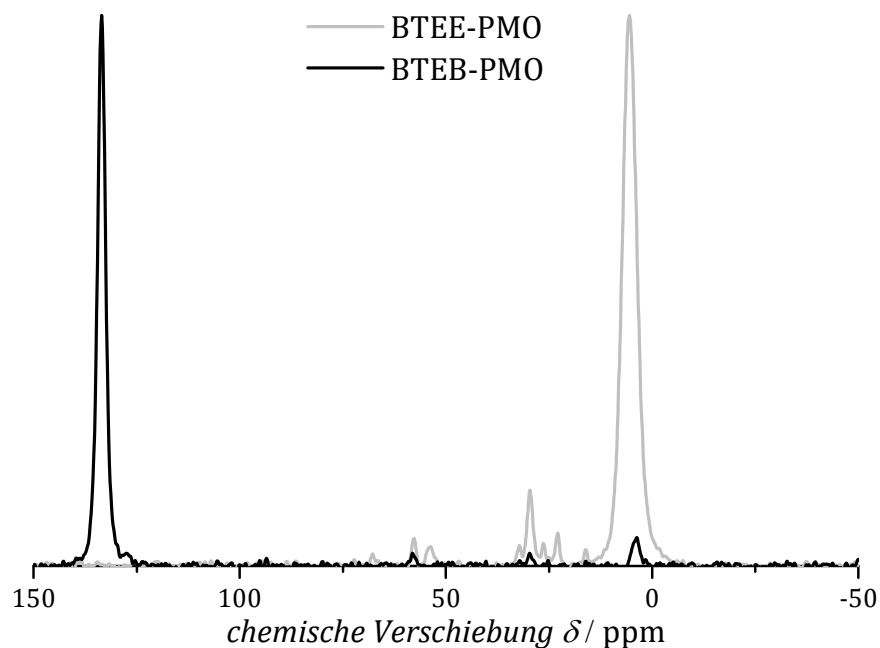


**Abbildung 136:**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von reinen PMO-Systemen. In grau dargestellt ist das Spektrum des ethanverbrückten PMOs, während das benzolverbrückte PMO-System in schwarz dargestellt ist.

Ein Vergleich beider Abbildungen zeigt, dass im einschaligen Material lediglich das Material des BTEE-PMOs bei einer chemischen Verschiebung von 5 ppm zu erkennen ist. Im zweischaligen *core-shell* Material taucht das Signal des BTEB-PMOs bei einer chemischen Verschiebung von 133 ppm auf. Auch in diesen Spektren ist also die Anwesenheit beider PMOs in den Schalen des synthetisierten Schalenmaterials zu erkennen. Die dargestellten unabhängigen Analysemethoden liefern somit deutliche Hinweise darauf, dass in den synthetisierten Materialien die gewünschte Kombination aus verschiedenen PMO-Schalen enthalten ist.

Im Weiteren sollen daher die funktionalen Eigenschaften insbesondere des mehrschaligen Systems näher beleuchtet werden. Ein Vergleich der Eigenschaften des entstandenen Porensystems soll die Auswertung der Stickstoffphysisorption zeigen. Die Isothermen und Porengrößenverteilung aller Stufen des Zielsystems sind in Abbildung 137 zum Vergleich nebeneinander dargestellt.

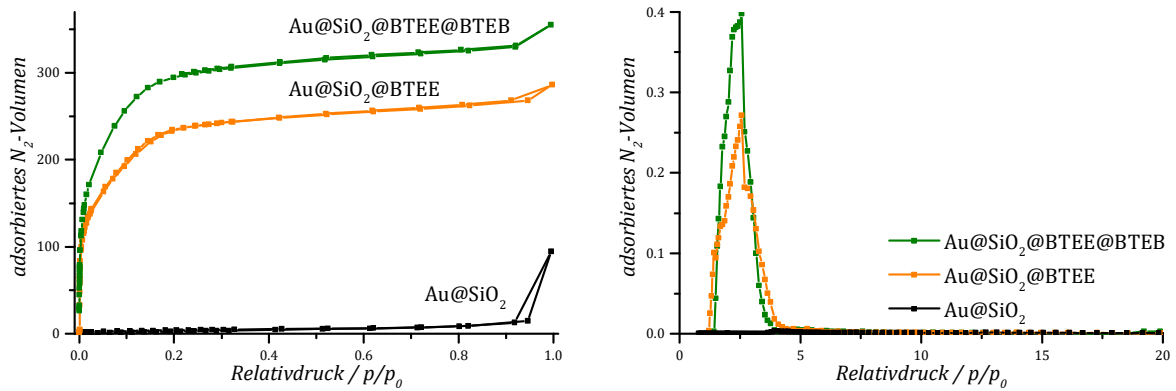


**Abbildung 137:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption der *core-shell* Materialien, aus denen das Endprodukt Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB aufgebaut ist. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Während das Material mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub> erwartungsgemäß eine Isotherme zeigt, deren Verlauf keine Porosität aufzeigt, verlaufen die Isothermen der PMO-haltigen Materialien nach einer Isotherme des Typs IV(b). Die Porengrößenverteilungen zeigen eine schmale Verteilung, die ein Maximum bei einer Porengröße von 3.5 nm aufzeigt. Wie in den vorhergehenden Untersuchungen gezeigt, liegt dieser Porendurchmesser bei dem verwendeten Tensid (CTAB) genau in der Erwartung. Sowohl das System mit einer PMO-Schale als auch das System mit zwei PMO-Schalen zeigen diese einheitliche Porengröße, ohne dass aufgrund des Syntheseprozesses zusätzliche Porengrößen induziert werden. In Tabelle 23 sind die numerischen Daten für diese Auswertung gezeigt.

**Tabelle 23:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser verschiedener Synthesestufen des *core-shell* Materials aus denen das Endprodukt Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB aufgebaut ist.

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Au@SiO <sub>2</sub>            | -                                     | -                                    | -                        |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 760                                   | 0.39                                 | 3.5                      |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 1080                                  | 0.51                                 | 3.5                      |

Unter der Annahme, dass ein reines hexagonales Porensystem mit einer Porengröße von 3.5 nm entstanden ist und dass der Silicakern eine durchschnittliche Dichte von 2.65 m<sup>2</sup>/g besitzt, kann man eine theoretische Oberfläche von 450 m<sup>2</sup>/g für eine Schalendicke von 20 nm berechnen. Für ein zweischaliges System ergibt sich demnach ein Wert für eine theoretische Oberfläche von 900 m<sup>2</sup>/g. Die gemessenen Werte liegen über den theoretischen Werten, was jedoch auf die Bildung des Zwischenraums zwischen den Schalen und dem Kern zurückzuführen ist (vergl. Abbildung 128).

Dieser wird ebenfalls durch das Adsorptivgas gefüllt und somit als Oberfläche ausgewertet. Wie sich ebenfalls bereits in den vorherigen Untersuchungen gezeigt hat, wird der amorphe Silicakern unter den Synthesebedingungen nicht angegriffen.

Unter diesen Annahmen und unter Einbezug der entsprechenden TEM-Aufnahmen kann davon ausgegangen werden, dass die Porosität ausschließlich im zweischaligen *core-shell* System durch ein durchgehend einheitliches Porensystem entstanden ist. Somit ist ein mehrschaliges *core-shell* System entstanden, welches zur Darstellung eines *yolk-shell* Systems geeignet ist.

#### 4.2.3.8. Selektives Ätzen durch NaOH

Eine Strategie zur Darstellung von *yolk-shell* Systemen aus *core-shell* Systemen stellt die Verwendung von NaOH als Ätzreagenz dar. Die Eignung dieser Methode soll in diesem Abschnitt kurz dargestellt werden. In einer üblichen Synthese wurde ein zweischaliges *core-shell* Material entsprechend der Vorschrift in 7.12.1 mit NaOH behandelt. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes dieser Behandlung ist in Abbildung 138 dargestellt.

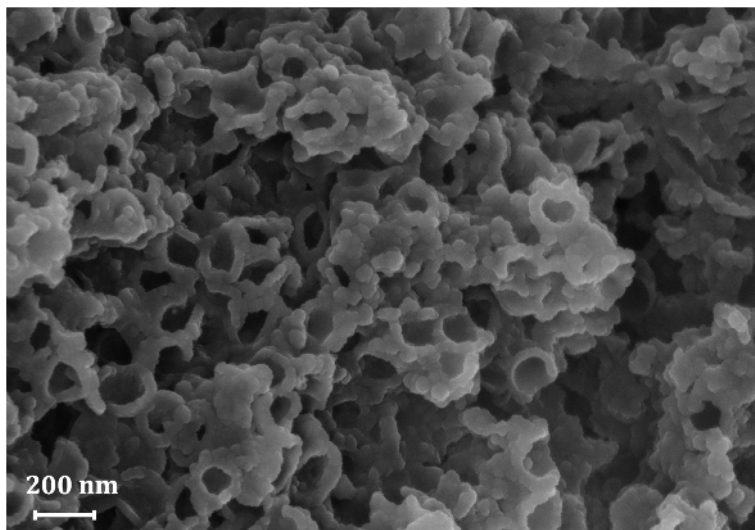


**Abbildung 138:** REM Aufnahme eines zweischaligen *core-shell* Materials, welches 1 h mit 5 %iger NaOH Lösung behandelt wurde.

Aufgrund der hohen Basizität des NaOH konnten durch diese Ätzmethode keine selektiven Ätzprozesse induziert werden. Das Material wurde nicht selektiv und partiell gelöst und ist in der Reaktionslösung sofort wieder in beliebiger Zusammensetzung kondensiert. In der Aufnahme ist jedoch weiterhin zu sehen, dass der Kern offenbar schneller gelöst wurde als das Schalensystem, da schalenartige Strukturen innerhalb des Materials zu erkennen sind. Zum selektiven Ätzen von Silica gegenüber PMO-Materialien muss daher ein anderes Reagenz Verwendung finden.

In der Literatur kommt häufig eine genau eingestellte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zur Darstellung von *yolk-shell* Systemen zur Anwendung, da die Basizität geringer ist und somit eine „sanfteres“ Ätzen möglich. Daher werden im nächsten Abschnitt die Produkte dieser Ätzvorgänge dargestellt.

#### 4.2.3.9. *Selektives Ätzen durch $\text{NaCO}_3$ zur Darstellung von yolk-shell Systemen*

Eine weitere Methode zur selektiven Entfernung des Silicakerns bietet die Behandlung der Materialien mit einer 0.6 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung entsprechend Vorschrift im Abschnitt 7.12.2. Zunächst soll gezeigt werden, dass die Lösung in der Lage ist, das Silica der Kerns  $\text{Au@SiO}_2$ -Stammpartikel zu lösen. Hierzu wurden entsprechende Experimente an geeigneten Materialien durchgeführt. Die Produkte aus diesen Experimenten wurden dann mit Hilfe der Elektronenmikroskopie bzw. UV-vis-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 139 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt.

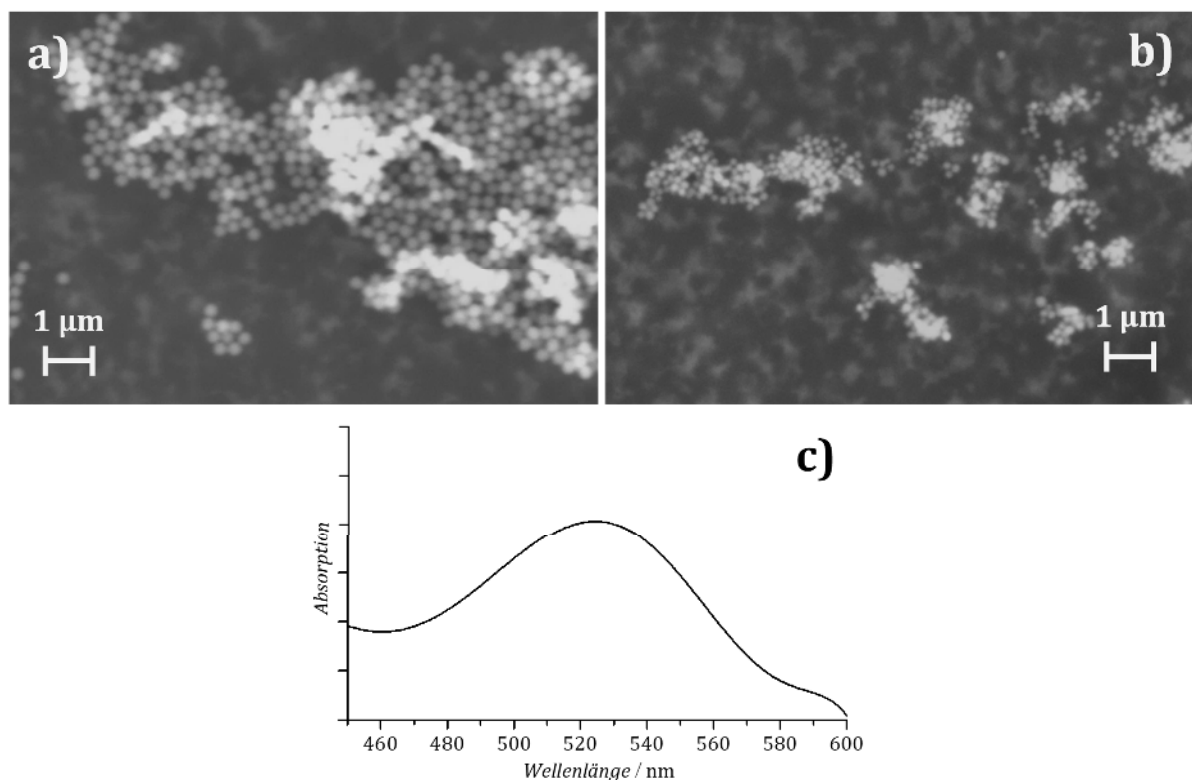


**Abbildung 139:** REM-Aufnahmen (a+b) und eine UV-vis-Messung zur Beobachtung eines Ätzprozesses von  $\text{Au@SiO}_2$ -Partikeln mit 0.6 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung. a) Ungeätzte Partikel (450 nm), b) Partikel nach einer 30minütigen Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (200 nm), c) UV-vis-Spektrum der Lösung, die nach einer 60minütigen Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten wurde. Die Goldbande der Goldkolloidpartikel ist im UV-vis Spektrum sichtbar.

Die monodispersen Stammpartikel haben ursprünglich einen Partikeldurchmesser von 450 nm (Abbildung 139a).

Diese Partikel wurden dann 30 min mit einer 0.6 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung behandelt, woraufhin sich der Durchmesser auf ca. 200 nm verringert hat (Abbildung 139b). Entscheidend für den Einsatz der Methode zur Darstellung von *yolk-shell* Partikeln ist die Tatsache, dass die Probe weiterhin sehr monodispers ist und keine interpartikuläre Kondensation stattgefunden hat. Wird der Ätzvorgang insgesamt 60 min durchgeführt, sind keine Partikel mehr zu erkennen. Auch eine Größenuntersuchung durch eine DLS-Messung zeigt, dass die Lösung keine Partikel einer verwertbaren Größe mehr enthält. Daher wurde die Lösung in einem UV-vis Spektrometer vermessen. Das Ergebnis (Abbildung 139c) zeigt eine UV-Bande, die den verwendeten Goldkolloiden zugeordnet werden kann. Somit ist es möglich, mit Hilfe einer geeigneten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung die Silicaschale, die um den Goldkern herum aufgebaut wurde, komplett zu entfernen. Mit Hilfe dieser Technik sollen nun im Folgenden aus den zuvor dargestellten *core-shell* Systemen, *yolk-shell* Systeme mit mehreren unterschiedlichen PMO-Schalen dargestellt werden. In Abbildung 140 ist eine exemplarische Probe dargestellt. Gezeigt ist ein doppelschaliges *yolk-shell* System in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

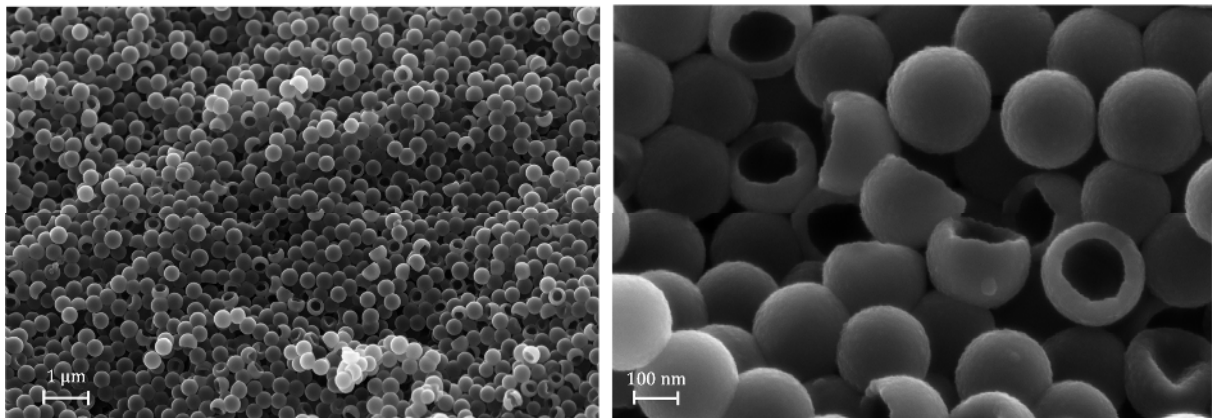


**Abbildung 140:** REM-Aufnahmen von doppelschaligen *yolk-shell* Strukturen, in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Auf den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass der selektive Ätzprozess bevorzugt den Kern der *core-shell* Systeme entfernt hat und Hohlkörper verblieben sind. Ein Problem bei den gewählten Bedingungen war offensichtlich, dass die äußeren Schalen sehr schnell aufgebrochen sind, so dass der innere Hohlraum der *yolk-shell* Systeme freigelegt war. Somit kann das System nicht mehr als selektiver Katalysator eingesetzt werden. Eine Anpassung der Ätzbedingungen konnte dieses Problem weitestgehend vermeiden. So wurde die Zeit, die das Material in der Ätzlösung behandelt wurde verringert von anfänglich 120 min auf 90 min und die Temperatur angepasst.

Während die Probe aus Abbildung 140 bei 85 °C behandelt wurde, konnte die Qualität bei einer Temperatur von 70 °C maximiert werden.

So sind Partikel entstanden, von denen exemplarische elektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 141 dargestellt sind.

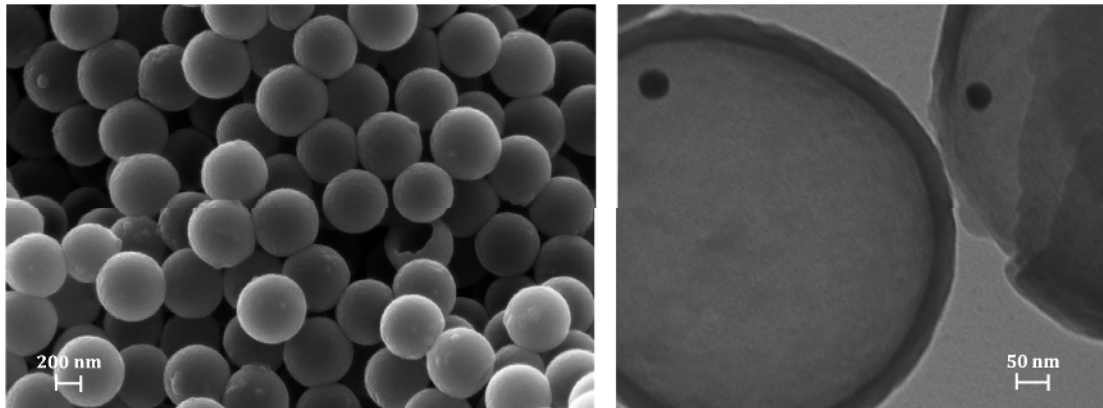


**Abbildung 141:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines *yolk-shell* Materials mit dem Aufbau Au@\_@BTEE@BTEB; links: REM-Aufnahme der Partikel, rechts: TEM-Aufnahmen des Materials, auf dem das Innere der Partikel zu erkennen ist.

Auf der linken Seite ist eine REM-Aufnahme zu erkennen, auf der Partikel abgebildet sind, die zum überwiegenden Teil eine geschlossene Schale zeigen. Das *yolk-shell* System scheint somit intakt zu sein. Einen Beweis hierfür liefert die Aufnahme des Transmissionselektronenmikroskops, die deutlich die PMO-Schalen zeigt, und dann den inneren Hohlraum, in dem sich der Metallnanopartikel befindet. Im Vergleich mit Abbildung 128 zeigt sich, dass die Schalendicke mit 40 nm nahezu konstant geblieben ist und durch den Ätzprozess nicht wesentlich angegriffen wurde.

Man erkennt, dass der Silicakern selektiv und komplett aus der Struktur entfernt werden konnte, so dass der Au-Kern frei in den PMO-Schalen vorliegt und durch diese eingeschlossen wird. Abbildung 142 zeigt die Ergebnisse und Auswertungen der Stickstoffphysisorption zur Darstellung und zum Vergleich der Porensysteme eines dargestellten *yolk-shell* Systems mit dem entsprechenden *core-shell* System.

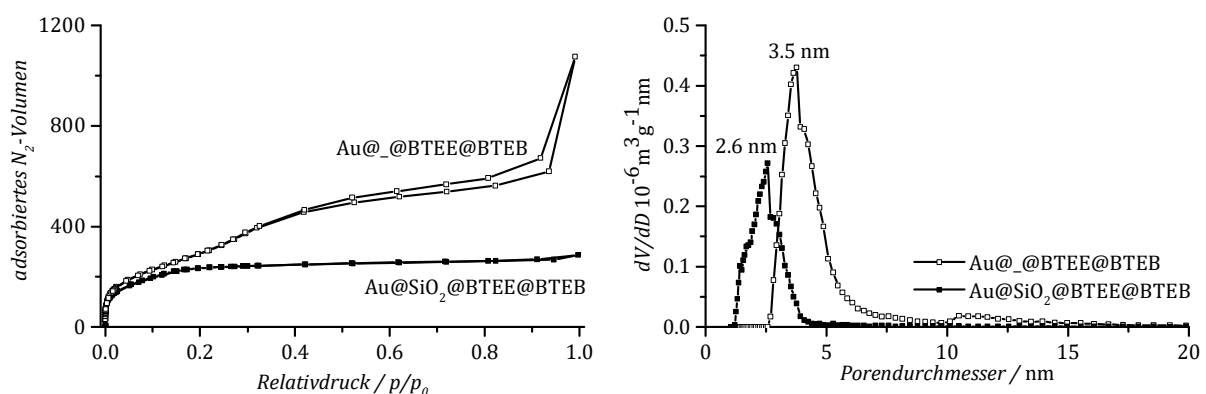


**Abbildung 142:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption eines *core-shell* Materials, mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB mit den Ergebnissen des entsprechenden *yolk-shell* Materials mit dem Aufbau Au@\_@BTEE@BTEB. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Sowohl die Isotherme des ungeätzten Materials als auch die Isotherme des geätzten Materials zeigen den Verlauf einer Typ(IV)<sub>b</sub> Isotherme, was durch die Porendurchmesser im kleinen Mesoporenbereich zu erklären ist.

Die Isotherme des ungeätzten Materials nähert sich darüber hinaus einem Verlauf einer Typ(I)-Isotherme, da der Porendurchmesser des Materials sich nah am Mikroporenbereich befindet. Aus Vergleichsgründen ist die Isotherme des ungeätzten Materials neben der Isotherme des geätzten Materials dargestellt. Der genaue Verlauf der Isotherme des ungeätzten Materials kann in Abbildung 137 eingesehen werden. Die Ergebnisse der Auswertung der Messungen sind in Tabelle 24 dargestellt.

**Tabelle 24:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser eines *core-shell* Materials, mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB@BTEE mit den Ergebnissen des entsprechenden *yolk-shell* Materials.

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 1048                                  | 1.28                                 | 3.5                      |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 828                                   | 0.59                                 | 2.6                      |

Auffallend ist hier zunächst, dass die Porengröße vor dem Ätzen mit 2.6 nm relativ klein ist für eine Probe, die mit CTAB strukturiert wurde. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Templatisierung bei den zweischaligen Materialien nicht zu einem idealen Flüssigkristall geführt hat und sich so kleinere Mizellen gebildet haben, als aufgrund des Tensids zu erwarten wären. Infolgedessen wurden auch die Poren des entstehenden Materials kleiner.

Anhand der Datentabelle und den Abbildungen erkennt man, dass der Ätzprozess zu einer Aufweitung der Poren geführt hat. Wie zuvor geschildert, geschieht dieser Prozess vorherrschend innerhalb der PMO-Schalen, da sich die Schalendicke durch den Ätzprozess kaum verändert. Das Ätzreagenz hat demnach auch die Porenwände der PMO-Schalen angegriffen. Entscheidend ist hierbei, dass die Ätzbedingungen so gewählt werden, dass die Selektion des Ätzreagenzes zu Gunsten des amorphen Silica überwiegt. Weiterhin ist festzustellen, dass die Stickstoffphysisorption zwar geeignet ist, um Hinweise zu liefern, ob der Ätzprozess erfolgreich war, aber nicht quantitativ der Hohlraum der Partikel innerhalb der PMO-Schalen mit Stickstoff gefüllt werden kann. Diese Beobachtung kann auch im Folgenden wiederholt gemacht werden. Wie bereits zuvor in den TEM-Aufnahmen gezeigt, konnten in diesem Fall die Bedingungen entsprechend den Anforderungen gewählt werden, so dass ein *yolk-shell* Material von hoher Qualität erzeugt werden konnten, in dem der Silicakern quantitativ entfernt werden konnte und die PMO-Schalen inkl. ihres Porensystems intakt sind. Die katalytische Aktivität dieser Materialien wird in Abschnitt 4.2.8 untersucht und mit anderen Systemen, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden, verglichen.

#### 4.2.3.10. Einfluss der Schalenreihenfolge auf die Synthese

Eine weitere Fragestellung, die bei der Synthese von mehrschaligen *yolk-shell* Systemen untersucht werden soll, ist der Wechsel der Reihenfolge der Schalen. Hierzu wurde das im vorigen Abschnitt dargestellte und untersuchte Modellsystem dahingehend verändert, dass die PMO-Schale mit Benzolbrücken zuerst auf die amorphe Schicht aufgebracht wird und schließlich im Anschluss die PMO-Schale, die Ethanbrücken enthält. Die Synthesebedingungen wurden entsprechend der vorherigen Kapitel über alle Syntheseschritte konstant gehalten. Auch hier wurde erst in einem letzten Schritt das Tensid aus dem Porensystem durch Extraktion entfernt, nachdem beide Schale auf den Silicakern aufgebracht wurden. Die Ergebnisse aus diesen Synthesen werden in diesem Abschnitt beschrieben und diskutiert. Die erste Untersuchung der dargestellten Materialien ist ein Vergleich der aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme des einschaligen Materials (benzolverbrücktes PMO) mit dem zweischaligen Material (äußere Schale bestehend aus dem ethanverbrückten PMO). Die Ergebnisse dieser röntgendiffraktometrischen Untersuchung ist in Abbildung 143 gezeigt.

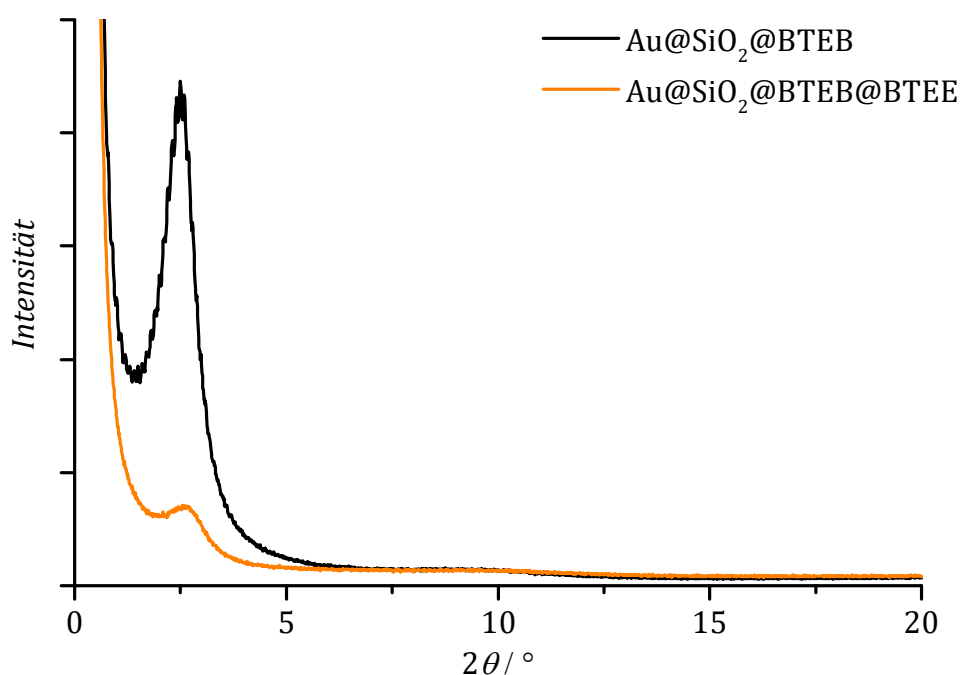


**Abbildung 143:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen mehrschaligen *core-shell* Systemen mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB@BTEE

In dem Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme ist zu erkennen, dass die Periodizität innerhalb der Materialien vorhanden ist. Die Röntgenpulverdiffraktogramm der Systeme zeigen ein ähnliches Bild, wie die Diffraktogramme der zweischaligen Systeme aus den vorherigen Kapitel.

Beide Systeme zeigen einen Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von ca.  $2.5^\circ$ . Aus diesem Wert ergibt sich ein  $d$ -Wert von 3.5 nm, so dass sich ein Gitterparameter  $a$  in Höhe von 4 nm ergibt. Dieser Wert liegt in den Erwartungen für die Synthese eines PMOs, welches mit CTAB strukturiert wurde. Auffallend ist, dass sich die Intensität der Reflexe deutlich unterscheidet. Während der Reflex des einschaligen Materials sehr intensiv ist, ist die Intensität des Reflexes des zweischaligen Materials deutlich verringert. Offenbar hat die Ordnung innerhalb der PMO-Schalen durch das Aufbringen der ethanverbrückten PMO-Schale abgenommen. Eine Erklärung hierfür kann im Kondensationsverhalten der BTEE-Schale gefunden werden. Das Wachstum dieser Schale erfolgt in der Regel nicht so homogen, wie das Wachstum der BTEB-Schale, da die Ethanbrücke einen +I-Effekt auf das Silicium ausübt und somit die Elektronendichte des Siliciums erhöht wird. Dadurch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und es kommt eher zu Strukturfehlern, die sich im Röntgenpulverdiffraktogramm in einer geringeren Intensität des Reflexes widerspiegeln.

Weitere Reflexe, die auf eine hexagonale oder andere Anordnung des Porensystems hindeuten, sind nicht zu erkennen. In Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen, die bei der ursprünglichen Schalenanordnung betrachtet worden sind, sind diese Reflexe im Rahmen der Erwartungen. Als nächstes sollen auch für diese Systeme die Eigenschaften der Porensysteme der dargestellten Materialien untersucht werden. Hierzu wurden auch hier Gasadsorptionsexperimente mit Stickstoff durchgeführt. Die Isothermen und die daraus bestimmten Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 144 gezeigt.

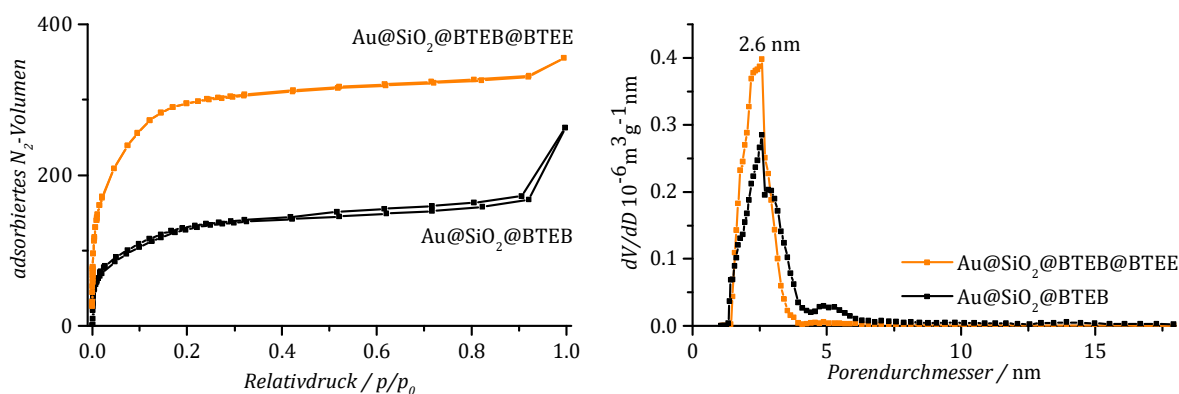


**Abbildung 144:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption der *core-shell* Materialien, aus denen das Endprodukt  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEB@BTEE}$  aufgebaut ist. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Auch die Systeme mit geänderter Schalenreihenfolge zeigen Isothermen, die einem Verlauf einer typischen IV(b) Isotherme folgen. Die Porengrößenverteilungen sind überwiegend definiert und zeigen eine vorherrschende Porengröße. Es ist jedoch aufgrund der vorhergehenden Verschiebung der Porensysteme eine Verbreiterung der Porengrößenverteilungen in beiden Materialien zu erkennen.

Vergleicht man die Daten aus den Porengrößenverteilungen ist zusätzlich auffallend, dass die zugängliche Porengröße kleiner ist, als es aufgrund der Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramme zu erwarten war. Es hat offenbar auch Kondensation an den Porenwänden in den Poren stattgefunden, die zu einer Verkleinerung der zugänglichen Porengrößen geführt haben. Dieser Prozess hat bei beiden Materialien offenbar in gleichem Maße stattgefunden, da die Reflexpositionen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen und die Porenweiten beider Materialien identisch sind. Somit zeigen beide Systeme eine konstante Wandstärke. In Tabelle 25 sind die charakteristischen Daten der Eigenschaften, die sich aus der Stickstoffphysisorption ergeben, tabelliert.

**Tabelle 25:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser verschiedener Synthesestufen des *core-shell* Materials aus denen das Endprodukt Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB@BTEE aufgebaut ist.

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEB@BTEE | 849                                   | 0.52                                 | 2.7                      |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEB      | 430                                   | 0.25                                 | 2.7                      |

Nimmt man auch hier eine Dichte des Silicas von 2.65 m<sup>2</sup>/g an erwartet man auch hier beim einem Einsatz von jeweils 2.5 mmol eine theoretische Oberfläche pro PMO-Schale von jeweils ca. 450 m<sup>2</sup>/g. Diese Oberfläche wurde mit Hilfe von Kugelmodellen bestimmt, unter der Annahme, dass sich ein zylindrisches Porensystem ausbildet, das vollständig zugänglich ist und die Wandstärke innerhalb des Systems 1.3 nm beträgt. Wie an der Tabelle zu erkennen ist, stimmten die berechneten Werte weitestgehend mit den Werten in der Gassorption überein. Der Porendurchmesser des Porensystems ist über alle Stufen der Synthesen konstant geblieben. Es hat also Kondensation in den Poren stattgefunden, die jedoch nicht zu einer vollständigen Blockierung der Poren geführt haben. Einen abschließenden optischen Eindruck der Partikel liefern die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der dargestellten *core-shell* Systeme mit geänderter Schalenreihenfolge, die in Abbildung 145 gezeigt sind.

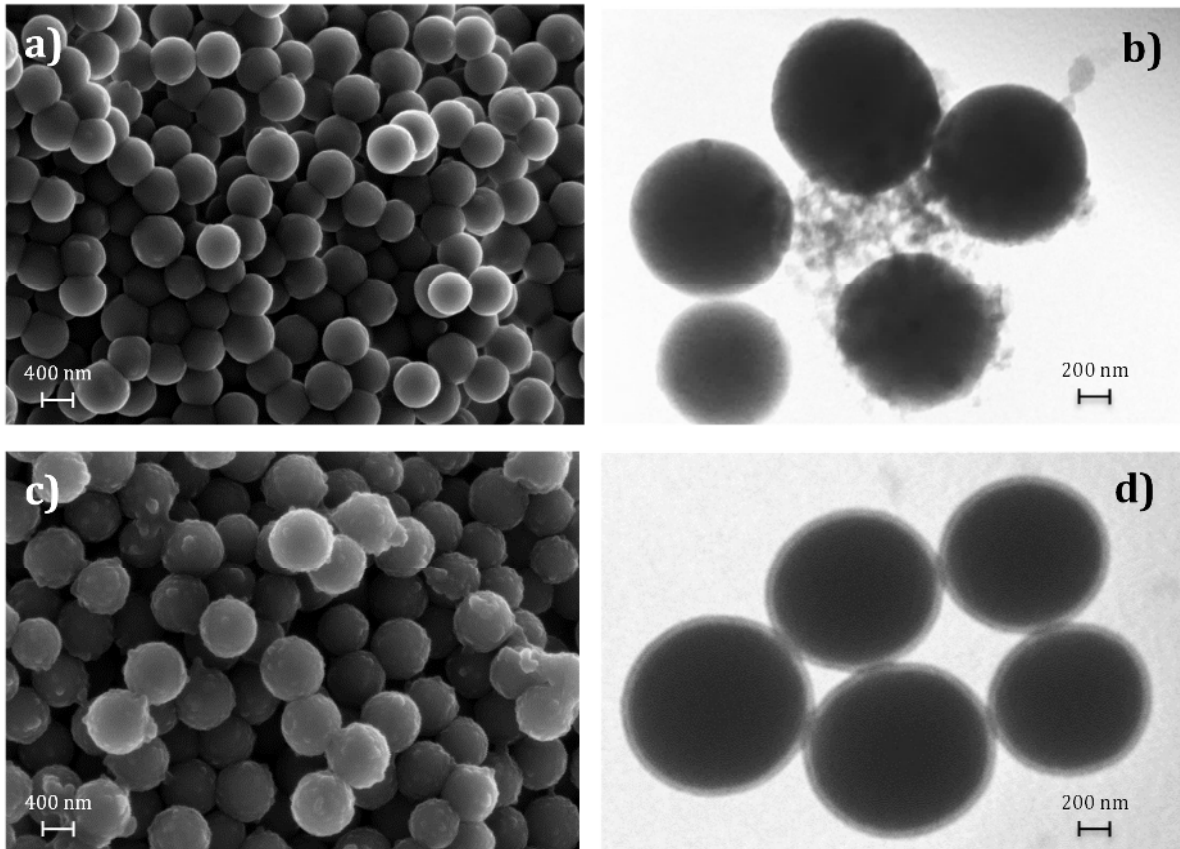


**Abbildung 145:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen *core-shell* Materialien; REM-Aufnahme (a) und TEM-Aufnahme (b) eines Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB, (c) und (d) zeigen entsprechend die REM- bzw., TEM-Aufnahmen eines Materials mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB@BTEE.

Es ist zu erkennen, dass sowohl die einschaligen, als auch die zweischaligen Partikel monodispers sind. Interpartikuläre Kondensation tritt nur in sehr geringem Maße auf, so dass auf bei einem Wechsel der Schalenreihenfolge Partikel von hoher Qualität dargestellt werden konnten. Wie in den Kapiteln zuvor, ist nach eine Schalendicke von 60 nm für das doppelschalige System zu erwarten, welches nicht extrahiert wurde. Abbildung 145d) zeigt, dass die Schalendicke im erwarteten Bereich liegt. Eine ausführliche Betrachtung der Schalen erfolgt bei den geätzten Materialien, da der Kontrastunterschied zwischen den Schalen und des Silicakern im Grenzbereich nicht ausreichend ist, um hier tiefergehende Aussagen zu treffen.

Auch diese dargestellten Partikel wurden in einem weiteren Schritt mit Hilfe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu *yolk-shell* Partikeln umgesetzt. Einen ersten Eindruck des geätzten Materials geben auch hier Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops, die in Abbildung 146 dargestellt sind.

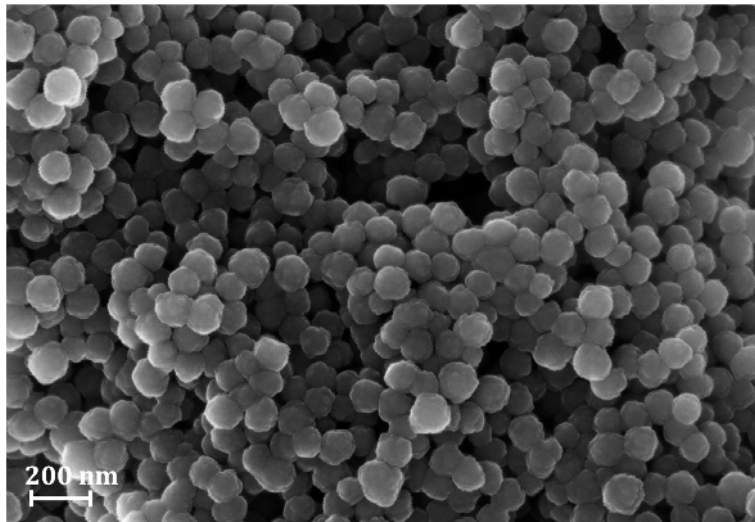


**Abbildung 146:** REM Aufnahme eines *yolk-shell* Materials mit dem Aufbau Au@\_@BTEB@BTEE

In der REM Aufnahme ist zu sehen, dass die Partikel eine einheitliche Morphologie aufweisen. Allerdings ist weiterhin zu sehen, dass durch die Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung eine leichte interpartikuläre Kondensation stattgefunden hat. Die sphärische Morphologie ist weitestgehend vorhanden; jedoch ist die Oberfläche der Partikel deutlich rauer und uneinheitlicher. Der grundsätzliche Erfolg und Einfluss der Ätzbehandlung auf den amorphen Silicakern soll anhand einer Aufnahme mittels eines Transmissionselektronenmikroskops verifiziert werden. In Abbildung 147 ist eine repräsentative Aufnahme einer geeigneten Probe dargestellt.

