Synthese und Charakterisierung von halbleitenden Nanostrukturen für die Anwendung in der Photokatalyse sowie in elektrischen Bauelementen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Leonard Heymann

geboren am 18. Juli 1989 in Berlin

Hamburg, Januar 2019

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Christian Klinke angefertigt.

Die Freigabe zur Veröffentlichung der Dissertation wurde am 12.04.2019 erteilt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Klinke

2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Disputation: 12.04.2019

Inhaltsverzeichnis

ABBIL	DI	UNGS	VERZEICHNIS	III		
TABEL	LI	ENVER	ZEICHNIS	IX		
ABKÜRZUNGSVERZEICHNISXI						
	1	EIN	LEITUNG	1		
	2 KOHLENSTOFFNITRIDE					
		2.1	EINLEITUNG UND THEORETISCHER HINTERGRUND	5		
		2.2	Pyrolyse kohlenstoff- und stickstoffreicher Verbindungen zu Melon			
		2.2.	1 Charakterisierung von Melon			
		2.2.	2 Photokatalytische Anwendung von Melon			
		2.2.	3 Lösen von Melon in konzentrierter Schwefelsäure			
		2.3	HYDROLYSE VON MELON ZU MELEMHYDRAT			
		2.3.	1 Charakterisierung von Melemhydrat			
		2.4	SYNTHESE VON POLY(TRIAZINIMID)	41		
		2.4.	1 Charakterisierung von elektrochemisch synthetisiertem Poly(triazinimid)			
		2.4.	2 Photokatalytische Anwendung von Poly(triazinimid)			
		2.5	Molekulare Dotierung von Poly(triazinimid)			
		2.5.	1 Charakterisierung von molekular dotiertem Poly(triazinimid)			
		2.5.	2 Photokatalytische Anwendung von molekular dotiertem Poly(triazinimid)			
		2.6	ZUSAMMENFASSUNG KOHLENSTOFFNITRIDE			
		2.6.	1 Ausblick			
	3	ELE	KTRISCHER TRANSPORT IN KOLLOIDAL SYNTHETISI	ERTEN		
	N	ANOK	KRISTALLEN			
		3.1	EINLEITUNG UND THEORETISCHER HINTERGRUND	97		
		3.1.	1 Kolloidale Synthese von Nanokristallen			
		3.1.	2 Zweidimensionale Blei(II)iodid-Nanostrukturen			
		3.1.	3 Elektrischer Transport in Nanokristallen			
		3.2	Elektrischer Transport in zweidimensionalen Blei(II)iodid-Nanostruktu	JREN		
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	111		
		3.3	ZUSAMMENFASSUNG DES ELEKTRISCHEN TRANSPORTS IN KOLLOIDAL SYNTHETI	SIERTEN		
NANOKRISTALLEN						

4	ZUSAMMENFASSUNG121				
5	5 SUMMARY				
6	EXPEI	RIMENTELLER TEIL			
	6.1 V	PERWENDETE GERÄTE			
	6.2 E	XPERIMENTE ZU KOHLENSTOFFNITRIDEN			
	6.2.1	Synthese von Melon			
	6.2.2	Photokatalytische Zersetzung von Methylenblau über Melon			
	6.2.3	Lösen von Melon in konzentrierter Schwefelsäure			
	6.2.4	Hydrolyse von Melon zu Melemhydrat133			
	6.2.5	Elektrochemisch induzierte Synthese von Poly(triazinimid)			
	6.2.6	Photokatalytische Zersetzung von Methylenblau über Poly(triazinimid)			
	6.2.7	Elektrochemisch induzierte Synthese von molekular dotiertem Poly(triazinimid)			
	6.2.8	Photokatalytische Zersetzung von Methylenblau über molekular dotiertem			
	Poly(t	riazinimid)			
	6.2.9	Photokatalytische Wasserstoffgenerierung über molekular dotiertem Poly(triazinimid) 137			
	6.2.10	Anlagerung von Goldnanopartikeln an Poly(triazinimid)137			
	6.3 E	xperimente zum elektrischen Transport in kolloidal synthetisierten			
	NANOKI	RISTALLEN			
	6.3.1	Synthese von PbI2-Nanoblättern			
	6.3.2	Synthese von PbI2-Nanoringen			
	6.3.3	Präparation von elektrischen Bauteilen aus PbI2-Nanoblättern und Nanoringen			
7	LITER	ATURVERZEICHNIS			
8	ANHA	ANG153			
	8.1 C	Chemikalien			
	8.2 H	I und P-Sätze			
9	DANI	KSAGUNG			
10 LEBENSLAUF					
1	11 EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG				

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Dargestellt sind Kohlenstoffnitride, deren Darstellung bis zur Erstellung dieser Arbeit gelungen ist. Die Pfeile verdeutlichen, welche Struktur von Melon. Stickstoffatome sind grau dargestellt, Abbildung 2.2 Kohlenstoff und Wasserstoffatome schwarz. Die schwarzen unterbrochenen Linien Die Struktur von Poly(heptazinimid) mit Melamin (links) Abbildung 2.3 und ohne Melamin (rechts). Stickstoffatome sind grau dargestellt, Kohlenstoff und schwarz. Die schwarzen unterbrochenen Linien deuten Wasserstoffatome Struktur von PTI mit interkaliertem LiCl in einer Ebene Abbildung 2.4 (links) sowie in der Stapelfolge ABA (rechts).^[59].....12 Einheitszelle von TGCN mit einer ABA-Stapelfolge. Abbildung 2.5 Kohlenstoffatome sind grau, Stickstoffatome sind blau dargestellt. Zur Hervorhebung der hexagonalen Struktur sind manche Stickstoffatome orange dargestellt.^[69] Abbildung 2.6 Röntgendiffraktogramme der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von FTIR-Spektren der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid Abbildung 2.7 bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Absorptionsspektren der Produkte der Pyrolyse von Abbildung 2.8 Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Melamin und Urea bei 550 °C (rechts).20 Abbildung 2.9 Photolumineszenzspektren der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Melamin und Urea bei 550 °C (rechts). Die Anregung fand bei 300 nm statt. Abbildung 2.10 BET-Isotherme von Melon, das durch die Pyrolyse von Melamin bei 550 °C erhalten wurde (links) und die zur Berechnung der spezifischen Oberfläche benötigte linearisierte Auftragung nach Gleichung 1 (rechts). Der lineare TEM- (links) und eine REM-Aufnahme (rechts) von Melon, Abbildung 2.11 das durch die Pyrolyse von Melamin bei 550 °C erhalten wurde.24

logarithmierten Abbildung 2.13 Auftragung der Intensität des Methylenblaulösungen Absorptionsmaximums der gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung über Melon, das bei unterschiedlichen Temperaturen (links) aus Dicyandiamid oder aus verschiedenen Edukten (rechts) bei 550 °C erhalten wurde.