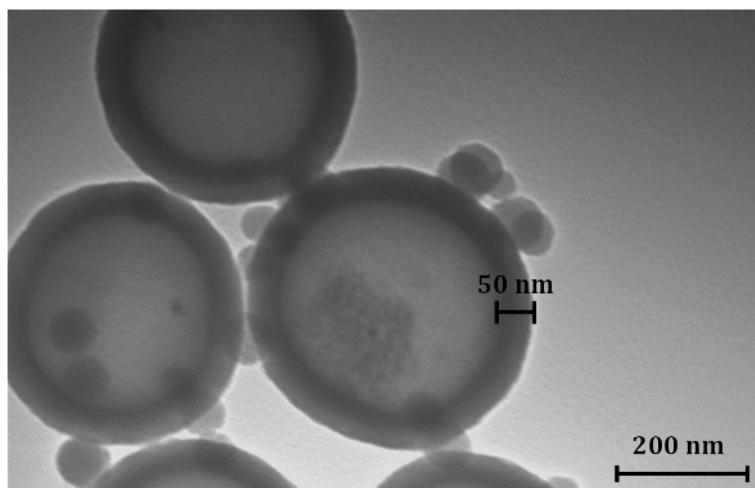


**Abbildung 147:** TEM-Aufnahme eines *yolk-shell* Materials mit dem Aufbau Au@\_@BTEB@BTEE

In der Aufnahme ist zunächst sehr gut der Aufbau des *yolk-shell* Materials zu erkennen. Der Ätzprozess war auch in diesem Fall erfolgreich und konnte selektiv den Silicakern entfernen, ohne die PMO-Schalen stark zu beschädigen. Im Gegensatz zu anderen *yolk-shell* Materialien sind jedoch verschiedene Verunreinigungen zu erkennen, die auch teilweise schon auf den REM-Aufnahmen sichtbar waren.

So sind kleine Partikel neben den *yolk-shell* Systemen zu sehen, die nicht hohl sind, sondern offenbar aus durchgehend kondensierten Einheiten bestehen. Die Schalen haben nach der Extraktionsbehandlung hier eine Dicke von ca. 50 nm und wurde daher ebenfalls durch die Extraktion angegriffen. Im Vergleich zu den vorhergehenden Proben ist die Beschädigung jedoch geringer ausgefallen. Das saure Extraktionsmedium ist demnach schlechter in der Lage, das benzolverbrückte Netzwerk des Organosilicas anzugreifen. Durch die Bedingungen der Ätzbehandlung wurde die Schalendicke wieder nicht messbar verringert. Da die Schalen intakt sind, ist davon auszugehen, dass die kleinen Partikel kondensierte Silicapartikel sind, die zuvor als Kernmaterial im *core-shell* System vorlagen und durch die Ätzlösung aus dem System gelöst worden sind. Es ist auffallend, dass dieser Effekt vorrangig auftritt, wenn die Außenschale des Systems aus der BTEE-Vorläuferverbindung dargestellt ist. Wie im Verlauf dieser Arbeit bereits mehrfach diskutiert, verläuft die Kondensation von BTEE etwas ungleichmäßiger an der Oberfläche der Partikel, so dass die Bildung von Nebenprodukten begünstigt wird. Ein Vergleich des Porensystems des *core-shell* Materials mit dem Porensystem des korrespondierenden *yolk-shell* Materials ist in Abbildung 148 dargestellt.

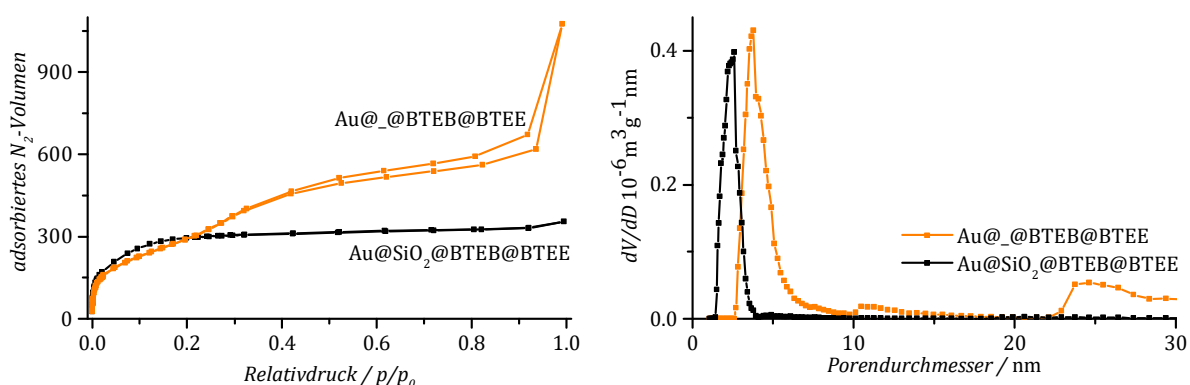


**Abbildung 148:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption eines *core-shell* Materials, mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB@BTEE mit den Ergebnissen des entsprechenden *yolk-shell* Materials mit dem Aufbau Au@\_@BTEB@BTEE. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Isothermen der dargestellten Materialien zeigen einen Verlauf nach Typ IV(b) entspricht. Die Isotherme des ungeätzten Materials nähert sich darüber hinaus auch einem Verlauf einer Typ(I)-Isotherme, da der Porendurchmesser des Materials sich nah am Mikroporenbereich befindet. Aus Vergleichsgründen ist die Isotherme des ungeätzten Materials neben der Isotherme des geätzten Materials dargestellt. Der genaue Verlauf der Isotherme des ungeätzten Materials kann in Abbildung 144 eingesehen werden. Der Verlauf ist sehr definiert und weist ein ausgeprägtes Plateau über einen weiten Druckbereich auf. Das geätzte Material zeigt eine Isotherme, die die Beobachtungen der elektronenmikroskopischen Aufnahmen widerspiegelt. Der Verlauf

kann ebenfalls mit dem Verlauf des Typs IV(b) beschrieben werden. Es zeigt sich jedoch kein Plateau und weist eine leichte Hysterese auf.

Die Eigenschaften des Porensystems der Materialien zeigt ein Vergleich der Werte in Tabelle 26.

**Tabelle 26:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser eines *core-shell* Materials, mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB@BTEE mit den Ergebnissen des entsprechenden *yolk-shell* Materials.

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Au@_@BTEB@BTEE                 | 1041                                  | 1.52                                 | 3.6                      |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEB@BTEE | 849                                   | 0.52                                 | 2.7                      |

Man beobachtet zunächst eine Erhöhung der BET-Oberfläche. Diese Erhöhung ist im Einklang mit den Erwartungen und den vorherigen Ergebnissen. Die Erhöhung des Porenvolumens ist die direkte Folge des Ätzbehandlung und ist analog zu den vorherigen Ergebnissen. Auffallend ist auch hier wieder die Aufweitung des Porendurchmessers, die durch das Ätzreagenz verursacht wurde. Durch die hohe Konzentration des Ätzreagenzes innerhalb der Poren, kommt es offenbar zu einem Angriff auf die Siliciumatome auf der Oberfläche des Organosilicanezwerkes und zum Auflösen desselben. Dieser Effekt wird deutlich, wenn die Abnahme der Wandstärke betrachtet wird. Unter Zuhilfenahme der *110*-Reflexes der Materialien zeigt sich für das ungeätzte Material eine Wandstärke von 1.3 nm. während das geätzte Material nur noch eine Wandstärke von 0.4 nm aufweist. Insgesamt ist festzustellen, dass es möglich ist, *yolk-shell* Materialien herzustellen, deren Außenschale aus einem ethanverbrückten PMO besteht. Dieses PMO stellt offenbar eine hydrophilere Oberfläche dar, so dass die Bildung von Kondensationsprodukten begünstigt wird und somit die Monodispersität und Reinheit der Probe beeinträchtigt wird.

#### 4.2.3.11. *core-shell* bzw. *yolk-shell* Materialien mit *gemischten Vorläuferverbindungen in einer Schale*

Eine wichtige Fragestellung bei der Untersuchung und Darstellung von mehrschaligen *yolk-shell* Partikel ist die Untersuchung, ob die Schalen separat auf dem Partikel vorliegen oder ein homogenes Netzwerk über alle PMO-Schalen ausbilden. Um in den mehrschaligen Systemen in jeder Schale eindeutig definierte Eigenschaften zu erhalten, muss gewährleistet sein, dass die Kondensation der unterschiedlichen Schalen unabhängig voneinander stattfindet. Daher sollen in diesem Abschnitt im Gegensatz dazu *yolk-shell* Systeme untersucht werden, in dessen Schalen sich eine Mischung der beteiligten PMOs befindet. Diese *yolk-mixed-shell* Systeme werden dann im folgenden Abschnitt mit den definiert mehrschaligen Systemen hinsichtlich ihres Verhaltens verglichen. Hierzu wurden zunächst entsprechende Mischschalensysteme dargestellt, in denen gleiche Verhältnisse an 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan und 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol für die Kondensation einer Schale eingesetzt wurden. Im vorliegenden Fall wurde dementsprechend 1.25 mmol der ethanverbrückten und 1.25 mmol der benzolverbrückten Vorläuferverbindung eingesetzt. Die Synthesebedingungen wurden wieder konstant gehalten, um eine optimale Vergleichbarkeit der Systems zu erhalten und sind dementsprechend eine modifizierte Version der Bedingungen der Synthese von PMO-Materialien mit einer BTEB-Schale. Unter diesen Bedingungen konnte auch für die Materialien mit gemischten Schalen die bestmöglichen Ergebnisse erzielt werden. Analog zu den bereits vorgestellten Systemen wurde auch hier zuerst eine Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie vorgenommen, deren Ergebnis in Abbildung 149 dargestellt ist.

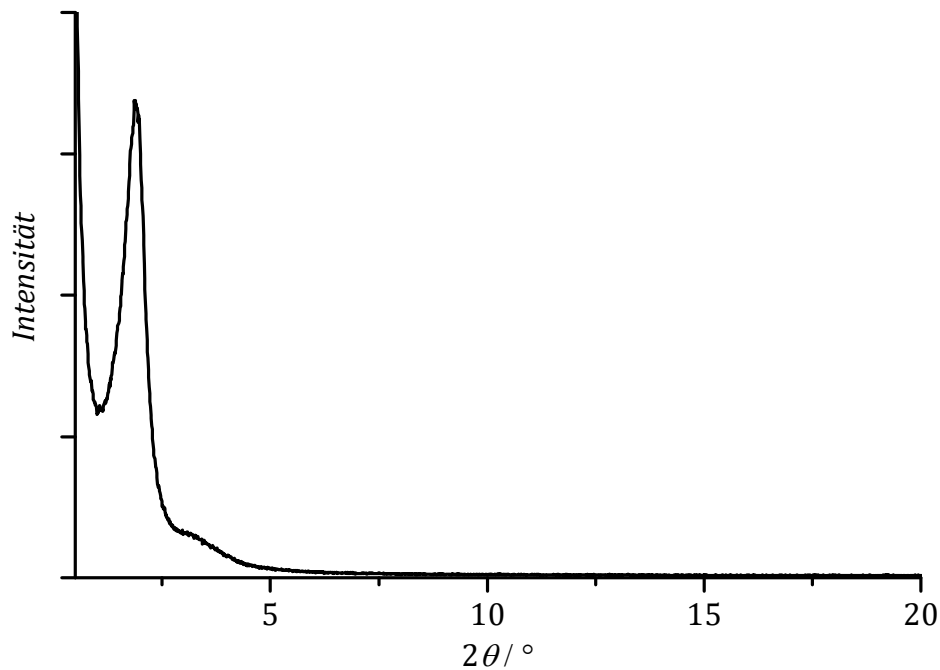


**Abbildung 149:** Röntgenpulverdiffraktogramm eines *core-mixed-shell* Systems mit einer PMO-Schale aus einem 1:1 Gemisch von 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan und 1,4 Bis(triethoxysilyl)benzol (Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB/BTEE).

Es ist ein definierter Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von  $2.4^\circ$  zu erkennen, der auf eine Ordnung des dargestellten Systems hinweist. Aus diesem Messergebnis ergibt sich ein  $d$ -Wert von 3.7 nm und ein Gitterparameter  $a$  von 4.3 nm. Diese Ergebnisse liegen in dem Erwartungsbereich eines hexagonalen Materials, welches mit CTAB strukturiert wurde. Weiterhin ist ein Reflex von geringer Intensität zu erkennen, dessen Maximum bei einem  $2\theta$ -Wert von  $3.5^\circ$  liegt. Dieser Reflex kann der 110-Ebene einer hexagonalen Anordnung zugeordnet werden. Für die 110-Ebene des vorliegenden Materials ergibt sich somit ein  $d$ -Wert von 2.5 nm mit einem entsprechenden Gitterparameter  $a$  von 2.8 nm. Hinsichtlich der Mesostrukturierung war die Synthese des *core-mixed-shell* Systems erfolgreich. Im Weiteren sollen nun die Eigenschaften der Porensysteme dieses Systems mit den Eigenschaften des korrespondierenden *yolk-mixed-shell* Systems dargestellt und verglichen werden. Abbildung 150 zeigt hierzu die Ergebnisse der Stickstoffphysisorption.

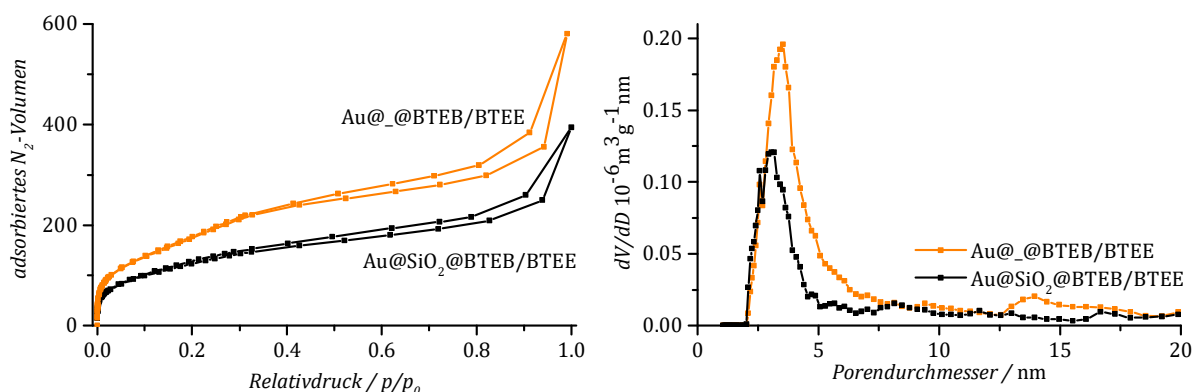


**Abbildung 150:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption eines *core-mixed-shell* Materials, mit dem Aufbau  $Au@SiO_2@BTEB/BTEE$  mit den Ergebnissen des entsprechenden *yolk-mixed-shell* Materials mit dem Aufbau  $Au@\_@BTEB/BTEE$ . Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Es zeigt sich, dass die Isothermen beider Syntheseprodukte einem Verlauf des Typ IV(b) folgen. Beide Materialien zeigen definierte Porengrößenverteilungen im Bereich von kleinen Mesoporen. Es fällt jedoch auf, dass die Porengrößenverteilung des *yolk-mixed-shell* Materials deutlich breiter ist als die des ungeätzten Syntheseproduktes. Dieses Phänomen ist ebenfalls schon in dieser Arbeit beobachtet worden und ist darauf zurückzuführen, dass die Porenwände während des Ätzprozesses angegriffen werden und eine ungleichmäßige Aufweitung der Porendurchmesser bewirkt. Tabelle 27 zeigt die Auswertung der Physisorptionsmessungen.

**Tabelle 27:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser eines *core-mixed-shell*-Materials, mit dem Aufbau  $Au@SiO_2@BTEB/BTEE$  mit den Ergebnissen des entsprechenden *yolk-mixed-shell* Materials.

| Material             | BET-Oberfläche<br>[ $m^2/g$ ] | Porenvolumen<br>[ $cm^3/g$ ] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|----------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| $Au@\_@BTEB/BTEE$    | 693                           | 0.56                         | 3.8                      |
| $Au@SiO_2@BTEB/BTEE$ | 458                           | 0.36                         | 3.5                      |

Es ist zu erkennen, dass die Synthesebedingungen geeignet sind, um Systeme mit Schalen zu erzeugen, die aus einem Gemisch von PMO-Vorläuferverbindungen dargestellt wurden. Die BET-Oberflächen sind vergleichbar mit den weiter oben dargestellten Systemen, welche mit den angegebenen Annahmen eine BET-Oberfläche von ca. 450  $m^2/g$  aufweisen. Im Vergleich zu den vorher behandelten Materialien zeigen sowohl das ungeätzte als auch das geätzte Materialien grundsätzlich größere Porendurchmesser, die jedoch weiterhin im Rahmen der Erwartungen sind für Systeme, die mit CTAB templatisiert werden. Ein Gemisch aus beiden Vorläuferverbindungen scheint demnach die Bildung von leicht größeren Porendurchmessern zu begünstigen.

Ein Grund hierfür könnten die unterschiedlichen Polaritäten innerhalb des Materials sein, die die vollständige Drehbarkeiten der Bindungen hemmen und so die Bildung des Porensystems nicht vollständig flexibel an die Mizellen der Tensidoberfläche stattfindet. Die Porendurchmesser sind bei dem *mixed-shell* Material bei dem ungeätzten Material und dem geätzten Material fast gleich, so dass sich schlussfolgern lässt, dass das Ätzreagenz die Porenwände nicht in dem gleichen Maße angreifen kann, wie bei den reinschaligen Materialien. Auch hier zeigt sich dieser Sachverhalt an der Wandstärke. Während die Wandstärke im ungeätzten Material 0.8 nm beträgt, sinkt sie im geätzten Material nur leicht auf 0.5 nm. Die gemischte Struktur der organischen Brücken könnte hierbei für eine Stabilisierung der Elektronen über das System sorgen, so dass ein Angriff durch ein Hydrolysereagenz erschwert wird. Weiterhin ist es möglich, dass die in die Porenwand eingebauten Benzolbrücken die Benetzung der Porenwand mit den hydrophilen Ätzreagenz  $\text{NaCO}_3$  erschweren, da das Material, welches Benzolbrücken enthält, hydrophober als ein Material, welches ausschließlich Ethanbrücken enthält. Einen guten Einblick in die äußere und innere Struktur der erhaltenen Verbindungen liefern auch hier wieder Aufnahmen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie.

Abbildung 151 zeigt zum einen REM Aufnahmen und zum anderen TEM Aufnahmen von ausgewählten Proben mit einer PMO-Schale, die aus einem Gemisch aus unterschiedlichen PMO-Vorläuferverbindungen dargestellt sind.

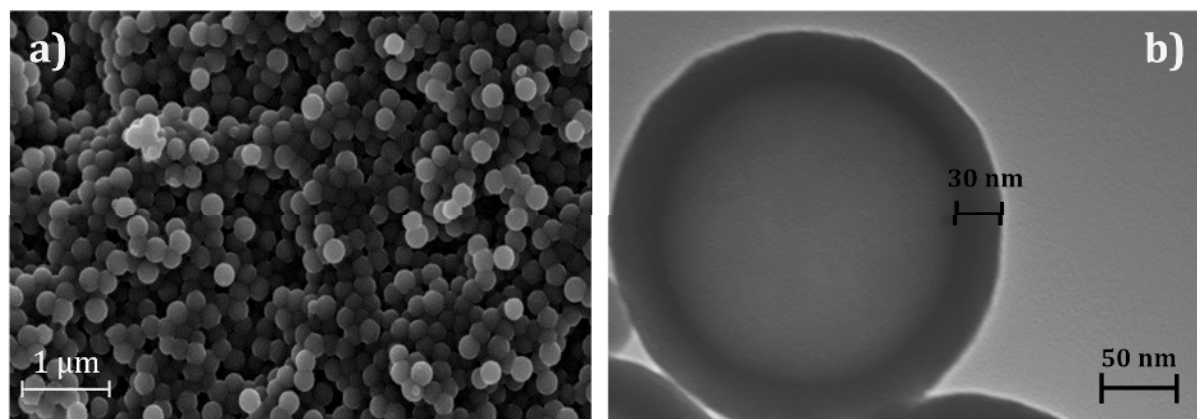


**Abbildung 151:** elektronenmikroskopische Aufnahmen von Materialien mit einer PMO-Schale, die aus unterschiedlichen Vorläuferverbindungen dargestellt wurde; a) REM-Aufnahme eines Materials mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEB/BTEE}$ , b) TEM Aufnahme des korrespondierenden *yolk-shell* Materials.

In Abbildung 151a) ist zu erkennen, dass monodisperse Partikel dargestellt werden konnte, die jedoch zu einem gewissen Grad interpartikulär vernetzt sind. Auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 151 ist zu erkennen, dass auch bei diesen Proben der Ätzprozess erfolgreich und quantitativ den Silicakern entfernen konnte.

Anhand der dargestellten Ergebnisse lässt sich insgesamt feststellen, dass monodisperse Proben einer guten Qualität erhalten werden konnten, die im Folgenden mit den Proben der reinschaligen Systeme verglichen werden. Eine sehr geeignete Methode für diesen Vergleich stellt die Festkörper-NMR Spektroskopie dar.

Zur Analyse der Materialien wurden entsprechende *core-mixed-shell* Materialien untersucht. So ist es mit Hilfe dieser Spektroskopie möglich, die unterschiedlichen Verknüpfungsarten innerhalb der PMO Schalen zu detektieren und Unterschiede herauszustellen. Abbildung 152 zeigt das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR Spektrum eines *core-shell* Materials mit einer Schale aus gemischten PMOs im Vergleich mit einem Material, welches zwei separate Schalen aufweist.

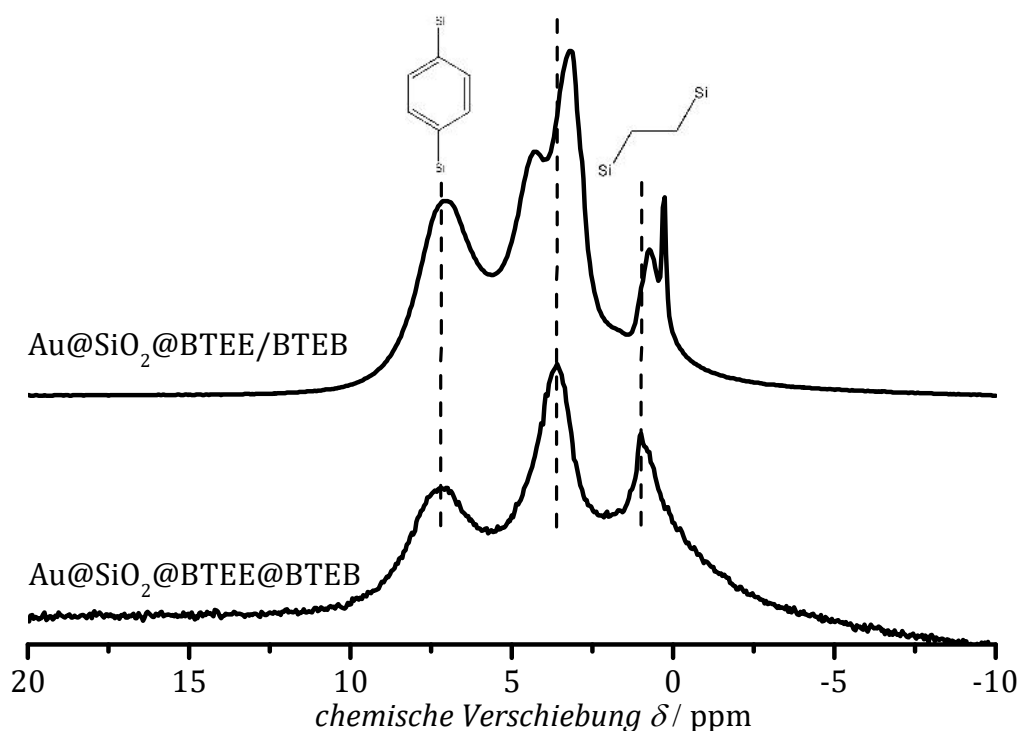


**Abbildung 152:** Vergleich von  $^1\text{H}$ -MAS-NMR Spektren eines Materials mit einer Schale aus unterschiedlichen PMO-Vorläuferverbindungen mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEB/BTEE}$  mit einem System, das aus zwei verschiedenen Schalen mit separierten PMOs aufgebaut ist ( $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE@BTEB}$ ).

In den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR Spektren ist zu erkennen, dass bei dem *core-mixed-shell* Material, eine andere Verschiebung der Signale auftritt, als bei einem Material mit zwei getrennten Schalen. Tabelle 28 zeigt einen Vergleich der chemischen Verschiebungen, die in beiden Materialien auftreten.

**Tabelle 28:** chemische Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum eines zweischaligen *core-shell* Materials und eines Materials mit einer Schale, welche zwei verschiedene PMOs enthält.

| Material                       | Chemische Verschiebung<br>[ppm] | Protonen                             |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Au@_@BTEE/BTEB                 | 7.0                             | Aromatische Protonen des Benzolrings |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 7.2                             | Aromatische Protonen des Benzolrings |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | 0.7                             | Protonen der Ethanbrücke             |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 1.0                             | Protonen der Ethanbrücke             |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | 2.7                             | Protonen freier Ethoxyreste          |
|                                | 3.2                             | Protonen freier Ethoxyreste          |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 3                               | Protonen freier Ethoxyreste          |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | 1.8 (schwach)                   | Protonen freier Silanolgruppen       |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 1.8 (schwach)                   | Protonen freier Silanole             |

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, sind die Signale der Protonen der organischen Brücken leicht ins Hochfeld verschoben. Diese Verschiebung tritt auf, weil sich durch die Vernetzung von zwei unterschiedlichen organischen Brücken innerhalb einer PMO-Schale eine andere chemische Umgebung aufgebaut hat und sich die Verschiebung der Protonen dementsprechend verändert. Die weiteren Signale, die im Spektrum bei einer chemischen Verschiebung um 3 ppm zu erkennen sind, sind den Protonen aus den freien Ethoxyresten zuzuordnen, die während der Synthese nicht in das Netzwerk integriert wurden. Sie zeigen zusätzlich, dass bei der Synthese der einschaligen Materialien beide organischen Brücken vorhanden sind, da mehrere Signale mit einer unterschiedlichen Verschiebung auftreten, während im zweischaligen Material nur ein Signal detektiert werden kann. Darüber hinaus können im Bereich von 1.8 ppm schwache Signale entdeckt werden, die den Protonen der freien Silanolgruppen zugeordnet werden können. Diese Signale sind allerdings sehr schwach und werden durch das Hintergrundrauschen fast vollständig verdeckt. Daher ist der Anteil an freien Silanolgruppen in beiden Materialien offenbar gering. Dieser Spektrenvergleich zeigt insgesamt deutliche Unterschiede zwischen diesen unterschiedlichen Materialien auf. Zur Vollständigkeit der Charakterisierung und zur weiteren Aufklärung der Unterschiede wurden weitere Festkörper-NMR Messungen durchgeführt. Abbildung 153 zeigt einen entsprechenden Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektren eines gemischtschaligen Materials mit dem Spektrum eines Materials mit einem Aufbau aus verschiedenen PMO-Schalen.

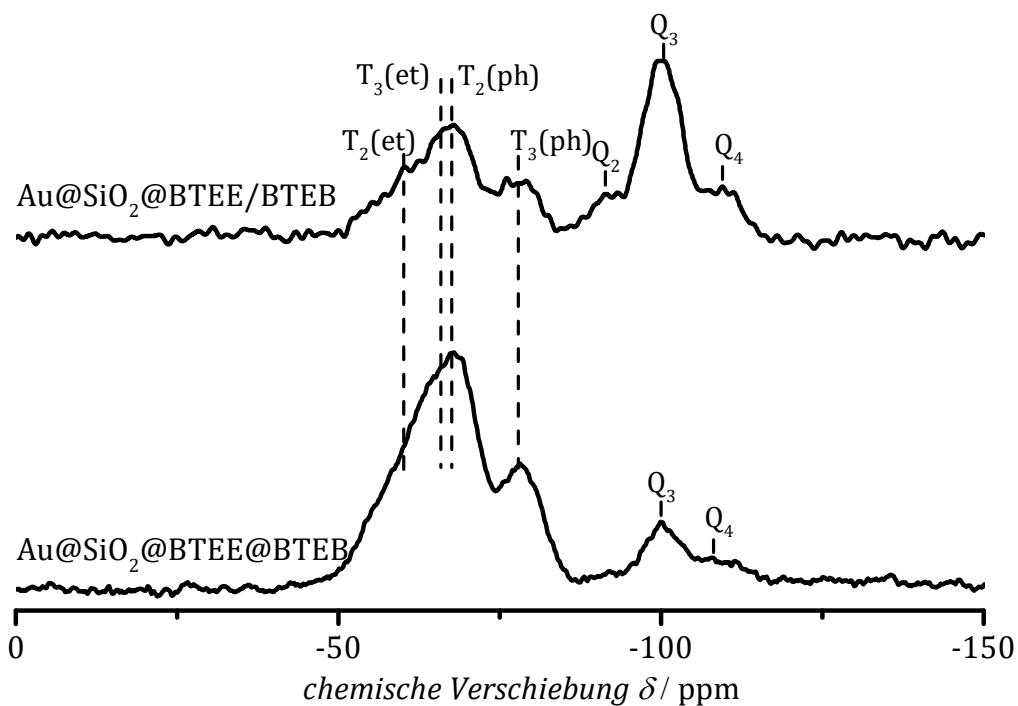


**Abbildung 153:** Vergleich von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektren eines Materials mit einer Schale aus unterschiedlichen PMO-Vorläuferverbindungen mit dem Aufbau  $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEB/BTEE}$  mit einem System, das aus zwei verschiedenen Schalen mit separierten PMOs aufgebaut ist ( $\text{Au@SiO}_2\text{@BTEE@BTEB}$ ).

Im Spektrum sind für die unterschiedlichen Materialien unterschiedliche Spektren zu erkennen. Tabelle 29 zeigt eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen der einzelnen Materialien im Vergleich.

**Tabelle 29:** Chemische Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum eines zweischaligen *core-shell* Materials und eines Materials mit einer Schale, welche zwei verschiedene PMOs enthält

| Material                       | Chemische Verschiebung<br>[ppm] | Protonen                                               |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Au@_@BTEE/BTEB                 | -60                             | T <sub>2</sub> -Signal des Siliciums der Ethanbrücke   |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | -60                             | T <sub>2</sub> -Signal der Si-Atome der Ethanbrücke    |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | -65                             | T <sub>3</sub> -Signal der Si-Atome der Ethanbrücke    |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | -65                             | T <sub>3</sub> -Signal der Si-Atome der Ethanbrücke    |
| Au@_@BTEE/BTEB                 | -68                             | T <sub>2</sub> -Signal des Siliciums der Benzolbrücke  |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | -68                             | T <sub>2</sub> -Signal der Si-Atome der Benzolbrücke   |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | -78                             | T <sub>3</sub> -Signal der Si-Atome der Benzolbrücke   |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | -78                             | T <sub>3</sub> -Signal der Si-Atome der Benzolbrücke   |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | -90                             | Q <sub>2</sub> -Signal der Si-Atome im amorphen Silica |
| Au@_@BTEE/BTEB                 | -100                            | Q <sub>3</sub> -Signal der Si-Atome im amorphen Silica |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | -100                            | Q <sub>3</sub> -Signal der Si-Atome im amorphen Silica |
| Au@_@BTEE/BTEB                 | -110                            | Q <sub>4</sub> -Signal der Si-Atome im amorphen Silica |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | -110                            | Q <sub>4</sub> -Signal der Si-Atome im amorphen Silica |

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind je ein T<sub>2</sub>-Signal und ein T<sub>3</sub>-Signal der organischen Silicabrücken zu erkennen (dies steht im Einklang mit der Darstellung aus Abbildung 133). Im Vergleich der Spektren ist weiterhin zu erkennen, dass im Material, welches eine Schale aus gemischten PMOs aufgebaut ist, die T-Signale der organisch verbrückten Siliciumatome deutlich weniger ausgeprägt sind als in einem Material, welches ein mehrschaliges System besitzt. Die Q-Signale hingegen zeigen eine erhöhte Intensität und es tauchen zusätzlich Q<sub>2</sub>-Signale auf.

Da das *mixed-shell* Material in einem Kondensationsschritt entstanden ist, steht diese Betrachtung im Einklang mit den Erwartungen, da der Silicakern mehr freie Silanolgruppen aufweist, die bei einem mehrschaligen Material durch die mehrfachen Kondensationsprozesse vernetzt wurden eher weiter vernetzt werden, als wenn nur einzelnen Prozess zur Kondensation stattfindet. An der geringen Intensität des Q<sub>2</sub>-Signals wird jedoch deutlich, dass der Unterschied hierbei sehr gering ist. Die Intensitätserhöhung der Q-Signale rührt daher, dass um das *mixed-shell* Material zur eine Schale kondensiert wurde, so dass das Verhältnis von Schalenmaterial zu Kernmaterial geringer ist. Geht man auch hier von einer durchschnittlichen Dichte des reinen Silicas von 2.65 cm<sup>3</sup>/g aus, lässt sich errechnen, dass in einem einschaligen Material mit einer Schalendicke von 30 nm das Volumen der Schale etwa 10 % des Gesamtvolumens des Teilchens ausmacht. In einem zweischaligen Material steigt der Wert auf etwa 20 % des Gesamtvolumens, so dass sich die Intensitätsverhältnisse der Signale entsprechend ändern. Auch hieran erkennt man die Vernetzung zweier unterschiedlicher Vorläuferverbindungen innerhalb der gleichen Schale. Die Signale zeigen fast keine ausgeprägten Maxima, sondern bilden annähernd ein Multiplett, welches nur schwer in die einzelnen Signale aufzulösen ist. Wie das Spektrum des mehrschaligen Systems zeigt, können hier die Maxima eindeutig den entsprechenden T-Signalen zugeordnet werden. Zuletzt sollen hier noch die aufgenommenen <sup>13</sup>C-MAS-NMR Spektrum miteinander dargestellt werden. Einen Vergleich der Spektren zeigt Abbildung 154.

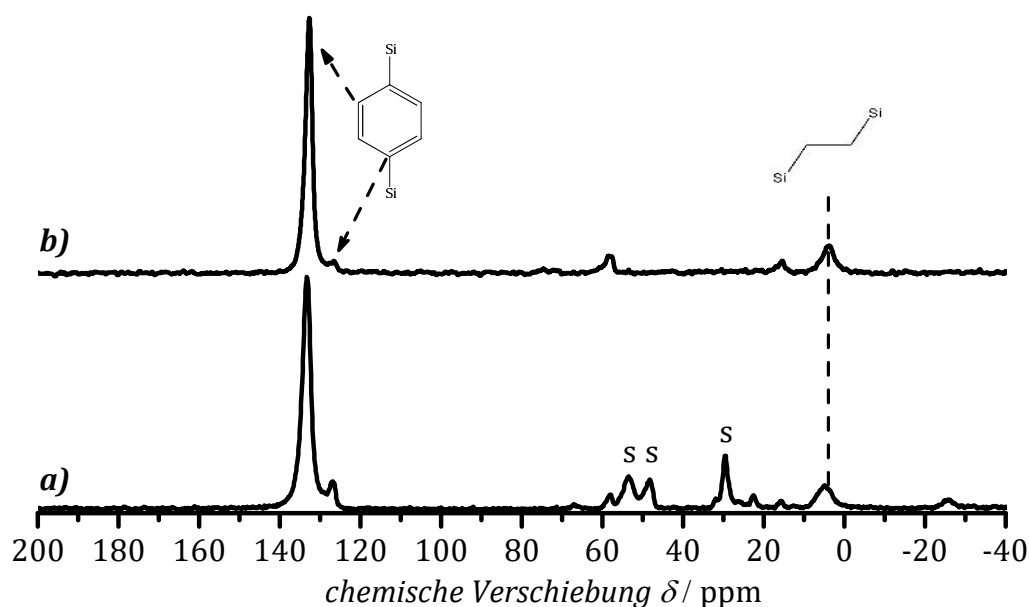


**Abbildung 154:** Vergleich von <sup>13</sup>C-MAS-NMR Spektren eines Materials mit einer Schale aus unterschiedlichen PMO-Vorläuferverbindungen mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEB/BTEE (a) mit einem System, das aus zwei verschiedenen Schalen mit separierten PMOs aufgebaut ist (Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB)(b). s bezeichnet hier wiederum die *spinning side bands*.

Im Gegensatz zu den anderen Spektren zeigt sich in den  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR Spektren der Unterschied beider Materialien nicht so offensichtlich. Tabelle 30 zeigt eine Übersicht der auftretenden Signale.

**Tabelle 30:** chemische Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum eines zweischaligen *core-shell* Materials und eines Materials mit einer Schale, welche zwei verschiedene PMOs enthält.

| Material                       | Chemische Verschiebung<br>[ppm] | Protonen                       |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Au@_@BTEE/BTEB                 | 133                             | Sekundäre C-Atome des Aromaten |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 133                             | Sekundäre C-Atome des Aromaten |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | 126                             | Tertiäre C-Atome des Aromaten  |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 126                             | Tertiäre C-Atome des Aromaten  |
| Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE/BTEB | 5                               | C-Atome der Ethanbrücke        |
| Au@_@BTEE@BTEB                 | 5                               | C-Atome der Ethanbrücke        |

Sowohl das gemischtschalige Material, als auch das Material mit zwei separaten Schalen zeigt ein Signal für sekundären, aromatischen C-Atome bei einer chemischen Verschiebung von 133 ppm und ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 126 ppm für die tertiären C-Atome der Benzolbrücke. Weiterhin ist bei beiden Materialien ein Signal der C-Atome der Ethanbrücke bei einer chemischen Verschiebung von 5 ppm zu erkennen. Ein deutlicher Unterschied ist im Signal der tertiären Kohlenstoffatome der Benzolbrücke zu erkennen. Durch die Veränderung der chemischen Umgebung im gemischtschaligen Material ist das Signal deutlich stärker aufgespalten als das entsprechende Signal des mehrschaligen Materials. Auch diese Aufspaltung unterstreicht die Feststellung der anderen MAS-NMR-Untersuchungen.

#### 4.2.4. Platin (Pt) als Edelmetallkern in doppelschaligen *yolk-shell* Materialien

Um die Variabilität der dargestellten Komponenten aufzuzeigen, wurden im Verlauf dieser Arbeit weitere Edelmetallkolloide als Kernmaterialien eingesetzt. Die Stabilisierung der Metallpartikel erfolgte hier ebenfalls durch die Verwendung von PVP. Auch Platin findet häufig Verwendung als Katalysator in einer Vielzahl von Oxidationsreaktionen. Im Verbund mit Rhodium wird Platin beispielsweise in großtechnischen Verfahren wie dem Ostwaldverfahren zur Salpetersäureherstellung und dem Andrussov-Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff eingesetzt.<sup>117</sup> Abbildung 155 zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme eines dargestellten Pt-Kolloids.

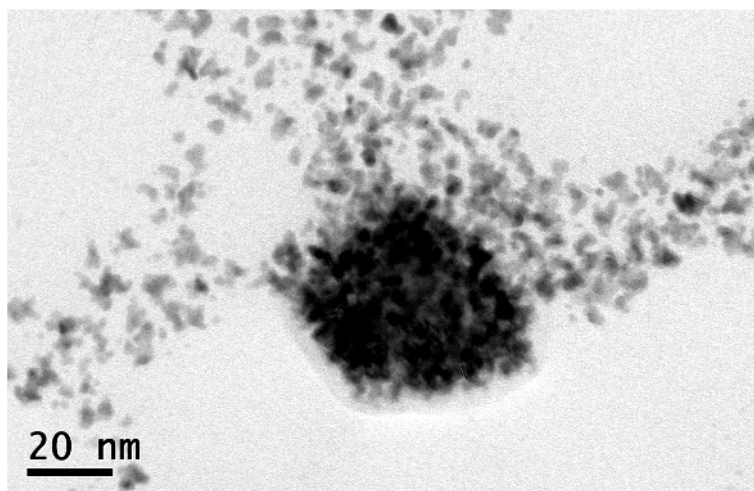


**Abbildung 155:** TEM-Aufnahme eines dargestellten Pt-Kolloids. Der mittlere Durchmesser eines einzelnen Agglomerats liegt bei 15 nm.

Im Gegensatz zum sehr definierten Goldkolloid besteht das Pt-Kolloid aus kleinen Pt-Agglomeraten, die einen durchschnittlichen Durchmesser von 15 nm haben. Wie aus dem TEM-Bild ersichtlich wird, agglomerieren diese Partikel leicht, so dass im Folgenden beobachtet wurde, dass Partikelverbünde mit einem Gesamtdurchmesser von etwa 30 nm als Zentralpartikel von amorphen Silica umschichtet wurden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erwartungen der Produkte, die aus den gewählten Synthesebedingungen der verwendeten Literatur üblicherweise entstehen. Bei Platinpartikel ist es durch die Wahl der Synthesebedingungen möglich, sehr kleine Partikel im Bereich von 2 nm zu erzeugen, die mitunter in der Größenordnung der Poren liegen. Dies ist zu vermeiden, da die Partikel den Hohlraum durch dieses Porensystem verlassen können. Analog zur bisherigen Vorgehensweise wurden auch diese Partikel zunächst mit einem amorphen Silica beschichtet und dann sukzessive mit den entsprechen PMO-Schalen.

<sup>117</sup> A.F. Hollemann, N.Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlage, Berlin, 101. Auflage, 1995, 714, 874.

Da sich nur das Zentralmetall im amorphen Silica geändert hat, wurde die Synthesebedingungen der Synthesen mit einem Goldkern vollständig übernommen. Wie schon zuvor diskutiert, wurde auch hierbei zunächst eine Schale verwendet, die aus einem ethanverbrückten PMO besteht und in einer zweiten Synthese eine zweite Schale aus einem benzolverbrückten PMO.

Wie sich im Folgenden zeigt, konnte die Probenqualität durch diese Synthesebedingungen maximiert werden. Abweichungen von diesen Synthesebedingungen führten zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten Verunreinigungen. Abbildung 156 zeigt REM Aufnahmen von den unterschiedlichen Beschichtungsstufen des mehrschaligen *core-shell* Materials.

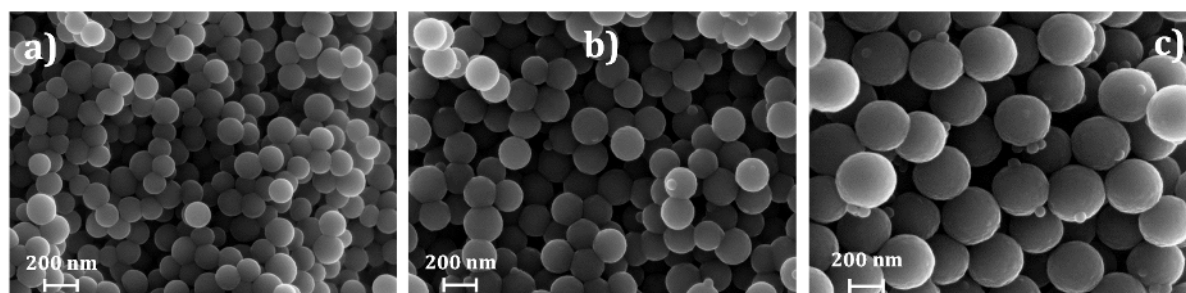


**Abbildung 156:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *core-shell* Systems mit dem Aufbau Pt@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB; a) Pt@SiO<sub>2</sub> (200 nm), b) Pt@SiO<sub>2</sub>@BTEE (250 nm), c) Pt@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB (300 nm).

Auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel eine einheitliche sphärische Morphologie zeigen und eine gute Monodispersität. Der Durchmesser der Partikel wächst stetig von 200 nm (Pt@SiO<sub>2</sub>) über 250 nm (Pt@SiO<sub>2</sub>@BTEE) bis zu einem Gesamtdurchmesser der Partikel von 300 nm (Pt@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB). Die Aufnahme der mehrschaligen Partikel zeigt auf der Oberfläche leichte Verunreinigungen in Form von kleinen Partikeln, die separat kondensiert sind und nicht als Teil der Schale vorliegen. Diese Nebenprodukte sind jedoch zu vernachlässigen, da sie, wie auf den Bildern gezeigt, durch die im vorherigen Abschnitt diskutierte Optimierung der Synthesebedingungen weitestgehend minimiert wurden. Nach der Optimierung der Synthese dieser *core-shell* Systeme wurden auch in diesem Fall die Produkte von hoher Qualität in einem Ätzprozess mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu den entsprechenden *yolk-shell* Systemen umgesetzt. Die Abbildung 157 zeigt elektronenmikroskopischen Aufnahmen von repräsentativen Proben aus den entsprechenden Synthesen.

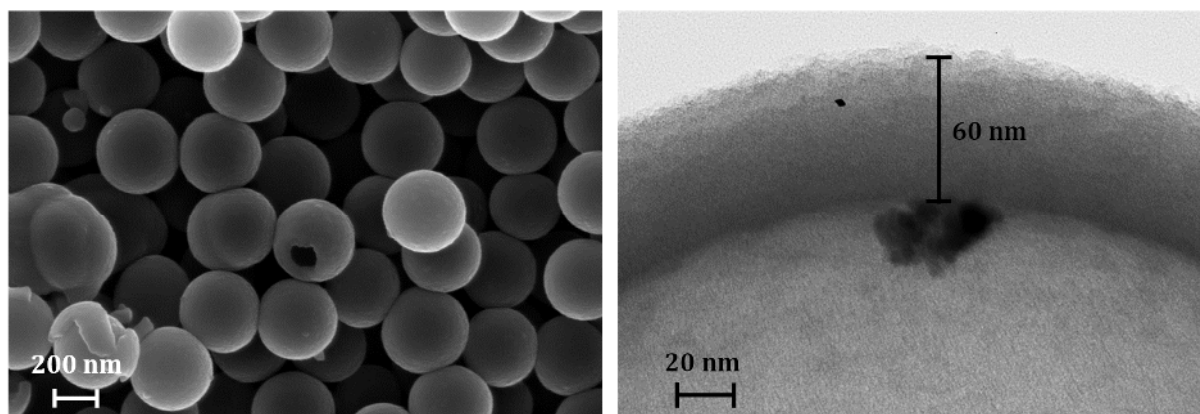


**Abbildung 157:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pt@\_@BTEE@BTEB; links: REM-Aufnahme, rechts: HR-TEM-Aufnahme.

Auf der REM Aufnahme ist zu erkennen, dass auch in diesem Fall der Ätzprozess wenig Einfluss auf die Oberfläche der Partikel hatte. Es sind in einem geringen Maße kleine Partikel entstanden aus dem gelösten Silicamaterial, welches unter basischen Bedingungen wieder zu separaten Partikel kondensiert ist. Der Anteil dieser Partikel ist aber weiterhin vernachlässigbar klein. Im Zentrum des Bildes ist schon in der REM Aufnahme sehr gut zu sehen, dass die Behandlung mit Natriumcarbonatlösung zu hohlen Materialien geführt hat. Einen tieferen Einblick in die Partikel liefert auch hier die TEM-Aufnahme. In dieser hochaufgelösten Aufnahme sind sehr gut die Schalen und der Hohlraum des *yolk-shell* Partikels sichtbar. Wie schon zuvor beschrieben, reicht der Kontrastunterschied des Transmissionsspektroskops nicht aus, um die einzelnen PMO-Schalen zu unterscheiden, so dass als Gesamtdicke über beide Schalen ein Wert von 60 nm festzustellen ist. Im Vergleich zu den Werten der vorherigen Systeme, die eine Schalendicke über beide Schalen zwischen 40 nm–50 nm besitzen, ist zu erkennen, dass die Extraktionsbehandlung in diesem Fall die Gesamtschale nicht wesentlich beeinflusst hat. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass nicht nur hohle Partikel entstanden sind, sondern, dass sich im Hohlraum ein Pt-Agglomerat befindet, welches weiter oben schon beschrieben ist. Die Struktur entspricht also genau den Erwartungen. Die Eigenschaften der *yolk-shell* Partikel im Vergleich zu den passenden *core-shell* Partikeln sollen im Folgenden näher beleuchtet werden. Hierzu wurde zunächst von allen Stufen der dargestellten Partikel Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, die in Abbildung 158 miteinander verglichen werden.

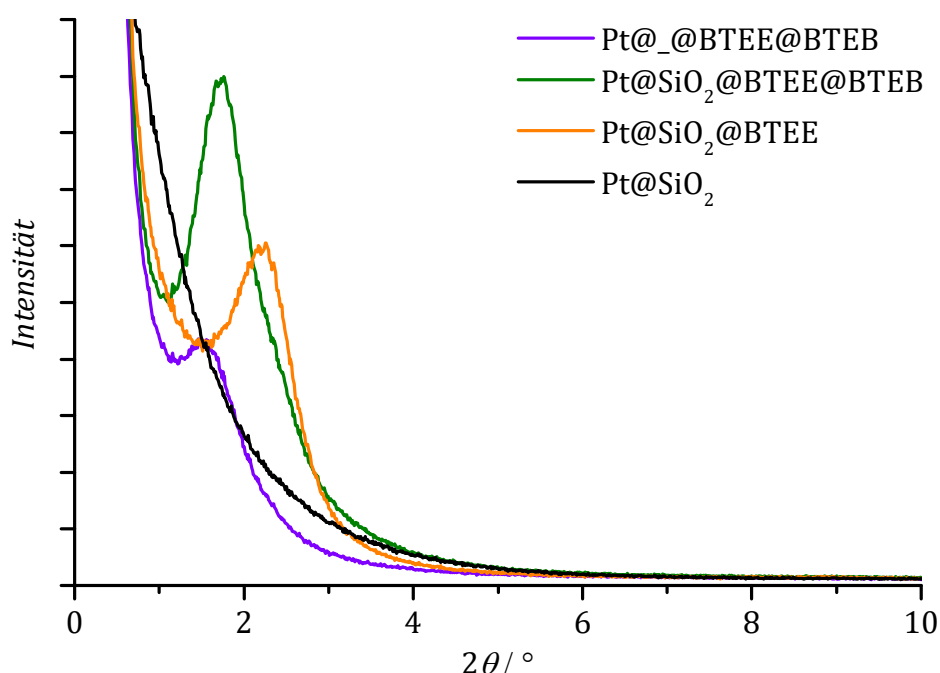


**Abbildung 158:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pt@\_@BTEE@BTEB.

Wie auch schon die Materialien mit einem Goldkern ist auch in diesen Diffraktogrammen nur ein scharfer Reflex zu sehen, der auf eine Ordnung in den Materialien hindeutet. Dieser Reflex fehlt erwartungsgemäß in dem vollständig amorphen Material (Pt@SiO<sub>2</sub>), so dass dieser Reflex zweifellos durch die Strukturierung der PMO-Schalen verursacht wird. Im Gegensatz zu den Materialien, die Gold enthalten, sind hier in keiner Komponente Reflexe zu sehen, die eine hexagonale Ordnung widerspiegeln. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Reflexe mit jedem Syntheseschritt zu kleineren  $2\theta$ -Werten verschoben sind. Hierdurch ändert sich der  $d$ -Wert der geordneten Struktur. Besonders die *yolk-shell* Komponente zeigt eine Erhöhung des  $d$ -Wertes mit gleichzeitig abnehmender Intensität des Reflexes. Tabelle 31 zeigt eine Übersicht über die Größen, die aus Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmt werden können.

**Tabelle 31:**  $2\theta$ -Werte,  $d$ -Werte und Gitterparameter  $a$  von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pt@\_@BTEE@BTEB

| Material                       | $2\theta$ -Wert<br>[°] | $d$ -Wert<br>[nm] | Gitterparameter $a$<br>[nm] |
|--------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Pt@SiO <sub>2</sub>            | -                      | -                 | -                           |
| Pt@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 2.3                    | 3.8               | 4.4                         |
| Pt@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 1.7                    | 5.2               | 6.0                         |
| Pt@_@BTEE@BTEB                 | 1.5                    | 5.9               | 6.5                         |

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme der doppelschaligen Materialien auch im Vergleich zu den goldhaltigen Materialien zu kleineren  $2\theta$ -Werten verschoben sind. Die daraus berechneten Werten zeigen dementsprechend höhere Werte. Wie sich durch die Auswertung der Gassorption zeigen wird, spiegeln die Werte den mittleren Abstand zwischen zwei Poren wider. Wie sich schon in den anderen Proben gezeigt hat, hat die Kondensation der beiden Schalen nicht zu hundertprozentig einheitlichen Poren geführt. Es ist ein Porensystem entstanden, welches unterschiedliche Porendurchmesser enthält. Die Gründe hierfür könnten, wie schon zuvor erwähnt, an dem unterschiedlichen Kondensationsverhalten des BTEE und des BTEB zu finden sein. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Bereich über einem  $2\theta$ -Wert von  $10^\circ$  nicht abgebildet. In diesem Bereich zeigt sich durch die Abwesenheit der entsprechenden Reflexe, dass auf der Oberfläche der Partikel kein Volumenmaterial an Platin vorhanden ist, welches evtl. nicht vollständig von Silica ummantelt wurde bzw. durch nachträgliches „*leaching*“ während der Syntheseprozesse aus der Struktur entfernt wurde. Die Eigenschaften der Porensysteme aller dargestellten Materialien wurden auch hier durch die Aufnahme von Stickstoffphysisorptionsisothermen untersucht. Abbildung 159 zeigt die Ergebnisse in Form von den entsprechenden Isothermen und den daraus berechneten Porengrößenverteilungen.

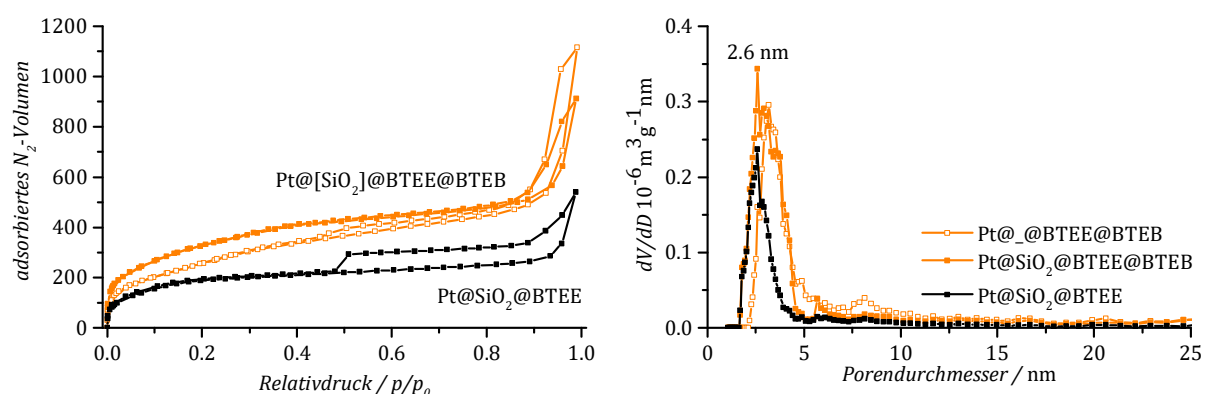


**Abbildung 159:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pt@\_@BTEE@BTEB. Die eckigen Klammern der Beschriftung weisen im mehrschaligen System darauf hin, dass es sich zum einen um das *core-shell* Material handelt (ausgefüllte Symbole) und zum anderen um das korrespondierende *yolk-shell* Material (leere Symbole). Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Alle Stufen der Synthese zeigen für Ihre Isothermen einen Verlauf vom Typ IV(b). Die Isotherme der einschaligen Komponente zeigt darüber hinaus eine leichte Hysterese, die aber auf interpartikuläre Kondensation zurückzuführen ist und somit nicht durch das *core-shell* System selbst verursacht wird. Die Porengrößenverteilungen sind relativ scharf und zeigen Porengrößen im kleinen Mesoporenbereich. Eine Auflistung dieser Größen zeigt Tabelle 32.

**Tabelle 32:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser verschiedener Stufen eines *yolk-shell* Materials, mit dem Aufbau Pt@\_@BTEE@BTEB.

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Pt@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 733                                   | 0.43                                 | 2.6                      |
| Pt@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 846                                   | 0.77                                 | 2.6                      |
| Pt@_@BTEE@BTEB                 | 1160                                  | 0.79                                 | 2.8                      |

Die Daten zeigen, dass der Ätzzvorgang bei diesen Proben hier einen geringen Einfluss auf die Poren innerhalb des Schalensystems hatte. Im Vergleich zu den vorherigen Proben ist nur eine leichte Erhöhung des Porendurchmessers zu erkennen. Der Kondensationsprozess hat hier offenbar zu einem dichter kondensierten Material geführt, welches dementsprechend eine hydrophobere Oberfläche hat aufgrund einer niedrigeren Anzahl freier Silanolgruppen. Daher ist das hydrophile Reagenz NaCO<sub>3</sub> schlechter in der Lage, die Oberfläche anzugreifen und zu zersetzen, um so die Porendurchmesser zu erhöhen. Das Porenvolumen nimmt ein wenig zu, was in diesem Fall korreliert mit einer Erhöhung der BET-Oberfläche. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass die Stickstoffphysisorption zwar geeignet ist, um Hinweise zu liefern, ob der Ätzprozess erfolgreich war, aber nicht quantitativ der Hohlraum der Partikel mit Stickstoff gefüllt werden kann. Hier ist man auf repräsentative TEM-Aufnahmen angewiesen, die den inneren Aufbau der Partikel zeigen und den erfolgreichen Ätzprozesses zeigen.

Insgesamt ist festzustellen, dass es auch mit Pt als Kernmaterial gelungen ist, *yolk-shell* Systeme mit guten Eigenschaften zu erzeugen. Wie bereits eingangs erwähnt, ist jedoch bei der Darstellung der Platinpartikel darauf zu achten, dass Kolloidpartikel einer bestimmten Größe dargestellt werden. Sollten die Partikel zu klein sein, kann es passieren, dass der Durchmesser der separaten Platinpartikel die Porengrößen in den PMO-Schalen unterschreitet und somit die Partikel durch den Ätzprozess aus den *yolk-shell* Systemen entfernt werden.

#### 4.2.5. Palladium (Pd) als Kern in doppelschaligen *yolk-shell* Materialien

In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit wurde Palladium als katalytisch aktives Kernmaterial in ein *yolk-shell* System eingebracht. Auch hier wurden die Synthesebedingungen gewählt, die sich in Abschnitt 4.2.3 als die optimalen Bedingungen herausgestellt haben. Wie zuvor wurde auch hier PVP als Stabilisierungsreagenz verwendet. Palladium gilt ebenfalls als außerordentlich effizienter und vielseitiger Katalysator. Populäre Einsatzgebiete für Palladiumkatalysatoren sind z.B. katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen und der Einsatz als Lindlar-Katalysator im Verbund mit Kohlenstoff für eine Vielzahl von Hydrierungsreaktionen<sup>118</sup> Abbildung 160 zeigt eine repräsentative TEM-Aufnahme eines dargestellten Palladiumkolloids.

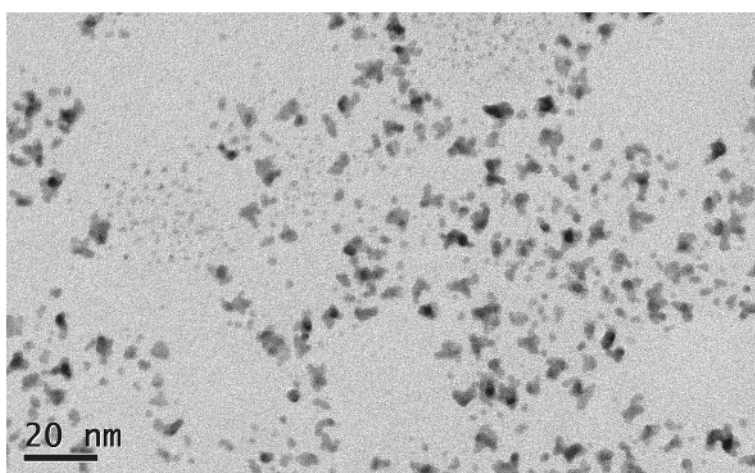


**Abbildung 160:** TEM-Aufnahme eines dargestellten Pd-Kolloids. Die einzelnen Kolloidpartikel weisen eine uneinheitliche Morphologie auf und haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 8 nm.

Das Kolloid zeigt eine uneinheitliche Morphologie und der durchschnittliche Partikeldurchmesser liegt bei 8 nm. Ähnlich der Platinpartikel stimmt der Partikeldurchmesser mit den Werten der verwendeten Literatur für die Synthese überein. Da die Partikel, im Gegensatz zu den Platinpartikeln des vorherigen Abschnitts, nicht zur Agglomeration neigen, ist auch hier insbesondere darauf zu achten, dass die Synthesebedingungen so gewählt werden, dass Partikel mit einer ausreichenden Größe entstehen. Die dargestellten Kolloidpartikel wurden im weiteren Verlauf für die Synthese der *core-shell* bzw. *yolk-shell* Materialien verwendet. Wie zuvor wurden zunächst einige REM-Aufnahmen aufgenommen, um einen ersten Eindruck der äußeren Beschaffenheit der Syntheseprodukte zu bekommen. Abbildung 161 zeigt entsprechende Aufnahmen der verschiedenen Synthesestufen des mehrschaligen Materials, welches wieder mittels der *slurry* Methode dargestellt wurde.

<sup>118</sup> R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Elsevier GmbH, Berlin, 3. Auflage, 697, 808.

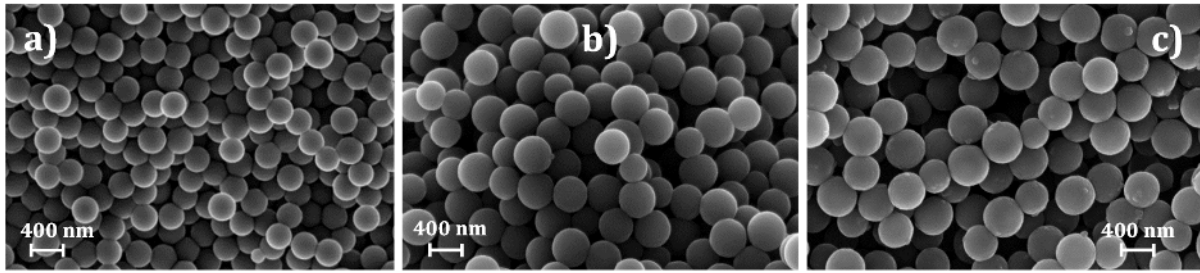


**Abbildung 161:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *core-shell* Systems mit dem Aufbau Pd@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB; a) Pd@SiO<sub>2</sub>, b) Pd@SiO<sub>2</sub>@BTEE, c) Pd@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB.

Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist wieder deutlich zu erkennen, dass auch mit Palladium als Kernmaterial die Synthese der Schalen zu monodispersen Partikeln auf jeder Stufe der Synthese geführt hat. Die Partikelgröße liegt für die Partikel mit dem Aufbau Pd@SiO<sub>2</sub> (Abbildung 161a) liegt bei ca. 350 nm, bei den Partikeln mit dem Aufbau Pd@SiO<sub>2</sub>@BTEE (Abbildung 161b) bei ca. 380 nm und der Partikeldurchmesser der zweisechaligen Partikel (Abbildung 161c) beträgt ca. 400 nm. Die Werte für diese Partikel sind demnach vergleichbar mit den Werten der goldhaltigen Partikel. Das zweisechalige Material zeigt darüber hinaus auf der Oberfläche nur einen geringen Teil an Nebenprodukten. Im Weiteren zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 162 Materialien, die in einem weiteren Syntheseschritt mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu einem geätzten *yolk-shell* Material umgesetzt wurden.

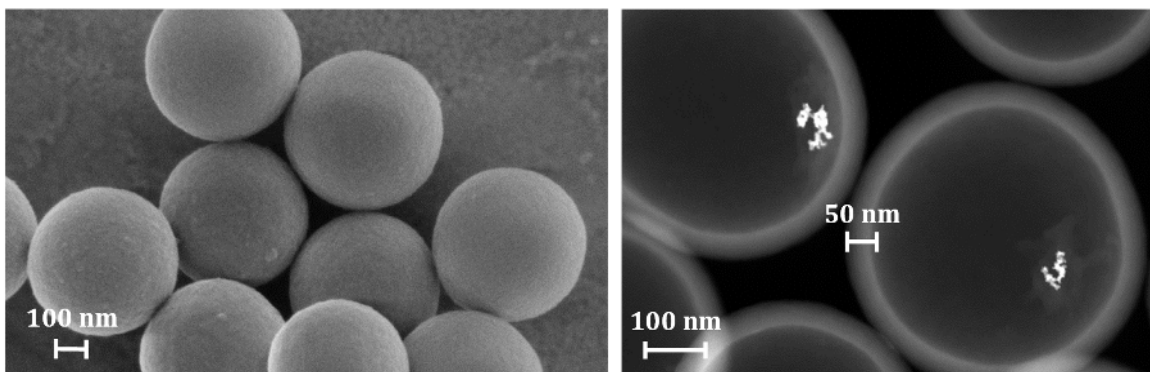


**Abbildung 162:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd@\_@BTEE@BTEB; links: REM-Aufnahme, rechts: HAADF-TEM-Aufnahme (*high-angle annular dark-field-TEM*).

Auf der linken Seite zeigt die REM Aufnahme, dass die Monodispersität des geätzten Materials weiterhin sehr hoch ist. Außerdem konnte durch den Ätzprozess die Menge an Nebenprodukten weiter gesenkt werden. Auf der rechten Seite ist eine HAADF-TEM Aufnahme, die das Innere des *yolk-shell* Partikels zeigt, abgebildet. Mit Hilfe dieser Methode kann ein TEM-Bild erzeugt werden, in dem die Kontraste vertauscht werden, so dass eine Art „Negativ“ eines gewöhnlichen TEM Bildes entsteht. In Analogie zu den Platinpartikeln bilden auch hier mehrere kleinere Partikel im Hohlraum das katalytisch aktive Kernmaterial. Die Schalendicke der gesamten Hüllen beträgt hierbei ebenfalls 50 nm und ebenfalls in dem Bereich der Partikel der vorherigen Abschnitte.

Eine klare Abstufung beider Schalen ist auch hier nicht zu erkennen. Lediglich ein Kontrastgradient in der Hülle deutet auf die Anwesenheit verschiedener Schalen hin. Im Gegensatz zu den Platinpartikeln sind die Partikelverbände jedoch nicht agglomeriert. Die Partikel liegen hier eher separiert vor. Durch die HAADF-Methode kann darüber hinaus gezeigt werden, dass sich um die Kernpartikel herum noch geringe Reste von Silicamaterial befinden, welche durch das selektive Ätzverfahren nicht quantitativ entfernt werden konnten.

Dieser Effekt war reproduzierbar und lässt sich damit erklären, dass das ursprüngliche Silicamaterial mehrere Palladiumpartikel umschlossen hat. Mögliche Auswirkungen dieser Rückstände zeigen sich in den abschließenden Katalyseversuchen in Abschnitt 4.2.8. Einen ersten Eindruck der strukturellen Eigenschaften soll auch hier wieder die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen liefern. Ein Vergleich der Diffraktogramme der verschiedenen Stufen der Synthese des *yolk-shell* Materials zeigt Abbildung 163.

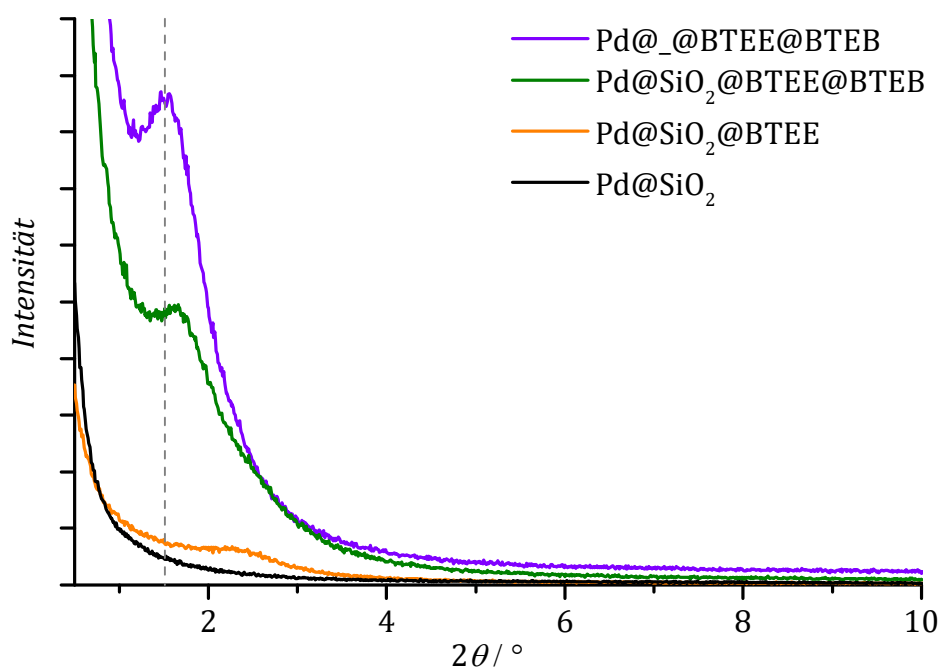


**Abbildung 163:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd@\_@BTEE@BTEB.

Analog zu den Partikeln mit Platinkernen wurden auch in dieser Ansicht die höheren  $2\theta$ -Werte aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Es zeigt sich auch hier, dass keine Spuren von Volumenmaterialien an Metallen an den Oberflächen der Materialien zu finden sind.

Die in der Abbildung gezeigten Reflexe zeigen eine wenig ausgeprägte Intensität und mit fortschreitendem Syntheseweg eine leichte Verschiebung zu kleineren  $2\theta$ -Werten, was für eine kleine Veränderung hin zu größeren  $d$ -Werten spricht. Im Gegensatz zu den anderen dargestellten Materialien steigt hierbei jedoch die Intensität des Reflexes mit der Anzahl der Schalen. Tabelle 33 zeigt eine Übersicht der Größen, die durch die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme berechnet werden können.

**Tabelle 33:**  $2\theta$ -Werte,  $d$ -Werte und Gitterparameter  $a$  von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd@\_@BTEE@BTEB

| Material                       | $2\theta$ -Wert<br>[°] | $d$ -Wert<br>[nm] | Gitterparameter $a$<br>[nm] |
|--------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Pd@SiO <sub>2</sub>            | -                      | -                 | -                           |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 2.3                    | 3.8               | 4.4                         |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 1.7                    | 5.2               | 6.0                         |
| Pd@_@BTEE@BTEB                 | 1.5                    | 5.9               | 6.5                         |

Die Tabelle zeigt, dass die Werte für die hexagonale Ordnung mit den Werten der Partikel, die Platin enthalten, übereinstimmen. Daher kann auch hier ausgesagt werden, dass die Periodizität der Materialien zwischen zwei Poren als Reflex auftritt. Weiterhin sollen hier jedoch auch wieder die Eigenschaften der Porensysteme der dargestellten Materialien untersucht und verglichen werden, um festzustellen, ob frei zugängliche Porensysteme entstanden sind, die einheitliche Porengrößen zeigen. Abbildung 164 zeigt die Auswertung der Stickstoffphysisorption, mit dessen Hilfe die porösen Eigenschaften der *yolk-shell* Materialien mit Palladiumkernen untersucht wurden.

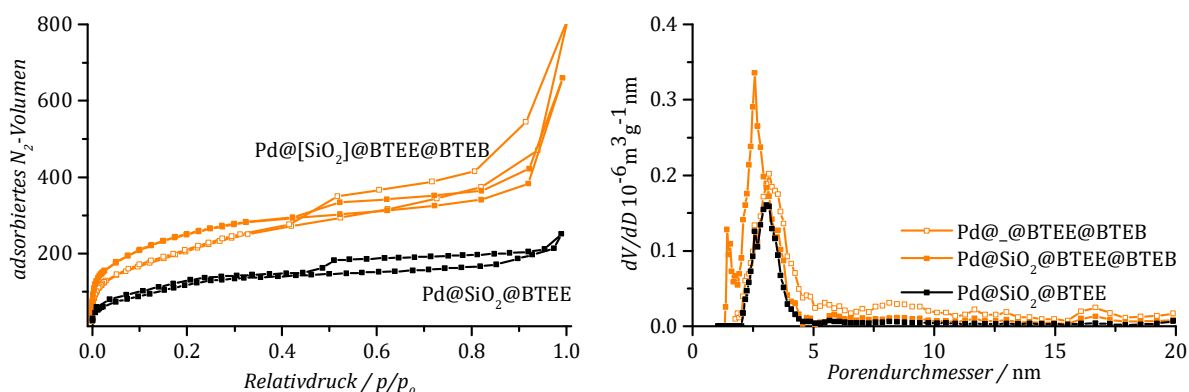


**Abbildung 164:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd@\_@BTEE@BTEB. Die eckigen Klammern der Beschriftung weisen im mehrschaligen System darauf hin, dass es sich zum einen um das *core-shell* Material handelt (ausgefüllte Symbole) und zum anderen um das korrespondierende *yolk-shell* Material (leere Symbole). Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Isothermen zeigen alle einen Typ IV(b)-Verlauf. Die Isotherme des *yolk-shell* Materials zeigt durch eine H<sub>2</sub> Hysterese zunehmend einen Verlauf des Typ IV(a). In der berechneten Porengrößenverteilung ist dieser Effekt noch deutlicher zu erkennen, da die Poren des *yolk-shell* Systems offenbar weniger definiert sind, als die Poren des *core-shell* Systems. Dieses Phänomen konnte man auch in den vorhergehenden Systemen beobachten und sind auf die Einwirkung der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zurückzuführen, die die Porenwände der PMO-Schalen angreifen. Die Auftragung zeigt eine deutlich breitere Verteilung der Porendurchmesser. In Tabelle 34 sind für die Quantifizierung die entsprechenden Daten für die Materialien, die Palladium als katalytisch aktives Kernmaterial enthalten, aufgezeigt.

**Tabelle 34:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser verschiedener Stufen eines *yolk-shell* Materials, mit dem Aufbau Pd@\_@BTEE@BTEB.

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Pd@_@BTEE@BTEB                 | 779                                   | 0.68                                 | 3.2                      |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 767                                   | 0.43                                 | 3.0                      |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 451                                   | 0.29                                 | 3.0                      |

Auch hier ist wieder zu erkennen, dass die Aufbringung der Schalen in bekanntem Maße erfolgreich durchgeführt werden konnten und ein mehrschaliges System erhalten werden konnte. Die BET-Oberflächen befinden sich im erwarteten Rahmen und die Porengrößen sind passend für Synthesen, in denen CTAB als strukturdirigierendes Tensid verwendet wurde. Auffallend ist, dass die BET-Oberfläche während des Ätzprozesses nicht wesentlich zunimmt; dafür aber das Porenvolumen ein deutliches Wachstum zeigt. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass bei diesen Strukturen das Adsorptiv offenbar in besonderem Maße in den Hohlraum diffundieren konnte und so einen signifikanten Teil dieses Volumens abbildet. Es ist jedoch auch hier anzumerken, dass durch die Gassorption der Hohlraum innerhalb der PMO-Schalen nicht quantitativ abgebildet werden kann, da das Adsorptiv nicht in der Lage ist, den Hohlraum des Partikels vollständig zu füllen.

Die Porendurchmesser bleiben während der kompletten mehrstufigen Synthese konstant. Durch den Ätzprozess beeinflusst werden die Porenwände, wie beschreiben, in geringem Maße vergrößert und die Porengrößenverteilung wird breiter.

Abschließend ist zu sagen, dass es auch mit Palladium als Kernmaterial gelungen ist, *yolk-shell* Partikel von hoher Qualität darzustellen. Es ist allerdings herauszustellen, dass das Palladiumkolloid aus sehr kleinen Partikeln besteht, so dass stets mehrere Partikel in einem amorphen Silicapartikel eingeschlossen worden sind. Die Kondensation des amorphen Silicas startete hier an den sehr kleinen Palladiumpartikeln und führte offenbar schon im frühen Kondensationsverlauf zu einer interpartikulären Kondensation von mehreren kleinen Partikeln zu größeren Partikeln. Da die Synthesen im Basischen stattgefunden haben ist hier die Bildung von größeren Partikeln bevorzugt. Während dieses Prozesses wurde so mehrere Palladiumpartikel von einem größeren Silicapartikel eingeschlossen. Im mehrschaligen *yolk-shell* Partikel lagen demnach stets Verbände aus Palladiumpartikeln vor. Es stellt sich also eine ähnliche Situation dar wie zuvor in den Systemen mit einem Platinkolloid als Kernmaterial. Ein wesentlicher Unterschied hierzu stellt die Art der Agglomeration dar. Wie bereits geschildert, aggregierte das Platinkolloid zu festen Verbänden, während das Palladiumkolloid eher separiert vorlag und lediglich mehrere Kolloidpartikel in das Material eingeschlossen wurden.

#### 4.2.6. Metallkolloidgemische in doppelschaligen *yolk-shell* Materialien

In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit wurde die Darstellung von *yolk-shell* Materialien untersucht, dessen Kernmaterialien aus Mischungen bzw. Legierungen bestehen. Hierzu wurden zunächst Kolloide hergestellt, die aus einer Mischung der vorher eingesetzten Metalle bestehen. Obwohl auch hier den Synthesansätzen wie zuvor als Stabilisierungsreagenz PVP zugesetzt wurde, zeigten diese Kolloide einen interessanten und unerwarteten Effekt, der im Folgenden beschrieben wird. Einen ersten Eindruck dieser Kolloide gewinnt man aus der photographischen Aufnahme in Abbildung 165.

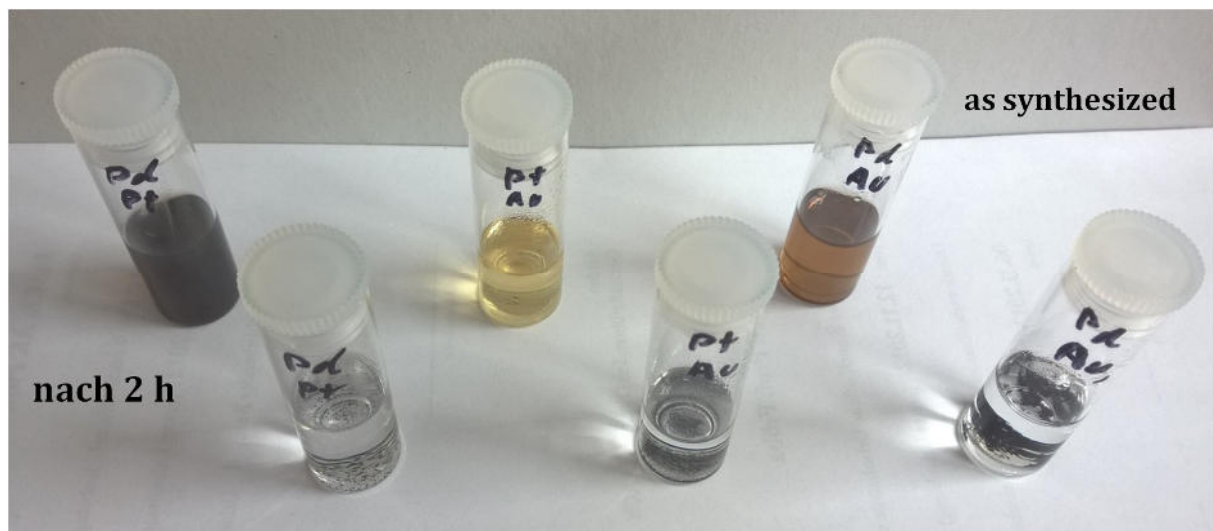


**Abbildung 165:** Frisch dargestellte Kolloidlösungen im Vergleich zu gealterten Lösungen, die bereits nach kurzer Zeit aus der Lösung ausgefallen sind.

Die Abbildung zeigt verschiedene Mischungen aus Platin, Palladium und Gold. Im oberen Teil des Bildes sind die Kolloidmischungen direkt nach der Synthese gezeigt, während im unteren Teil des Bildes Proben der Kolloide gezeigt sind, die 2 h bei Raumtemperatur gealtert sind. Es ist sofort zu erkennen, dass alle dargestellten Mischungen instabil sind und dass nach spätestens 2 h bei allen Kolloiden eine Entfärbung der Lösung aufgetreten ist und die Kolloidpartikel als Metallpartikelpulver ausgefallen sind. Sämtliche Kolloidpartikel wurden entsprechend ihrer Literaturvorschriften mit Zitronensäure (Au) bzw. Natriumcitrat (Pd, Pt) stabilisiert. Eine Erklärung für diesen Effekt könnten die unterschiedliche Größen der Metallpartikel sein. So sind die Pd-Partikel mit 8 nm am kleinsten, während die Au-Partikel mit bis zu 30 nm bereits recht groß sind. Die Pt-Partikel liegen mit 15 nm etwa in der Mitte der beiden anderen Größen. Evtl. fungieren die kleineren Partikel trotz der Stabilisierung mit den organischen Liganden als eine Art Kristallisationskeim, der das Ausfallen von Volumenmaterial begünstigt.

Die Mischung der sehr kleinen Partikel fällt zuerst aus, da nach Metallmischung trat dieser Effekt entweder unmittelbar auf (Mischung aus Palladium und Platin), nach ca. 10 min (Mischung aus Platin und Gold) und nach ca. 2 h (Mischung aus Palladium und Gold). Somit bietet sich als geeignetes Kernmaterial lediglich die Mischung aus Palladium und Gold an, da das Ausfallen hier offensichtlich so langsam geschieht, dass das Mischkolloid bei einer schnell erfolgten Silicabeschichtung quantitativ umschlossen werden kann. Die Ergebnisse dieser Synthese werden in Abschnitt 4.2.6.1 diskutiert.

Die Versuche, die anderen Kolloidmischungen mit einer Schicht aus Silica zu ummanteln, zeigten Gemische von Silicapartikeln, und Metallpartikel, so dass die Ummantelung somit nicht erfolgreich war. Mit diesen Proben wurden im Folgenden keine Versuche unternommen *yolk-shell* Partikel darzustellen.

#### 4.2.6.1. *Mehrschalige yolk-shell Partikel mit einem Kern aus Palladium und Gold*

Die Größe der Partikel des frisch präparierten Kolloids wurde direkt in einem Goniometer mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung vermessen. Hieraus ergab sich zunächst eine hydrodynamische Partikelgröße von 100 nm. Diese Partikelgröße ist jedoch als Momentaufnahme zu sehen. Die Messung der Probe wurde mehrfach durchgeführt, und es zeigte sich, dass sich der Polydispersitätsindex schnell verschlechterte und das Kolloid bereits während der Folgemessungen ausfiel. Einen weiteren Einblick in die dargestellte vorliegende Kolloidmischung gibt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, bei der durch eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) das Vorkommen der enthaltenen Komponenten untersucht wurde. Abbildung 166 zeigt die REM-Aufnahme und die Ergebnisse der EDX-Messung.