Abbildung 2.15 Absorptionsspektren (links) und der daraus resultierende Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke mittels eines linearen Fits (rechts) von Melon, das bei 125 °C in konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde....31

Abbildung 2.17 REM-Aufnahmen der Melemhydrat-Stäbchen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. In der linken Aufnahme ist der rot markierte Bereich vergrößert dargestellt und die hexagonale Struktur grün hervorgehoben. ...34

Abbildung 2.23 Photolumineszenzspektren der genommenen Proben nach unterschiedlichen Zeitintervallen. Die PL der TAOH bei 420 nm nimmt mit der Zeit zu. Die Anregung fand bei einer Wellenlänge von 275 nm statt.^[91]......42

Abbildung 2.25 XPS-Spektrum von PTI (oben links) sowie die einzelnen Abbildung 2.26 Peaks in schwarz für Kohlenstoff (oben rechts), Stickstoff (unten links) und Sauerstoff (unten rechts) und deren Fits (rot gestrichelt), die sich aus den ¹³C-(links) und ¹⁵N-NMR (rechts)-Spektren von PTI. Die Abbildung 2.27 Sternchen markieren die Seitenbänder, die bei der MAS-Messung auftreten.^[91].......49 Abbildung 2.28 Gemessene diffuse Reflektion von PTI, das auf einem Glassubstrat eingetrocknet wurde (links) und die daraus ermittelte Tauc-Auftragung zur Bestimmung der optischen Bandlücke (rechts) über einen linearen Fit, der in rot dargestellt ist.^[91] Abbildung 2.29 Auftragung der Masse des eingewogenen PTIs gegen die Temperatur unter Sauerstoff- (links) und Stickstoffatmosphäre (rechts).^[91]......52 REM- (links) und TEM (rechts)-Aufnahme von PTI.^[91]......53 Abbildung 2.30 Abbildung 2.31 BET-Isotherme von PTI (links) und die zur Berechnung der spezifischen Oberfläche benötigte linearisierte Auftragung nach Gleichung 1. Der Auf der linken Seite ist eine Fotografie von PTI in Wasser Abbildung 2.32 bei pH 13, 7 und 2 (von links nach rechts) gezeigt. Auf der rechten Seite befinden sich die selben Küvetten, die nun jedoch von links mit einem roten Laser bestrahlt ¹³C-NMR Spektrum von PTI in DMSO (links). Der Bereich Abbildung 2.33 von 175 bis 160 ppm ist vergrößert dargestellt, das Übersichtsspektrum ist verkleinert im Inset dargestellt. Das 1H, 15N-HMBC-NMR-Spektrum von PTI in DMSO ist im Bereich von 9 bis 6 ppm in Bezug auf den ¹H Kern und von -200 bis -Abbildung 2.34 Photolumineszenz von PTI bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (links) sowie das Photolumineszenzanregungsspektrum von PTI bei einer Wellenlänge von 425 nm (rechts) in einer NaOH Lösung mit pH 12. Das Sternchen markiert Peaks, die bei doppelter Anregungswellenlänge (links) Abbildung 2.35 Photolumineszenz von PTI bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (links) sowie das Photolumineszenzanregungsspektrum von PTI bei einer Wellenlänge von 425 nm (rechts) in DMSO. Das Sternchen markiert Peaks, die bei doppelter Anregungswellenlänge (links) beziehungsweise Abbildung 2.36 Gemessene Adsorptionskapazität von PTI für die beiden untersuchten Farbstoffe Methylenblau und Naphtholgelb S (links) sowie deren

logarithmierten Abbildung 2.37 Auftragung der Intensität des Absorptionsmaximums der Methylenblaulösungen gegen der die Dauer photokatalytischen Zersetzung durch PTI, das in mehrere der Zyklen photokatalytischen Farbstoffzersetzung eingesetzt wurde (links) beziehungsweise dessen photokatalytische Eigenschaften in der Farbstoffzersetzung in Bezug auf den logarithmierten Auftragung der Intensität Abbildung 2.38 des Absorptionsmaximums der Methylenblaulösungen gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung durch PTI. Dabei wurde der Einfluss der Hinzugabe Absorptionsspektren der Synthese mit 0 % TAP, die in Abbildung 2.39 Zeitintervallen von 15 min aufgenommen wurden (links) und die dazugehörigen Absorptionsspektren der Synthese mit 25 % (oben) und Abbildung 2.40 50 % TAP (unten), die in Zeitintervallen von 15 min aufgenommen wurden (links) Absorptionsspektren der Synthese mit 75 % (oben) und Abbildung 2.41 100 % TAP (unten), die in Zeitintervallen von 15 min aufgenommen wurden (links) Abbildung 2.42 Röntgendiffraktogramme der Proben, die mit 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP in der Synthese erhalten wurden (oben), sowie die vergrößerten Darstellungen des (100) (unten links) und (002) Reflexes (unten rechts).^[131].....70 Abbildung 2.43 FTIR-Spektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde die CO2-Bande entfernt, die im Bereich ¹³C-NMR-Spektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben Abbildung 2.44 aufgenommen in deuterisiertem DMSO.^[131].....76 Absorptionsspektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Abbildung 2.45 Bestimmung der optischen Abbildung 2.46 Tauc-Auftragungen zur Normierte Photolumineszenzspektren der 0, 25, 50, 75 und Abbildung 2.47 100 % TAP-Proben (links) und das Produkt der Photolumineszenzspektren (rot) der Fotografien der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben als Abbildung 2.48 Feststoff (links) und in Lösung in DMSO (rechts). Die Konzentration der Lösungen ist identisch.^[131] Abbildung 2.49 REM- (oben) und TEM-Aufnahmen (unten) der 0, 25, 50, 75

Abbildung 2.50 Absorptionsspektren der in regelmäßigen Zeitabständen genommenen Proben der Suspension aus MB und PTI (links) sowie die Auftragung der Extinktion der entnommenen Proben bei 665 nm gegen die Zeit (rechts).^[131]83

Abbildung 2.51 Auftragung der logarithmierten Intensität des Absorptionsmaximums der MB-Lösungen gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung über PTI, das mit TAP dotiert wurde (links). Auftragung der ermittelten Zersetzungsraten von MB gegen den Anteil an TAP in der Synthese (rechts).^[131]84

Abbildung 2.52 Auftragung der logarithmierten Intensität des Absorptionsmaximums der Methylenblaulösungen gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung über dem zu 75 % TAP dotiertem PTI in drei Zyklen (links) sowie unter Zugabe von unterschiedlichen Fängermolekülen (rechts).^[131]86

mit TOP.^[191] Atzmechanismus der in Nonansaure ernaltenen Nanoblatter

Abbildung 3.6AFM-Aufnahmen der PbI2-Nanoringbauelemente, die mit
den dicken (82 nm) (links) und dünnen (21 nm) (rechts) Nanoringen angefertigt
wurden.112

Abbildung 3.8Gemessener Photostrom der 82 nm dicken PbI2-Nanoringe in
Abhängigkeit von der Intensität des Lasers.114

Abbildung 3.10Daten des elektrischen Bauelementes, das aus den dünneren21 nm dicken PbI2-Nanoringen erhalten wurde. Stromspannungskennlinie in
linearer (oben links) und logarithmischer Auftragung (oben rechts). Photostrom in
Abhängigkeit von der Intensität des Lasers (unten links) und Responszeit der
Nanoringe (unten rechts).Abbildung 6.1Spektrum der verwendeten Xenon-Lampe.

Abbildung 6.2 Schematische Skizze des Versuchsaufbaus.^[91]......134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Kohlenstoffnitride.	Zusammengefasste	Daten	der	unterschiedlichen 15
Tabelle 2.2 die mittels Verbren	Anteile an Kohlenstoff, nungs- und Pyrolyseanal	Stickstoff, yse bestimn	Wasserston nt werden	ff und Sauerstoff, konnten. ^[91] 45
Tabelle 2.3 die mittels Verbrer Proben bestimmt w	Anteile an Kohlenstoff, nungs- und Pyrolyseanal verden konnten. ^[131]	Stickstoff, lyse für die	Wassersto 0, 25, 50, 7	ff und Sauerstoff, 5 und 100 % TAP- 75
Tabelle 2.4 25, 50, 75 und 100 %	Mittels BET-Verfahren b % TAP-Proben. ^[131]	estimmte sp	oezifische (Dberflächen der 0, 82
Tabelle 2.5 Kohlenstoffnitride	Zusammengefasste in Bezug auf die photokat	Eigensch talytische Zo	aften d ersetzung v	er diskutierten von MB91
Tabelle 2.6 Atomprozente der modifizierten PTI I	Aus dem EDX-Spektrur Elemente C, N, O, A Probe	n ermittelte u und Cl	e Werte fü der mit A	r die Massen und Au Nanopartikeln 95
Tabelle 3.1 Mittelwert.	Messgrößen der 82 nm	dicken Pb	I2-Bauelem	ente sowie deren 115
Tabelle 3.2 Mittelwert.	Messgrößen der 21 nm	dicken Pb	I2-Bauelem	ente sowie deren 117
Tabelle 3.3 in der Literatur b und Graphen. ^[191]	Vergleich der in dieser . beschriebenen, kolloidal	Arbeit vorg synthetisier	estellten P ten Halble	bI2-Nanoringe mit eiternanokristallen 119
Tabelle 8.1 Piktogrammen, Sig	Verwendete Chemik nalwörtern sowie H- und	alien mi P-Sätzen. ^{[20}	it den	dazugehörigen 153

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BQ	p-Benzochinon (engl. p-benzoquinone)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FTIR	Fourier-Transform-Spektrometer
fwhm	Halbwertsbreite (engl. Full width half maximum)
g-C ₃ N ₄	graphitisches Kohlenstoffnitrid
HAADF	(engl. high-angle annular dark-field)
LAD	Laserdeposition (engl. laser ablation deposition)
MB	Methylenblau
MOF	Metallorganisches Gerüste (engl.: metal-organic frameworks)
NIR	Nahinfrarot
NGS	Naphtholgelb S (engl. naphthol yellow S)
PHI	Poly(heptazinimid)
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenzanregung (engl. photoluminescence excitation)
PTI	Poly(triazinimid)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ТА	Terephthalsäure (engl. terephthalic acid)
ТАОН	2-Hydroxyterephthalsäure (engl. 2-hydroxyterephthalic acid)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA TMS	Thermogravimetrische Untersuchung (engl. thermogravimetric analysis) Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (engl. visible)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray diffraction)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

1 Einleitung

Der stetige Anstieg der Weltbevölkerung und der damit einhergehende erhöhte Energiebedarf stellt eine große gesellschaftliche Herausforderung dar. Diese wird durch den historischen Wandel des Hauptenergieträgers von Biomasse wie zum Beispiel Holz über Kohle hin zu den fossilen Kohlenwasserstoffen Erdöl und Erdgas, die den heutigen Energiemix dominieren, noch weiter verstärkt. Die Begrenztheit dieser Energieträger und die ökologischen Folgen des Abbaus und der Verfeuerung führten zu einem gesellschaftlichen Umdenken und durch den technologischen Fortschritt begünstigt zur Einführung der regenerativen Energien. Jedoch diente bisher jegliche zu dieser Kategorie zählende und hinzugekommene Energiequelle lediglich der Deckung des über die Jahre entstandenen zusätzlichen Bedarfs.^[1] Trotz der mittlerweile auch ohne Subventionen äquivalenten Produktionskosten der regenerativen Energien steigt der Verbrauch der fossilen Energieträger weiter an.^[2] Dies und der Zuwachs der Bevölkerung wird mit dem Anstieg an Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre, der Erhöhung der globalen mittleren Temperatur, der Abnahme der verfügbaren Menge an Süßwasser pro Mensch, der Abholzung der Wälder und dem Aussterben von Tierarten in Verbindung gebracht.^[3] Um diesen Problemen entgegenzutreten, werden unterschiedliche Ansätze verfolgt, die zum einen die Entwicklung von neuen Materialien zur Energiegewinnung vorsehen, zum anderen die effizientere Gestaltung von möglichen Anwendungen. Diese beiden Ansätze werden im Rahmen dieser Arbeit anhand der Materialgruppe der Kohlenstoffnitride und der Anwendung von halbleitenden Nanokristallen in elektrischen Bauelementen verfolgt.

Bei der Erforschung neuer Materialien ist in den vergangenen Jahren das Konzept der grünen Chemie zu einem essentiellen Bestandteil der Bewertung dieser Materialien geworden.^[4] Kohlenstoffnitride und deren Ausgangsverbindungen besitzen eine geringe Toxizität.^[5] Diese Verbindungen erfüllen das Konzept der grünen Chemie auch in Hinblick darauf, dass sie als Katalysatormaterialien die benötigte Energie zum Durchführen von Reaktionen herabsetzen, die Effizienz von Reaktionen erhöhen können und den stöchiometrischen Einsatz anderer Verbindungen, die stattdessen benötigt würden, verhindern können.^[6] Eine besondere Art der Katalyse ist die Photokatalyse, bei der durch Absorption eines Photons angeregte Zustände erzeugt werden, die durch photophysikalische sowie photochemische Prozesse wieder in den Grundzustand überführt werden.^[7] Für Kohlenstoffnitride konnte gezeigt werden, dass diese die photokatalytische Umwandlung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ermöglichen sowie Kohlenstoffdioxid reduzieren können.^[8-10] Dies stellt eine Umwandlung der im Sonnenlicht gespeicherten Energie in eine chemisch gespeicherte Energie dar. Diese kann dezentral in Form von sogenannten *solar fuels* in Brennstoffzellen abgerufen werden und ist somit eine grüne Alternative zu fossilen Brennstoffen.^[11,12]

Ein weiteres Gebiet, in dem eine neuartige Bauelementgestaltung effizientere und auch neue Anwendungen ermöglicht, ist die der auf Nanokristallen basierenden Halbleiterelektronik. Bisherige Konzepte beruhen meist auf kristallinem Silizium, besonders energieintensiv ist. Die Verwendung von dessen Herstellung Nanokristallen, die unter geringem Energieeinsatz nasschemisch im Labor synthetisiert werden können, besitzt gegenüber dieser Technologie eine Vielzahl von Vorteilen. Neben Anwendungen in flexiblen Bauelementen^[13] und dem Einsatz in Photovoltaikzellen hoher Effizienz mit geringeren energetischen Amortisierungszeiten^[14] sind auch Bauelemente denkbar, die auf Effekten beruhen, oder ausschließlich im nanoskaligen Bereich zum Tragen die besonders kommen.^[15,16]