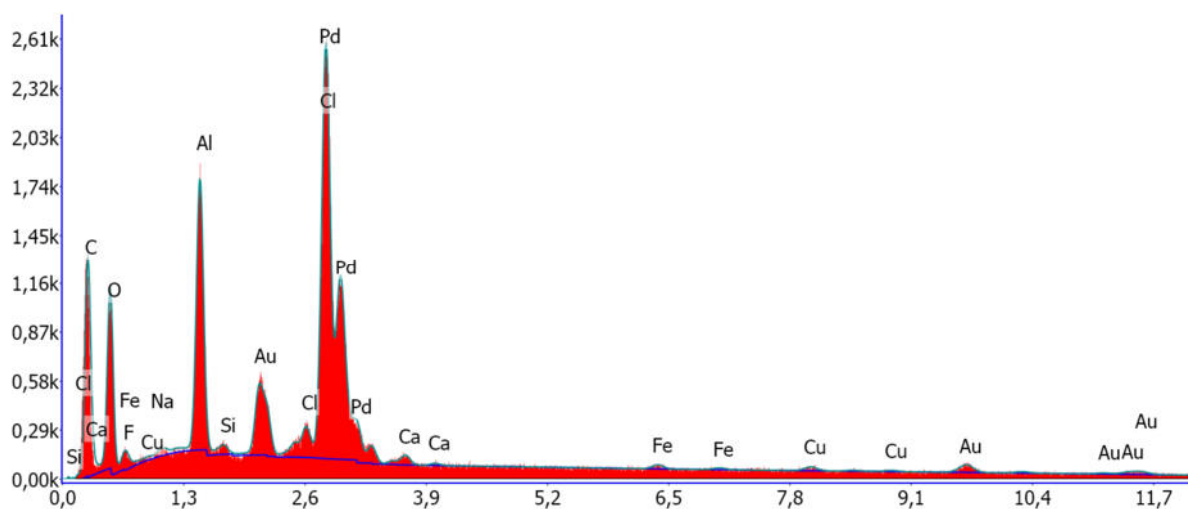


**Abbildung 166:** Ergebnis der EDX-Messung eines frisch präparierten Mischkolloids aus Palladium und Gold.

In der EDX-Messung in der Abbildung ist zu sehen, dass in der Kolloidmischung sowohl Gold als auch Palladium enthalten ist. Wie ebenfalls zu erkennen ist, ist der Anteil an Palladium in dieser Mischung deutlich höher als der Anteil von Gold. Zeigt die REM-Aufnahme dieses Kolloids mit einer Darstellung des Bereiches, in dem die EDX-Messung durchgeführt wurde.

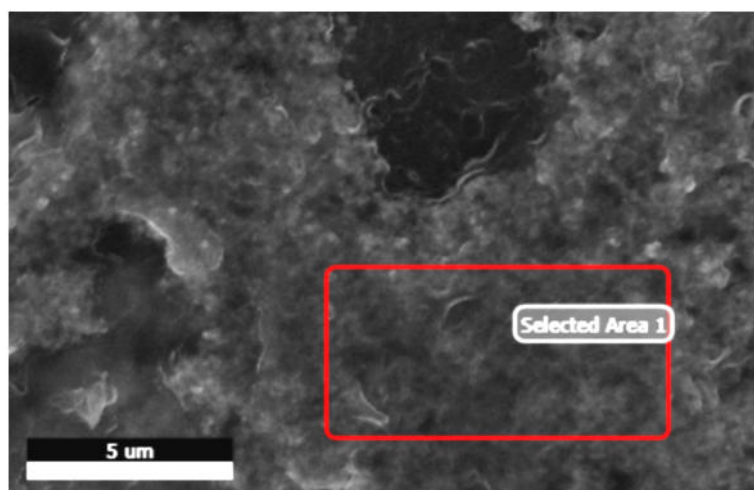


**Abbildung 167:** REM-Aufnahme zur EDX-Messung des frisch präparierten Mischkolloids aus Palladium und Gold

In der REM-Aufnahme zeigt sich das angesprochene Agglomerationsverhalten. So sind keine separaten Partikel zu betrachten, sondern eine durchgehende Schicht, die eine raue Oberfläche zeigt. Aufgrund der schnellen Agglomeration wurden in den Synthesen, die im Folgenden beschrieben sind, Kolloide eingesetzt, die umgehend nach der Synthese weiterverarbeitet wurden.

Abbildung 168 zeigt Aufnahmen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops der verschiedenen Stufen des dargestellten, mehrschaligen *core-shell* Materials.

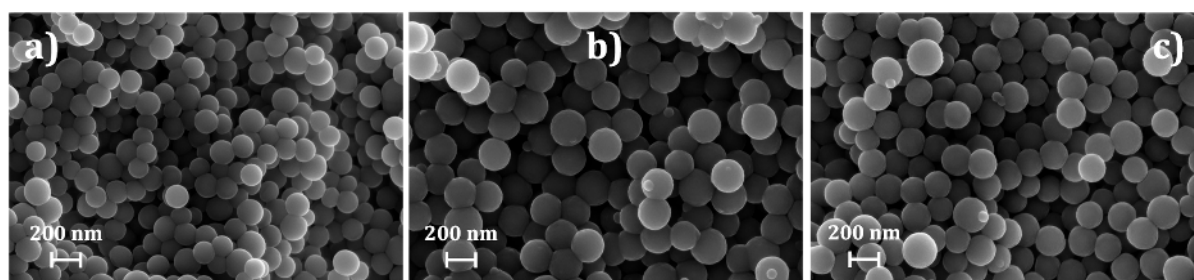


**Abbildung 168:** REM Aufnahmen von verschiedenen Stufen des *core-shell* Materials mit dem Aufbau Pd/Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB; a) Pd/Au@SiO<sub>2</sub>, b) Pd/Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE, c) Pd/Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB.

Die REM Aufnahmen zeigen, dass es trotz der Inhomogenität des Mischkolloids gelungen ist, annähernd monodisperse Partikel zu erzeugen und ein mehrschaliges PMO-System auf diesen Partikeln darzustellen.

Die Partikel mit dem Aufbau Pd/Au@SiO<sub>2</sub> (a) liegen hierbei bei einer Größe von etwa 180 nm, die Partikel mit einer PMO-Schale aus einem ethanverbrückten PMO-Netzwerk (b) bei einem Durchmesser von 220 nm und die Partikel mit einem System aus einer ethanverbrückten Schale und einer benzolverbrückten Schale bei 250 nm. Die Partikel der anderen Systeme wiesen bei gleicher Menge an Silica Durchmesser von 350 nm für die metallgefüllten Silicapartikel auf, für das einschalige System einen Durchmesser von 380 nm und für das zweischalige System einen Durchmesser von ca. 400 nm auf. Alle Durchmesser wurden durch eine DLS-Messung bestimmt. Insgesamt fällt auf, dass die Partikelgröße kleiner ist als bei Systemen, die Kolloide enthalten, die nur ein aus einem Metall dargestellt worden sind. Es ist also wahrscheinlich, dass die Kondensation des Silicas auf den Metallpartikeln stattgefunden, deren Größe etwas 10 nm beträgt (vergl. Abbildung 171) ohne dass eine Bildung von größeren Partikeln stattgefunden hat, wie im Beispiel zuvor beobachtet wurde. Im Folgenden wird auch für diese Partikel die Struktur diskutiert. Hierzu ist in Abbildung 169 ein Vergleich der entsprechenden Röntgenpulverdiffraktogramme gezeigt.

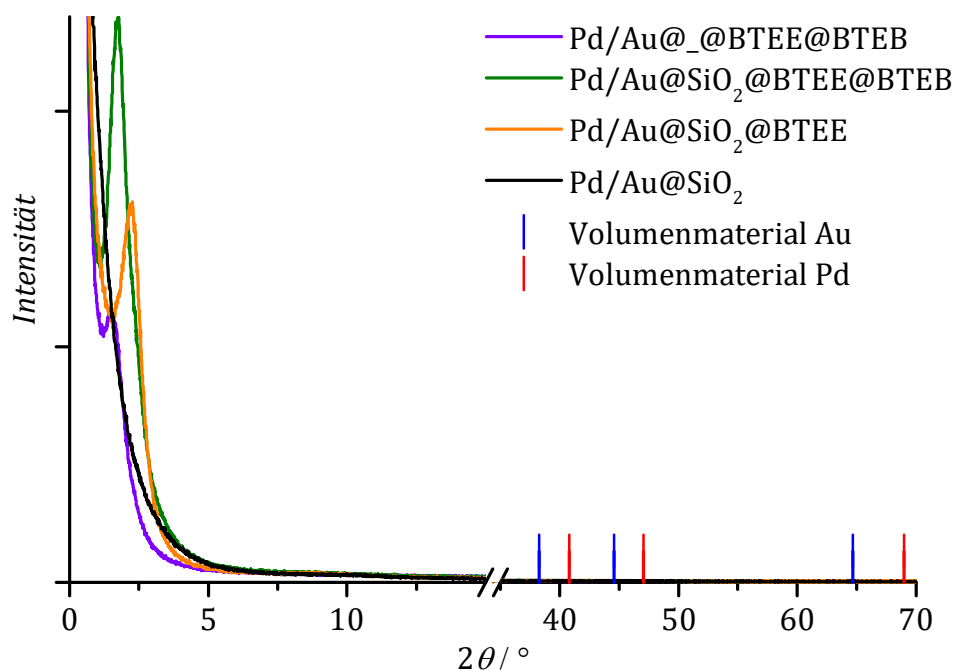


**Abbildung 169:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd/Au@\_@BTEE@BTEB.

Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt zum einen im Kleinwinkelbereich, dass auch diese Materialien aufgrund der Ähnlichkeit des Aufbaus einen Reflex zeigen, der die Ordnung in den aufgetragenen Schalen widerspiegelt. Tabelle 35 zeigt die entsprechenden Werte und die Größen, die aus diesen Werten berechnet wurden

**Tabelle 35:**  $2\theta$ -Werte,  $d$ -Werte und Gitterparameter  $a$  von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd/Au@\_@BTEE@BTEB

| Material                          | $2\theta$ -Wert<br>[°] | $d$ -Wert<br>[nm] | Gitterparameter $a$<br>[nm] |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Pd/Au@SiO <sub>2</sub>            | -                      | -                 | -                           |
| Pd/Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 2.3                    | 3.8               | 4.4                         |
| Pd/Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 1.7                    | 5.2               | 6.0                         |
| Pd/Au@_@BTEE@BTEB                 | 1.5                    | 5.9               | 6.5                         |

Die Tabelle zeigt, dass die Werte für die hexagonale Ordnung mit den Werten der Partikel, die entweder ausschließlich Platin oder ausschließlich Palladium enthalten, übereinstimmen. Daher kann auch hier ausgesagt werden, dass die Periodizität der Materialien über zwei Porenabstände als Reflex auftritt. Auch hier erfolgt eine Verschiebung des  $2\theta$ -Wertes zu kleineren Winkeln. Auffällig ist, dass die Reflexe für die nicht geätzten Systeme eine deutlich höhere Intensität zeigen, als die entsprechenden Reflexe für die Systeme, die einen reinen Palladiumkern enthalten. Durch die Bildung einzelner Partikel, die nicht im Verlauf der Kondensation zusammenwachsen, konnte offenbar eine bessere Periodizität der Partikel erreicht werden. Erst bei den geätzten *yolk-shell* Partikeln sinkt die Intensität des Reflexes deutlich. Auch diese Erscheinung ist bereits zuvor beobachtet worden und ist durch den Ätzprozess zu erklären, das das PMO-Material angreift und so die Ordnung der Struktur innerhalb der Schalen herabsetzt. Darüber hinaus sieht man zum anderen im Weitwinkelbereich, dass auf keiner Stufe der Synthese Spuren von Metallagglomeraten auf der Oberfläche zu finden sind. Das ist in diesem Fall nicht selbstverständlich, da die zuvor diskutierte hohe Geschwindigkeit der Agglomeration offenbar über alle Synthesestufen hinweg unterbunden werden konnte. Die Ummantelung der Mischmetallpartikel konnte demnach mit einer ausreichenden Geschwindigkeit durchgeführt werden. Die Eigenschaften der Porensysteme der dargestellten Materialien sind in Abbildung 170 dargestellt.

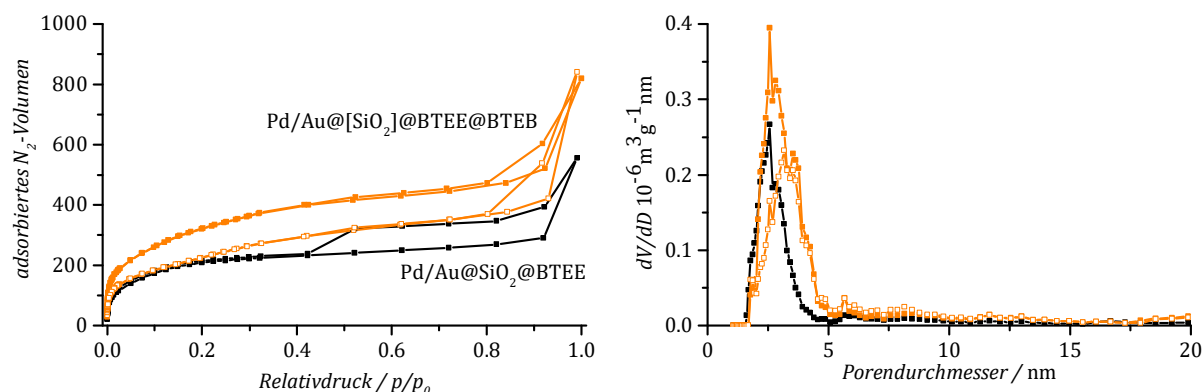


**Abbildung 170:** Vergleich der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption von verschiedenen Stufen eines mehrschaligen *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau  $\text{Pd/Au@}_\text{BTEE@BTEB}$ . Die Sorptionsdaten für das mehrschalige System sind durch ausgefüllte Symbole (ungeätztes Material) bzw. leere Symbole (geätztes Material) dargestellt. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Die Isothermen zeigen alle einen Typ IV-Verlauf. Eine Hysterese ist jedoch nur beim einschaligen System zu erkennen. Wie sich bereits bei vorhergehenden Untersuchungen gezeigt hat, ist diese Hysterese bei einer einschaligen, aufgearbeiteten Zwischenstufe, bei der die Schale aus einem ethanverbrückten PMO besteht, häufig zu beobachten. Wie bereits weiter oben beschrieben, erfolgt die Vernetzung der ethanhaltigen Vorläuferverbindung nicht ausschließlich als PMO-Schale auf einem Material, sondern es treten Unregelmäßigkeiten und seltene interpartikuläre Kondensation auf, die die Hysterese verursachen. Die Isotherme des zweischaligen Materials hingegen zeigt keine Hysterese, was für eine Porengröße im kleinen Mesoporenbereich spricht. Darüber hinaus zeigt sich jedoch auch, dass über den gesamten Druckbereich kein stetes Plateau auftritt, so dass mit einer verbreiterten Porengrößenverteilung zu rechnen ist, die auch durch die graphische Darstellung der Poren in den Systemen bestätigt wird. Tabelle 36 zeigt die aus den Messungen berechneten Daten der untersuchten Systeme.

**Tabelle 36:** Vergleich der BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porendurchmesser verschiedener Stufen eines *yolk-shell* Materials, mit dem Aufbau  $\text{Pd/Au@}_\text{BTEE@BTEB}$ .

| Material                          | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Pd/Au@_BTEE@BTEB                  | 850                                   | 0.62                                 | 3.2                      |
| Pd/Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 1090                                  | 0.76                                 | 2.6                      |
| Pd/Au@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 720                                   | 0.43                                 | 2.6                      |

Auch bei diesen Systemen ist der Einfluss des Ätzprozesses auf die Konstitution des Endproduktes zu beobachten.

Im Vergleich des *core-shell* Materials mit dem *yolk-shell* Material fällt sofort auf, dass die BET-Oberfläche und das Porenvolumen leicht abgenommen haben. Auch hier geben die Daten wieder, dass der Hohlraum nicht durch die Analyse mit Hilfe der Stickstoffphysisorption wiedergegeben werden kann. Der Rückgang an Oberfläche und Porenvolumen kann hier darauf zurückgeführt werden, dass das Adsorptiv bei den nicht geätzten Proben die Oberfläche des Silicakerns im Inneren der Schale belegen konnte, und so insgesamt mehr Oberfläche durch diese Methode detektiert wird. Weiterhin hat sich der durchschnittliche Porendurchmesser durch den Ätzprozess vergrößert wurde. Es ist also durch den Ätzprozess wieder zu einer Aufweitung der Poren gekommen. Wie bei den anderen Proben zuvor liegt der Porendurchmesser durch die weiter oben beschriebenen Gründe etwas unter den Größen die für eine Synthese mit CTAB als Tensid erwartet wurden. Insgesamt sind jedoch auch mit einem gemischten Kernmaterial poröse und stabile Materialien entstanden. Abbildung 171 zeigt TEM-Aufnahmen eines der dargestellten Systeme, um auch für diese Materialien den inneren Aufbau besser darstellen zu können.

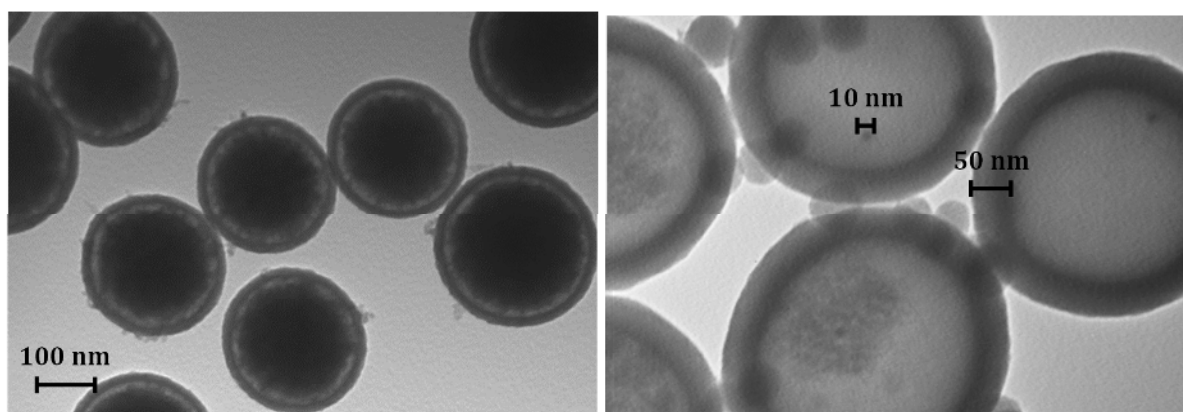


**Abbildung 171:** TEM Aufnahmen eines mehrschaligen *core-shell* Systems mit dem Aufbau Pd/Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB (links) bzw. des entsprechenden *yolk-shell* Systems mit dem Aufbau Pd/Au@\_@BTEE@BTEB (rechts), aus denen der innere Aufbau ersichtlich wird.

Ähnlich zu den bereits diskutierten Systemen, kann man in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen den Aufbau der Partikel aus den Kernpartikeln und den umgebenen Schalen erkennen. Während die Partikelgröße insgesamt kleiner ist, ist aus der TEM-Aufnahme zu erkennen, dass die Schalendicke mit 50 nm vergleichbar ist mit der Schalendicke der anderen Systeme.

In der TEM Aufnahme des *yolk-shell* Systems ist jedoch darüber hinaus zu erkennen, dass in dem Hohlraum des *yolk-shell* Partikels neben den Mischkolloidpartikeln eine Art „Schleier“ um einige Kolloidpartikel zu erkennen sind. Diese Schleier zeigen wieder gelöstes Silica, welches nicht durch die Schale diffundiert ist, sondern, innerhalb des Hohlraums erneut kondensiert ist. Trotz dieser Verunreinigung des Kernmaterials konnten jedoch auch mit diesem Mischkolloid *yolk-shell* Systeme von guter Qualität dargestellt werden.

#### 4.2.6.2. Mehrschalige *yolk-shell* Partikel mit einem Kern aus „Pd@Pt nano cages“

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden als Kernkomponenten *core-shell* Metallpartikel verwendet. Sämtliche Systeme in dieser Arbeit wurde über die *bottom-up*-Methode dargestellt, d.h. es wurden ausgehend vom Kernmaterial stufenweise weitere Schalen auf das Material aufgebracht. Wie bereits weiter oben erwähnt, ist ein wesentlicher Vorteil dieser Methode, dass als Kernmaterial auch Materialien verwendet werden können, die nicht nachträglich über Vorläuferverbindungen in eine Hohlkugel eingebracht werden können, um ein *yolk-shell* System zu erzeugen. Dies ist insbesondere dann entscheidend, wenn bereits das Kernmaterial über eine bestimmte Strukturierung verfügen soll oder wenn das Kernmaterial nicht aus einer flüssigen oder gasförmigen Vorläuferverbindung innerhalb der Hohlkugel dargestellt werden kann. So kann man einen Kern in ein *yolk-shell* System einbringen, der bestimmte Eigenschaften, wie eine definierte Zusammensetzung oder eine innere Struktur aufweist, die nicht nachträglich durch z.B. eine *ship-in-bottle* Synthese in die hohlen PMO-Schalen eingebracht werden können. Ein ebensolches Material ist die in diesem Abschnitt verwendet Legierung, die nur über diesen Ansatz in eine *yolk-shell* Struktur eingebracht werden kann. Das Kernmaterial bilden hierbei Palladiumkolloidpartikel mit einem Durchmesser von 60 nm, die bereits eine poröse innere Struktur aufweisen, welche durch die Zugabe des Tensids Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) erzeugt wurde. Die Synthese der Partikel und der Beschichtung aus Platin erfolgten im Gegensatz zu den Kernpartikeln der bereits vorgestellten Materialien solvothermal in einem abgeschlossenen Gefäß bei 100 °C. Die Synthese erfolgt nach Lit. [126]. Die Struktur der Palladiumpartikel wird durch eine HR-TEM-Aufnahme deutlich, die in Abbildung 172 gezeigt ist.

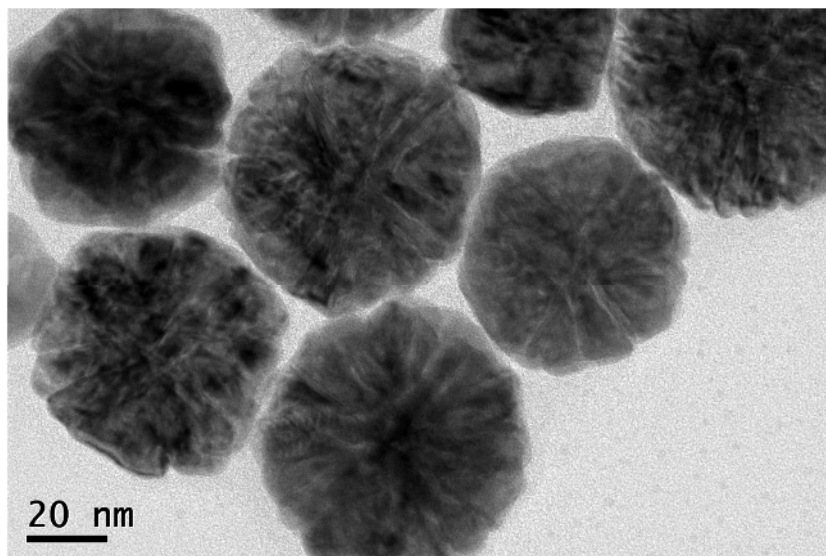


**Abbildung 172:** HR-TEM-Aufnahme von porösen Palladiumpartikeln, die mit Hilfe von Cetyltrimethylammoniumchlorid strukturiert wurden.

Die Abbildung zeigt Partikel von hoher Monodispersität, in denen die innere poröse Struktur der Palladiumpartikel deutlich wird. Es konnten also erfolgreich Partikel aus Palladium hergestellt werden, die vorstrukturiert sind. Diese Stammpartikel werden in Folgesynthese für weitere Synthesen verwendet werden. In einem nächsten Schritt sollen diese Partikel noch mit einer Schicht aus Platinpartikeln überzogen werden, um ein strukturiertes, bimetalliches *core-shell* Material mit zwei katalytisch aktiven Metallen darzustellen.

Die Synthese dieser Platinschicht erfolgte auch hier wieder mit Hilfe von CTAC in einer solvothermalen Synthese bei 100 °C, um auch in der Platinschicht eine Porosität zu erzeugen. Hierdurch ist es möglich, dass der Palladiumkern weiterhin zugänglich bleibt. Das Ergebnis der Synthese der Platinschicht ist in einer exemplarischen HR-TEM-Aufnahme in Abbildung 173 gezeigt. Auch diese Legierung aus zwei verschiedenen Materialien wird im Verlauf dieses Abschnitts in weiteren Experimenten zu *core-shell* Materialien bzw. *yolk-shell* Materialien umgesetzt.

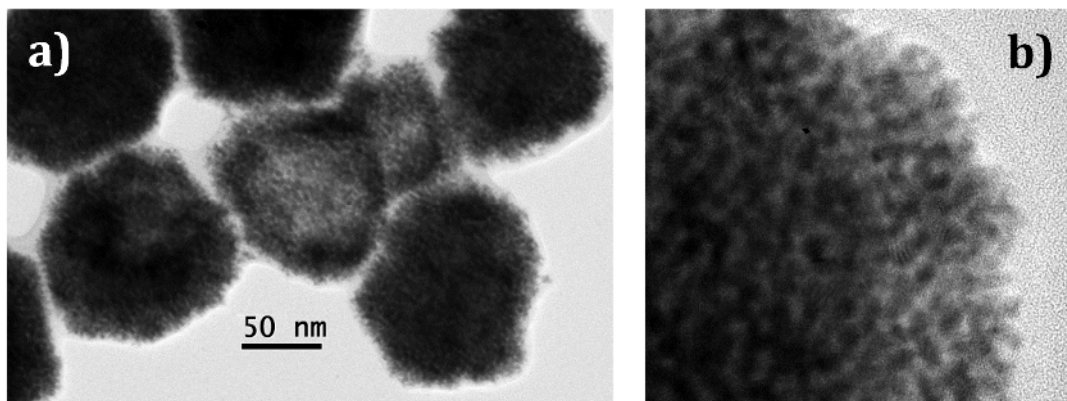


**Abbildung 173:** HR-TEM-Aufnahmen von porösen Palladiumpartikeln, welche mit einer Schicht Platin beschichtet worden sind, die mit Hilfe von Cetyltrimethylammoniumchlorid strukturiert worden sind, in einer Übersichtsaufnahme (a) und in einer Nahaufnahme der Oberfläche der Partikel (b).

In der linken TEM Aufnahme ist zu erkennen, dass die größeren Palladiumpartikel erfolgreich von einer Schicht aus porösem Platin beschichtet wurden. In der rechten TEM-Aufnahme ist eine Vergrößerung aus einem Partikel dargestellt. Abbildung 174 zeigt die EDX-Messung dieses Systems.

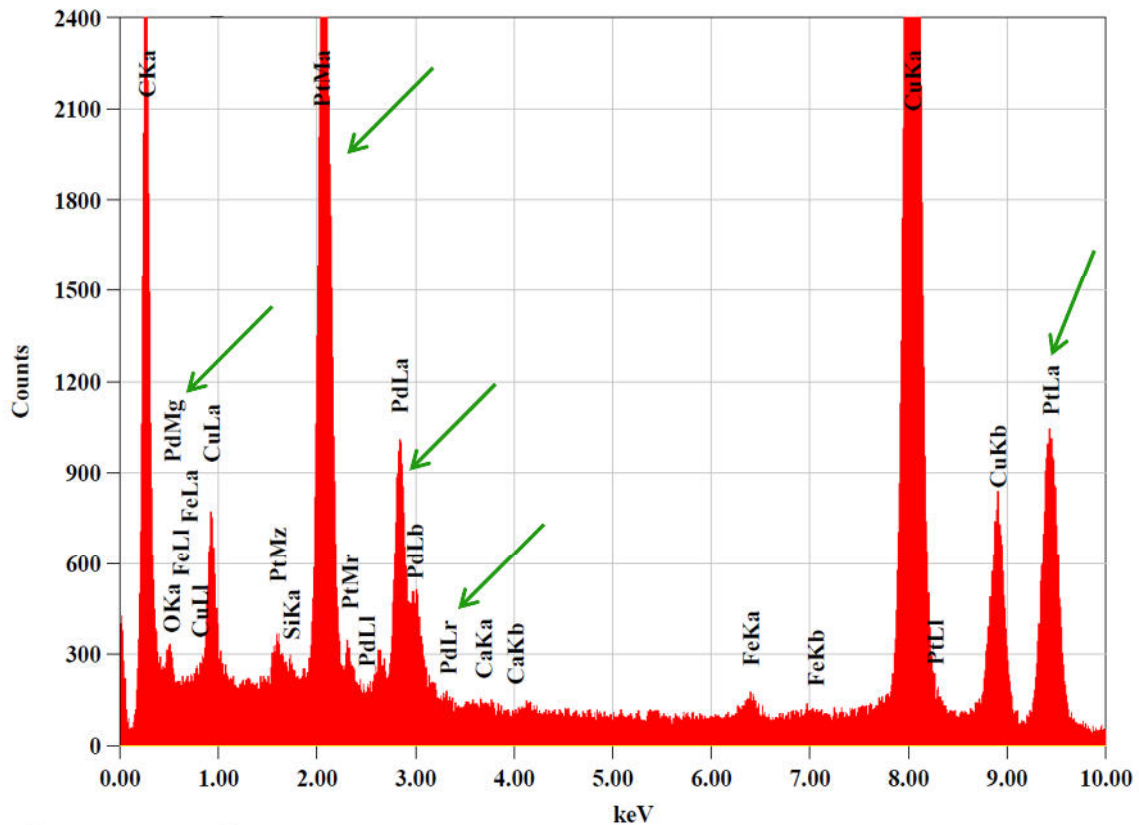


**Abbildung 174:** EDX-Messung eines *core-shell* Partikels aus einem porösen Palladiumkern und einer Schale aus Platinpartikeln. Das Diagramm zeigt die Anwesenheit von Palladium und Platin. Die entsprechenden Signale sind durch grüne Pfeile gekennzeichnet. Die weiteren Signale können dem Probensträger zugeordnet werden. Der Ausschnitt, der als Grundlage dieser Messung dient, ist in Abbildung 173b) gezeigt.

Anhand der Aufnahmen ist zu erkennen, dass es gelungen ist, ein entsprechendes *core-shell* Material darzustellen, das zwei verschiedene Metalle enthält. Aus der EDX-Messung ist weiterhin zu erkennen, dass der Anteil an Platin in dem ausgewerteten Abschnitt höher ist als der Anteil von Palladium. Der Abschnitt wurde bewusst am Rande des Partikels gewählt, um diese Anteile zu beobachten. Die erhaltenen Erkenntnisse gehen mit der Vorgehensweise einher, dass die Schale des Partikels aus Platin bestehen soll und der Kern aus Palladium. In diesem Bild wird jedoch außerdem gezeigt, wie aufgrund des Kirkendalleffektes beide Metalle sehr schnell ineinander verwachsen sind. Man kann also bei dem dargestellten *core-shell* Metallpartikel von einem legierungsähnlichen Mischpartikel sprechen. Die nachfolgenden Systeme beinhalten sowohl das unbeschichtete, vorstrukturierte Palladium, als auch das mit Platin beschichtete Kernmaterial, da beide Materialien nicht durch Vorläuferverbindungen nachträglich in die Struktur eingebracht werden können. In den REM Aufnahmen in Abbildung 175 sind die Partikel gezeigt, welche sich ergeben, wenn zum einen die strukturierten Palladiumpartikel und zum anderen die Legierungspartikel aus Palladium und Platin mit einer Schicht aus amorphen Silica mit Hilfe von Tetraethylorthosilicat ummantelt werden.

Die Synthesebedingungen entsprechen hierbei wieder denen aus den vorhergehenden Abschnitt und es wurde wiederum CTAB als strukturgebendes Tensid verwendet.

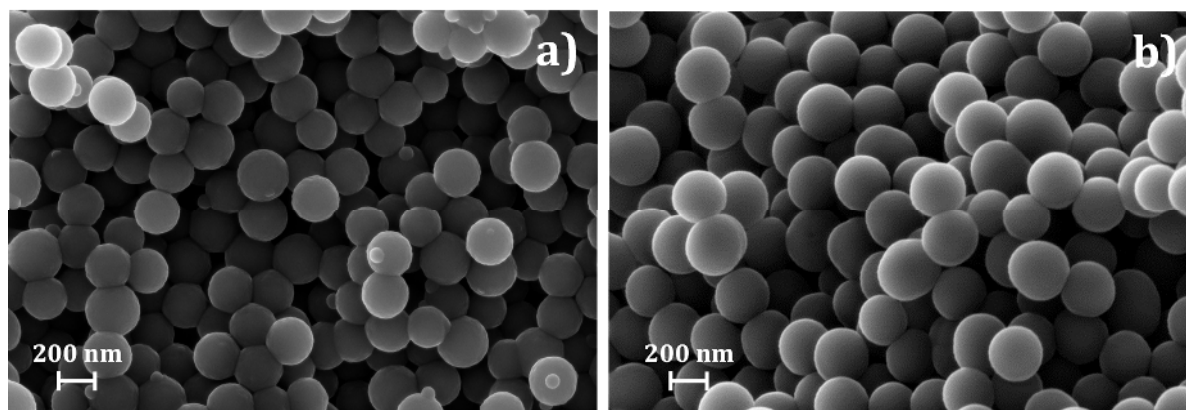


**Abbildung 175:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von a) Pd@SiO<sub>2</sub> und b) {Pd@Pt}@SiO<sub>2</sub>.

Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass in beiden Fällen der Beschichtung monodisperse Produkte erhalten werden konnten. Der Partikeldurchmesser beträgt für das Material, welches ausschließlich Palladium enthält, 200 nm und für das Material, welches einen gemischten Kern enthält, 220 nm. Die Partikeldurchmesser stehen also im Einklang mit den Ergebnissen der vorherigen Materialien. Bevor im Folgenden auch in diesem Fall wieder die Eigenschaften beider Partikelarten näher beleuchtet werden sollen, sind in Abbildung 176 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mehrschaligen Systemen dargestellt, die die beschriebenen Kerne beinhalten.

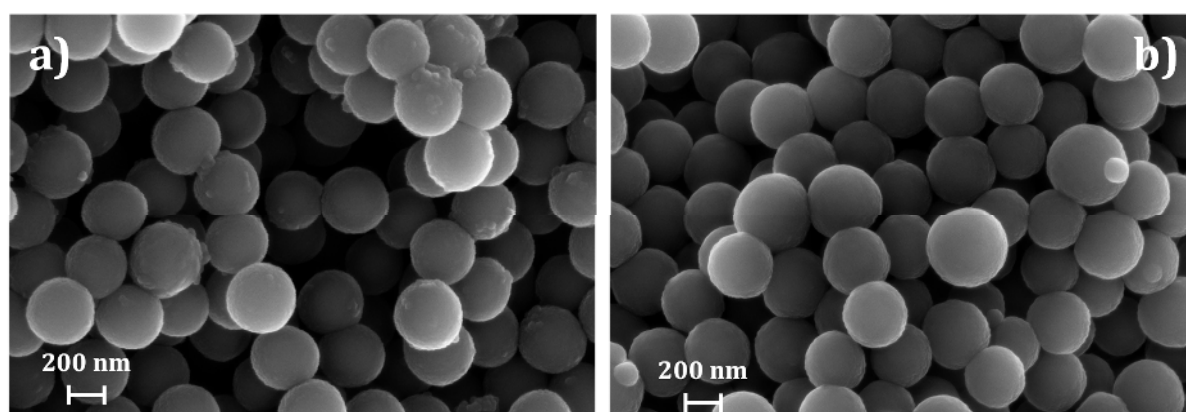


**Abbildung 176:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von a) Pd@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB und b) {Pd@Pt}@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB.

Es ist zu erkennen, dass beide Partikel gute Monodispersitäten zeigen, mit nur einem geringen Anteil an Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche. Es ist jedoch zu beobachten, dass die Partikel, welche ausschließlich Palladium als Kernmaterial enthalten, einen höheren Anteil an Verunreinigungen aufweisen. Offenbar ist das poröse Platin ein schlechterer Kondensationskeim als das beschichtete Partikel.

Die Partikelgröße des Materials, welches nur Palladium enthält liegt hierbei bei 230 nm und die Partikelgröße des Materials mit einem gemischten Kern liegt bei 250 nm.

Zur Betrachtung der Eigenschaften der Materialien wurden auch hier zunächst Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 177 gezeigt sind.

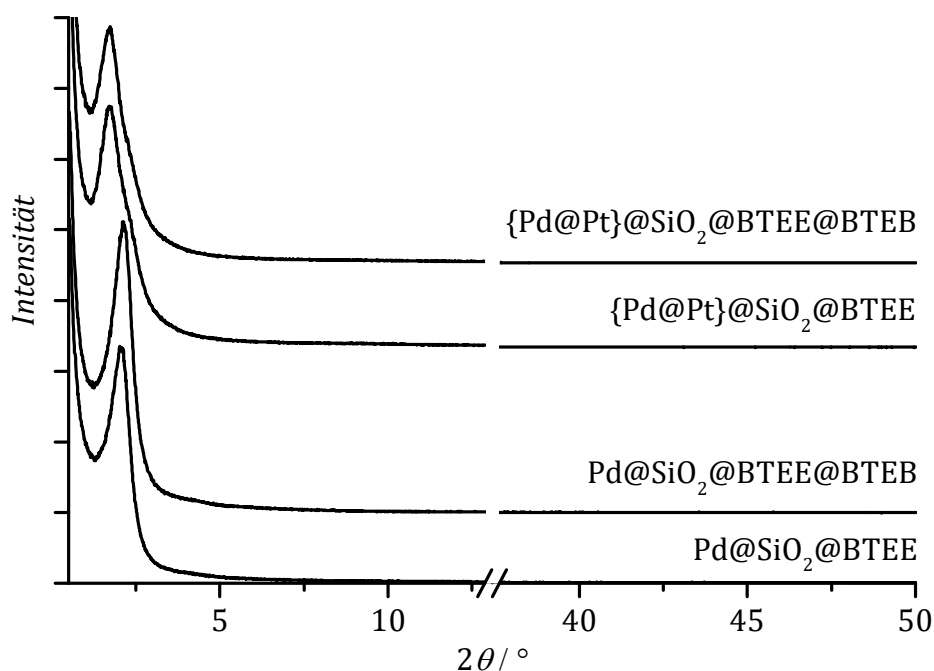


**Abbildung 177:** Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen von unterschiedlichen *core-shell* Systemen, die poröse Palladiumpartikel bzw. Pd@Pt als Kernmaterial besitzen.

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen treten bei allen Systemen wieder die typischen Reflexe im Bereich von einem  $2\theta$ -Wert von  $2^\circ$  auf. In den hohen Winkelbereichen, in denen die Reflexe der Volumenmaterialien von Palladium und Platin zu erwarten sind, können keine Reflexe detektiert werden, so dass auch hier ausgesagt werden kann, dass das Kernmaterial vollständig eingehüllt wurde. Tabelle 37 zeigt eine Übersicht über die Daten, die sich aus der Auswertung der Diffraktogramme ergeben.

**Tabelle 37:**  $2\theta$ -Werte,  $d$ -Werte und Gitterparameter  $a$  von unterschiedlichen *core-shell* Systemen, die poröse Palladiumpartikel bzw. Pd@Pt als Kernmaterial besitzen.

| Material                            | $2\theta$ -Wert<br>[°] | $d$ -Wert<br>[nm] | Gitterparameter $a$<br>[nm] |
|-------------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| {Pd@Pt}@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 1.8                    | 4.9               | 5.7                         |
| {Pd@Pt}@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 1.8                    | 4.9               | 5.7                         |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB      | 2.2                    | 4.0               | 4.6                         |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE@          | 2.2                    | 4.0               | 4.6                         |

Man kann also wieder auf eine Ordnung innerhalb der PMO-Schalen rückschließen. Die Werte für alle Materialien zeigen einen ähnlichen Effekt wie die Materialien, die reine Kolloidpartikel beinhalten und der Reflex den doppelten Porendurchmesser anzeigt. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Materialien, welche einen Kern aus dem porösen Metallgemisch haben, Reflexe zeigen, die zum einen breiter sind, als die entsprechenden Reflexe der Materialien mit einem reinen Palladiumkern, und zum anderen eine Verschiebung hin zu den gezeigten kleineren  $2\theta$ -Werten auftritt. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Kolloidlösungen mit unterschiedlichen Synthesewegen beider Kerne, hat sich auch die Ordnung innerhalb der Schalen leicht verändert. Im Weiteren sollen nun zunächst die Eigenschaften der Porensystems des Materials mit dem porösen Palladiumkern untersucht werden. Die Untersuchung erfolgte wieder mit Hilfe von Stickstoffphysisorptionsmessungen an den untersuchten Materialien. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 178 dargestellt in Form der aufgenommenen Isothermen und den daraus berechneten Porengrößenverteilungen.

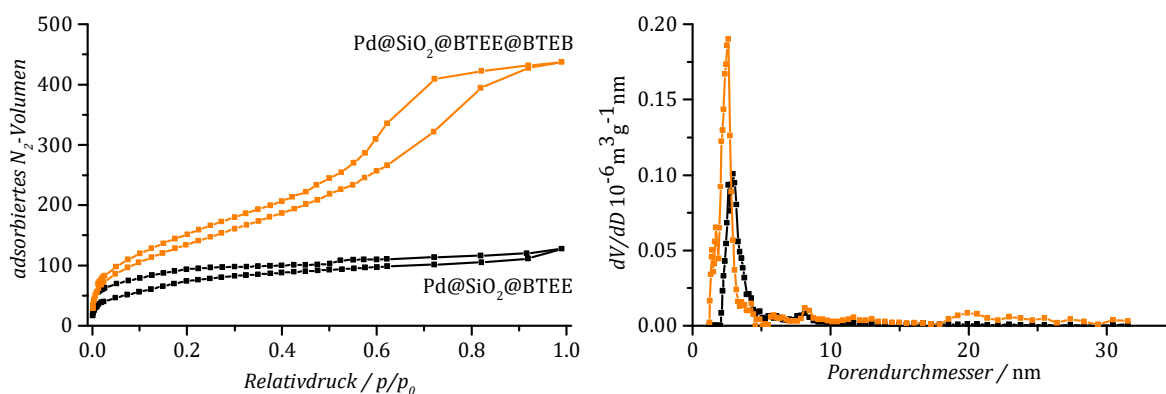


**Abbildung 178:** Vergleich von Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen von *core-shell* Materialien mit einem porösen Palladiumpartikel als Kernmaterial. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Beide Isothermen folgen dem Verlauf einer Typ IV(b) Isotherme. Die Isotherme des zweischaligen Materials zeigt hier eine große Hysterese über einen weiten Relativdruckbereich, der auf interpartikuläre Zwischenräume hindeutet. Die Porengrößenverteilung zeigt, dass einheitliche Porendurchmesser erhalten werden. Eine Übersicht über die Kenndaten der Auswertung der Physisorption liefert Tabelle 38.

**Tabelle 38:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen von *core-shell* Materialien mit einem porösen Palladiumpartikel als Kernmaterial

| Material                       | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 740                                   | 0.64                                 | 2.7                      |
| Pd@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 270                                   | 0.16                                 | 2.8                      |

Da die Porosität, die hier bestimmt wird, ausschließlich aus dem Porensystem der PMO-Schale stammt, da der poröse Kern bei diesen Materialien noch von einer amorphen Silicaschale umgeben ist, kann man von einem einheitlichen Porensystem mit einer nennenswerten Oberfläche und einem Porenvolumen, welches im Vergleich mit den anderen Systemen, in der erwarteten Größenordnung. Die Werte für die Oberflächen liegen etwas unter den Werten der vorher beschriebenen Systeme. Diese Verkleinerung der spezifischen Oberfläche lässt sich darauf zurückführen, dass der poröse Palladiumkern trotz der Porosität ein höheres Gewicht aufweist. Der Porendurchmesser zeigt ein weiteres Mal einen Wert, der etwas unter dem typischen Wert für Materialien liegt, die mit CTAB dargestellt wurden. Im Vergleich mit den anderen Materialien stimmt der Porendurchmesser jedoch überein, so dass festgestellt werden kann, dass unter den verwendeten Bedingungen kleinere Porendurchmesser entstehen. Das Porensystem der Materialien mit einem Kern aus gemischten Metallen soll ebenfalls mit Hilfe der Stickstoffphysisorption untersucht werden. Die entsprechende graphische Auswertung ist in Abbildung 179 aufgetragen.

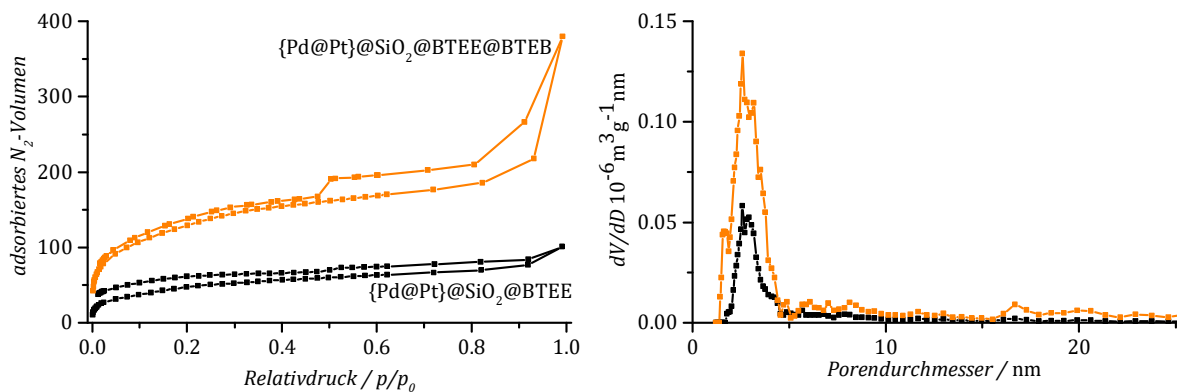


**Abbildung 179:** Vergleich von Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen von *core-shell* Materialien mit einem porösen {Pd@Pt}-Partikel als Kernmaterial. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Es zeigt sich ein ähnliches Bild, wie schon zuvor bei den Materialien, die nur einen porösen Palladiumkern besitzen. Die Isothermen beider *core-shell* Materialien zeigen einen Verlauf des Typ IV(b). Die Isotherme des zweischaligen Materials zeigt auch hier weder eine Hysterese, die jedoch durch einen charakteristischen Abfall bei einem Relativdruck von ca. 0,45 geprägt ist. Dieser Abfall des Desorptionsastes ist typisch für interpartikuläre oder Kavitationseffekte. Tabelle 39 zeigt die numerischen Ergebnisse in einer Übersicht.

**Tabelle 39:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen von *core-shell* Materialien mit einem porösen {Pd@Pt}-Partikel als Kernmaterial

| Material                            | BET-<br>Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| {Pd@Pt}@SiO <sub>2</sub> @BTEE@BTEB | 461                                       | 0.41                                 | 2.8                      |
| {Pd@Pt}@SiO <sub>2</sub> @BTEE      | 171                                       | 0.11                                 | 2.8                      |

Wie bereits aus der graphischen Auftragung abgeleitet, untermauern auch die Zahlenwerte, dass poröse Systeme entstanden sind. Die Werte für die Oberflächen liegen etwas unter den Werten der vorher beschriebenen Systeme. Diese zusätzliche Verkleinerung der spezifischen Oberfläche lässt sich darauf zurückführen, dass der poröse Palladiumkern in diesem Material noch zusätzlich von einer Platinschicht umgeben ist, die trotz der Porosität zusätzliches Gewicht in das Kernmaterial bringt und so zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche führt. Der Porendurchmesser zeigt ein auch hier einen Wert, der etwas unter dem typischen Wert für Materialien liegt, die mit CTAB dargestellt wurden. Im Vergleich mit den anderen Materialien stimmt der Porendurchmesser jedoch ebenfalls überein, so dass festgestellt werden kann, dass unter den verwendeten Bedingungen kleinere Porendurchmesser entstehen. In einem weiteren Reaktionsschritt erfolgte wieder die Umsetzung der erhaltenen *core-shell* Systeme zu den entsprechenden *yolk-shell* Systemen. Die Behandlung mit dem Ätzreagenz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> führte jedoch zu Systemen, die keine Porosität aufweisen und deren Partikel stark agglomeriert sind. Auch durch Änderung der Reaktionstemperatur oder der Reaktionsdauer konnte die Qualität der Produkte nicht verbessert werden. Der vorstrukturierte Kern sorgt offenbar dafür, dass der Ätzprozess nicht zu definierten Produkten mit geordneten Porensystemen führt. Als Ursache hierfür ist anzuführen, dass die strukturierten Kerne ebenfalls durch das Ätzreagenz angegriffen werden und dabei unkontrollierte Nebenreaktionen auslösen. Aufgrund der agglomerierten Endprodukte ist es z.B. vorstellbar, dass eine Konzentrationsveränderung des Ätzreagenzes stattgefunden, wodurch der Ätzprozess schneller verläuft und die Schalen und das Kernmaterial in gleichem Maße gelöst werden und so zu einem undefinierten Material kondensieren.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Umsetzung eines *core-shell* Systems zu einem *yolk-shell* System, welches einen vorstrukturierten Kern hat, mit den hier verwendeten Methoden nicht möglich ist.

#### 4.2.7. Zusammenfassung und Zwischenergebnis

Wie der Abschnitt 4.2.3 gezeigt hat, ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, yolk-shell Partikel darzustellen, die eine hohe Monodispersität aufweisen. Abbildung 180 zeigt den Syntheseweg, über den diese Materialien erfolgreich dargestellt werden konnten.

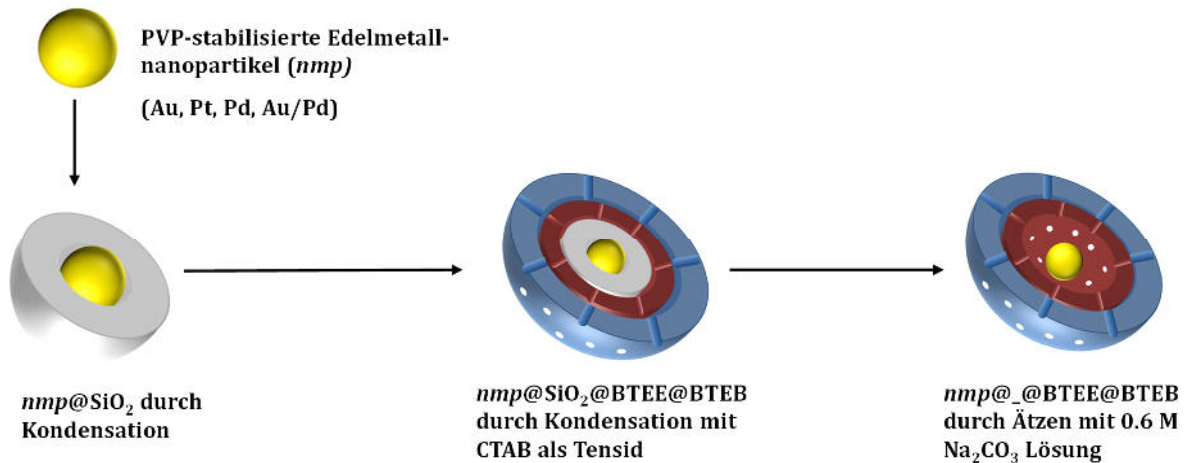


**Abbildung 180:** Auszug aus dem allgemeinen Syntheschema, mit dessen Hilfe die *yolk-shell* Materialien in dieser Arbeit dargestellt worden sind. *nmp* bezeichnet hierbei die verschiedenen Kernpartikel, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Durch den Prozess des selektiven Ätzens mit Hilfe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ist es gelungen, einen Hohlraum zu erzeugen, in dem sich jeweils ein katalytisch aktiver Goldkern befindet und das amorphe Silicamaterial quantitativ entfernt werden konnte. Durch die Verwendung des Tensids Cetyltrimethylammoniumbromids ist es gelungen, ein Porensystem über alle PMO-Schalen einzuführen, welches eine sehr definierte Porengröße zeigt. Bei allen Synthesen wurde das Tensid in einem letzten Schritt nach dem Aufbringen der Schalen entfernt, um zu vermeiden, dass das Porensystem der inneren Schale durch die Vorläuferverbindung der zweiten Schale blockiert wird. Tabelle 40 zeigt eine Übersicht über die porösen Eigenschaften der *yolk-shell* Materialien, die in dieser Arbeit dargestellt wurden. Als Ergänzung sind hier ebenfalls die dargestellten *core-shell* Systeme (CSN) gezeigt.

**Tabelle 40:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen der dargestellten *yolk-shell* Materialien mit verschiedenen Zentralmetallen. Die beiden letzten Materialien beschreiben *core-shell* Materialien (CSN).

| Zentralmetall                | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Gold                         | 1048                                  | 1.28                                 | 3.5                      |
| Palladium                    | 779                                   | 0.68                                 | 3.2                      |
| Platin                       | 1160                                  | 0.79                                 | 2.8                      |
| Palladium/Gold               | 850                                   | 0.62                                 | 3.2                      |
| CSN mit Palladium<br>(porös) | 740                                   | 0.64                                 | 2.7                      |
| CSN mit<br>Palladium/Platin  | 461                                   | 0.41                                 | 2.8                      |

Es wurde gezeigt, dass die Schalen sukzessive auf das System aufgebaut wurden und keine Vernetzung beider Vorläuferverbindungen innerhalb der Schalen stattgefunden hat. Weiterhin konnte die Bildung von Nebenprodukten weitestgehend unterdrückt werden. Wie sich durch Vergleichssynthesen in Abschnitt 4.2.3.10 gezeigt hat, ist in den dargestellten Systemen sehr von Vorteil ist, wenn die innere Schale eines Mehrschalensystems aus einem ethanverbrückten PMO besteht und die äußere Schale aus einem benzolverbrückten PMO. Die Änderung dieser Reihenfolge wirkt sich, wie dargestellt, sehr auf die Einheitlichkeit des Endproduktes aus, da in diesem Produkt weniger Fremdphasen in Form von kleinen PMO-Partikeln entstehen, die die Monodispersität der Proben negativ beeinflusst. Die Monodispersität nimmt durch die Bildung von Nebenprodukten ab und die Oberflächenmorphologie der Partikel wird deutlich heterogener. Die erfolgreich dargestellten Systeme mit der passenden Anordnung der PMO-Schalen sind von hoher Qualität und werden in Abschnitt 4.2.8 hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität getestet. Auf der Basis der Ergebnisse der *yolk-shell Partikel* mit einem Goldkolloid als katalytisch aktivem Zentralteil konnten in den Abschnitten 4.2.4 bis 4.2.6 erfolgreich weitere *yolk-shell* Materialien dargestellt werden, die verschiedene Metallpartikel (Palladium, Platin, Mischung aus Palladium und Gold) als Kernmaterialien beinhalten. Die PMO-Schalen wurde stets aus den Vorläuferverbindungen 1,2-(Bistriethoxysilyl)ethan und 1,4-(Bistriethoxysilyl)benzol dargestellt. Der Ätzprozess, der aus den *core-shell* Materialien die jeweiligen *yolk-shell* Materialien erzeugt, konnte auch hier mit Hilfe von 0.6 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung bei allen Systemen selektiv und quantitativ durchgeführt werden. Die Systeme mit einem vorstrukturierten Metallkern führten hingegen nicht zu geordneten, porösen Systemen mit mehreren Schalen.

#### 4.2.8. Einsatz der *yolk-shell* Materialien in katalytischen Testreaktionen

Die erfolgreich dargestellten Systeme sollen in diesem Abschnitt hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht werden. Hierzu wurde als eine geeignete Testreaktion die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mittels Sauerstoff gewählt. Diese Reaktion kann grundsätzlich durch Metallnanopartikel katalysiert werden kann. Abbildung 181 zeigt den schematischen Reaktionsverlauf dieser Reaktion.

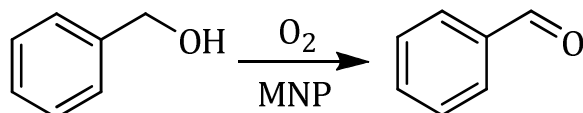


**Abbildung 181:** Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mittels Sauerstoff unter Einsatz von Metallnanopartikeln als Katalysator.

MNP steht hierbei für Metallnanopartikel und soll sowohl die reinen Metallkolloide als auch die Kernpartikel eines *yolk-shell* Materials symbolisieren. Zunächst sollen die Ergebnisse des Modellsystems mit Gold als Zentralpartikel dargestellt und beschrieben werden. Eine Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse der Katalyseversuche liefert Tabelle 41. Die Ausbeute an Benzaldehyd wurde hierbei und bei allen weiteren Katalyseversuchen aus den Signalen der erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestimmt.

**Tabelle 41:** Übersicht über die durchgeführten Vergleichs- und Blindsysteme der Testreaktion.

| <i>Katalysator</i> | <i>Reaktionsbedingungen</i> | <i>Ausbeute [%]</i> |
|--------------------|-----------------------------|---------------------|
| -                  | 3 h, <i>rt</i>              | -                   |
| -                  | 12 h, <i>rt</i>             | -                   |
| -                  | 24 h, <i>rt</i>             | -                   |
| -                  | 24 h, 50 °C                 | Spuren              |
| Au-Kolloid (30 nm) | 3 h, <i>rt</i>              | Spuren              |
| Au-Kolloid (30 nm) | 24 h, <i>rt</i>             | ca. 20              |
| Au-Kolloid (30 nm) | 24 h, 50 °C                 | 25                  |
| Au-Kolloid (30 nm) | 48 h, 50 °C                 | 10                  |

Zunächst wurden Blindreaktionen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Wie in der Tabelle dargestellt, wurde zunächst das Verhalten von Benzylalkohol in reinem Wasser unter den gezeigten Reaktionsbedingungen untersucht. Dann wurde in weiteren Experimenten reines Goldkolloid hinzugefügt und wieder entsprechende Reaktionsbedingungen eingestellt. Zur Veranschaulichung sollen nun entsprechende NMR-Spektren gezeigt werden, die die Ergebnisse der Katalysen zeigen. Abbildung 182 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das nach 24 h bei Raumtemperatur Reaktion aus der Reaktionslösung aufgenommen worden ist, ohne dass ein Katalysator zugesetzt wurde.

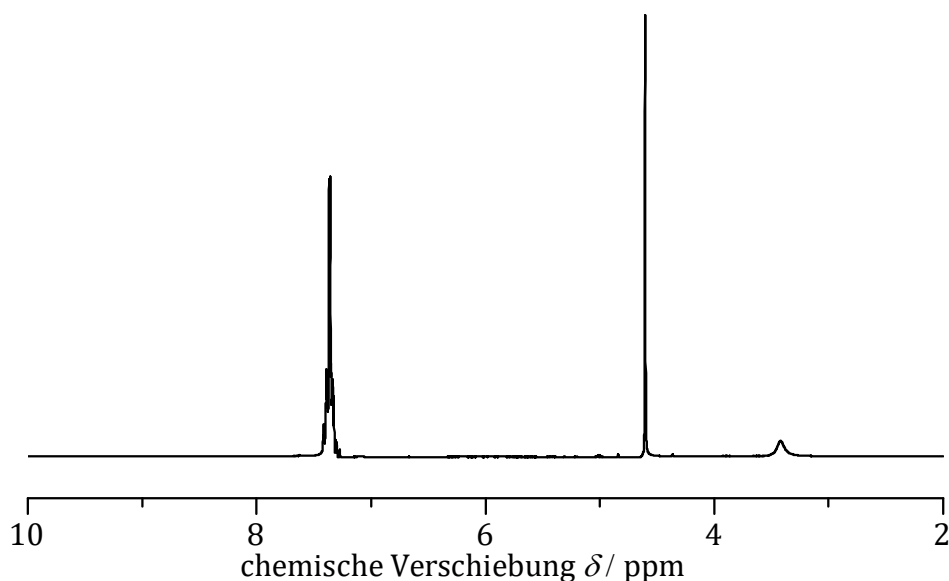


**Abbildung 182:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Reaktion von Benzylalcohol zu Benzaldehyd. Es wurde kein Katalysator zugesetzt und die Reaktion wurde für 24 h bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im NMR-Spektrum sind die Signale der aromatischen H-Atome zu erkennen bei einer chemischen Verschiebung zwischen 7 und 8 ppm. Weiterhin sind die Signale der H-Atome der Methylengruppe des Benzylalkohols zu erkennen bei einer chemischen Verschiebung von 4.6 ppm. Darüber hinaus sind keine Signale zu erkennen, so dass keine Umsetzung des Benzylalkohols stattgefunden hat. So wurde die Reaktion zunächst bei Raumtemperatur bei unterschiedlicher Reaktionsdauer durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass keine signifikanten Mengen des Zielmoleküls detektiert werden konnten. Dann wurde die Temperatur erhöht, um einen möglichen Umsatz anzuzeigen. Es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 50 °C Spuren von Benzaldehyd im NMR-Spektrum entdeckt werden konnten. In weiteren Versuchen wurden Testreaktionen durchgeführt, die reines Goldkolloid als Katalysator verwendet haben.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigt sich bereits bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von 24 h eine Ausbeute von 20 % des Zielmoleküls. Wird die Temperatur auf 50 °C erhöht, erhöht sich die Ausbeute an Benzaldehyd geringfügig auf 25 %. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 183 soll diese Ausbeute an Benzaldehyd verdeutlichen.

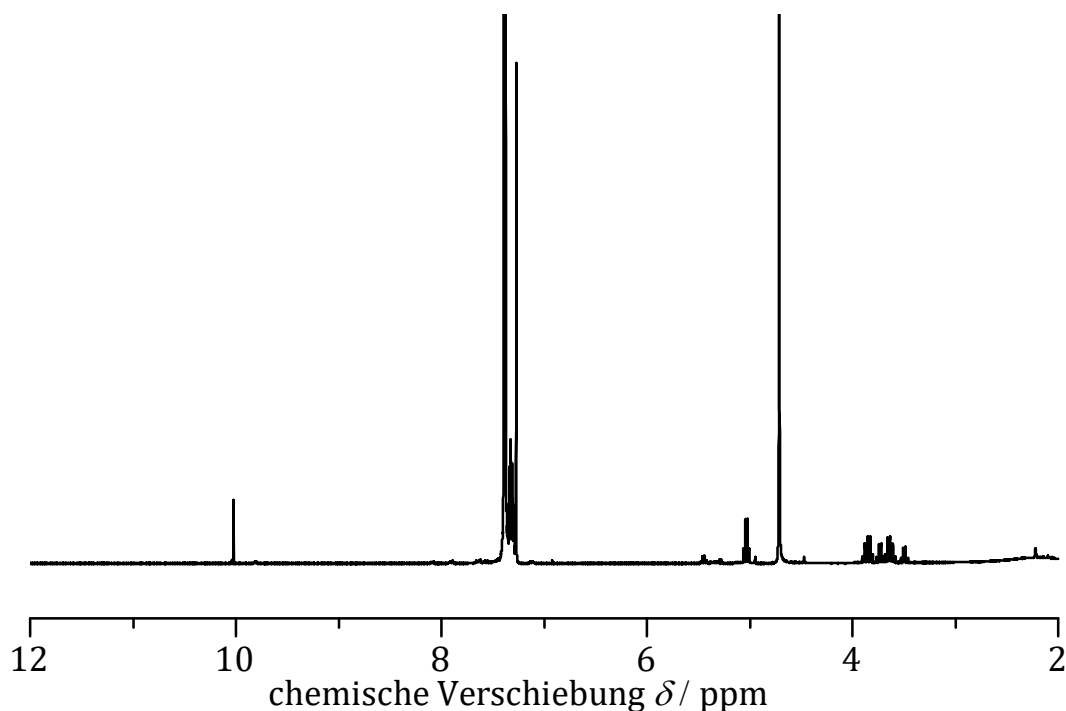


**Abbildung 183:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Reaktion von Benzylalohol zu Benzaldehyd. Es wurde ein Au-Kolloid (30 nm Partikeldurchmesser) als Katalysator zugesetzt und die Reaktion wurde für 24 h bei 50 °C durchgeführt.

Neben einem Multipllett im aromatischen Bereich (7-8 ppm), welches hier von den aromatischen Wasserstoffatomen des Alkohols und des Aldehyds verursacht wird, und einem Signal für die Methylenprotonen (4.6 ppm) ist bei diesem Spektrum ein weiteres Signal bei einer chemischen Verschiebung von 10 ppm zu erkennen. Anhand der Verschiebung kann dieses Signal dem Wasserstoffatom der Aldehydfunktion zugeordnet werden. Dieses Signal dient in diesem Abschnitt zur Feststellung der Ausbeute an Aldehyd und somit der Wirksamkeit der Katalysatoren. Neben diesen Signalen sind auch hier keine weiteren spezifischen Signale zu erkennen. Wird die Reaktionsdauer weiter erhöht, ist zu erkennen, dass die Ausbeute an Benzaldehyd wieder abnimmt. Dieser Effekt ist auf eine Nebenreaktion der Testreaktion zurückzuführen. So erfolgt ab einem bestimmten Zeitpunkt eine Disproportionierung des gebildeten Benzaldehyds zu Benzoesäure und Benzylalkohol. Abbildung 184 zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, auf dem dieser Zerfall zu erkennen ist.

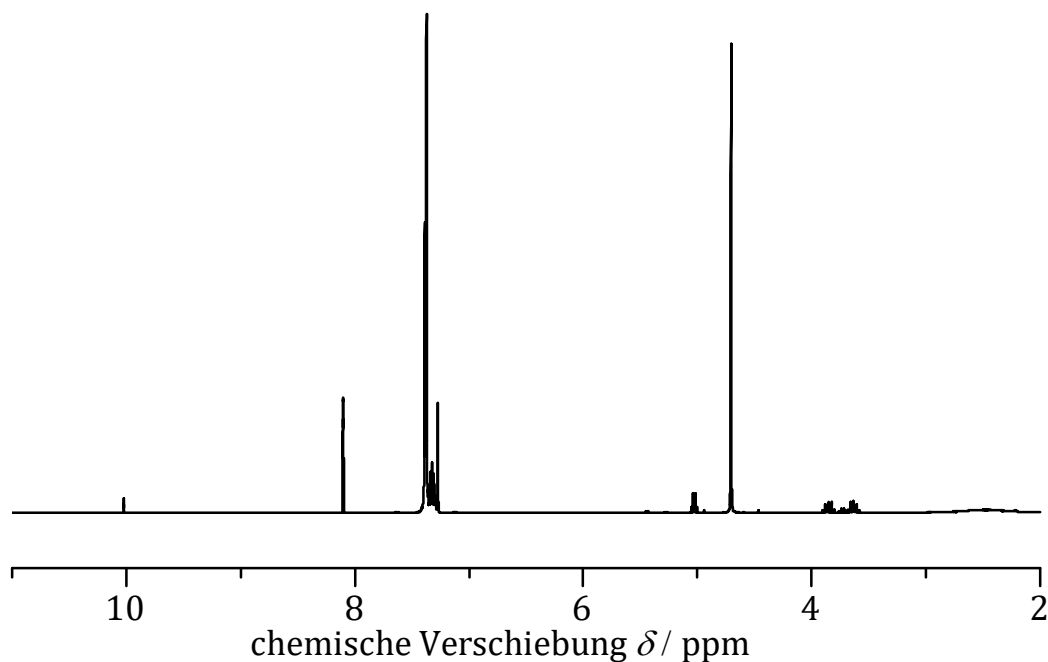


**Abbildung 184:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Reaktion von Benzylalcohol zu Benzaldehyd. Es wurde ein Au-Kolloid (30 nm Partikeldurchmesser) als Katalysator zugesetzt und die Reaktion wurde für 48 h bei 50 °C durchgeführt.

Neben den bereits diskutierten Signalen ist hier ein zusätzliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8.1 ppm zu erkennen, welches den H-Atomen in *meta*-Stellung zur Carbonsäuregruppe zugeordnet werden kann. Der Anteil an nachweisbarem Benzaldehyd sinkt dementsprechend wieder. Mit Hilfe dieser Vergleichswerte wurden jetzt die neu dargestellten *yolk-shell* Katalysatoren eingesetzt und hinsichtlich ihrer Effizienz getestet. Tabelle 42 zeigt die Ergebnisse der Testreaktion unter Einsatz geeigneter *yolk-shell* Systeme. Die Bedingungen wurden entsprechend der oben ermittelten optimalen Parameter gewählt.

**Tabelle 42:** Übersicht über die Ergebnisse der Testreaktion mit den verschiedenen dargestellten goldhaltigen Katalysatorsystemen.

| <i>Katalysator</i> | <i>Reaktionsbedingungen</i> | <i>Ausbeute [%]</i> |
|--------------------|-----------------------------|---------------------|
| Au@_@BTEE          | 12 h, 50 °C                 | Spuren              |
| Au@_@BTEE@BTEB     | 12 h, 50 °C                 | Spuren              |
| Au@_@BTEE          | 24 h, 50 °C                 | 25                  |
| Au@_@BTEE@BTEB     | 24 h, 50 °C                 | 25                  |

Es zeigt sich, dass sowohl durch das *yolk-shell* System mit einer PMO-Schale als auch durch das *yolk-shell* System mit zwei PMO-Schalen die katalytische Aktivität des Zentralpartikels nicht reduziert wird, sondern die Ausbeuten der Vergleichsreaktion mit reinem Goldkolloid als Katalysator erreicht werden. Es zeigt sich jedoch weiterhin, dass die Reaktionsdauer entscheidend ist, da bei einer kürzeren Reaktionszeit kaum eine Umsetzung des Eduktes erzielt werden konnte.

Dieses Ergebnis steht sehr deutlich im Einklang mit den Erwartungen, da die Schalen naturgemäß eine Erhöhung der Diffusionszeit der Edukte bewirken. Die Edukte müssen zunächst durch das Porensystem der Schale bzw. der Schalen diffundieren, um den katalytisch aktiven Kern zu erreichen. Erfreulicherweise tritt diese Erhöhung der Diffusionsdauer nicht in einem Maße auf, das die Reaktion grundsätzlich hemmt. Da die Umsatzwerte vergleichbar sind, kann man davon ausgehen, dass die Diffusion durch die PMO-Schalen bei dieser Beispielreaktion keinen Einfluss auf den Katalyseprozess hat. Bei einer Reaktionsdauer von 24 h scheint dieser Faktor fast vollständig kompensiert zu sein.

Aufbauend auf den Katalyseexperimenten mit den goldhaltigen Systemen wurden auch die anderen dargestellten *yolk-shell* Systeme hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Tabelle 43 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse der Blindversuche noch einmal aufgeführt.

**Tabelle 43:** Übersicht über die Ergebnisse der Testreaktion mit weiteren dargestellten Katalysatorsystemen und den entsprechenden Vergleichs- und Blindversuchen.

| <i>Katalysator</i> | <i>Reaktionsbedingungen</i> | <i>Ausbeute [%]</i> |
|--------------------|-----------------------------|---------------------|
| -                  | 3 h, <i>rt</i>              | -                   |
| -                  | 24 h, <i>rt</i>             | -                   |
| -                  | 24, 50 °C                   | Spuren              |
| Pd Kolloid         | 24 h, 50 °C                 | 20                  |
| Pd@_@BTEE          | 24 h, 50 °C                 | 20                  |
| Pd@_@BTEE@BTEB     | 24 h, 50 °C                 | 20                  |
| Pt Kolloid         | 24 h, 50 °C                 | ca. 10              |
| Pt@_@BTEE          | 24 h, 50 °C                 | ca. 10              |
| Pt@_@BTEE@BTEB     | 24 h, 50 °C                 | ca. 10              |

Es zeigt sich, dass auch die Systeme, welche Platin und Palladium als Kernmaterial enthalten, ebenfalls nicht durch die Schalen in ihrer katalytischen Aktivität beeinflusst werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit eignet sich jedoch auch diese Reaktion für Testversuche.

Als letzte katalytisch aktive Komponente wurde das *yolk-shell* System untersucht, welches einen Kern aus dem gemischten Kolloid Au/Pd besitzt. Aus den zuvor durchgeführten Katalyseversuchen zeigte sich, dass die besten Ergebnisse für die Katalyse bei einer Dauer von 24 h und 50 °C erzielt werden konnten. Daher wurden die Systeme mit einem Mischkolloid als Kernmaterial bei diesen Bedingungen getestet.

Tabelle 44 zeigt einen Vergleich zwischen der katalytischen Aktivität des reinen Kolloids und der jeweils dargestellten Schalensysteme.

**Tabelle 44:** Übersicht über die Ergebnisse der Testreaktion mit dargestellten Katalysatorsystemen, die einen Kern aus dem Mischkolloid Au/Pd enthalten.

| <i><b>Katalysator</b></i> | <i><b>Reaktionsbedingungen</b></i> | <i><b>Ausbeute [%]</b></i> |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Au/Pd-Kolloid             | 24 h, 50 °C                        | ca. 20                     |
| Au/Pd@_@BTEE              | 24 h, 50 °C                        | ca.10                      |
| Au/Pd@_@BTEE@BTEB         | 24 h, 50 °C                        | ca. 10                     |

Wie sich aus der Tabelle zeigt, weist das Ausgangskolloid eine signifikante katalytische Aktivität auf mit einem Umsatz von etwa 20 %. Die *yolk-shell* Materialien zeigen eine leicht niedrigere Aktivität. Das ist evtl. auf den Agglomerationseffekt zurückzuführen, der schon zuvor diskutiert wurde. Es ist demnach denkbar, dass die Metallpartikel während der Katalyse agglomeriert sind und die katalytische Aktivität abgenommen hat. Bei dem Blindversuch mit der reinen Mischkolloidlösung erfolgte eine stetige Durchmischung des Kolloids, so dass der Agglomerationsprozess hierdurch verlangsamt werden konnte. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass es gelungen ist, *yolk-shell* Systeme mit unterschiedlichen Metallkernen darzustellen, die eine signifikante katalytische Aktivität zeigen, die in der Regel vergleichbar ist mit der Aktivität des reinen Kernmaterials. Vergleicht man alle Systeme untereinander, zeigt das System, welches Gold als Kernmaterial beinhaltet, die größte katalytische Aktivität für die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd. Vergleicht man die Werte in den Tabellen für die unterschiedlichen Systeme, stellt sich heraus, dass dieser Unterschied in der Aktivität nicht durch die Anordnung der PMO-Schalen verursacht wird, sondern Gold für diese Art der Reaktion die besten Umsätze liefert. Selbst eine goldhaltige Mischung steigert nicht den Umsatz dieser Reaktion, sondern führt ebenfalls zu einer Verringerung der Ausbeute an Zielprodukt.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Wirt-/Gast-Strukturen erzeugt, die für eine spätere Anwendung in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden können. Die dargestellten Strukturen ermöglichen z. B. eine Größenselektivität durch die verwendeten Porengrößen in den PMO-Schalen in Kombination mit einer Chemoselektivität durch die Funktionalitäten, welche in die PMO-Schalen eingebracht werden können. So ist es möglich, in einem Gemisch aus mehreren Edukten sehr selektiv einzelne Reaktion zu katalysieren, um spezifische Produkte zu erhalten, die aus dem Gemisch direkt aufgearbeitet werden können. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden zunächst der Ansatz verfolgt, die Größenselektivität für eine Katalyse durch die Belegung der Mesoporen des *mixed*-MOFs UMCM-1 mit Goldclustern einer definierten Größe ( $\text{Au}_{55}$ @UMCM-1) in die Struktur einzuführen. Die beste Selektion der Porenbelegung konnte erreicht werden, indem  $\text{Au}_{55}$ -Cluster während der MOF-Synthese in den Prozess eingebracht worden sind.

In der Darstellung der Sorptionseigenschaften der dargestellten Materialien ist zu erkennen, dass die selektive Blockierung der Mesoporen erfolgreich war. Die Porengrößenverteilung zeigt fast ausschließlich Poren mit einem Durchmesser von 1.6 nm während der Mesoporenbereich keine signifikanten Porenanteile zeigt. Die Form der Isotherme folgt vorwiegend einem Typ-I Verlauf. In der vergrößerten Darstellung wird darüber hinaus deutlich, dass die Desorption verzögert einsetzt, was dafürspricht, dass die Mesoporenkanäle blockiert sind, so dass die Desorption des Adsorptivgases über die Mikroporen erfolgen muss.

Ein entscheidendes Merkmal bei der Synthese dieser Wirt-/Gastverbindung war die Erhaltung der Kristallinität und somit der Gerüststruktur des MOFs. Wie sich gezeigt hat, hat die Intensität der Reflexe des beladenen Materials etwas abgenommen, was aufgrund der Beladung zu erwarten war. Das Röntgenbeugungsdiffraktogramm insgesamt ist jedoch in guter Übereinstimmung erhalten geblieben. Die Reflexe der inneren Ordnung der Goldcluster sind in den beladenen Proben nicht zu erkennen, da die Cluster statistisch über die Struktur verteilt sind und damit keine ausreichende Periodizität aufweisen, um im Röntgenpulverdiffraktogramm Reflexe mit ausreichender Intensität zu erzeugen.

Für die Anwendung als selektiver Katalysator ist in fortführenden Arbeiten zu untersuchen, ob es geeignete Wege gibt, die Beladungsdichte der Gerüststruktur zu erhöhen. Wie weiter oben beschrieben, ist es über die verwendeten Wege nicht gelungen, eine Beladungsdichte über einem Wert von etwa 1 wt% an  $\text{Au}_{55}$ -Clustern zu erreichen, ohne die Struktur zu zerstören. Für eine effektive Katalysewirkung ist es notwendig, die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren zu erhöhen.

Trotz der niedrigen Beladungsdichte konnten die Mesoporenkanäle der Struktur in so hohem Maße belegt werden, dass die Mesoporen nicht mehr per Gassorption detektierbar sind. Die Mikroporen hingegen sind vollständig erhalten, so dass der Zugang zu den katalytisch aktiven Goldpartikeln erhalten bleibt. In einer Kooperationsarbeit mit der Arbeitsgruppe von Richard Palmer hat sich weiterhin gezeigt, dass die Goldpartikel, die in die Struktur eingebracht wurde, einen sehr hohen Ordnungsgrad besitzen. Dieser hohe Ordnungsgrad konnte durch die in dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der Synthesebedingungen von G. Schmid zur Darstellung von Au<sub>55</sub>-Clustern erreicht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden selektive Katalysatoren aus Metallkolloiden hergestellt, die mit mehreren PMO-Schalen mit unterschiedlichen Eigenschaften ummantelt worden sind. Diese PMO-Schalen können Funktionalitäten enthalten, die den Zugang zum katalytisch aktiven Kern bei bestimmten Bedingungen verhindern oder ermöglichen (z.B. spezifische Größe eines Eduktes durch Wahl einer bestimmten Porengröße oder pH-aktive PMO-Schalen). Zur Erzeugung der selektiven Katalysatorsysteme wurde mit Hilfe eines Ätzprozesses eine innere Schale aus amorphem Silica entfernt, um den Metallkern von den PMO-Schalen zu lösen (*yolk-shell* Materialien). Es wurde zunächst ausführlich untersucht, welchen Einfluss unterschiedlichen Tenside auf die Synthese haben. Als Folgeuntersuchung wurde getestet, welches Tensid am besten zur Darstellung der mehrschaligen Materialien geeignet war. Hier stellte sich heraus, dass Cetyltrimethylammoniumbromid für die Synthese der PMO-Schalen die besten Ergebnisse liefern konnte. Auf der Basis dieser Untersuchungen konnten erfolgreich mehrere *yolk-shell* Materialien dargestellt werden, die unterschiedliche Metallpartikel als Kernmaterialien beinhalten. Die PMO-Schalen wurden stets aus den Vorläuferverbindungen 1,2-(Bis(triethoxysilyl)ethan und 1,4-(Bis(triethoxysilyl)benzol dargestellt. Der Ätzprozess, der aus den *core-shell* Materialien *yolk-shell* Materialien erzeugt hat, konnte mit Hilfe von 0.6 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung bei allen Systemen selektiv und quantitativ durchgeführt werden. Abbildung 185 zeigt alle in dieser Arbeit dargestellten *yolk-shell* Materialien.

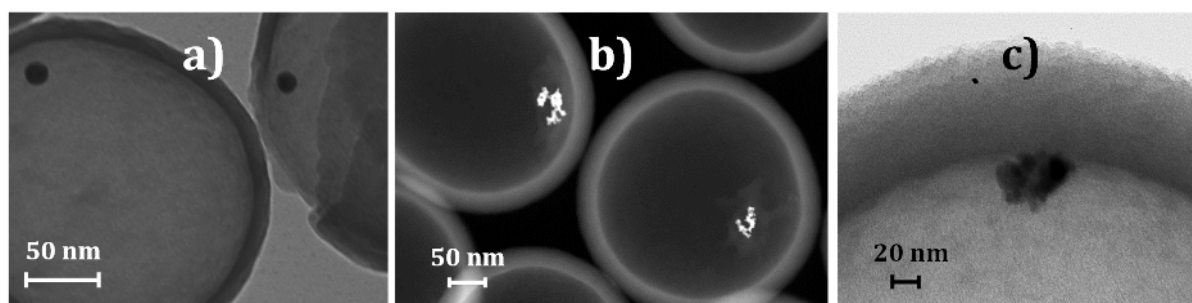


**Abbildung 185:** TEM Aufnahme der dargestellten *yolk-shell* Strukturen mit dem allg. Aufbau *Metal*@\_@BTEE@BTEB; a) Gold als Zentralmetall, b) Palladium als Zentralmetall (HAADF-STEM), c) Platin als Zentralmetall.

Die TEM Aufnahmen zeigen bei allen Metallen den erfolgreichen Aufbau der Systeme mit unterschiedlichen Metallkernen.

Tabelle 45 zeigt eine Zusammenfassung der Daten der Eigenschaften der dargestellten *yolk-shell* Systeme, die mittels Stickstoffphysisorption erhalten wurden.

**Tabelle 45:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen der dargestellten *yolk-shell* Materialien mit verschiedenen Zentralmetallen.

| Zentralmetall | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|---------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Gold          | 1048                                  | 1.28                                 | 3.5                      |
| Palladium     | 779                                   | 0.68                                 | 3.2                      |
| Platin        | 1160                                  | 0.79                                 | 2.8                      |

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, *yolk-shell* Materialien zu erzeugen, die als Zentralmetall Gold, Platin oder Palladium enthalten. Die Tabelle zeigt, dass intakte Porensystem innerhalb der Schalen entstanden sind, die den Metallkern zugänglich machen. Die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit zeigen demnach auch, dass sämtliche dargestellten Materialien eine katalytische Aktivität zeigen, die mit den Kolloiden vergleichbar sind, die nicht von einem Schalensystem umgeben sind. Durch das Aufbringen der Schalen wurde demnach die katalytische Aktivität der Metallkerne nicht nachhaltig verringert.