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, diese beiden Ansätze anhand der Materialien Kohlenstoffnitrid und Blei(II)iodid zu verfolgen. Dazu finden im zweiten Kapitel Synthese dieser Arbeit die Beschreibung der sowie die tiefgehende Charakterisierung unterschiedlicher Kohlenstoffnitride statt. Dabei wird der Schwerpunkt vor allem auf mögliche photokatalytische Anwendungen gelegt, die in dieser Arbeit durch die Zersetzung von Farbstoffen beschrieben werden. Es werden die unterschiedlichen Kohlenstoffnitride miteinander verglichen und Potentiale in der Optimierung dieser Materialien aufgezeigt. Im dritten Kapitel wird die Synthese

von Blei(II)iodid-Nanostrukturen beschrieben. Bei diesen Strukturen handelt es sich um Nanoblätter und Nanoringe, die nach einer Charakterisierung durch Standardmethoden elektrisch untersucht werden. Es erfolgt zudem die Ermittlung der Messgrößen für Photodetektoranwendungen im kurzwelligen Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums. In diesem Rahmen findet ein Vergleich mit anderen in der Literatur beschriebenen kolloidal erhaltenen Systemen statt.

2 Kohlenstoffnitride

2.1 Einleitung und theoretischer Hintergrund

Bereits im Jahr 1834 finden Verbindungen, die heute unter der Bezeichnung Kohlenstoffnitride zusammengefasst werden, Erwähnung in der Literatur. Justus von Liebigs Artikel "Ueber einige Stickstoffverbindungen" beschreibt die Darstellung von Melon.^[17] Melon, das auch als Poly(aminoimino)heptazin bezeichnet werden kann, stellt eines der Heptazin-basierten Kohlenstoffnitride dar. In dem folgenden Jahrhundert griffen unterschiedliche Autoren die Darstellung von Melon sowie dessen Vorstufen Melem und Melam auf.^[18,19] Erhöhte Aufmerksamkeit wurde den Kohlenstoffnitriden zuteil, nachdem Liu und Cohen im Jahr 1989 in einer theoretischen Betrachtung eine β -Phase des Kohlenstoffnitrids (β -C₃N₄), die sich vom hexagonalen Siliziumnitrid (β -Si₃N₄) ableitet, postuliert hatten. Diesem β -C₃N₄ wird in theoretischen Berechnungen eine mechanische Härte zugewiesen, die der des Diamanten entspricht oder diese noch überschreiten kann.^[20] Durch gepulste Laserablation von Graphit in Kombination mit einem atomaren Stickstoffstrom gelang es Niu et al. wenige Jahre später, Kohlenstoffnitrid-Filme abzuscheiden, die dem postulierten β-C₃N₄ entsprachen.^[21] Neben dieser Modifikation des Kohlenstoffnitrids wurden in theoretischen Berechnungen α-C₃N₄, graphitisches C₃N₄, pseudokubisches und kubisches C₃N₄ postuliert,^[22,23] wobei in der weiteren Diskussion in dieser Arbeit vor allem das graphitische Kohlenstoffnitrid (g-C₃N₄) von tieferem Interesse sein soll. Dabei finden neben dieser theoretisch berechneten graphitischen Modifikation, die eine Triazin-basierte Struktur aufweist, auch das Heptazin-basierte graphitische Kohlenstoffnitrid sowie unvollständig kondensierte Modifikationen Erwähnung, die im Folgenden als polymere Kohlenstoffnitride bezeichnet werden sollen, um eine Abgrenzung zu dem idealen graphitischen Kohlenstoffnitrid zu gewährleisten. Diese polymeren Verbindungen stehen seit 2009 in besonderem Fokus, da es in diesem Jahr Wang et al. gelang die photokatalytische Wasserspaltung dieser Verbindungen nachzuweisen.^[8] In Abbildung 2.1 sind unterschiedliche Kohlenstoffnitride und deren Ausgangsverbindungen dargestellt.





Abbildung 2.1 Dargestellt sind Kohlenstoffnitride, deren Darstellung bis zur Erstellung dieser Arbeit gelungen ist. Die Pfeile verdeutlichen, welche Verbindungen ineinander überführt werden können.

Im Folgenden findet eine Erläuterung der unterschiedlichen Kohlenstoffnitride statt, wobei mit Melon begonnen wird, da dieses historisch am längsten bekannt ist und auch in der Literatur die größte Aufmerksamkeit erfährt.

Melon, das wie bereits erwähnt erstmalig im Jahr 1834 beschrieben wurde, ist ein polymere Verbindung, die aus Heptazinbausteinen zusammengesetzt ist. Die chemische Bezeichnung lautet Poly(aminoimino)heptazin und besitzt die Summenformel [C₆N₇(NH₂)(NH)]_n. Häufig wird diese polymere Verbindung als graphitisches Kohlenstoffnitrid oder g-C₃N₄ bezeichnet, obwohl es sich hierbei nicht um die theoretisch berechnete graphitische Form handelt.^[22] Melon besitzt einen Reflex in der Röntgendiffraktometrie (XRD), der mit einem Winkel von 27.4° nahe an dem Reflex des Graphits liegt. Jedoch wird dieser durch Stapelung der Heptazinringe hervorgerufene Reflex von vielen anderen aromatischen planaren Molekülen geteilt und resultiert aus π - π -Wechselwirkungen. Im Gegensatz zu dem postulierten g-C₃N₄ bestehen die Ebenen des Melons aus einzelnen Polymersträngen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen der Heptazinringe sowie der verknüpfenden NH- und terminalen NH2-Gruppen zusammengehalten werden. Dabei erfolgt eine Anordnung in Zickzackform, deren Wiederholungseinheit mit einem Reflex bei 13.0° zum Röntgendiffraktogramm beiträgt. Lotsch et al. haben diese Struktur des Melons in einer Kombination aus Elektronenbeugungsexperimenten, Feststoffkernresonanzspektroskopie (NMR) und theoretischen Berechnungen lösen können.^[24] Diese Struktur ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Graphit besitzt kovalente Bindungen innerhalb der Ebenen, wodurch die Bezeichnung des Melons als g-C₃N₄ in diesem Fall irreführend ist.^[25] Melon ist ein gelbes Pulver, das eine optische Bandlücke von 2.7 eV besitzt.^[8] Das Leitungsband liegt bei -0.83 V und das Valenzband bei 1.83 V in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode.^[26] Spektroskopisch zeichnet es sich durch eine Absorptionskante bei 420 nm im sichtbaren Bereich und durch Banden im Infrarotbereich von 3250 bis 3070 cm⁻¹ (NH- und NH₂-Streckschwingung), 1235 und 1206 cm⁻¹ (C-NH-C sowie C-N(-C)-C) und um 810 cm⁻¹ (Ringschwingung einer Heptazin- oder Triazineinheit) aus.^[24] Zur Abgrenzung zu Triazin-basierten Kohlenstoffnitriden eignet sich vor allem die Feststoffkernresonanzspektroskopie. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei Bereiche. Der Bereich um 157 ppm wird den Kohlenstoffatomen zugeordnet, die neben dem zentralen Stickstoffatom im Heptazin sitzen, während die Kohlenstoffatome, die an das verbrückende