In weiteren Arbeiten wurden Materialien untersucht, die einen Kern aus einer Mischung verschiedener Metalle enthalten. Nachfolgend werden die Ergebnisse zusammengefasst, die aus diesen Untersuchungen hervorgegangen sind. In Abbildung 186 sind hierfür TEM-Aufnahmen von verschiedenen Materialien gezeigt, die in diesem Abschnitt dargestellt und untersucht worden sind.

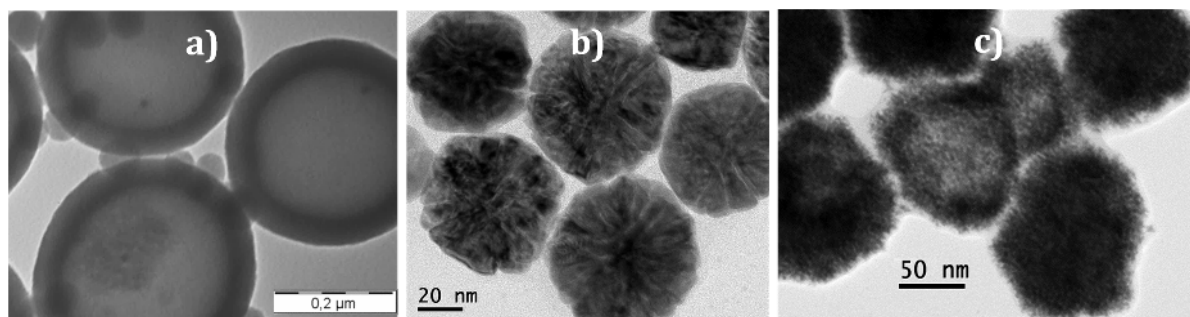


**Abbildung 186:** TEM-Aufnahmen von verschiedenen Strukturen, die in dieser Arbeit mit Hilfe von gemischten Metallen dargestellt wurden. a) *yolk-shell* Material mit einem Kernmaterial aus Palladium und Gold; b) vorstrukturierter Palladiumkern; c) Legierungspartikel aus Palladium und Platin.

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt sich, dass es mit einer Kolloidmischung aus Palladium und Gold gelungen ist, ein vollständiges *yolk-shell* System darzustellen.

Die anderen Ansätze führten zu außergewöhnlichen *core-shell* Systemen, die jedoch nicht mit den beschriebenen Ätzmethoden zu einem *yolk-shell* System umgesetzt werden konnten. Als wahrscheinlichster Grund ist hierbei die Beschaffenheit des vorstrukturierten, porösen Kernmaterials zu nennen, das den Ätzprozessunkontrolliert katalysiert hat, so dass eine definierte Strukturierung des *yolk-shell* Materials nicht erfolgt ist und stattdessen ein beliebig kondensiertes Material entstanden ist.

In Tabelle 46 sind alle Eckdaten der Stickstoffphysisorption noch einmal als Übersicht zusammengefasst.

**Tabelle 46:** BET-Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen dargestellter Materialien mit verschiedenen Zentralmetallen und Metallgemischen.

| Material                     | BET-Oberfläche<br>[m <sup>2</sup> /g] | Porenvolumen<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Porendurchmesser<br>[nm] |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| YSN mit<br>Palladium/Gold    | 850                                   | 0.62                                 | 3.2                      |
| CSN mit Palladium<br>(porös) | 740                                   | 0.64                                 | 2.7                      |
| CSN mit<br>Palladium/Platin  | 461                                   | 0.41                                 | 2.8                      |

Aus der Tabelle zeigt sich, dass die Darstellung des *yolk-shell* Materials mit einem Mischkolloid als Kernmaterial erfolgreich war und in den PMO-Schalen ein intaktes Porensystem entstanden ist, welches die Zugänglichkeit zum katalytisch aktiven Kern ermöglicht. Die Materialien mit einem vorstrukturierten Kern konnten nicht umgesetzt werden, so dass in der Tabelle lediglich die Daten der entsprechenden *core-shell* Materialien dargestellt sind.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit gelungen ist, *yolk-shell* Systeme mit unterschiedlichen Kernmaterialien und gleicher Schalenkonstitution zu erzeugen (Gold, Palladium, Platin, Au/Pd). In Katalysatortests konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität der Metallkerne erhalten bleibt. Hierbei wurden die Synthesemethoden bewusst konstant gewählt, um vergleichbare Bedingungen zu erzeugen.

Durch den Beweis und die Darstellung dieses Synthesekonzeptes ist es nun möglich, diese Eigenschaften auf Systeme zu übertragen, die für eine jeweilige Anwendung maßgeschneidert sind. So ist es denkbar, dass man Funktionalitäten in die PMO-Schalen integriert, so dass das Porensystem z.B. nur bei einem bestimmten pH-Wert zugänglich und diese Eigenschaften mit einer bestimmten Porengröße kombiniert, die durch die Aufbringungen einer zweiten PMO-Schale realisiert wird.

Ein weiteres Beispiel ist die Veränderung der Porengrößen innerhalb der Schalen, um so eine Art Siebeffekt zu erzeugen, der ggf. zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führen kann. Durch diesen Siebeffekt können Edukte wie durch einen Trichter an den Kern geführt werden, so dass die Diffusionsgeschwindigkeit und somit die Effizienz des Katalysators erhöht wird. Die Anwendung und Erweiterung des in dieser Arbeit dargestellten Konzeptes kann zu einer Vielzahl an neuartigen und effizienten heterogenen Katalysatoren führen, die in unterschiedlichen Bereichen der Industrie eingesetzt werden können, in denen sehr spezifische Katalysatoren Verwendung finden, die mehrere Anforderungen kombinieren müssen.

Die Grenzen dieses Konzeptes wurden jedoch auch im Verlauf dieser Arbeit deutlich, da eine Darstellung von *yolk-shell* Materialien mit einem vorstrukturierten Kern mit den gewählten Methoden nicht realisiert werden konnte. In dieser Arbeit wurde diesbezüglich versucht, ein Legierungssystem aus Platin und Palladium, welches darüber hinaus ein inneres Porensystem besitzt, als Kernmaterial zu verwenden. Es hat sich gezeigt, dass *core-shell* Systeme, die ein Kernmaterial mit einem inneren Porensystem besitzen, nicht über den Ansatz des selektiven Ätzens zu *yolk-shell* Systemen umgesetzt werden können. Es ist also offensichtlich, dass insbesondere bei einem Wechsel der katalytisch aktiven Kernmaterialien eine Anpassung des Synthesekonzeptes stattfinden muss.

## 6. Summary and Outlook

In this thesis, different host-/guest-structures were synthesized for further use as selective catalysts. The first part of this work deals with the *mixed*-MOF UMCM-1 in which the mesopores were selectively blocked with gold clusters with a given diameter ( $\text{Au}_{55}$ @UMCM-1). For this purpose, several different preparation methods were investigated. The best results for the selective blocking of the mesopores were obtained by adding  $\text{Au}_{55}$ -clusters into the MOF synthesis procedure.

The sorption properties show that the selective blocking of the mesopores was successful. In the pore size distribution only pores with a diameter of 1.6 nm are seen while there are no pore diameters in the mesopore range are detected. The shape of the isotherm follows the shape of an type-I isotherm. In the magnified depiction a strong hysteresis is obviously present. This is in accordance to the fact that the mesopore channels are blocked so that the desorption process is forced to proceed through the micropores and is therefore delayed.

The x-ray powder diffractogram shows the maintaining of the crystallinity of the MOF- The intensity of the reflexes of the loaded material is reduced but was expected due to the loading of the framework. Nevertheless the x-ray diffraction pattern of the loaded material matches the pattern of the unloaded species in a good manner. The reflexes of the inner alignment of the  $\text{Au}_{55}$ -clusters are not present because the periodicity is too low to create a measurable signal. The integrity of the overall structure is also proved through pictures recorded with a scanning electron microscope (SEM).

The typical needlelike form of the UMCM-1 crystallites is obvious. For further applications as catalysts it is needed to increase the loading density. The methods performed in this work were not suitable to achieve such higher densities without destroying the structure of the framework. To generate effective catalysts it is absolutely necessary to increase the density of the catalytic centres. Besides that the loading density in the synthesized materials is high enough to quantitatively block the mesopores while maintaining the microporosity.

The second part of this work deals with selective catalysts consisting of metal colloids which are coated with different PMO-shells with specific properties so that the catalytic activity of the metal core can be restrained. To generate a selective catalyst, the metal core was separated from the PMO-shells by using an etching process to remove an inner shell consisting of amorphous silica (*yolk-shell* materials). Therefore detailed investigations of the influence of different surfactants took place at first sight to evaluate the best surfactant for the shell syntheses. The best results were obtained by using cetyltrimethylammoniumbromide as surfactant.

By using this optimised synthesis conditions *yolk-shell* materials with different core materials were successfully synthesized. The PMO-shells were always synthesized with 1,2-(bistriethoxysilyl)ethane and 1,4-(bistriethoxysilyl)benzene as precursors. The etching process to transform the *core-shell* materials into *yolk-shell* materials was successfully realized by using 0.6 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. So the etching process was selective and quantitative to the amorphous silica. Figure 193 shows TEM images of the materials which could be synthesized within this work.

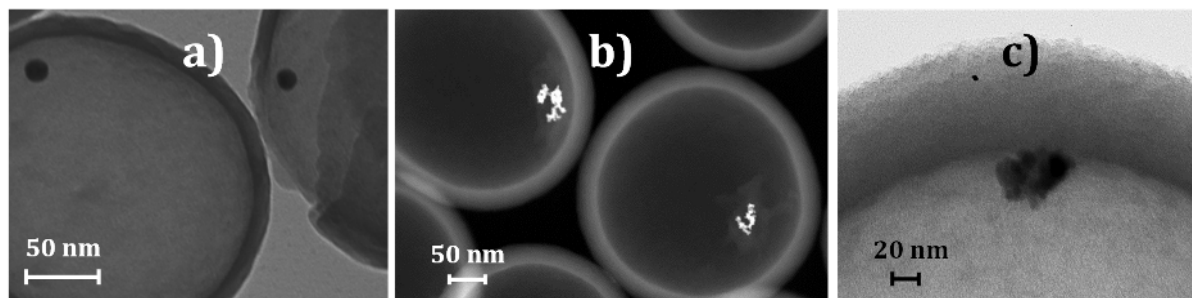


**Figure 187:** TEM images of the *yolk-shell* structures that are successfully synthesized within this work. The general structure is *metal@\_@BTEE@BTEB*;  
a) gold as metal core, b) palladium as metal core (HAAPF-STEM), c) platinum as metal core

TEM images show that the structures of these materials were successfully synthesized with a high quality. Table 45 shows a conclusion of the sorption properties of the synthesized *yolk-shell* materials.

**Table 47:** BET surfaces, pore volumes and pore diameters of the synthesized *yolk-shell* materials with different metal cores

| metal core | BET-surface<br>[m <sup>2</sup> /g] | pore volume<br>[cm <sup>3</sup> /g] | pore diameter<br>[nm] |
|------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| gold       | 1048                               | 1.28                                | 3.5                   |
| palladium  | 779                                | 0.68                                | 3.2                   |
| platinum   | 1160                               | 0.79                                | 2.8                   |

The table undermines the successful syntheses of the *yolk-shell* materials. All materials have an intact pore system so that the metal core is accessible. In accordance to that the catalysis experiments in this work show that the catalytic activity of the materials is at least as good as the pristine colloids. The shells do not decrease the speed of the catalytic process.

In the last part of this work *yolk-shell* materials were synthesized with a core consisting of a mixture of different metals. Figure 194 shows the corresponding TEM images of these materials.

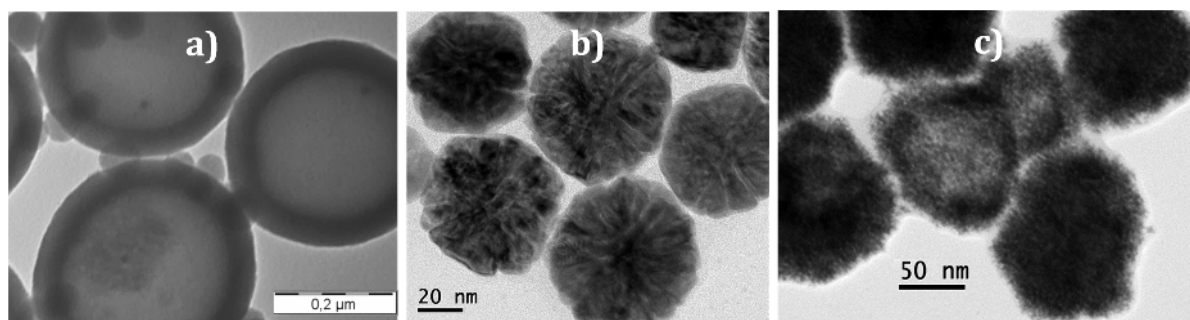


**Figure 188:** TEM images of different structures synthesized within this work, a) *yolk-shell* material mit a metal core consisting of palladium and gold, b) prestructured palladium core, c) alloy particle made of palladium and platinum.

The TEM image a) shows the successful synthesis of a *yolk-shell* material with an alloy-like core made of palladium and gold. The images b) and c) show prestructured cores that were used in experiments to generate *yolk-shell* materials. The etching process led to undefined macroscopic species so that only *core-shell* materials were obtained. Table 46 shows the sorption properties of the materials with alloy-like cores.

**Table 48:** BET surfaces, pore volumes and pore diameters of the synthesized *yolk-shell* materials/*core-shell* materials with different alloy-like metal cores

| material                       | BET-surface<br>[m <sup>2</sup> /g] | pore volume<br>[cm <sup>3</sup> /g] | pore diameter<br>[nm] |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| ysn with<br>palladium/gold     | 850                                | 0.62                                | 3.2                   |
| csn with palladium<br>(porous) | 740                                | 0.64                                | 2.7                   |
| csn with<br>palladium/platinum | 461                                | 0.41                                | 2.8                   |

The properties displayed in the table prove that the synthesis of the *yolk-shell* material was successful and that the pore system within the PMO-shells is intact so that the metal core is accessible for catalytic applications. This was also proved in appropriate catalysis tests. The prestructured cores led to *core-shell* materials with a uniform pore system.

To conclude the second part of this work it can be said that the syntheses of *yolk-shell* materials with different metal cores (Au, Pd, Pt, Au/Pd) were successful. It was proved in catalysis tests, that the metal cores have a catalytic activity that can be compared to the activity of the pristine colloids. The synthesis conditions were the same in every experiment so retain comparability.

With the use of the results in this work it is possible to transfer these results to materials in which the core material and the shell functionalities to tailor-made systems for applications. It is imaginable to include functionalities into the PMO-shell so that the pore system is only e.g. accessible at given pH-values and combine this with a specific pore size in a second shell so that only molecules can pass the shell when they fulfilled these combined demands. By using these concepts, it could be possible to catalyze specific processes in a mixture of different molecules without separating the mixture in advance. The last part of this shows the limits of the concept. Prestructured cores did not lead to *yolk-shell* materials so that changes to the synthesis conditions should be made in further investigations.

## 7. Experimenteller Teil

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle käuflichen Chemikalien bei der Firma Sigma-Aldrich erworben.

Die Trocknung der verwendeten Lösungsmittel (Ethanol, Tetrahydrofuran) erfolgte über Natrium mit Benzophenon als Feuchtigkeitsindikator.

Soweit nicht anders beschrieben, wurde als Inertgas Stickstoff verwendet.

### 7.1. Verwendete Mess-und Auswertebedingungen

Soweit nicht anders angegeben, wurden die in diesem Abschnitt dargestellten Mess- und Auswertebedingungen zur Analyse der Syntheseprodukte verwendet.

#### 7.1.1. Gasadsorption

Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an einer Quantachrome Quadrasorb SI-MP bei 77 K aufgenommen. Die Reinheit der verwendeten Gase Stickstoff, Argon und Helium betrug 99.999 %. Vor den Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden die Proben an einer MasterPrep Degasser-Station der Firma Quantachrome für etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C im Vakuum bei  $1 \cdot 10^{-5}$  bar ausgeheizt.

Generell ist anzumerken, dass die verwendete Quantachrome Quadrasorb SI-MP ca. 20 m<sup>2</sup>/g real vorhandene Oberfläche im Probenraum benötigt, um belastbare Oberflächen zu messen. Bei 1000 m<sup>2</sup>/g benötigt man also demzufolge mindestens 20 mg. Die Auswertung der Isothermen wurde mit der Software QuadraWin 6.0 der Firma Quantachrome durchgeführt. Unter Verwendung der Mehrpunkt-BET-Methode wurden die spezifischen Oberflächen aus dem Adsorptionsast der jeweiligen Isothermen ermittelt. Falls nicht anders angegeben, wurden hierbei in der Regel für die Untersuchungen an MOF-Strukturen ein Relativdruckbereich von  $p/p_0 = 0.01$  bis 0.05 verwendet und für die Untersuchungen der dargestellten PMO- bzw. *yolk-shell* Materialien ein Relativdruckbereich von  $p/p_0 = 0.05$  bis 0.3. Es ist anzumerken, dass die Auswertung für Mikroporen in MOFs mit Fehlern behaftet ist, da die verwendeten Kernel die Oberflächenstruktur des MOFs nicht hundertprozentig wiedergegeben. Daher liegen die bestimmten Werte für Mikroporen in Abschnitt 4.1 etwas über dem tatsächlichen Durchmesser, der aufgrund der Kristallstruktur für die Mikroporen zu erwarten ist. Zur Auswertung der Porengrößen der MOFs wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine Schlitzporengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

Obwohl diese Annahmen bei der Untersuchung von MOFs zu einem Fehler führen, ist die Verwendung dieser Parameter typisch für die Untersuchung von mikroporösen MOF-Materialien und der Fehler ist im Rahmen der Untersuchungen im Toleranzbereich. Zur Auswertung der Silicaproben wurde ein entsprechender KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt. Diese Parameter liegen in guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen in den untersuchten Silicaproben.

### **7.1.2. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)**

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit gefilterter CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) an einem STADI P Transmissionspulverdiffraktometer der Firma STOE bei Raumtemperatur aufgenommen bzw. an einem Pulverdiffraktometer Panalytical MPD X'Pert Pro in Reflexionsgeometrie. Standardmäßig wurde mit einer Schrittweite von  $2\theta = 0.1^\circ$  gemessen; die Zählzeit betrug dabei 20 Sekunden. Die Proben wurden als Flächenpräparate zwischen zwei Mylar-Folien vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm X'Pert HighScore Plus 2.2.5 der Firma PANalytical.

### **7.1.3. Thermische Analysen (DTA-TG-MS)**

Die thermischen Analysen (TG in Kombination mit DTA) wurden an einer STA 449 F3 Jupiter® der Firma Netzsch gemessen. Zur zusätzlichen Analyse der Emissionsgase wurde über Kapillarkopplung ein 403 C Aëolos®-Quadrupol-Massenspektrometer angeschlossen. Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Verbrennung der Substanzen (jeweils etwa 20 mg) in der Regel mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  in einer Sauerstoff/Argon (20 %/80 %)-Atmosphäre mit einem Durchfluss von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  von Raumtemperatur auf bis zu  $800^\circ\text{C}$ . Eine Datenauswertung wurde mit Hilfe des Programms Proteus Thermal Analysis 6.1.0d der Firma Netzsch durchgeführt.

### **7.1.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Jeol JEM 1011 bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV bzw. an einem Mikroskop der Fa. CARL ZEISS, Modell EM902A bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV vorgenommen. Zur Messung wurden verdünnte, wässrige Dispersionen der Proben hergestellt. Von diesen Dispersionen wurde ein Tropfen auf einen, mit amorphem Kohlenstoff beschichteten, Kupferträger aufgetragen und das Lösungsmittel entfernt. Der Träger wurde anschließend an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

### 7.1.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Messungen wurden zum einen an einem Rasterelektronenmikroskop LEO 1525 Gemini durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV und es wurde ein Inlens-Detektor verwendet. Zum anderen wurde ein HITACHI TM-1000 Tabletop Microscope verwendet. Die Beschleunigungsspannung hier betrug 15 kV.

Wässrige Proben wurden vermessen, indem ein Tropfen der Probe auf einem Probenträger aufgebracht wurde. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet war, wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft um die Elektronenleitfähigkeit zu gewährleisten. Pulverförmige Proben wurden auf einen Probenträger, der mit einem selbstklebenden Kohlenstoffpad beschichtet war, aufgetragen. Auch hier wurde im Anschluss die gesamte Probe mit Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit zu erhöhen und die Vergleichbarkeit aller Proben zu gewährleisten.

### 7.1.6. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Flüssigphasen-NMR-Spektren wurden an einem AVANCE 400 oder einem FOURIER 300 der Firma Bruker bei 400 bzw. 300 MHz aufgenommen. Die Festkörperproben wurden an einem Bruker Avance II 400 Spektrometer mit einer 4 mm Doppelresonanzsonde durchgeführt. Alle Spektren wurden bei einer Frequenz von 400.28 MHz mit einer 90°-Pulslänge von 4.2  $\mu$ s und einer Drehgeschwindigkeit von 11.5 kHz aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte jeweils mit Hilfe der Software MestReNova 7.0.1 der Firma Mestrelab.

### 7.1.7. Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine Form der optischen Spektroskopie, bei der die Moleküle einer Substanz durch Absorption von Licht im infraroten Bereich (üblicherweise zwischen 4000 und 400  $\text{cm}^{-1}$ ) zu Schwingungen angeregt werden, die weitestgehend spezifisch sind für die jeweiligen funktionellen Gruppen.

Infrarot-Spektren wurden mit einem Vertex 70 FT-IR Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden entweder als Kaliumbromid-Pressling im Transmissionsmodus oder mit Hilfe der ATR-Probentechnik (engl.: *attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) gemessen.

Die Auswertung der IR-Spektren wurde mit Hilfe des Programms OPUS 7.0 der Firma Bruker durchgeführt.

### 7.1.8. Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen zur Partikelgrößenbestimmung mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) erfolgten mit dem Modell Zetasizer Nano ZS der Fa. MALVERN INSTRUMENTS. Die Detektion des Streulichtes erfolgte im Winkel von 173°.

### 7.1.9. UV/vis-Messungen

Die UV/vis-Messungen wurden am Modell Cary 5E der Fa. VARIAN vorgenommen.

## 7.2. Darstellung von UMCM-1

Zur Darstellung des UMCM-1 wurde zunächst der organische Linker 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol dargestellt.

## 7.3. Darstellung von 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Elmorsy *et al.*<sup>119</sup>

Um Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auszuschließen, wurde die Synthese unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt.

In einer typischen Synthese wurden 150 mmol 4-Methylacetophenon in 25 mL abs. Ethanol gelöst. Bei 0 °C wurden unter starkem Rühren 160 mmol Siliciumtetrachlorid zur Reaktionslösung getropft. Das bei der Reaktion entstandene Chlorgas durch Einleiten in eine Kaliumhydroxidlösung neutralisiert. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung für weitere fünf Stunden bei *rt* gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Zum Einstellen des pH-Wertes wurden ca. 30 mL 1 M Natronlauge hinzugefügt. Es erfolgte eine mehrfache Extraktion mit Dichlormethan, wobei die organische Phase zum Abschluss mit Natriumchloridlösung und demin. Wasser gereinigt wurde. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels konnte eine orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten werden. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Umkristallisation aus 1-Butanol. Es konnten 5.64 mmol des hellgelben, kristallinen Produktes erhalten werden.

---

<sup>119</sup> S. S. Elmorsy, A. Pelter, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4175.

## Charakterisierung

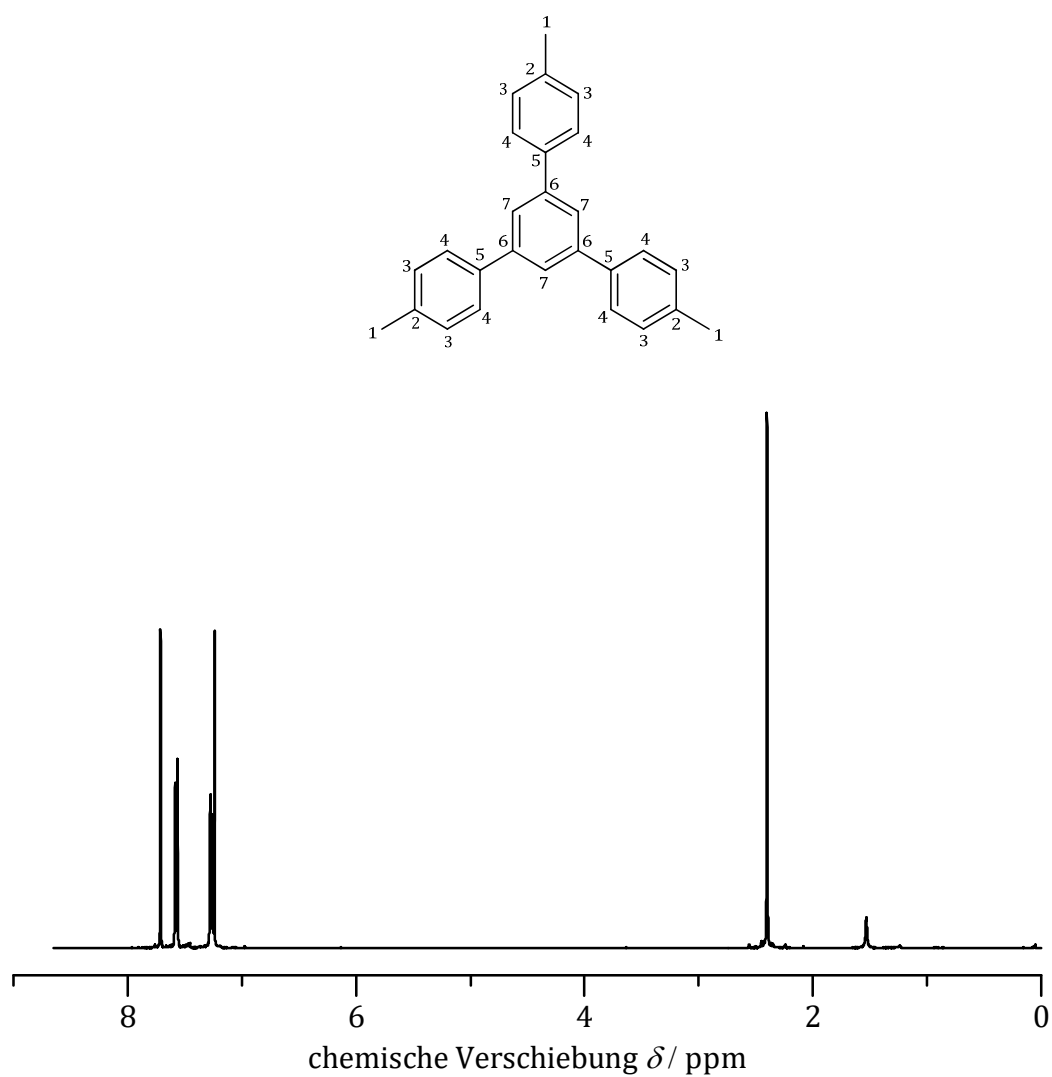


**Abbildung 187:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, RT):  $\delta$ [ppm] = 7.73 (s, 3 H, H-7), 7.59 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 6 H, H-4), 7.28 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 3 H, H-3), 2.41 (s, 9 H, H-1)

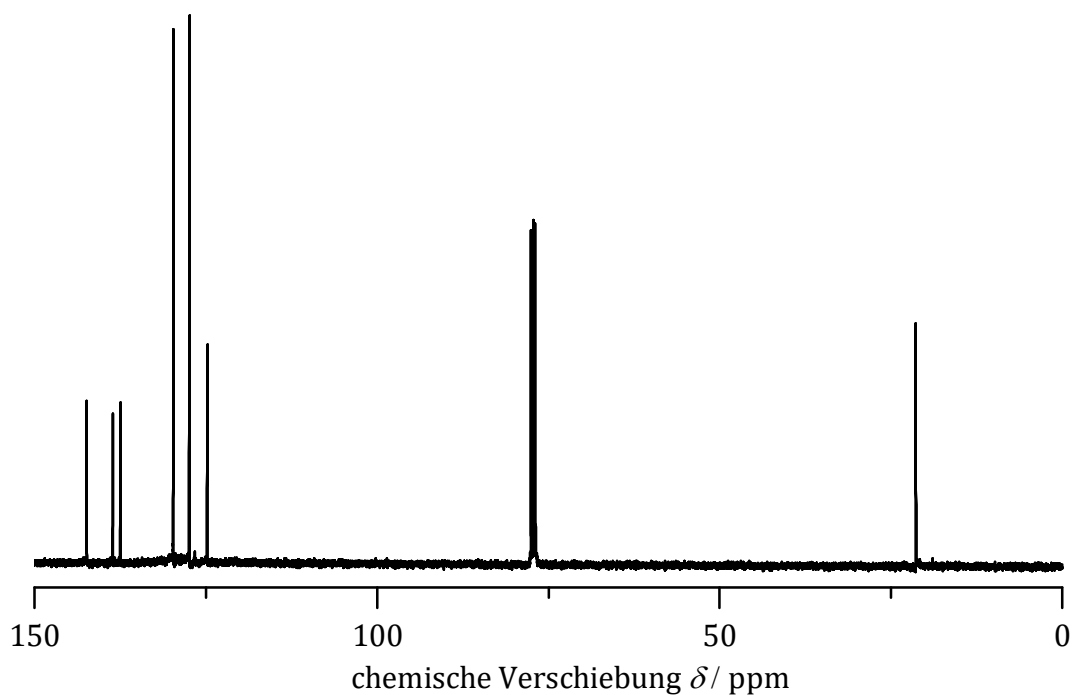


**Abbildung 188:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol

$^{13}\text{C}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 142.3 (C-5), 138.5 (C-7), 137.4 (C-6), 129.7 (C-4), 127.3 (C-3), 124.7 (C-2), 21.3 (C-1).

Weitere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale:  $\delta$  [ppm] = 77.2 (t,  $1J(^{13}\text{C},\text{D}) = 32$  Hz,  $\text{CDCl}_3$ )

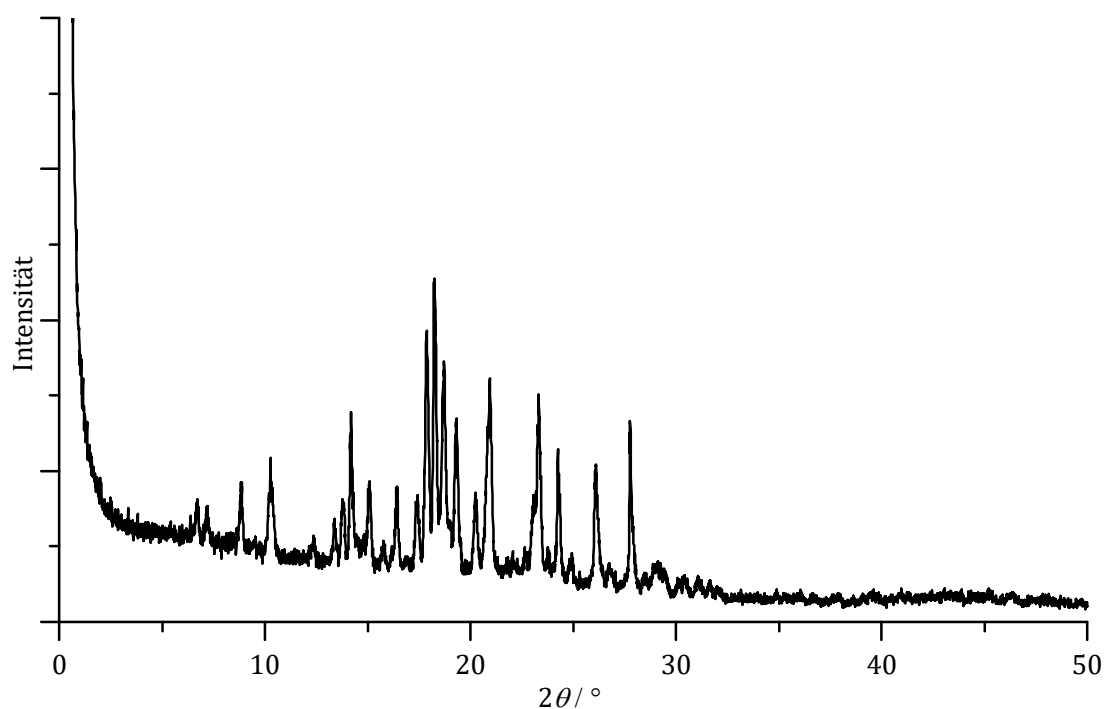


**Abbildung 189:** Röntgenpulverdiffraktogramm von 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol

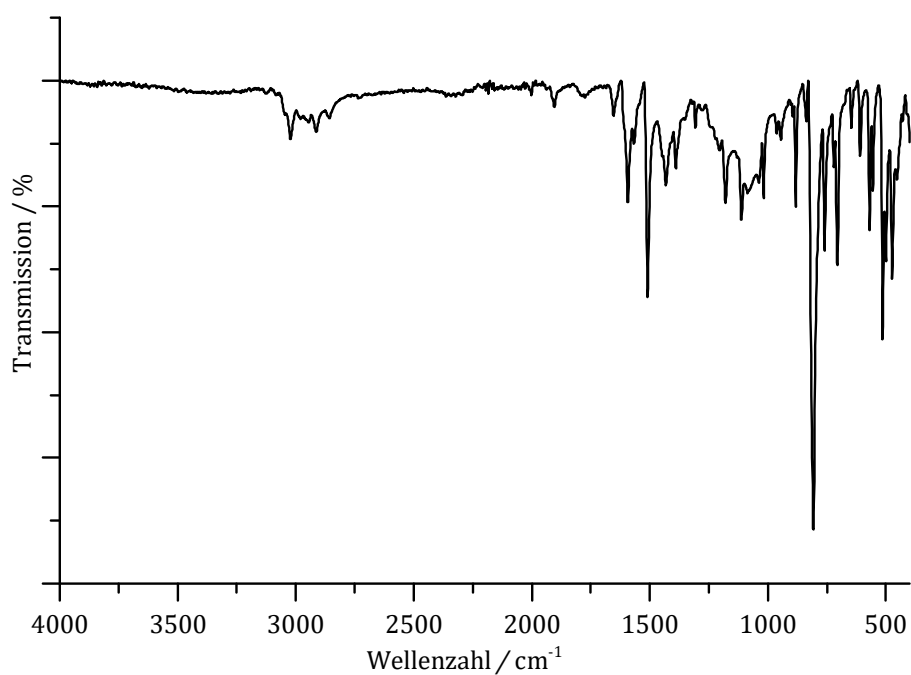


**Abbildung 190:** Infrarotspektrum von 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol

IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3023 (w, =C-H-Valenzschwingung), 2913 (w, CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung), 2857 (w, CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung), 1593 (w, C=C-Valenzschwingung), 1512 (m, C=C-Valenzschwingung), 1433 (w, CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung), 1390 (w, CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung), 1179 (w, =C-H-Deformationsschwingung), 1112 (w, =C-H-Deformationsschwingung), 807 (s, =C-H-Deformationsschwingung).

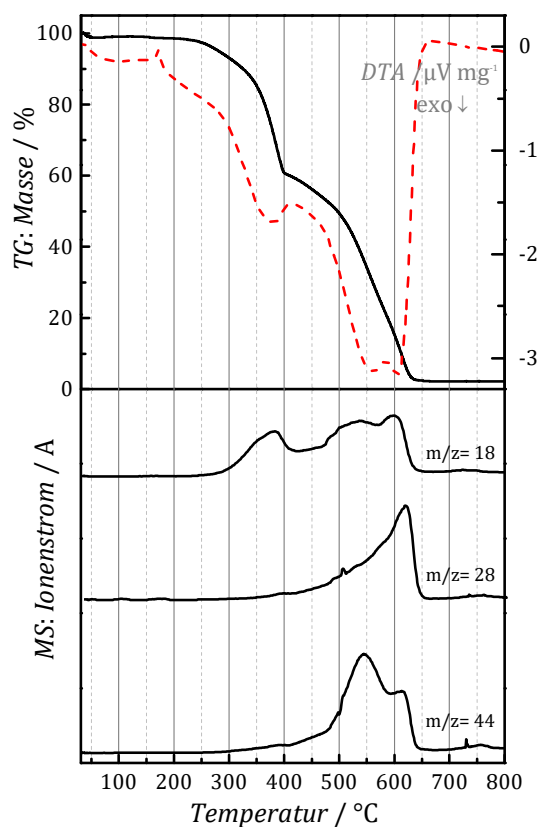


**Abbildung 191:** DTA-TG-MS-Analysenvergleich von 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol. Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 46 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO, CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können.

#### 7.4. Darstellung von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Yaghi *et al.*<sup>120</sup>

In einer typischen Synthese wurden 3.00 mmol 1,3,5-Tris(4-tolyl)benzol in einem Autoklav mit 6 mL demin. Wasser und 1.5 mL 65%iger Salpetersäure versetzt. Der Autoklav wurde 24 h bei 170 °C erhitzt. Der entstandene orangefarbene Feststoff wurde durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt und mit demin. Wasser gewaschen. Nach der Trocknung im Ölpumpenvakuum wurden 2.46 mmol des orangefarbenen, kristallinen Produktes erhalten.

<sup>120</sup> J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8239

## Charakterisierung

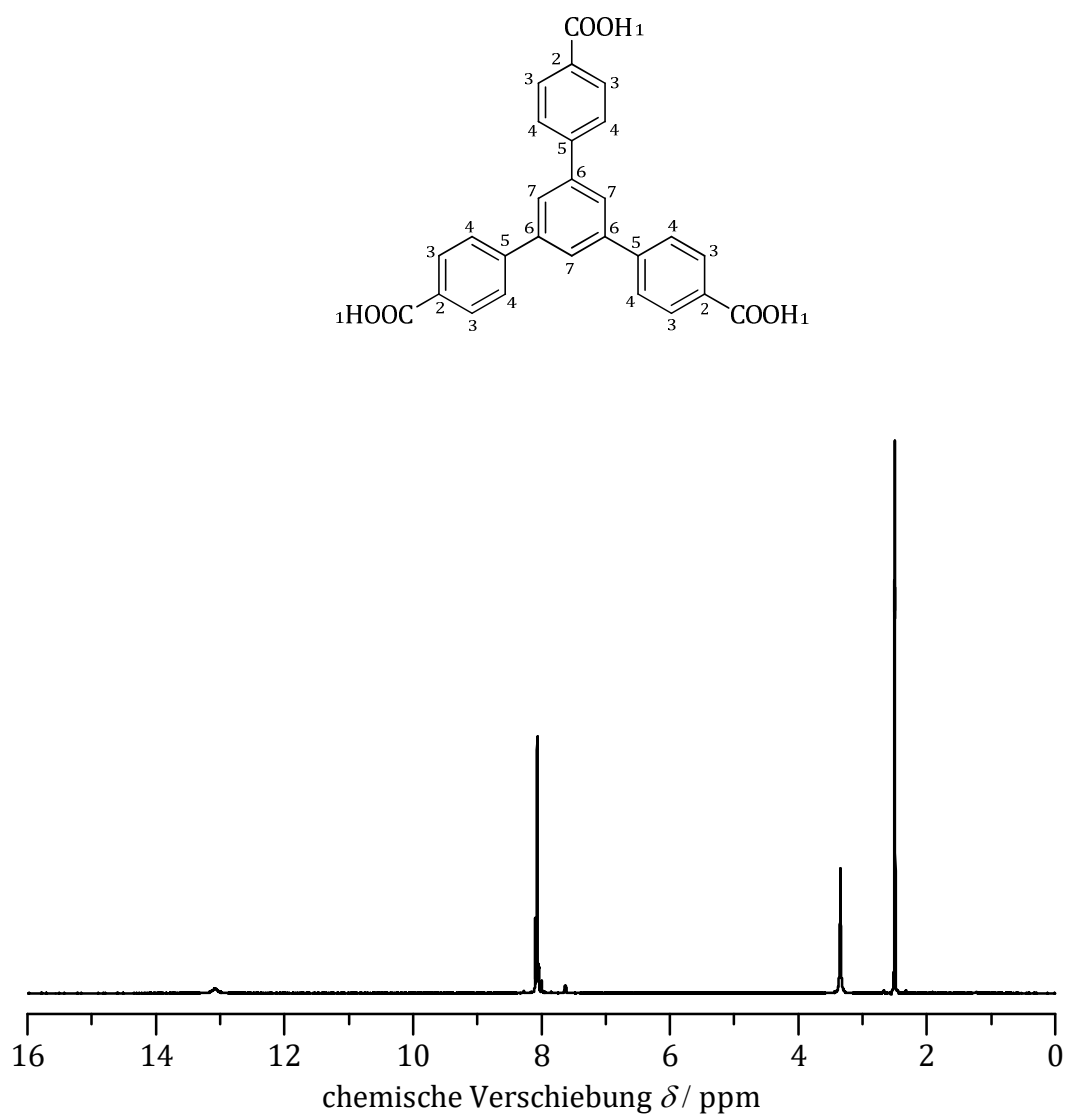


**Abbildung 192:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 13.07 (s, 3 H, H-1), 8.10 (s, 3 H, H-7) 8.08-7.99 (m, 12 H, H-3, H-4).

Weitere  $^1\text{H-NMR}$ -Signale:  $\delta$  [ppm] = 3.37 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2.50 (q,  $^2J(\text{H,D}) = 1.8 \text{ Hz}$ , DMSO).