Stickstoffatom binden, zu dem Signal bei 164 ppm beitragen. Das ¹⁵N-NMR-Spektrum besteht aus vier Signalen, deren Zuordnung in die Peaks von -177 ppm bis -195 ppm (tertiäre N), bei -225 ppm (zentrales N), -245 ppm (NH) und -265 ppm (NH₂) eine genaue Unterscheidung zwischen Triazin und Heptazin zulässt.^[24]



Abbildung 2.2 Struktur von Melon. Stickstoffatome sind grau dargestellt, Kohlenstoff und Wasserstoffatome schwarz. Die schwarzen unterbrochenen Linien deuten Wasserstoffbrückenbindungen an. Überarbeitet aus [24] mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Melon wird häufig durch die Pyrolyse von kohlenstoff- und stickstoffreichen Verbindungen, wie sie in Abbildung 2.1 gezeigt sind, dargestellt. Dabei kann die Synthese in einem semigeschlossenen Tiegel^[27,28] oder in einer verschlossenen Glasampulle^[24,29] stattfinden. Durch kontinuierliches Aufheizen von Melamin findet ab einer Temperatur von 317 °C eine Kondensation statt. Es bildet sich unter Abspaltung von Ammoniak Melam und schließlich ab einer Temperatur von 360 °C Melem.^[25,30] Ab Temperaturen von circa 520 °C findet die weitere Kondensation zu eindimensionalen Strängen aus Melem statt, die sich in zweidimensionalen Ebenen anordnen und das von Liebig beschriebene Melon darstellen.^[17] Dieses Melon besitzt katalytische Eigenschaften. Ab 2009 erschienen mehrere Publikationen, die zeigten, dass der Einsatz polymerer Kohlenstoffnitride als metallfreie Katalysatoren ein vielversprechendes Anwendungsgebiet ist. Wang et al. zeigten, dass die vollständige

Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff unter Bestrahlung von Wellenlängen kleiner als 420 nm möglich ist. Dabei wurden in unterstützenden DFT-Kalkulationen die Kohlenstoffatome des Heptazins als Ort der Reduktion der Protonen zu Wasserstoff und die Stickstoffatome des Heptazins als Ort der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff ausgemacht.^[8] Neben der photokatalytischen Wasserspaltung wurden auch die Oxidation von Alkanen,^[31–33] Alkenen^[34] und Alkoholen,^[35] die Hydrierung von Phenolderivaten^[36] und die Anwendung als basischer Katalysator zeitnah veröffentlicht.^[26,37,38] Auch die photokatalytische Zersetzung von organischen Molekülen, die zum Beispiel Abwässer belasten können, ist ein vielversprechendes Anwendungsgebiet. Als besondere Gruppe sind dabei Farbstoffe wie Rhodamin B, Methylorange und Methylenblau zu nennen.^[27,39-41] Experimentell ist die photokatalytische Farbstoffzersetzung mittels UV-Vis-Spektroskopie einfach zu verfolgen. Die Anzahl der Publikationen, die die photokatalytischen Anwendungen von Melon beschreiben, ist in den darauffolgenden Jahren stark gestiegen und hat 2017 die Marke von mehr als 2000 überstiegen.^[6,42] Als besondere Anwendung soll abschließend noch die photokatalytische Reduktion von CO2 erwähnt werden, die neben der photokatalytischen Wasserspaltung eine direkte Umwandlung der im Sonnenlicht enthaltenen Energie in chemisch gespeicherte Energie darstellt. Diese Energie kann dann zum Beispiel in Form eines solar fuels in einer Brennstoffzelle abgerufen werden. Bereits 2007 wurde die Spaltung von CO2 in eine radikale Sauerstoffspezies und CO durch Melon beschrieben.^[9] Später gelang die weitere Reduktion zu Methansäure, Formaldehyd, Methanol und Methan.^[10,43-47] Auch höherwertige Kohlenwasserstoffe wie Ethanol konnten nachgewiesen werden.^[45]

Die Struktur von Poly(heptazinimid) (PHI) wurde im Jahr 2009 erstmalig beschrieben und ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Im Gegensatz zu Melon handelt es sich hierbei um Ebenen, die eine kovalent gebundene zweidimensionale Struktur aufweisen.



Die Struktur von Poly(heptazinimid) mit Melamin (links) und ohne Abbildung 2.3 Melamin (rechts). Stickstoffatome sind grau dargestellt, Kohlenstoff und Wasserstoffatome schwarz. Die schwarzen unterbrochenen Linien deuten Wasserstoffbrückenbindungen an. Überarbeitet aus [48] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

In dem von Döblinger et al. veröffentlichten Syntheseansatz, der die Pyrolyse von Melamin bei 630 °C in einer verschlossenen Quarzampulle unter Argon beschreibt, stellt PHI eine Produktphase dar, die neben Melon vorliegt.^[48] Die Struktur lässt sich in Analogie zum Melon als zickzackförmig entlang der [100] Richtung beschreiben, jedoch ist nun jede Heptazineinheit über Imid-Gruppen mit drei anderen Heptazineinheiten verknüpft, so dass keine Amid-Gruppen des Melons mehr vorhanden sind.^[48] Dontsova et al. beschrieben 2015 die Umsetzung von Triazolen in Salzschmelzen zu PHI Salzen. Diese ionothermische Synthese wurde in einer Schmelze aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid durchgeführt und führte zu der Bildung des Kaliumsalzes des PHIs.^[49] In der Fourier-Transformierten-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) werden Peaks bei 3600 bis 2400 cm⁻¹ (NH₂-, NH- und OH-Schwingungen), 2175 und 2147 cm⁻¹ (Cyano-Gruppen) und zwischen 1650 und 1000 cm⁻¹ (C-N-C) sowie bei 800 cm⁻¹ (Ringschwingung) beobachtet. Dontsova et al. stellen dabei eine größere Übereinstimmung mit Heptazin-basierten als mit Triazin-basierten Kohlenstoffnitriden fest.^[50] Das Röntgendiffraktogramm zeigt einen intensiven Reflex bei 8°, der von der Periodizität innerhalb der Ebene hervorgerufen wird. Des Weiteren wird der für alle Kohlenstoffnitride typische Reflex bei 27 ° beobachtet. ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren dienen zur Differenzierung zu Triazin-basierten Kohlenstoffnitriden. Als Beispiel