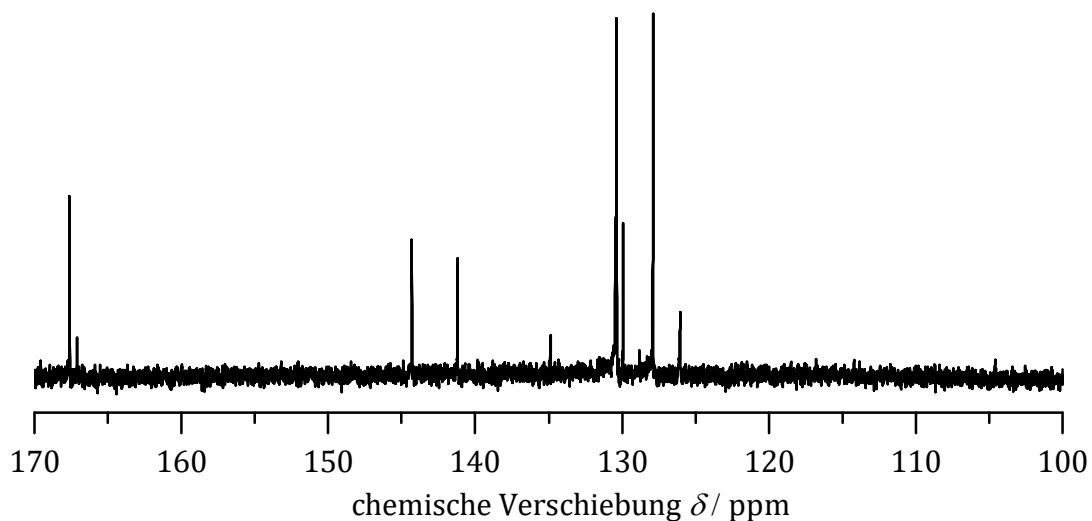


**Abbildung 193:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol

$^{13}\text{C}$ -NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 167.2 (C-1), 143.9 (C-2), 140.8 (C-6), 130.0 (C-7), 129.9 (C-3), 129.5 (C-5), 127.5 (C-4).

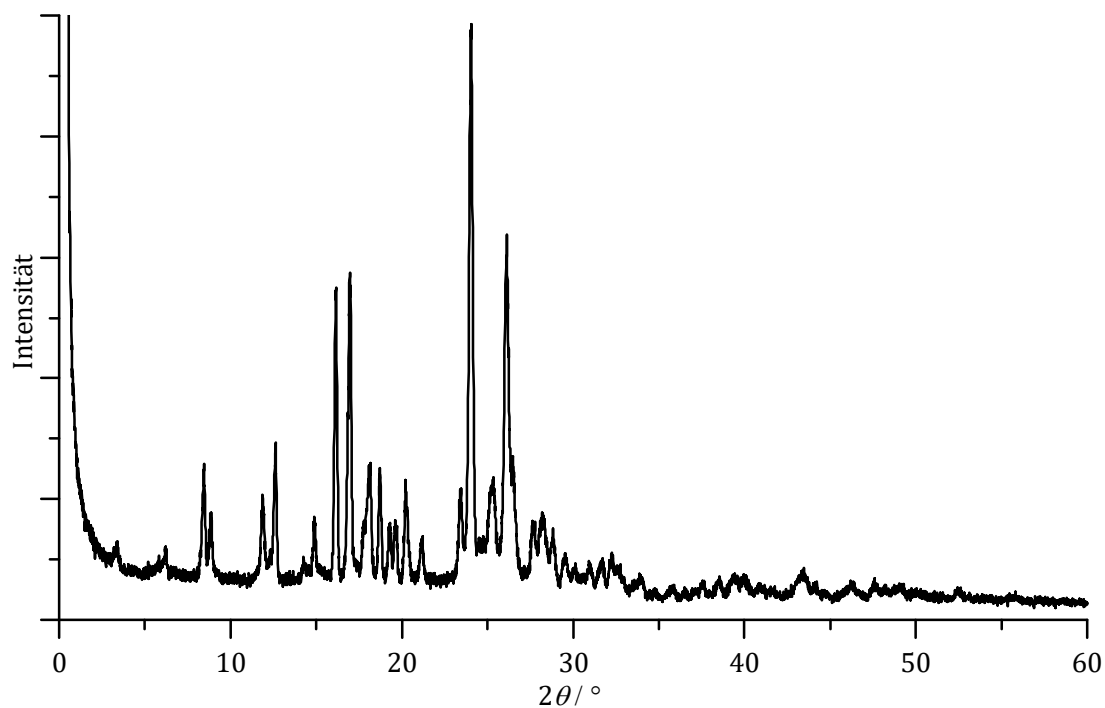


**Abbildung 194:** Röntgenpulverdiffraktogramm von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol

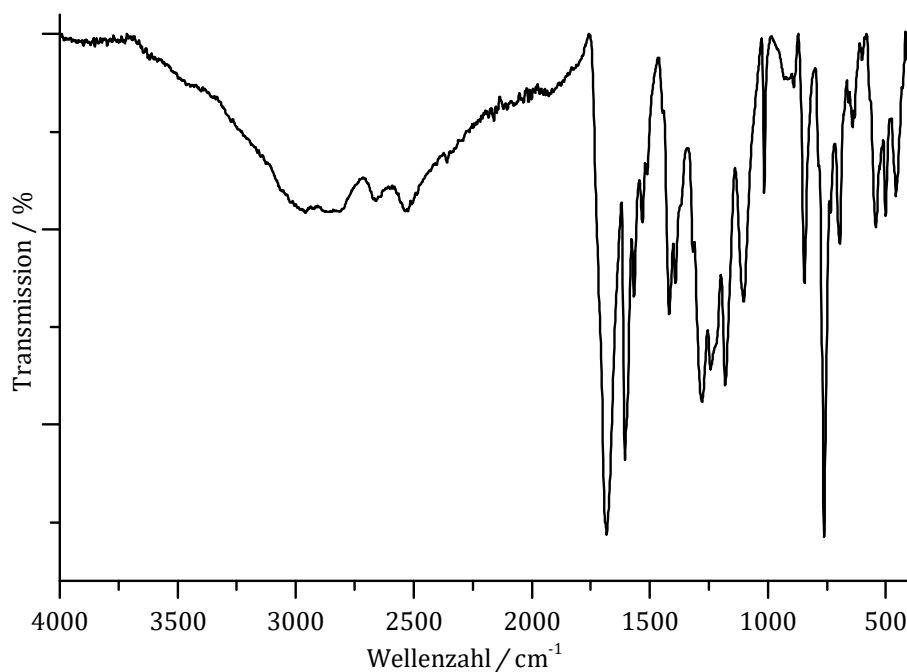


**Abbildung 195:** Infrarotspektrum von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol

IR:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2959 (m, O-H-Valenzschwingung in H-Brücken),  
 1682 (s, C=O-Valenzschwingung), 1606 (s, C=C-Valenzschwingung),  
 1418 (m, C=C-Valenzschwingung), 1279 (m, O-H-Deformationsschwingung),  
 1181 (m, =C-H-Deformationsschwingung), 1106 (m, =C-H-Deformationsschwingung),  
 845 (s, =C-H-Deformationsschwingung).

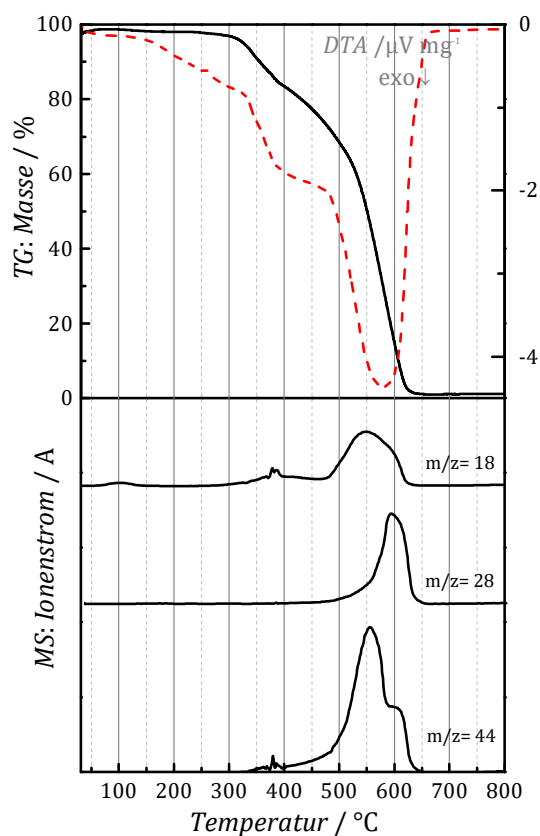


**Abbildung 196:** DTA-TG-MS-Analyse von 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol. Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 46 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO, CO<sub>2</sub> zugeordnet werden können.

## 7.5. MOF Synthese

Die Synthese des *mixed*-MOF UMCM-1 erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von Xiang *et al.*<sup>121</sup>

In einer typischen Synthese wurden in 20 mL *N,N*-Diethylformamid (DEF) 3.62 mmol Zinknitrat-Hexahydrat gelöst. Zu dieser Lösung wurden 895 μmol Terephthalsäure und 735 μmol 1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol gegeben. Der vollständigen Homogenisierung des Reaktionsansatzes wurde die Eduktmischung ca. zehn Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Lösung wurde schließlich in einen Teflonautoklaven überführt und für 72 h auf 85 °C solvothermal behandelt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt und mehrfach mit jeweils 25 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gewaschen. Um das hochsiedende DEF aus den Poren zu entfernen, wurde ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt, in dem die Kristalle für zwei Tage in Dichlormethan suspendiert wurden.

<sup>121</sup> Z. Xiang, J. Lan, D. Cao, X. Shao, W. Wang, D.P. Broom, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 34, 15106–15109.

Innerhalb dieser Zeit wurde mehrfach das Suspendierungsmittel erneuert, um einen möglichst quantitativen Austausch zu gewährleisten.

Nach Trocknung im Vakuum wurden 242  $\mu\text{mol}$  UMCM-1 in Form von leicht orangefarbenen Nadeln erhalten werden.

## 7.6. Darstellung von $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$

Die Synthese wurde unter einer Argonatmosphäre und mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt nach einer Vorschrift von G.Schmid.<sup>122</sup>

In einer typischen Synthese wurden 132 mmol Natriumborhydrid in 25 mL 1,2-Dimethoxyethan suspendiert. Innerhalb von 30 Minuten wurden 197 mmol Bortrifluorid-Diethyletherat zu dieser Suspension gegeben. Das hierbei entstandene Diboran wurde durch zwei mit Trockeneis/Ethanol gekühlte Kühlfallen geleitet. Darüber hinaus wurden 2.02 mmol Chlorido(triphenylphosphan)gold(I) bei 50 °C in 40 mL absolutem Benzol gelöst. In diese farblose Lösung wurde das Diboran geleitet, wodurch eine Braunfärbung der Lösung auftrat. Nach beendeter Reaktion wurden beide Reaktionsgefäße zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit Argon gespült, um überschüssige Borane auszutreiben. Anschließend wurde das braune Reaktionsgemisch filtriert und mit warmen Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde nochmals filtriert mit Hilfe eines Spritzenfilters, um Nebenprodukte der Clustersynthese abzutrennen (Whatman AnotopTM25 Spritzenfilter, 0:2  $\mu\text{m}$ ) und es wurde abschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt.

Es konnten 3.26 mol eines schwarzen Feststoffes erhalten werden.

## 7.7. Einlagerung von $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ in UMCM-1

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Einlagerung der Goldcluster verschiedene Ansätze verfolgt. Im Folgenden werden die experimentellen Schritte beider Darstellungsmethoden vorgestellt. Alle Synthesen erfolgten in freier Anlehnung an die verwendeten Prozeduren von Lotz *et al.*<sup>61</sup>

### 7.7.1. Two-step-Methode

Der erste Syntheseweg verfolgt den Ansatz, die Edukte zunächst separat darzustellen und dann in einer zweiten Synthese zusammenzuführen (*two-step*).

So wurden zur Beladung eines UMCM-1 zunächst 50 mg MOF in 5 mL eines Suspendierungsmittels (Benzol, Dichlormethan DMF, DEF) vorgelegt und mit verschiedenen Gewichtsanteilen des präsynthetisierten Goldclusters  $\text{Au}_{55}$  versetzt.

Nach 30 Minuten Suspendieren wurde das Lösungsmittel weitestgehend dekantiert und das beladene MOF im Vakuum getrocknet.

<sup>122</sup> G. Schmid, *Inorg. Syntheses* **1990**, 27, 214-217.

### 7.7.2. *One-step-Methoden*

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen *one-step* Methoden vorgestellt, in denen jeweils nur eine Komponente im Vorwege synthetisiert und wurde und dann direkt zur Synthese des anderen Produktes hinzugefügt wurde.

#### 7.7.2.1. *Hinzufügen von Goldclustern in die MOF Synthese*

In einer typischen Synthese wurden in 20 mL N,N-Diethylformamid (DEF) 3.62 mmol Zinknitrat-Hexahydrat gelöst. Zu dieser Lösung wurden 895  $\mu\text{mol}$  Terephthalsäure und 735  $\mu\text{mol}$  1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol gegeben. Der vollständigen Homogenisierung des Reaktionsansatzes wurde die Eduktmischung ca. zehn Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach der Homogenisierung mittels Ultraschallbad wurden unterschiedliche Mengen an  $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$  zur Reaktionslösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde schließlich in einen Teflonautoklaven überführt und für 72 h auf 85 °C solvothermal behandelt. Die entstandenen orangefarbenen Kristalle wurden durch Filtration von der Reaktionslösung getrennt und mehrfach mit jeweils 25 mL N,N-Dimethylformamid (DMF) gewaschen. Um das hochsiedende DEF aus den Poren zu entfernen, wurde ein Lösungsmittelaustausch durchgeführt, in dem die Kristalle für zwei Tage in Dichlormethan suspendiert wurden. Innerhalb dieser Zeit wurde mehrfach das Suspendierungsmittel erneuert, um einen möglichst quantitativen Austausch zu gewährleisten.

Nach Trocknung im Vakuum wurden 242  $\mu\text{mol}$  UMCM-1 in Form von leicht orangefarbenen Nadeln erhalten werden.

#### 7.7.2.2. *Hinzufügen eines präsynthetisierten MOFs zur Synthese der Goldcluster*

Die Synthese wurde in einer Inertgasatmosphäre von Argon durchgeführt.

Es wurden 2.01 mmol Chloro(triphenylphosphan)gold(I) und 483  $\mu\text{mol}$  UMCM-1 in 40 mL absolutes Benzol gegeben und auf 50 °C erwärmt, so dass sich das Goldsalz löste. Dann wurden 132 mmol Natriumborhydrid in 25 mL absolutem 1,2-Dimethoxyethan suspendiert. Zu der Suspension wurden 200 mmol Bortrifluorid-Diethyletherat innerhalb von 40 min zutropft. Das gebildete Diboran wurde durch eine mit einer Ethanol/Trockeneis-Mischung gekühlte Kühlfalle hindurch in die Goldsalz/Benzol/UMCM-1-Mischung eingeleitet. Die Lösung färbte sich zunächst hellbraun und wurde im weiteren Verlauf der Reaktion dunkelbraun. Nach Ende des Zutropfens von Bortrifluorid-Diethyletherat wurden weitere 30 min gerührt. Die Lösung wurde filtriert und der schwarze Feststoff mit Benzol, Hexan und Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden 826 mg eines schwarzen Feststoffes erhalten.

## 7.8. Darstellung der Metallkolloide

Innerhalb dieser Arbeit wurden Kolloide aus Gold, Palladium und Platin und bestimmte Mischungen aus diesen Kolloiden verwendet, deren Synthese im Folgenden beschrieben ist. Weiterhin wurde eine Legierung aus Palladium und Platin verwendet, deren Synthese ebenfalls hier beschrieben ist.

### 7.8.1. Goldkolloid

Die Synthese wurde in Anlehnung an Vorschriften von Kimling et al. und Fang *et al.* durchgeführt<sup>123124</sup>

In einer typischen Synthese wurden 30.0  $\mu\text{mol}$  Gold(III)-chlorid-Hydrat in 90 mL Wasser gelöst und unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden schnell 190 mmol Trinatriumcitrat-2-hydrat, gelöst in 5 mL Wasser, hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend eine weitere Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Hierbei konnte bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach graublau, blauviolett, dann violett und abschließend rot beobachtet werden. Nach vollständiger Reaktion und dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu der kolloidalen Dispersion 12 mg Polyvinylpyrrolidon (PVP) (29 kDa), gelöst in 5 mL Wasser, hinzugegeben und diese für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrfache Zentrifugation für 20 Minuten bei 10000 rpm, wobei jeweils der Überstand dekantiert und durch frisches demin. Wasser ersetzt wurde. Es wurde ein weinrotes Kolloid erhalten.

### 7.8.2. Platinkolloid

Die Synthese der Platinkolloidlösung erfolgte auf Basis der Vorschrift von H.Brintzinger<sup>125</sup>

Hierzu wurden in einer typischen Synthese 24.0  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  in 95 mL dest. Wasser gelöst und mit 2 mL einer 1.5 molaren NaOH-Lösung versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden schnell 190 mmol Trinatriumcitrat-2-hydrat, gelöst in 5 mL Wasser, hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend eine weitere Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Hierbei konnte bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach braun beobachtet werden. Nach vollständiger Reaktion und dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu der kolloidalen Dispersion 12 mg Polyvinylpyrrolidon (PVP) (29 kDa), gelöst in 5 mL Wasser, hinzugegeben und diese für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

<sup>123</sup> P.-P. Fang, J.-F. Li, Z.-L. Yang, L.-M. Li, B. Ren, Z.-Q. Tian, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1679-1687.

<sup>124</sup> J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15700-15707.

<sup>125</sup> H. Brintzinger, *Kolloid-Zeitschrift* **1936**, 22-23.

Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrfache Zentrifugation für 20 Minuten bei 10000 rpm, wobei jeweils der Überstand dekantiert und durch frisches demin. Wasser ersetzt wurde. Nach der Aufarbeitung konnte ein hellbraunes Kolloid erhalten werden.

### 7.8.3. Palladiumkolloid

Die Synthese der Palladium-Kolloidlösung erfolgte ebenfalls auf der Basis einer Vorschrift von H.Brintzinger.<sup>125</sup>

Hierzu wurden in einer typischen Synthese 30.0  $\mu\text{mol}$   $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  in 95 mL dest. Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden schnell 190 mmol Trinatriumcitrat-2-hydrat, gelöst in 5 mL Wasser, hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend eine weitere Stunde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Hierbei konnte bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach braun beobachtet werden. Nach vollständiger Reaktion und dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu der kolloidalen Dispersion 12 mg Polyvinylpyrrolidon (PVP) (29 kDa), gelöst in 5 mL Wasser, hinzugegeben und diese für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch mehrfache Zentrifugation für 20 Minuten bei 10000 rpm, wobei jeweils der Überstand dekantiert und durch frisches demin. Wasser ersetzt wurde.

### 7.8.4. Darstellung einer porösen Legierung aus Palladium und Platin

Die zweistufige Synthese der Palladium-Platin-Legierung erfolgte auf der Basis einer Vorschrift von Hong *et al.*<sup>126</sup>

#### 7.8.4.1. *Darstellung von porösen Palladium-Nanopartikeln*

Für eine typische Synthese wurden zunächst 51.1  $\mu\text{mol}$  Ascorbinsäure in 0.05 mL demin. Wasser gelöst. Parallel dazu wurden 6.13  $\mu\text{mol}$  Kaliumtetrachloropalladat in 2 mL demin. Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden zu einer Lösung aus 9.38 mmol *n*-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid in 8 mL Wasser gespritzt und für 3 h bei 90 °C in einem geschlossenen Gefäß solvothermal behandelt. Anschließend wurden die entstandenen schwarzbraunen Partikel gereinigt, indem die Partikelsuspension mehrfach für 15 min bei 10000 rpm zentrifugiert wurde, wobei jeweils der Überstand dekantiert und durch frisches demin. Wasser ersetzt wurde.

---

<sup>126</sup> J.W. Hong, S.W. Kang, B-S Choi, D. Kim, S.B. Lee, S.W. Han, *ACS Nano* **2012**, 6, 3, 2410-2419.

#### 7.8.4.2. *Darstellung von bimetallischen Palladium-Platin Partikeln*

In einer typischen Synthese wurde zunächst 1 mL einer Lösung aus 3.86  $\mu\text{mol}$  Hexachloroplatinat hergestellt. Diese Lösung und 2 mL der zuvor dargestellten Partikelsuspension wurden zu einer Lösung aus 20.1 mmol *n*-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid gespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss 24 h unter Rühren in einem geschlossenen Gefäß auf 100 °C erhitzt. Auch diese Partikel wurden gereinigt, indem die Partikelsuspension mehrfach für 15 min bei 10000 rpm zentrifugiert wurde, wobei jeweils der Überstand dekantiert und durch frisches demin. Wasser ersetzt wurde.

### 7.9. Darstellung der PMO Vorläuferverbindungen

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene PMO Vorläuferverbindungen verwendet. Hierbei wurde 1,4-Bis(triethoxysilyl)ethan käuflich erworben. Die Synthese der beiden anderen Vorläuferverbindungen ist im Folgenden dargestellt.

#### 7.9.1. Darstellung von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

Die Synthese von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol (BTEB) erfolgte nach einer Vorschrift von Lee *et al.*<sup>127</sup> und wurde in einer Inertgasatmosphäre zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

In einer typischen Synthese wurden in einem Kolben 206 mmol Magnesiumspäne, 100 mL THF und 672 mmol TEOS vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 95 °C erhitzt und anschließend langsam über einen Zeitraum von zwei Stunden mit 67.8 mmol 1,4-Dibrombenzol, gelöst in 35 mL THF, versetzt. Während des Zutropfens schlug die Farbe der Reaktionslösung von farblos nach grau um.

Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für drei weitere Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnte eine hellgelbe Lösung mit weißen Magnesiumsalzen und nicht gelösten Magnesiumspänen erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde das THF destillativ in einer Stickstoffatmosphäre entfernt, woraufhin weitere Magnesiumsalze ausfielen. Die destillierte Suspension wurde mehrfach mit jeweils 100 mL *n*-Hexan versetzt und die Lösung mittels Filtration vom Feststoff isoliert. Es folgte eine zweite destillative Behandlung des Filtrats, um das überschüssige TEOS und das *n*-Hexan zu eliminieren. Abschließend wurde das orangefarbene Rohprodukt zur vollständigen Reinigung in einer Destillation bei 195 °C destilliert.

Es konnten 39.9 mmol des Produktes als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

---

<sup>127</sup> A. Lee, Y. Chang, S. Chu, K. Tsao, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 39, 7085-7087.

## Charakterisierung

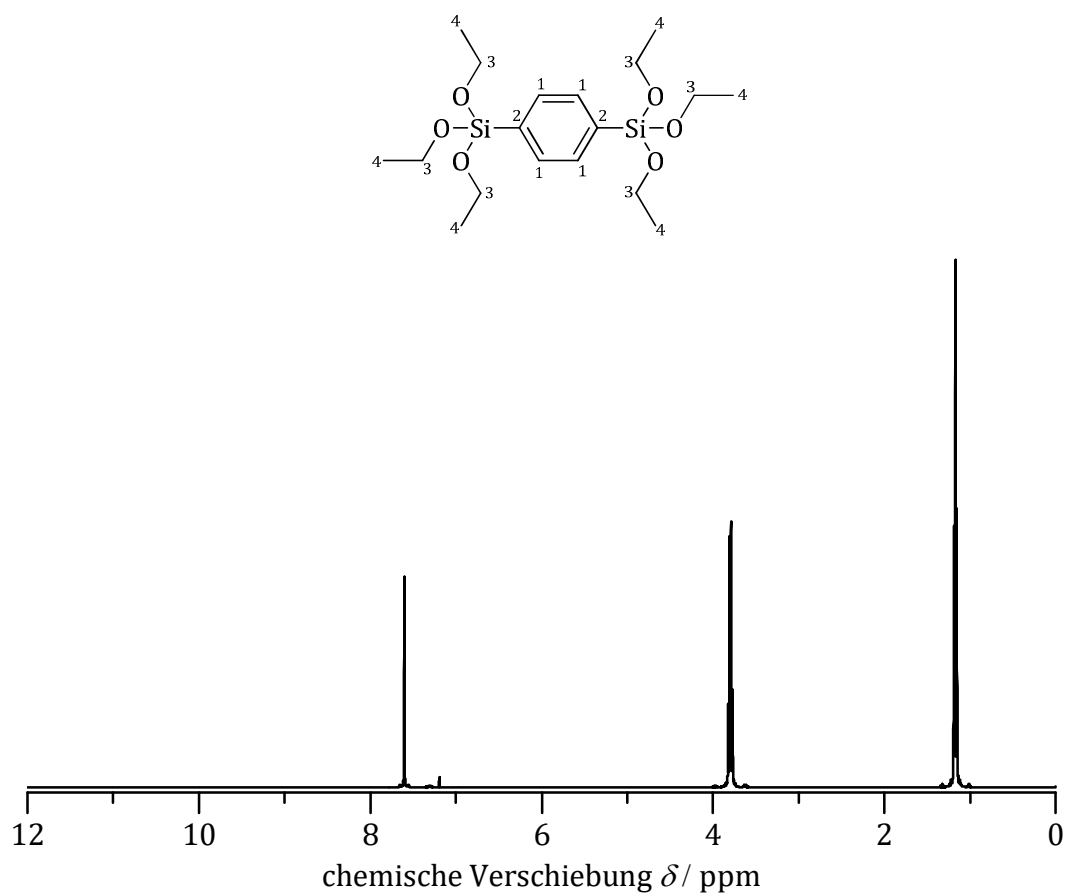


**Abbildung 197:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 7.67 (s, 4 H; H-1), 3.86 (q,  $^3J = 7.00$  Hz, 12 H; H-3), 1.23 (t,  $^3J = 7.00$  Hz, 18 H; H-4).

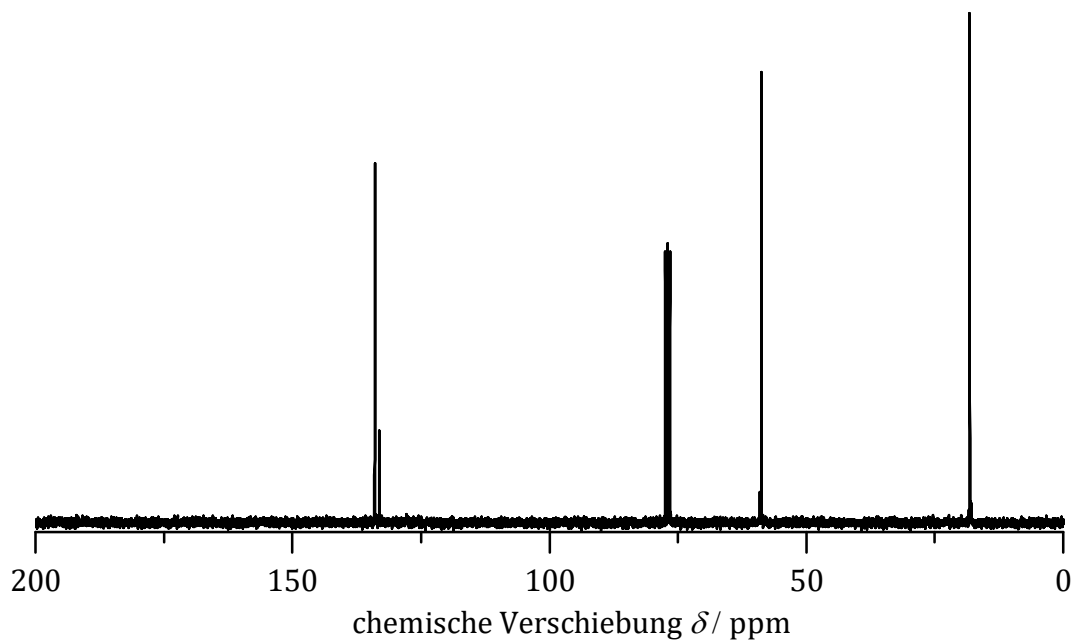


**Abbildung 198:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 134.1 (4 C, C-1), 133.2 (2 C, C-2), 58.9 (6 C, C-3), 18.4 (6 C, C-4).

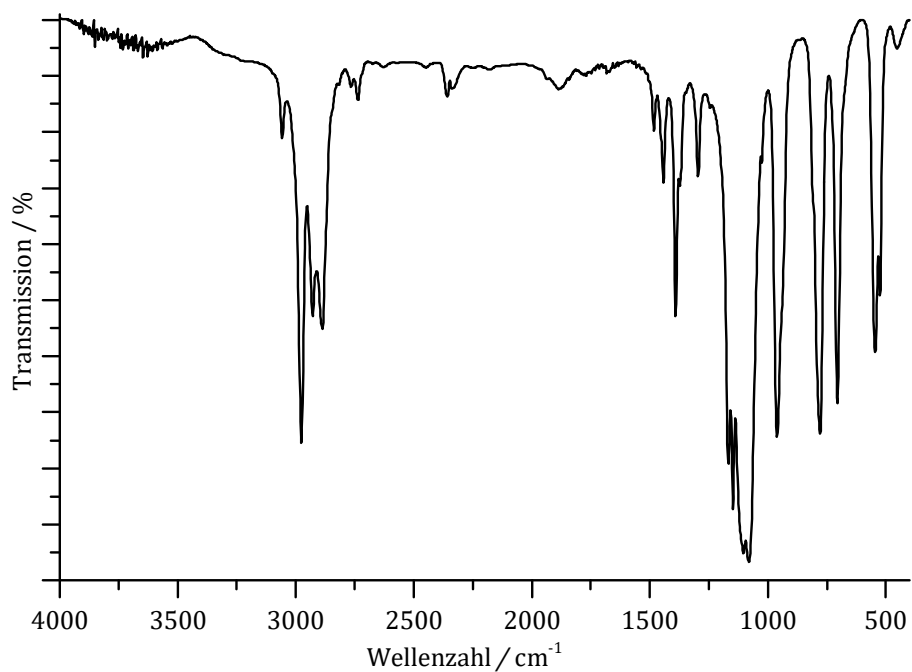


**Abbildung 199:** Infrarotspektrum von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol

IR: ( $\tilde{\nu}$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3057 (w, Aryl-H-Valenzschwingung), 2974 (s,  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung), 2886 (s,  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung), 1390 (s,  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung), 775 (s, C-H-Deformationsschwingung, 1,4-disubstituierter aromatischer Ring)

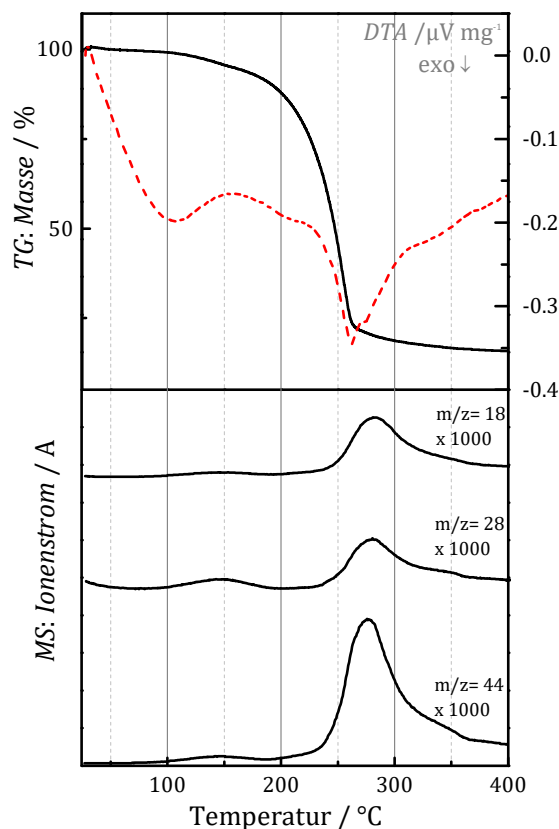


**Abbildung 200:** DTA-TG-MS-Analyse von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol. Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 44 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO,  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden können

### 7.9.2. Darstellung von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

Die Synthese von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl (BTEBP) erfolgte ebenfalls nach einer Vorschrift von Lee *et al.*<sup>127</sup> und wurde in einer Inertgasatmosphäre zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

In einer typischen Synthese wurden 64.1 mmol 4,4'-Dibrombiphenyl in 100 ml absolutem THF gelöst und zu 6 g Mg-Spänen gegeben. Dann wurden 677 mmol Tetraethylorthosilicat (TEOS) hinzugegeben und für 5 Tage zum Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnte eine hellgelbe Lösung mit weißen Magnesiumsalzen und nicht gelösten Magnesiumspänen erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde das THF destillativ in einer Stickstoffatmosphäre entfernt, woraufhin weitere Magnesiumsalze ausfielen.

Die destillierte Suspension wurde mehrfach mit jeweils 100 mL *n*-Hexan versetzt und die Lösung mittels Filtration vom Feststoff isoliert. Es folgte eine zweite destillative Behandlung des Filtrats, um das überschüssige TEOS und das *n*-Hexan zu eliminieren. Zur Reinigung wurde abschließend das braune Rohprodukt im Vakuum in einer Kugelrohrdestille bei ca. 170 °C destilliert.

### Charakterisierung

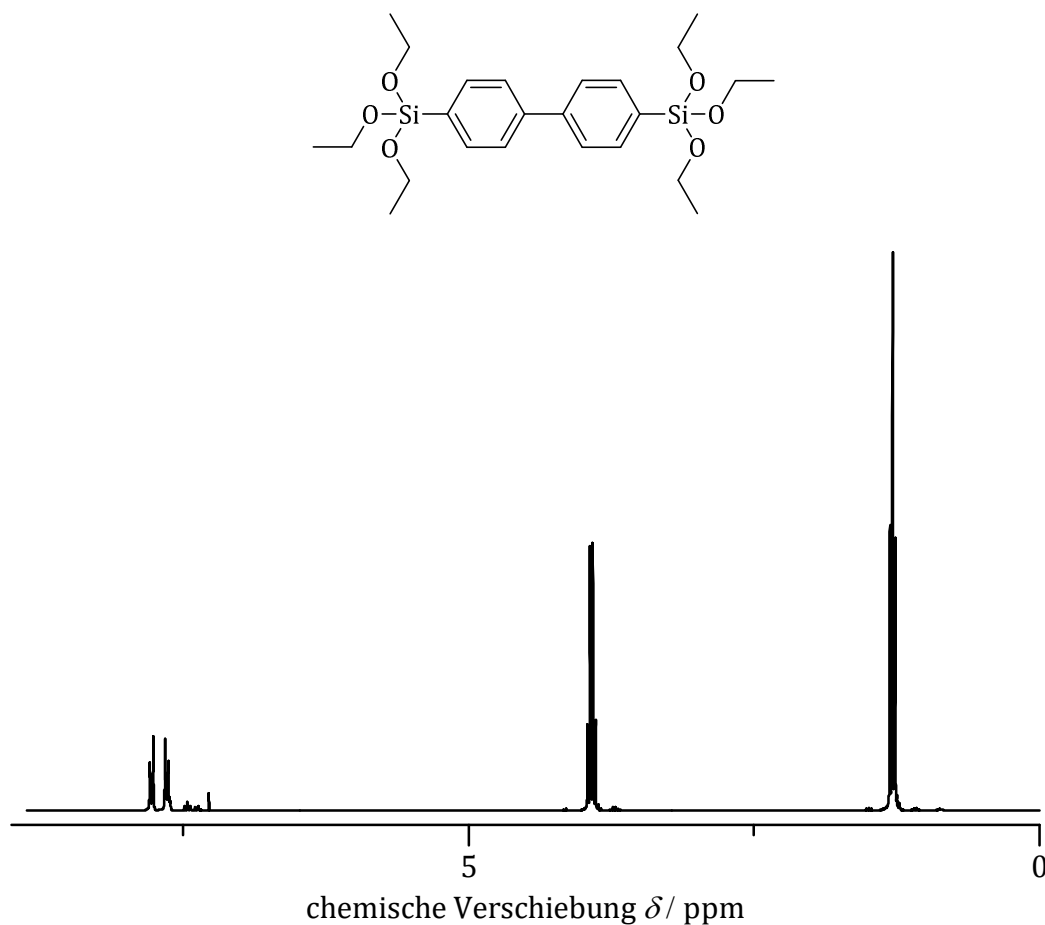


**Abbildung 201:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4,4'-Bis(trimethoxysilyl)biphenyl

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): δ [ppm] = 7.67 (s, 4 H; H 1), 3.86 (q, <sup>3</sup>J = 7.00 Hz, 12 H; H 3), 1.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.00 Hz, 18 H; H 4).

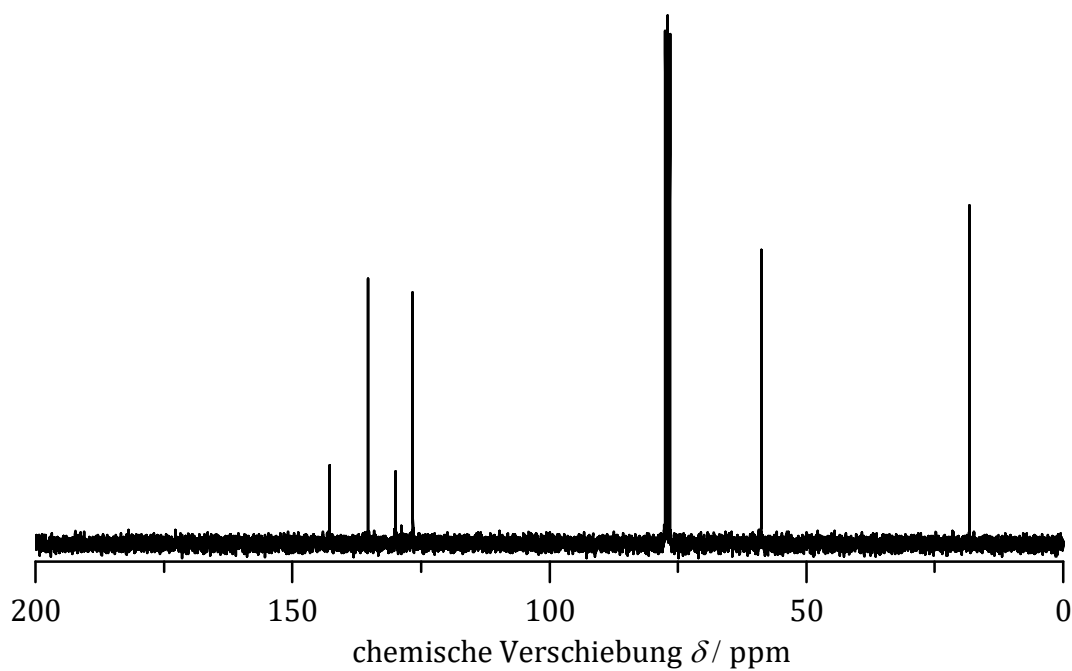


**Abbildung 202:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta$  [ppm] = 142.7 (2 C, C-1), 135.3 (4 C, C-2), 129.9 (2 C, C-4), 126.6 (4 C, C-3), 58.8 (6 C, C-5), 18.2 (6 C, C-6).

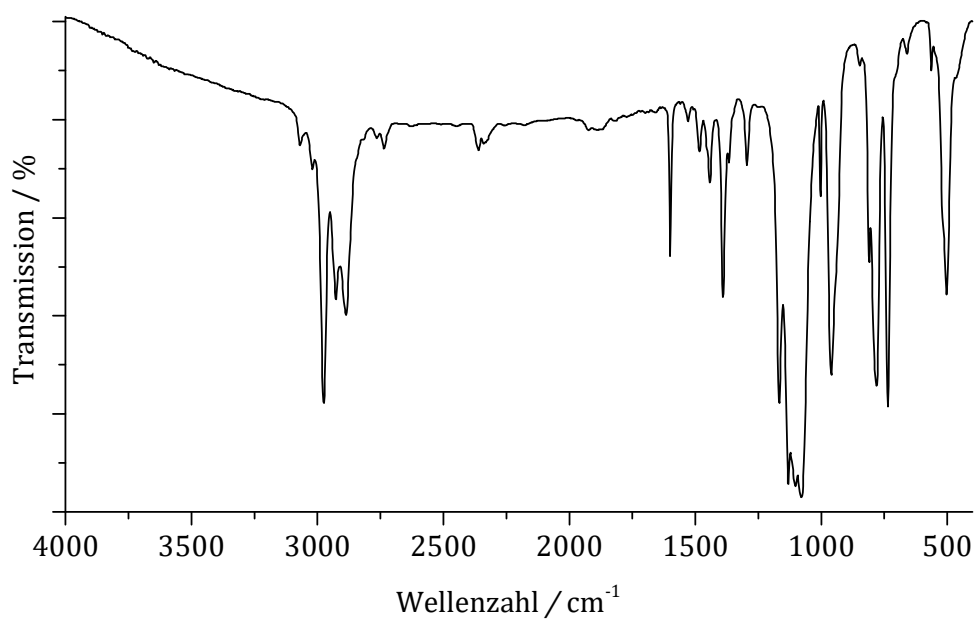


**Abbildung 203:** Infrarotspektrum von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl

IR: ( $\tilde{\nu}$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2974 (s,  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingung), 2886 (s,  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung), 1390 (s,  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung), 775 (s, C-H-Deformationsschwingung, 1,4-disubstituierter aromatischer Ring)

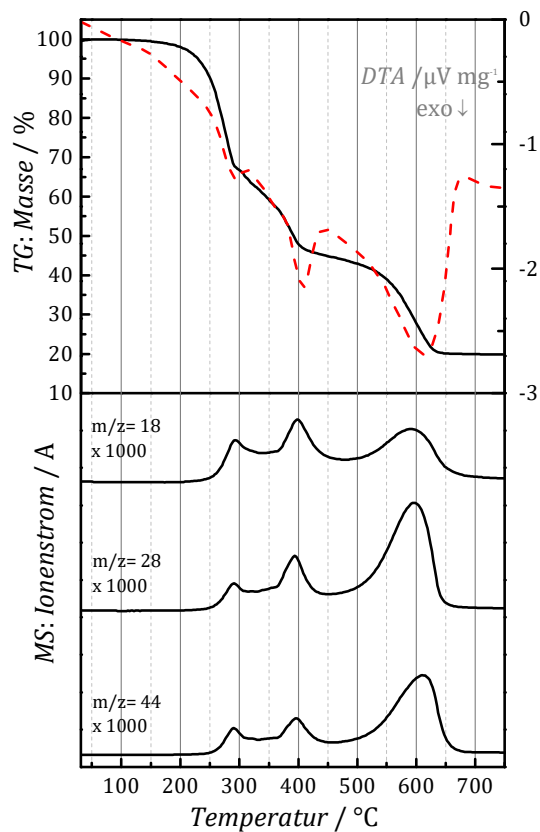


**Abbildung 204:** DTA-TG-MS Analyse von 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyl. Die Aufheizrate der Messung betrug 5 K/min und die Gasatmosphäre bestand aus einem Gemisch von 80% Argon und 20% Sauerstoff bei einem Durchfluss von 250 mL/min. Massenspektroskopisch wurden die Massenzahlen 18, 28, 46 verfolgt, welche den Verbrennungsprodukten Wasser, CO,  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden können.

## 7.10. Darstellung von *core-shell* Partikeln

In einem ersten Syntheseschritt wurden unterschiedliche *core-shell* Materialien dargestellt, die als Stammpartikel für den Aufbau der eigentlichen *yolk-shell* Systeme dienen sollen oder als Vergleichssysteme ebendieser. Zum einen wurden hierbei Synthesen im Autoklaven durchgeführt, die in Anlehnung an eine Vorschrift von Xia *et al*<sup>115</sup> erfolgten. Zum anderen wurden Synthesen nach Kondensationsvorschriften bei Raumtemperatur auf Basis einer Synthese von Haffer *et al*<sup>78</sup> durchgeführt; hier jedoch erweitert und modifiziert.

### 7.10.1. Darstellung von Silicapartikeln mit Edelmetallkern

In einer typischen Synthese wurden 125 mL Ethanol, 9.5 mL demin. Wasser, 5.5 mL Ammoniaklösung (25 %ig) und 10 mL einer nach Abschnitt 7.8 frisch hergestellten Edelmetallkolloidlösung vermischt. Anschließend wurden je nach Ansatz unterschiedliche Mengen Tetraethylorthosilicat (TEOS) (5 mmol – 80 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

### 7.10.2. Darstellung von mesoporösen Silicapartikeln mit Edelmetallkern

Typische Synthesen verliefen analog zu der in Abschnitt 7.10.1 beschriebenen Synthese, jedoch wurde vor dem Versetzen mit TEOS ein Gemisch aus 20 mL demin. Wasser, 10 mL Ethanol und Tensid hinzugegeben. Es wurden drei verschiedene Tenside verwendet: Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 2.75 mmol), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB, 3.25 mmol) und Octadecyltrimethylammoniumchlorid (OTAC, 2.9 mmol).

### 7.10.3. Darstellung von PMO-Partikeln mit Edelmetallkern

Typische Synthesen verliefen in Anlehnung an die in Abschnitt 1.9.1 beschriebene Synthese. Es wurden 125 mL Ethanol, 9.5 mL demin. Wasser, 5.5 mL Ammoniaklösung (25 %ig) und 10 mL einer nach Abschnitt 1.7 frisch hergestellten Edelmetallkolloidlösung vermischt. Anschließend wurde ein Gemisch aus 20 mL demin. Wasser, 10 mL Ethanol und 3.25 mmol zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nach 30 min wurden 2.52 mmol 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol hinzugegeben und es wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

### 7.11. Darstellung von *core-shell* Partikeln mit mehreren Schalen

Die Darstellung von mehrschaligen Partikeln kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. In diesem Abschnitt sollen die zwei Methoden vorgestellt werden, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

#### 7.11.1. *Slurry-Methode*

Zur Darstellung der PMO-Schalen auf unterschiedlichen Stammpartikeln wurden je 100 mL der vorher erhaltenen Partikelsuspension mit 200 mL demin. Wasser verdünnt und anschließend mit einer Tensidlösung versetzt, die aus 40 mL Wasser, 20 mL Ethanol und 5.49 mmol Hexadecyltrimethylammoniumbromid hergestellt wurde. Das Gemisch wurde für 30 Minuten gerührt und anschließend mit der jeweiligen Vorstufe zur Darstellung der PMO-Schale versetzt (5.39 mmol BTEE, 5.01 mmol BTEB, 4.37 mmol BTEBP). Für die Kondensation der Schalen wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte durch mehrfache Zentrifugation für 20 min bei 10000 rpm. Nach jeder Zentrifugation wurde der Überstand dekantiert und der Rückstand wurde in Ethanol redispergiert. Zur vollständigen Redispergierung wurde die Suspension stets 15 min im Ultraschallbad behandelt. Zum Aufbringen mehrerer Schalen wurden von der nach mehrfacher Zentrifugation erhaltene Suspension direkt 100 mL abgenommen, die als Stammlösung für die nächste Synthese eingesetzt wurden. Es wurde wieder die oben beschriebene Tensidlösung eingesetzt und der gewünschte Präcursor in der angegebenen Menge.

Die auf diese Weise erhaltenen Suspensionen wurden nach Zentrifugation dekantiert und bei 80 °C für 24 h getrocknet, um farblose Partikel zu erhalten.

#### 7.11.2. *Intermediate-drying Methode*

Die Darstellung der PMO-Schalen auf unterschiedlichen Stammpartikeln mit Hilfe der *intermediate-drying* Methode wurde analog zur Synthese durchgeführt, die unter 7.11.1 beschrieben wurde, durchgeführt. Im Unterschied zur beschriebenen Methode erfolgte hierbei nach jedem Kondensationsprozess eine vollständige Aufarbeitung der erhaltenen Partikel. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte hier ebenfalls durch mehrfache Zentrifugation für 20 min bei 10000 rpm. Nach jeder Zentrifugation wurde der Überstand dekantiert und der Rückstand wurde in Ethanol redispergiert. Zur vollständigen Redispergierung wurde die Suspension stets 15 min im Ultraschallbad behandelt. Zur Herstellung der Stammlösung für die folgende Kondensation wurde 1 g der erhaltenen Partikel in 100 mL Wasser homogen suspendiert, indem das Reaktionsgemisch für 15 min im Ultraschallbad behandelt wurde.

Diese Suspension wurde direkt mit der beschriebenen Tensidlösung versetzt, so dass die weitere Kondensation auf dem beschriebenen Weg erfolgen konnte.

## 7.12. Darstellung von *yolk-shell* Partikeln

Zur Darstellung der Hohlräume in den weiter oben beschriebenen *core-shell* Partikeln wurde unterschiedliche Ätzreagenzien verwendet und unterschiedliche Ätzbedingungen. Die verschiedenen Ätzreagenzien werden im Folgenden vorgestellt.

### 7.12.1. Selektives Ätzen mit NaOH

Für das Ätzen von *core-shell* Partikeln mit Hilfe von Natronlauge wurden 100 mg Partikel vorgelegt, die mit unterschiedlichen Mengen 1 molarer Natronlauge versetzt wurden (1 mL – 40 mL). Diese Suspension wurde bei unterschiedlichen Temperaturen ( $rt$  – 80 °C) und unterschiedlichen Zeiten (10 min – 120 min) solvothermal behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt filtriert und die Partikel wurde bis zur pH-Neutralität mit demin. Wasser gewaschen.

### 7.12.2. Selektives Ätzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Für das Ätzen von *core-shell* Partikeln mit Hilfe von Natriumcarbonatlösung wurden wieder 100 mg Partikel vorgelegt. Zur quantitativen Entfernung der inneren Silicaschale wurden die Partikel in 40 mL 0.6 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung suspendiert und bei 70 °C 90 min solvothermal behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde auch hier das Produkt wieder filtriert und die Partikel wurden bis zur pH-Neutralität mit demin. Wasser gewaschen.

## 7.13. Katalyseexperimente mit *yolk-shell* Strukturen

Für den Nachweis der Katalysefähigkeit der Partikel wurde in Gefäßen, welche mit einem Septum verschlossen waren jeweils ca. 5 mg der zu untersuchenden Partikel eingewogen und mit verschiedenen Mengen Benzylalkohol (5 mmol – 20 mmol) versetzt und es wurde mit Hilfe einer Kanüle Sauerstoff durch die Reaktionslösung geleitet. Hierbei wurde die Zeit des Durchleitens (1 h - 48 h) und die „Standzeit“ (0 h – 24 h) variiert. Unter Standzeit ist in diesem Zusammenhang gemeint, dass in dieser Zeit nicht aktiv Sauerstoff durch die Lösung geleitet wurde. Es wurde in dieser Zeit lediglich gerührt, ohne den Sauerstoffgehalt zu erhöhen. Weiterhin wurde die Katalyseexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (0 °C – 50 °C). Die Bestimmung des Reaktionsumsatzes erfolgte durch die Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Reaktionsprodukte. Hierzu wurden die Suspensionen nach beendeter Katalyse mit Hilfe einer Mikroextraktion mit Diethylether von der wässrigen Phase getrennt. Die organischen Phasen wurden stets mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen.

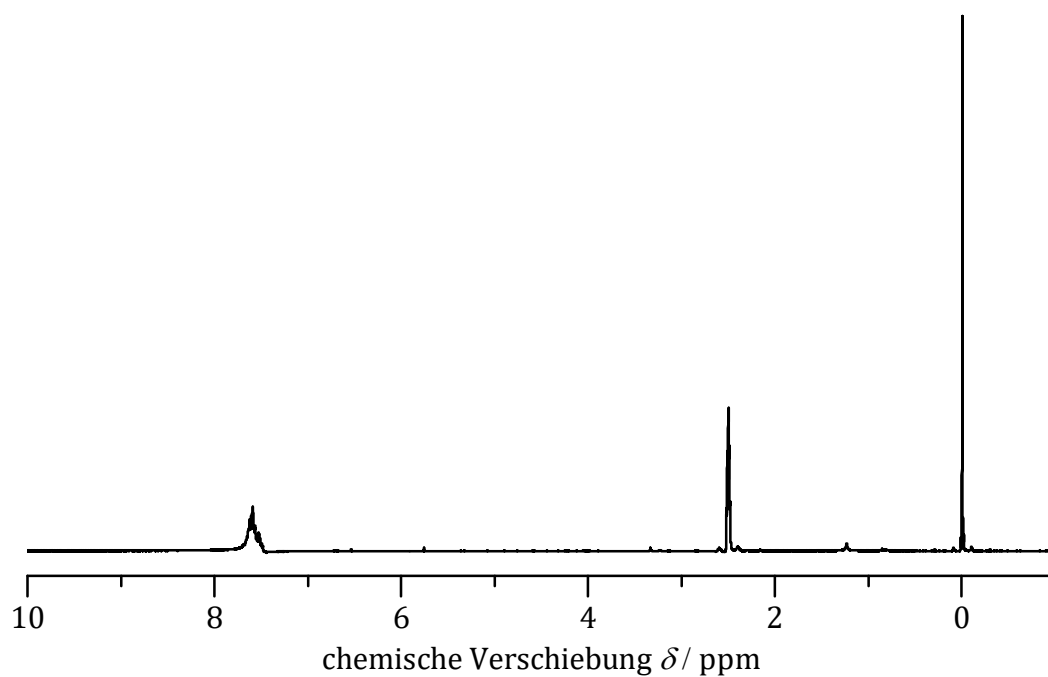
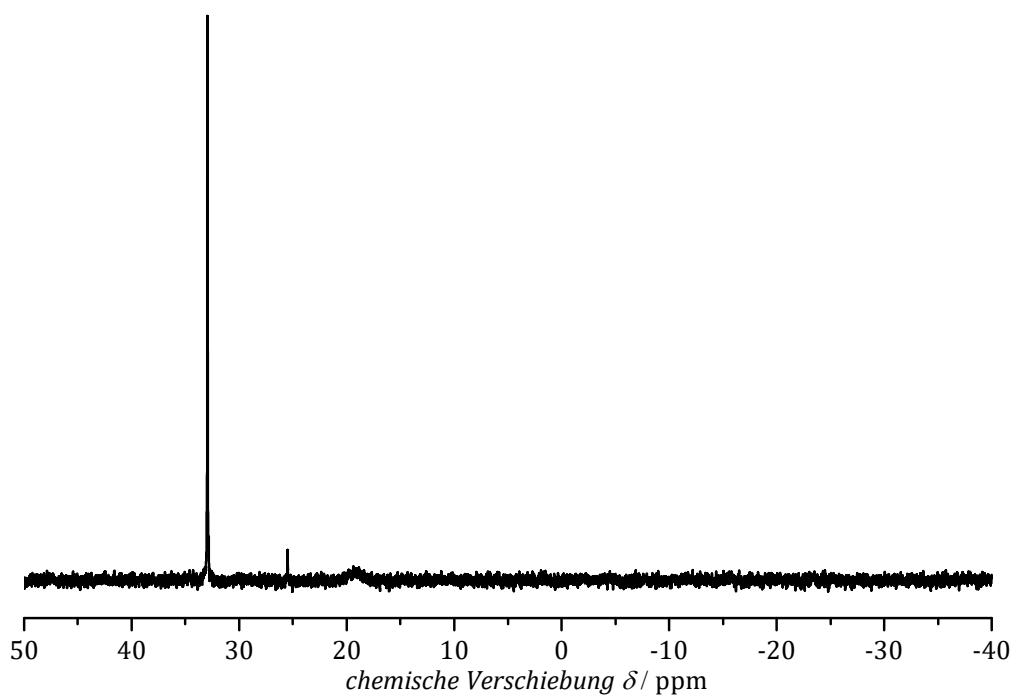
## 8. Anhang

### Abkürzungsverzeichnis

|                  |                                                          |
|------------------|----------------------------------------------------------|
| <i>BET</i>       | Brunauer-Emmett-Teller                                   |
| <i>BTEB</i>      | 1,4-(Bistriethoxysilyl)benzol                            |
| <i>BTEBP</i>     | 4,4'-(Bistriethoxysilyl)biphenyl                         |
| <i>BTEE</i>      | 1,2-(Bistriethoxysilyl)ethan                             |
| <i>CTAB</i>      | Hexadecyltrimethylammoniumbromid                         |
| <i>CTAC</i>      | Hexadecyltrimethylammoniumchlorid                        |
| <i>d</i>         | Dublett (NMR-Signal)                                     |
| <i>demin.</i>    | demineralisiert                                          |
| <i>DFT</i>       | Dichtefunktionaltheorie                                  |
| <i>DLS</i>       | Dynamische Lichtstreuung                                 |
| <i>DMSO</i>      | Dimethylsulfoxid                                         |
| <i>DoTAB</i>     | Dodecyltrimethylammoniumbromid                           |
| <i>DSC</i>       | dynamische Differenzkalorimetrie                         |
| <i>DTA</i>       | Differenz-Thermoanalyse                                  |
| <i>DTAB</i>      | Decyltrimethylammoniumbromid                             |
| <i>EDX</i>       | Energiedispersive Röntgenspektroskopie                   |
| <i>GAI</i>       | Generalisierte Adsorptionsisotherme                      |
| <i>HAADF</i>     | <i>High Angle Annular Dark Field</i>                     |
| <i>HKUST</i>     | Hong Kong University of Technology                       |
| <i>(HR) TEM</i>  | (Hochauflösende)<br>Transmissionselektronenmikroskopie   |
| <i>IR</i>        | Infrarot                                                 |
| <i>IUPAC</i>     | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| <i>KIT</i>       | Korean Institute of Technology                           |
| <i>m</i>         | Middle (IR-signal)                                       |
| <i>(MAS) NMR</i> | (Magic angle spinning) Nuclear Magnetic Resonance        |

|               |                                             |
|---------------|---------------------------------------------|
| <i>MCM</i>    | Mobil Composition of Matter                 |
| <i>MNP</i>    | Metallnanopartikel                          |
| <i>MOF</i>    | metal organic framework                     |
| <i>MS</i>     | Massenspektrometrie                         |
| <i>nm</i>     | <i>noble metal</i> , Edelmetall             |
| <i>OTAC</i>   | Octadecyltrimethylammoniumbromid            |
| <i>PMO</i>    | Periodisch Mesoporöse Organosilica          |
| <i>PVP</i>    | Polyvinylpyrrolidon                         |
| <i>q</i>      | quartett (NMR-Signal)                       |
| <i>REM</i>    | Rasterelektronenmikroskopie                 |
| <i>rt</i>     | Raumtemperatur                              |
| <i>s</i>      | Singulett (NMR-Signal)                      |
| <i>s</i>      | small (IR-Bande)                            |
| <i>SBA</i>    | Santa Barbara                               |
| <i>SBU</i>    | secondary building unit                     |
| <i>t</i>      | Triplett (NMR-Signal)                       |
| <i>TEOS</i>   | Tetraethylorthosilicat                      |
| <i>TG</i>     | Thermogravimetrie                           |
| <i>THF</i>    | Tetrahydrofuran                             |
| <i>TMS</i>    | Tetramethylsilan                            |
| <i>UMCM</i>   | university of michigan crystalline material |
| <i>UV-vis</i> | Ultraviolett-visible                        |
| <i>w</i>      | wide (IR-Bande)                             |
| <i>XRD</i>    | Röntgenpulverdiffraktometrie                |
| <i>YSN</i>    | yolk-shell Nanopartikel                     |

## Ergänzende Analysen

**Abbildung 205:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der ligandenstabilisierten  $\text{Au}_{55}$ -Cluster**Abbildung 206:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der ligandenstabilisierten  $\text{Au}_{55}$ -Cluster

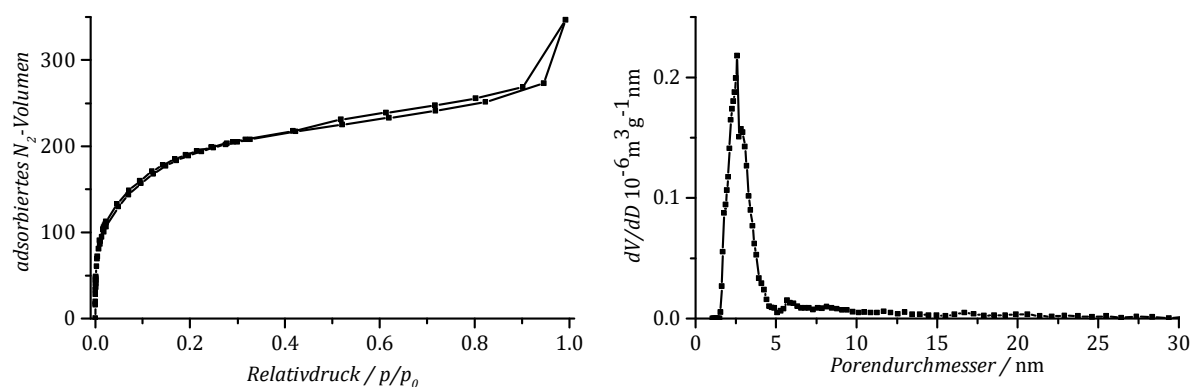


**Abbildung 207:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von PMO-Partikeln, die aus 1,2 Bis(triethoxysilyl)ethan dargestellt wurden. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

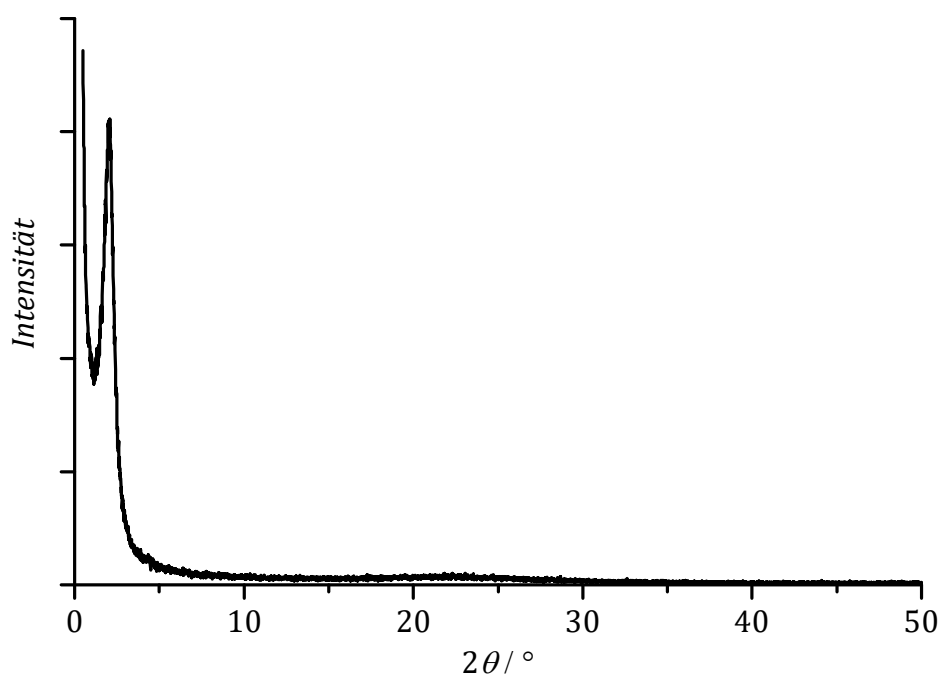


**Abbildung 208:** Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-Partikeln, die aus 1,2 Bis(triethoxysilyl)ethan dargestellt wurden.

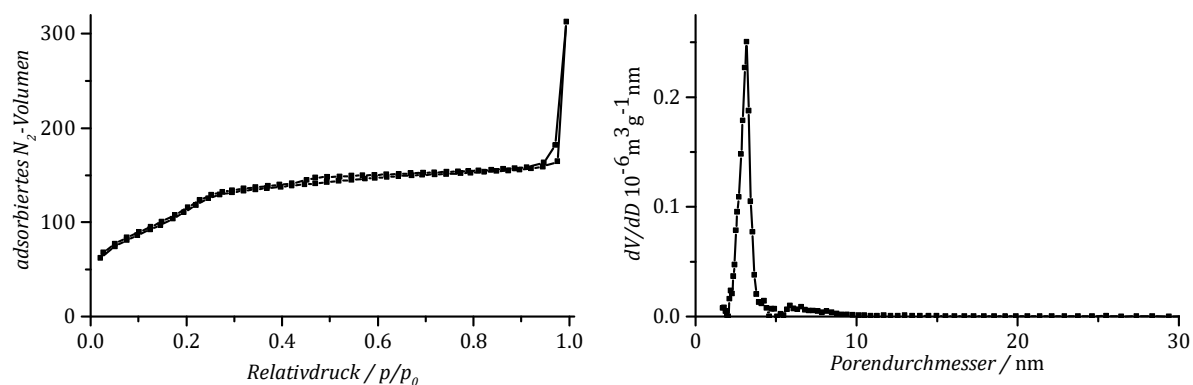


**Abbildung 209:** Stickstoffphysisorptionsisothermen und dazugehörige Porengrößenverteilungen von PMO-Partikeln, die aus 1,4 Bis(triethoxysilyl)benzol dargestellt wurden. Die Proben für diese Messungen wurden 20 h bei 373 K thermisch aktiviert und die Messungen erfolgten bei 77 K. Zur Auswertung der Porengrößen wurde ein NLDFT-KERNEL verwendet, der eine zylindrische Porengeometrie annimmt und ein Silica als polare Oberfläche.

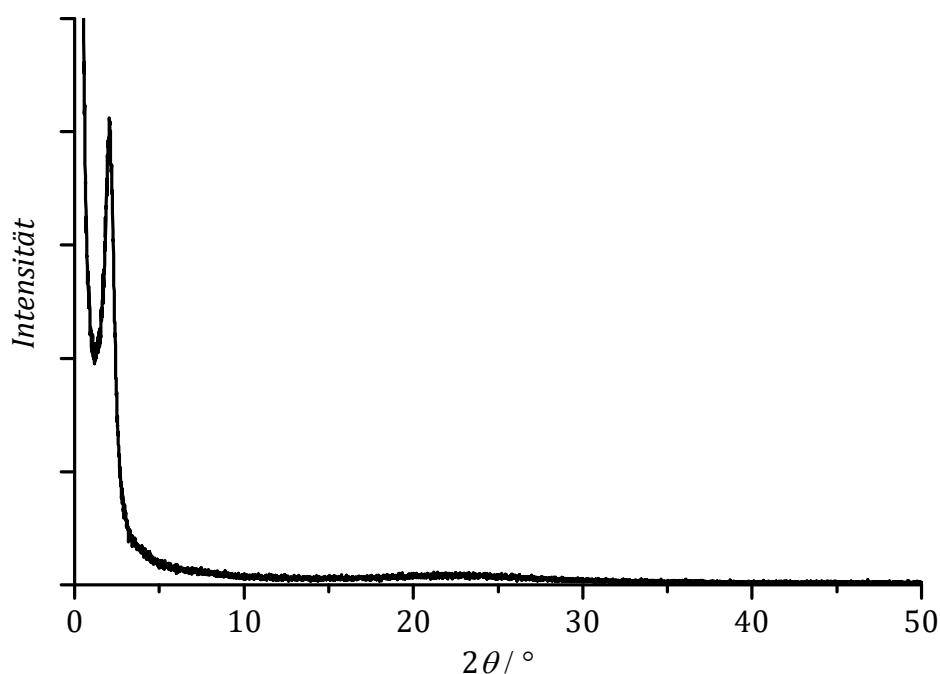


**Abbildung 210:** Röntgenpulverdiffraktogramm von PMO-Partikeln, die aus 1,4 Bis(triethoxysilyl)benzol dargestellt wurden.

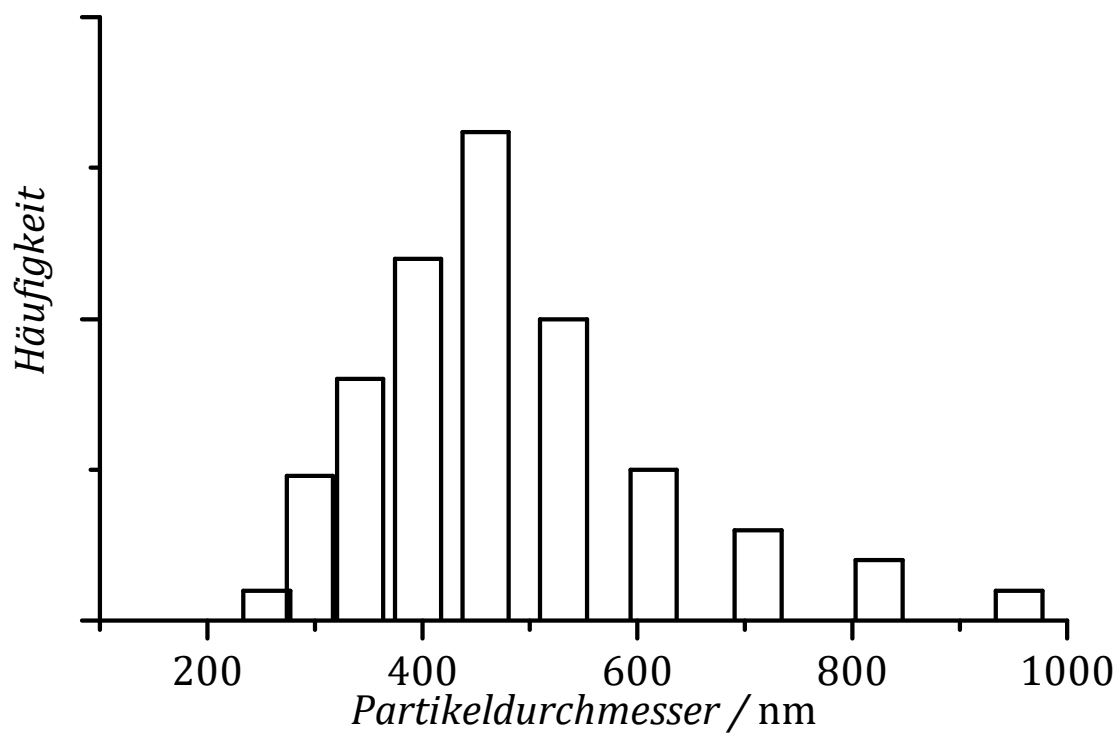


**Abbildung 211:** Ergebnis der Durchmesseruntersuchung mittels DLS-Messung von *yolk-shell* Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE. Als Suspensionsmittel wurde destilliertes Wasser verwendet.

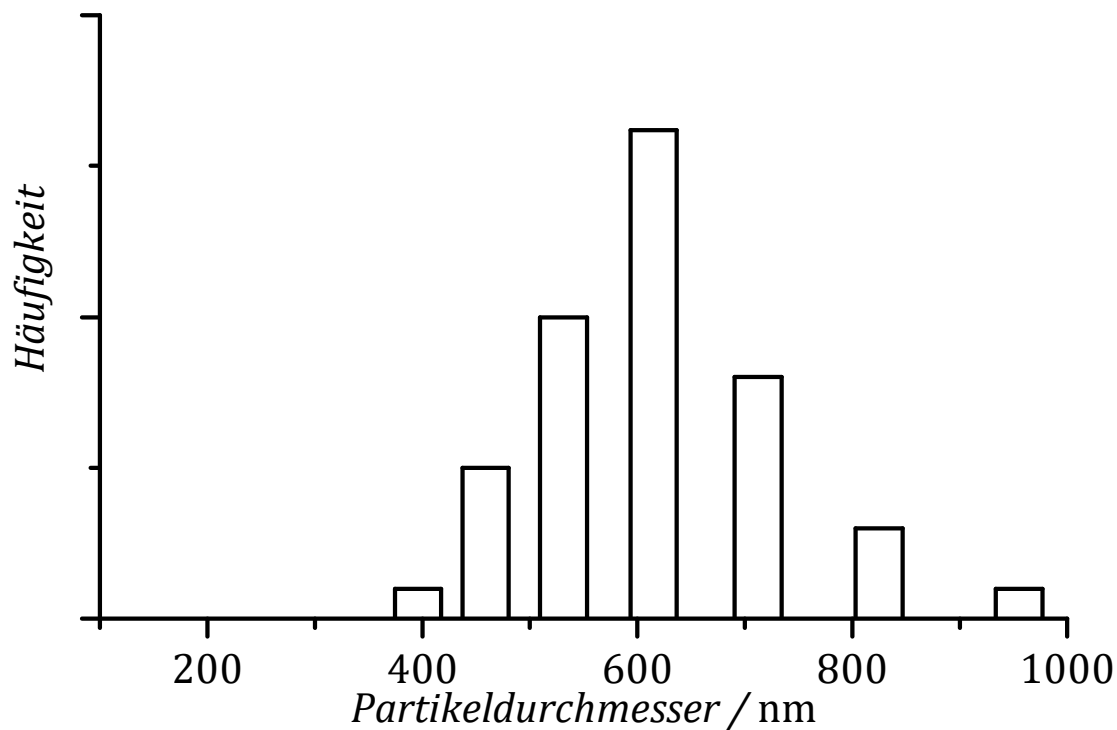


**Abbildung 212:** Ergebnis der Durchmesseruntersuchung mittels DLS-Messung von *yolk-shell* Partikeln mit dem Aufbau Au@SiO<sub>2</sub>@BTEE@BTEB. Als Suspensionsmittel wurde destilliertes Wasser verwendet.

## Gefahrstoffverzeichnis

**Tabelle 47:** Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Gefahrstoffe und deren Sicherheitsinformationen

| Gefahrstoff                             | GHS-Kodierung                                           | H-Sätze                           | P-Sätze                                               |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1,2-Bis-(triethoxysilyl)ethan           | 05, 07                                                  | 315, 318, 335                     | 361, 280, 305+351+338                                 |
| 1,2-Dimethoxyethan                      | 02, 07, 08                                              | 225+EUH019, 360, 302, 332         | 210, 241, 261, 303+361+353, 405                       |
| 1,4-Dibrombenzol                        | 07, 09                                                  | 315, 319, 335, 400                | 261, 273, 305+351+338                                 |
| 1-Butanol                               | 02, 05, 07                                              | 226, 302 318, 315, 335, 336       | 280, 302+352, 305+351, 313                            |
| 2-Propanol                              | 02, 07                                                  | 225, 319, 336                     | 210, 261                                              |
| 4,4'-Dibrombiphenyl                     | 07                                                      | 315, 319, 335                     | 302+352, 304+340, 305+351+338                         |
| 4-Methylacetophenon                     | 07                                                      | 302                               | 262                                                   |
| Ammoniaklösung (25%ig)                  | 05, 07, 09                                              | 314, 335, 400                     | 261, 273, 280, 305+351+338                            |
| Benzol                                  | 02, 07, 08                                              | 225, 350, 340, 372, 304, 319, 315 | 201, 210, 308+313, 301+310, 331, 305+351+338, 302+352 |
| Bortrifluorid-Diethyletherat            | 02, 05, 06, 08                                          | 226, 290, 302, 314, 330, 372      | 210, 280, 301+330+331, 304+340, 305+351+338           |
| Chloro(triphenylphosphin)gold(I)        | 07                                                      | 315, 319                          | 280, 302+352, 305+351+338, 321, 332+313, 362          |
| Chloroform- <i>d</i>                    | -                                                       | 302, 315, 351, 373                | 281                                                   |
| Decyltrimethylammoniumbromid            | 07                                                      | 315, 319, 335                     | 261, 280, 302+352, 305+351+338                        |
| Diboran                                 | 02, 04, 06                                              | 330, 220, 280                     | 260, 210                                              |
| Dichlormethan                           | 08                                                      | 351                               | 281, 308+313                                          |
| Diethylether                            | 02, 07                                                  | 224, 302, 336                     | 210, 240, 403+235                                     |
| Diethylphthalat                         | Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG |                                   |                                                       |
| Dimethylsulfoxid- <i>d</i> <sub>6</sub> | Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG |                                   |                                                       |
| Dodecyltrimethylammoniumbromid          | 06, 09                                                  | 301, 315, 319, 335, 410           | 261, 273, 301+351+338, 501                            |
| Ethanol                                 | 02                                                      | 225                               | 210                                                   |
| Hexachloridoplatin(IV)-säure            | 05, 06, 08                                              | 301, 314, 334, 317                | 260, 301+310, 303+361+353, 305+351+338, 405, 501      |
| Hexadecyltrimethylammoniumbromid        | 05, 07, 09                                              | 302, 315, 318, 335, 400           | 261, 273, 280, 305+351+338                            |

| Gefahrstoff                       | GHS-Kodierung                                           | H-Sätze                           | P-Sätze                                              |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------|
| Hexadecyltrimethylammoniumchlorid | 05, 07, 09                                              | 314, 400, 410, 302                | 260, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 405, 501 |
| Kaliumhydroxid                    | 05, 07                                                  | 314, 302, 290                     | 280, 301+330+331, 305+351+338                        |
| Kaliumtetrachloropalladat(II)     | 05, 07                                                  | 290, 302, 319                     | 280, 301+312, 305+351+338, 337+313, 406, 501         |
| Magnesium (Späne)                 | 02                                                      | 228, 251, 261                     | 210, 231+232, 241, 280, 420, 501                     |
| Methanol                          | 02, 06, 08                                              | 225, 301, 311, 331, 370           | 210, 260, 280, 301+310+307+311                       |
| <i>N,N</i> -Diethylformamid       | 07                                                      | 319                               | 260, 262, 305, 351+338                               |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid      | 02, 07, 08                                              | 360D, 226, 332, 312, 319          | 201, 302+352, 305+351+338, 308+313                   |
| Natrium                           | 02, 05                                                  | 260, 314, EUH014                  | 280, 301+330+331, 305+351+338                        |
| Natriumborhydrid                  | 02, 05, 06                                              | 260, 301+311, 314                 | 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 402+404      |
| Natriumchlorid                    | Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG |                                   |                                                      |
| Natriumsulfat                     | Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG |                                   |                                                      |
| <i>n</i> -Hexan                   | 02, 07, 08, 09                                          | 225, 304, 361, 373, 315, 336, 411 | 210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235        |
| Salpetersäure (65%ig)             | 03, 05                                                  | 272, 314, 290                     | 260, 280, 301+330+331, 305+351+338                   |
| Salzsäure (37%ig)                 | 05, 07                                                  | 314, 335                          | 261, 280, 305+351+338, 310                           |
| Siliciumtetrachlorid              | 05, 07                                                  | 314, 335, EUH014                  | 280, 301+330+331, 305+351+338, 304+340               |
| Terephthalsäure                   | Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG |                                   |                                                      |
| Tetrachloridogold(III)-säure      | 05, 07                                                  | 302, 314, 317                     | 280, 310, 305+351+338                                |
| Tetraethylorthosilicat            | 02, 07                                                  | 226, 319, 332, 335                | 261, 305+351+338                                     |
| Tetrahydrofuran                   | 02, 07                                                  | 225, 319, 335                     | 210, 305+351+338                                     |
| Trimethyloctadecylammoniumbromid  | 07                                                      | 302, 312                          | 280                                                  |
| Tri-Natriumcitrat-2-hydrat        | Kein gefährlicher Stoff gemäß der Richtlinie 67/548/EWG |                                   |                                                      |
| Zinknitrat-Hexahydrat             | 03, 07, 09                                              | 272, 302, 315, 319, 335, 410      | 273, 302+352, 305+351+338                            |

**Tabelle 48:** Übersicht der GHS-Kodierungen und der zugehörigen Gefahrensymbole

| GHS Kodierung | Piktogramm                                                                          | Beschreibung                     |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| GHS01         |    | Explodierende Bombe              |
| GHS02         |    | Flamme                           |
| GHS03         |    | Flamme über einem Kreis          |
| GHS04         |    | Gasflasche                       |
| GHS05         |   | Ätzwirkung                       |
| GHS06         |  | Totenkopf mit gekreuzten Knochen |
| GHS07         |  | dickes Ausrufezeichen            |
| GHS08         |  | Gesundheitsgefahr                |
| GHS09         |  | Umwelt                           |

## Tagungsteilnahmen

### **1st International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds**

Augsburg, Deutschland, Kongresszentrum Augsburg, 08.10.-10.10.2008

### **2nd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds**

Marseille, Frankreich, Palais du Pharo, 05.09-08.09.2010

### **Workshop "MOF Synthesis and Structure"**

London, Großbritannien, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, 25.11.10

### **23. Deutsche Zeolith Tagung**

Erlangen, Deutschland, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 02.03.-04.03.11

### **24. Deutsche Zeolith Tagung**

Magdeburg, Deutschland, Otto-von-Guericke-Universität, 07.03.-09.03.12

### **25. Deutsche Zeolith Tagung**

Hamburg, Deutschland, Universität Hamburg, 05.03.-08.03.13

### **7th International Symposium – Nanoporous Materials VII**

Niagara Falls, Kanada, Scotia Convention Centre, 22.06.-25.06.14

## Publikationsliste

- N. Jian, C. Stapelfeldt, K.-J. Hu, M. Fröba, R. E. Palmer, *Nanoscale* **2015**, 7, 885–888.

## Danksagung

Ein langer steiniger Weg ist geschafft! Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Mitmenschen nicht zu Stande gekommen.

PROF. DR. MICHAEL FRÖBA danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Selbstständigkeit, die ich bei der Bearbeitung meiner Themenstellung hatte. Weiterhin für zahlreiche nette Gespräche innerhalb und außerhalb meiner wissenschaftlichen Tätigkeit.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens und für viele aufmunternde Gespräche bedanke ich mich bei JPROF. DR. SIMONE MASCOTTO.

DR. THOMAS HACKL und PROF. DR. HANS-ULRICH MORITZ danke ich für die Teilnahme an der Prüfungskommission meiner Disputation.

Ein großer Dank geht auch an UTA SAZAMA und SANDRA KÖNIG, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und zahlreiche Messungen für mich durchgeführt haben. Dieser Dank geht auch an ISABELLE NEVOIGT, RENATE WALTER, ANDREAS KORNOWSKI und CORNELIA BRETZKE, die ebenfalls unterschiedlichste Messungen für mich angefertigt haben und mir bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse geholfen haben.

Bei DR. FELIX BRIELER bedanke ich mich zum einen dafür, dass er mir stets fachlich unter die Arme gegriffen hat und meine Arbeit mehr als einmal gelesen hat und zum anderen bedanke ich mich dafür, dass ich immer einen Kummerkasten hatte, dem ich mein Leid klagen konnte.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK FRÖBA danke ich für die hilfsbereite und herzliche Atmosphäre und die zahlreichen positiven Erinnerungen, die ich aus dieser Zeit mitnehmen werde.

Einen großen Beitrag zu dieser Arbeit haben auch meine Praktikanten beigetragen. Namentlich sind das ANIKA JUHL, ALEXANDRA BEY, LISA LEIB, TORBEN SICK, MARIE OEST, FRIEDERIKE GORRIS, KATJA THURM, JULIA BARTELS und ROBERTO BUTERA. Ihr alle habt ein Puzzlestück zur Vollendung der Arbeit beigetragen.

Kein Haus steht ohne ein stabiles Fundament. Dieses Fundament habe ich zu jeder Zeit in allen meinen FREUNDEN UND FAMILIENMITGLIEDERN gefunden. Insbesondere SVEN MATHO hat immer an mich geglaubt. ROCK ON!

Ein ganz großer Dank geht natürlich an meine Eltern PETER STAPELFELDT und CHRISTINA STAPELFELDT, die (fast) nie die Hoffnung verloren haben und mich emotional und finanziell immer unterstützt haben.

Der zweitgrößte Dank gebührt meiner (endlich) Verlobten REBECCA BENKUS, die ich dafür bewundere, dass sie immer noch an meiner Seite steht. Einen besseren Deckel kann sich ein alter Topf wie ich nicht wünschen. Ich liebe Dich!

Letztendlich geht der größte Dank an meinen kleinen HENRY, von dem ich jeden Tag aufs Neue lerne, was wirklich wichtig ist im Leben.