sollen hier die Daten von PHI mit interkaliertem Kalium angeführt werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum besteht aus vier Signalen bei 120.9 (CN), 155.8 (CN₃), 166.0 ((NH)CN₂) und 171.1 ppm ((N⁻)CN₂). Hier ist eine erste Unterscheidung möglich, da das Signal für das Kohlenstoffatom im Heptazinring neben dem zentralen Stickstoffatom nicht beobachtet werden könnte, wenn ein Triazinring vorliegen würde. Zusätzlich kann das ¹⁵N-NMR-Spektrum hinzugezogen werden. In diesem werden Peaks bei -155 bis -215 (Überlagerung NC2 und CN), -230.7 (zentrales N) und -238 bis -270 ppm (verbrückendes NH und N⁻C₂) beobachtet.^[51] In darauffolgenden Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass auch andere Metallkationen Salze mit PHI bilden. Diese sind zum Beispiel Lithium, Natrium, Caesium, Magnesium, Kalzium, Zink, Kobalt, Nickel und Silber. Dabei wurde gezeigt, dass durch die Wahl des Metallkations gezielt die Bandlücke und somit auch die photokatalytischen Eigenschaften in Bezug auf Wasserspaltung sowie Farbstoffzersetzung beeinflusst werden können.^[52,53] Des Weiteren sind diese Eigenschaften von dem Edukt und Lösungsmittelverhältnis der LiCl/KCl Schmelze abhängig.^[51] Neben diesen Ansätzen, die direkt die Struktur des PHIs beeinflussen und in-situ stattfinden, zeigten Rodríguez et al. auch erste Komposite aus PHI und Titan-basierten metallorganischen Frameworks (MOF), die verbesserte photokatalytische Eigenschaften besitzen.^[54]

Kurz bevor 2009 PHI beschrieben wurde, wurden erste kovalent gebundene Verbindungen beschrieben, die Triazin-basiert sind. Diese Verbindungen wurden, ähnlich wie das PHI, aus ionothermischen Synthesen gewonnen, beinhalteten neben der Triazineinheit jedoch noch verbrückende Moleküle. Als Ausgangsverbindungen dienten dabei zum Beispiel Naphthalin-2,6-dicarbonitril oder Benzol-1,4dicarbonitril, die in einer Zinkchloridschmelze bei 400 °C umgesetzt wurden.^[55–58] 2011 zeigten Wirnhier et al., dass durch die ionothermische Umsetzung von Dicyandiamid in einer eutektischen Schmelze aus LiCl und KCl bei 600 °C Poly(triazinimid) (PTI) mit interkaliertem LiCl erhalten wird.^[59] Die Struktur von PTI ist in Abbildung 2.4 gezeigt.



Abbildung 2.4 Struktur von PTI mit interkaliertem LiCl in einer Ebene (links) sowie in der Stapelfolge ABA (rechts). Überarbeitet aus [59] mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Das Wissen über die Struktur des PTI/LiCl wurde 2016 durch das Lösen der Unterstruktur der Lithium- und Wasserstoffatome in einer Kombination aus zweidimensionaler Kernresonanzspektroskopie und Elektronenbeugung weiter vertieft.^[60] Bojdys et al. zeigten 2013, dass diese ionothermische Synthese auch mit den Bromidsalzen des Lithiums und Kaliums möglich ist und dass dieses Material ähnlich einfach wie Graphit mechanisch exfoliert werden kann,^[61] wodurch dünne atomlagige Schichten erhalten werden können.^[62] PTI besitzt eine Absorptionskante von circa 380 nm.^[63] Das Emissionsmaximum in Fluoreszenzmessungen liegt bei 450 nm. Dieser Peak ist durch eine hohe Halbwertsbreite (fwhm) von ungefähr definiert. Wird PTI in Lösung gebracht, verschiebt sich das 200 nm Emissionsmaximum zu kleineren Wellenlängen (380 nm) und die Breite des Emissionspeaks nimmt ab (fwhm bei 75 bis 124 nm).^[64] Im ¹⁵N-NMR werden zwei Signale bei -175 ppm (N im Ring) und -245 ppm (verbrückendes NH) beobachtet. Letzteres Signal besitzt eine Schulter, deren Ursprung durch die Auflösung der LiCl-Koordinierung innerhalb des PTIs/LiCl erklärt werden kann. Geringe Intensitäten bei -280 ppm lassen auf NH2-Gruppen schließen.^[59,60,65] Das ¹³C-NMR-Spektrum besteht aus einem breiten asymmetrischen Peak zwischen 140 und 170 ppm,^[65] der in drei einzelne Signale bei 162.6, 157.9 (C neben protoniertem N) und 168 ppm (C neben nicht protoniertem N) aufgespalten ist.^[59,60] In der Infrarotspektroskopie werden Banden bei 3310 bis 3200 cm⁻¹ (NH-Streckschwingungen),^[66,67] 2168 cm⁻¹ (CN-Schwingungen),^[66] 1620 bis 1200 cm⁻¹ (C-NH-C- und C=N-Streckschwingungen)^[63,65] und 810 cm⁻¹ (Ringschwingung der Triazineinheit) beobachtet.^[63,65] Neben diesen für 12

Kohlenstoffnitride typischen Schwingungen werden oft noch weitere Schwingungen bei 1730 und um 1200 cm⁻¹ beobachtet, die durch sauerstoffenthaltende funktionelle Gruppen erklärt werden können.^[65] Das Röntgendiffraktogramm von PTI/LiCl zeigt mehrere definierte Reflexe, wobei die bei 12.1 ° und 27.2 °, die der Periodizität in der Ebene sowie der Stapelung zugeordnet werden, am intensivsten sind.^[66] In weiteren Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass die Bandlücke durch das Verhältnis des Lösungsmittels zum Edukt beeinflusst werden kann,^[68] Lithiumkationen durch Protonen ersetzt werden können^[67] und Exfoliation die Rate der photokatalytischen Wasserstoffgenerierung erhöht.^[63] Ferner wurde gezeigt, dass das Einbringen von Fremdmolekülen, wie zum Beispiel 2-Amino-4,6-dihydroxypyrimidin, in die Reaktion und daraus resultierende Defekte in der kristallinen Struktur des Produktes, zu einer deutlichen Erhöhung der photokatalytischen Eigenschaften in Bezug auf die Generierung von Wasserstoff führt.^[65]

Triazin-basiertes graphitisches Kohlenstoffnitrid (TGCN), eine der Strukturen, die bereits 1994 postuliert wurden,^[22] wurde 2014 erfolgreich von Algara-Siller et al. synthetisiert.^[69] Abbildung 2.5 zeigt die Kristallstruktur dieser Verbindung.



Abbildung 2.5 Einheitszelle von TGCN mit einer ABA-Stapelfolge. Kohlenstoffatome sind grau, Stickstoffatome sind blau dargestellt. Zur Hervorhebung der hexagonalen Struktur sind manche Stickstoffatome orange dargestellt. Überarbeitet aus [69] mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Die Synthese ist ähnlich zu der von PTI mit interkaliertem Brom.^[70] TGCN wird neben PTI als Produkt erhalten und kann durch Sedimentierung in Wasser von PTI abgetrennt werden. Die Charakterisierung und Abgrenzung des Produktes zu anderen Kohlenstoffnitriden fällt vergleichsweise leicht. In der Röntgendiffraktometrie werden zwei Reflexe hoher Intensität bei Winkeln von 24.5 ° und 27 ° detektiert. In NMR-Experimenten werden im ¹³C-NMR-Spektrum ein Peak bei 159.8 ppm (C im Ring) und im ¹⁵N-NMR-Spektrum zwei Peaks bei 128.0 ppm (N verbrückend) und 198.5 ppm (N im Ring) beobachtet.¹ Das erhaltene Produkt variiert zwischen orangeroten transparenten Flocken und dickeren opaken Flocken, je nach Reaktionsdauer und Eduktkonzentration. UV-Vis-Spektroskopie zeigt eine signifikante Absorption im sichtbaren Bereich des optischen Spektrums. Die Bandlücke wurde zwischen 1.6 und 2.0 eV bestimmt und liegt somit deutlich niedriger als bei Melon, PHI und PTI.^[69]

Tabelle 2.1 fasst die Daten der einzelnen Kohlenstoffnitride, die in der Einleitung beschrieben wurden, zusammen und ermöglicht so den Vergleich mit den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Kohlenstoffnitriden.

¹ Algara-Siller et al. geben den Wert des ¹³C Peaks in Bezug auf TMS an. Die Werte der ¹⁵N-Peaks sind in Bezug auf Glycin angegeben. In dieser Dissertation wird Nitromethan als Standard verwendet. In Bezug auf Nitromethan befinden sich die Peaks bei -220 ppm (N verbrückend) und -149.5 ppm (N im Ring). Die Umrechnung erfolgte durch Addition des Wertes von Glycerin (32.5 ppm), gefolgt von der Subtraktion des Wertes von flüssigem Ammoniak (380.5 ppm).



 Tabelle 2.1
 Zusammengefasste Daten der unterschiedlichen Kohlenstoffnitride.

2.2 Pyrolyse kohlenstoff- und stickstoffreicher Verbindungen zu Melon

Zu Beginn soll die Pyrolyse ausgehend von unterschiedlichen stickstoff- und kohlenstoffreichen Verbindungen hin zu Melon diskutiert werden. Dabei soll dessen Charakterisierung mithilfe der gängigen Methoden diskutiert und mit der im vorherigen Abschnitt erläuterten Literatur verglichen werden. Anschließend soll die Anwendung in der photokatalytischen Zersetzung von Farbstoffen anhand des Beispiels von Methylenblau aufgezeigt und quantifiziert werden, um in den folgenden Abschnitten als Referenz für andere Kohlenstoffnitride zu dienen.

2.2.1 Charakterisierung von Melon

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Temperatur, bei der die Pyrolyse durchgeführt wird, auf das Produkt hat. Dazu wurde, wie auf Seite 132 beschrieben, die Synthese mit Dicyandiamid als Ausgangsverbindung durchgeführt und die Temperatur zwischen 500 und 600 °C variiert. Das Röntgendiffraktogramm, das in Abbildung 2.6 dargestellt ist, zeigt, dass bei 500 °C neben den zu erwartenden Reflexen noch weitere Reflexe detektiert werden, die von Zwischenprodukten wie Melem im Kondensationsprozess hervorgerufen werden.^[30]



Abbildung 2.6 Röntgendiffraktogramme der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Melamin und Urea bei 550 °C (rechts).

Bei 550 und 600 °C besteht das erhaltene Röntgendiffraktogramm aus einem asymmetrischen Reflex mit einem Maximum bei 12.8 ° und einem symmetrischen Reflex bei 27.5 °. Die Asymmetrie, die in einer Streckung des Reflexes zu höheren Winkeln zu beobachten ist, wird vermutlich durch Fehlstellungen in der zweidimensionalen planaren Struktur hervorgerufen.^[24] Diese Struktur wird aus den eindimensionalen Melemsträngen gebildet, deren Anordnung nicht durch kovalente Bindungen, sondern aus Wasserstoffbrückenbindungen resultiert. Der Abstand, der sich in dieser Anordnung ergibt, beträgt 6.91 Å und wird mit dem Index (100) bezeichnet. Der (002) Reflex bei 27.5 ° wird der Stapelung der zweidimensionalen Ebenen zugeordnet und entspricht einem Abstand der Ebenen von 3.24 Å. Die Lage des (002) Reflexes ist unbeeinflusst von der Temperatur und auch die Halbwertsbreite zeigt keinen erkennbaren Trend. Jedoch ist zu beobachten, dass der (002) Reflex der 500 °C Probe asymmetrischer erscheint als die der 550 und 600 °C Proben. Werden die Beugungsbilder von Melon, das ausgehend von Urea, Melamin und Dicyandiamid bei 550 °C synthetisiert wurde, verglichen, werden keine Abweichungen in der Lage der Reflexe beobachtet. Jedoch ist zu beobachten, dass die Halbwertsbreite des (002) Reflexes des aus Urea (fwhm(Urea)=1.86°) synthetisierten Melons einen höheren Wert aufweist als das Melon, das aus Melamin (fwhm(Melamin)=1.17 °) oder Dicyandiamid (fwhm(Dicyandiamid)=1.32°) synthetisiert wurde. Somit ist davon auszugehen, dass das aus Urea synthetisierte Melon eine geringere Dicke und somit eine kleinere Schichtanzahl aufweist. Werden die Intensitäten der (002) und (100) Reflexe miteinander verglichen, fällt auf, dass Dicyandiamid synthetisiert wurde, das das Melon, das aus geringste Intensitätsverhältnis aufweist (I₍₀₀₂₎/I₍₁₀₀₎=4.8). Dies könnte darauf hindeuten, dass flächenmäßig größere oder dünnere Strukturen aus Melon erhalten wurden, wobei jedoch auch Textureffekte das Intensitätsverhältnis beeinflussen können.

Neben der Untersuchung der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie wurden selbige Proben auch mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Auch hier wurde sowohl Melon untersucht, das bei unterschiedlichen Temperaturen aus Dicyandiamid erhalten wurde, sowie Melon, das durch Pyrolyse bei 550 °C aus Urea, Melamin und Dicyandiamid dargestellt wurde.

Die erhaltenen Spektren zeigen die charakteristischen Banden der in Melon beobachteten Vibrationen. Die Spektren sind definiert durch drei Bereiche. Zwischen 3550 und 2750 cm⁻¹ sind Vibrationen zu beobachten, die NH₂-, NH- und OH-Gruppen zuzuordnen sind. Im Bereich von 1750 bis 900 cm⁻¹ werden Vibrationen beobachtet, die vor allem auf C-N-Schwingungen zurückzuführen sind. Diese sind charakteristisch für Kohlenstoffnitride. Die markante Schwingung bei 804 cm⁻¹ stellt eine Ringschwingung des Heptazinrings senkrecht zur Ebene dar. Die Schwingungen im Bereich von 1750 bis 900 cm⁻¹ lassen sich genauer differenzieren. Die beobachteten Vibrationen bei 1316, 1230 und 1203 cm⁻¹ werden in Analogie zu den in der Literatur beschriebenen Vibrationen von Melam der verbrückenden C-NH-C-Gruppe zugeordnet.^[19,24,72] Bei 2350 und 2170 cm⁻¹ werden Peaks beobachtet, die CO₂ und terminalen CN-Gruppen zuzuordnen sind.^[65]



Abbildung 2.7 FTIR-Spektren der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Melamin und Urea bei 550 °C (rechts).

In den gezeigten Spektren ist zu erkennen, dass bei 500, 550 und 600 °C eine große Übereinstimmung vorliegt. Jedoch sind bei der 500 °C Probe neben den oben genannten Peaks noch weitere Peaks bei 2970 und 950 cm⁻¹ zu beobachten, die auf das Vorhandensein von Zwischenprodukten schließen lassen. Zudem ist zu beobachten, dass die Peaks bei 1535 cm⁻¹ sowie bei 1230 und 1203 cm⁻¹ bei den Produkten, die bei 550 und 600 °C erhalten wurden, schmaler aussehen. Dies könnte aus einer höheren Kristallqualität resultieren, die durch einen höheren Polymerisationsgrad gegeben ist. Werden die Spektren verglichen, die ausgehend von den unterschiedlichen Edukten erhalten wurde, von denen aus Melamin und Dicyandiamid abweicht. Ähnlich wie in dem Spektrum, das von dem Produkt der Pyrolyse von Dicyandiamid bei 500 °C aufgenommen wurde, sind zusätzliche Peaks bei 2970 und 950 cm⁻¹ zu beobachten, die jedoch eine noch höhere Intensität aufweisen. Dies lässt ebenso auf das Vorhandensein von Zwischenprodukten wie zum Beispiel Melem und Melam schließen.^[30,72,73]

Die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Proben, die im Rahmen der UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurden, bestätigen die oben gemachten Vermutungen bezüglich des Vorhandenseins von Zwischenprodukten. In den erhaltenen Absorptionsspektren, die in Abbildung 2.8 gezeigt sind, wird zunächst ausschließlich beobachtet, dass mit einer steigenden Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskante des aus Dicyandiamid hergestellten Melons von 431 nm bei 500 °C zu 443 nm bei 600 °C in den langwelligeren Bereich des elektromagnetischen Spektrums stattfindet.



Abbildung 2.8 Absorptionsspektren der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Melamin und Urea bei 550 °C (rechts).

Zwischenprodukte wie Melem und Melam, aber auch die eigentlichen Edukte der Synthese wie Melamin, Dicyandiamid und Urea weisen eine Absorption auf, die im kurzwelligeren Bereich liegt als die des Melons. Der Abbildung ist zudem zu entnehmen, dass das Melon aus Dicyandiamid und Melamin eine identische Absorption aufweist, das aus Urea jedoch eine deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschobene Absorptionskante zeigt (420 nm). Die dementsprechenden optischen Bandlücken, die aus Tauc-Auftragungen erhalten wurden, liegen für Dicyandiamid und Melamin bei 2.96 eV, während der Wert für Urea 3.05 eV beträgt. Werden die Photolumineszenzspektren der unterschiedlichen Verbindungen hinzugezogen, die in Abbildung 2.9 gezeigt sind, ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur eine Verbreiterung des Peaks, der bei der 500 °C Probe bei 436 nm liegt, zu beobachten ist. Zudem findet eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen statt. Bei dem Melon, das bei 600 °C erhalten wurde, liegt dieser Peak bei 454 nm. Die erhöhte Photolumineszenz zwischen 350 und 400 nm bei dem bei 500 °C erhaltenen Produkt spricht ebenfalls für das Vorhandensein von Zwischenprodukten. So liegt zum Beispiel das Maximum der Photolumineszenz von Melem bei 366 nm und das von Melamin bei 375 nm.^[30,74] In Übereinstimmung mit den Absorptionsdaten sind die erhaltenen Photolumineszenzspektren von Dicyandiamid und Melamin identisch.


Abbildung 2.9 Photolumineszenzspektren der Produkte der Pyrolyse von Dicyandiamid bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie der Pyrolyse von Dicyandiamid, Melamin und Urea bei 550 °C (rechts). Die Anregung fand bei 300 nm statt.

Die gemessene Photolumineszenz von Urea weicht von diesen beiden Spektren ab. Diese Abweichung ist jedoch nicht, wie eigentlich zu erwarten, bei kleineren Wellenlängen zu beobachten, sondern die gemessene Photolumineszenz ähnelt der des bei 600 °C synthetisierten Melons. Die zuvor beschriebenen XRD-, FTIR- und auch die Absorptionsdaten hätten eine Photolumineszenz erwarten lassen, die der des Produktes der Pyrolyse von Dicyandiamid bei 500 °C ähnelt und Beiträge von Zwischenprodukten beziehungsweise des Edukts aufweist.

Den auf den letzten Seiten diskutierten Charakterisierungsmethoden nach hat die Synthesetemperatur einen entscheidenden Einfluss auf das Produkt. Ist die Temperatur zu niedrig gewählt, werden neben Melon noch Zwischenprodukte des Kondensationsprozesses der unterschiedlichen Edukte erhalten. Wird jedoch eine bestimmte Temperatur überschritten, sind unabhängig vom Edukt keine Unterschiede in den diskutierten Charakterisierungsmethoden (Röntgendiffraktometrie, FTIR- und UV-Vis-Spektroskopie) zu erkennen. Bevor auf die photokatalytischen Eigenschaften von Melon eingegangen wird, soll abschließend die Morphologie anhand von mikroskopischen Untersuchungen sowie Gasadsorptionsmessungen erläutert werden. Dabei soll die Diskussion dieser exemplarisch an dem Melon, das bei 550 °C aus Melamin erhalten wurde, erfolgen.

Durch Gasadsorptionsmessungen konnte im Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren (BET-Verfahren) die spezifische Oberfläche von Melon bestimmt werden.^[75] Dazu wurde die BET-Gleichung in ihrer linearisierten Form aufgetragen (Gleichung 1). Dabei ist W die adsorbierte Gasmenge, W_m ist die als Monolage adsorbierte Gasmenge, p und p_0 der Gleichgewichts- und Sättigungsdruck und c die BET-Konstante.

$$\frac{1}{W[\frac{p_0}{p}-1]} = \frac{c-1}{W_m c} \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{W_m c}$$
(1)

Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse und der Steigung können dann *W*^m und *c* bestimmt werden, die in weiteren Berechnungen zu der spezifischen Oberfläche führen. Exemplarisch soll hier als Beispiel das aus Melamin bei 550 °C erhaltene Melon diskutiert werden. In Abbildung 2.10 ist die erhaltene Sorptionsisotherme dargestellt. Es wurde Stickstoff als Adsorptiv verwendet. Zusätzlich zu der Sorptionsisotherme ist der lineare Fit in der Auftragung dargestellt, der zu der Berechnung der spezifischen Oberfläche benötigt wurde. Der kalkulierte Wert liegt bei 32.4 m²/g. Dieser Wert stimmt gut mit den in der Literatur berichteten Werten von Melon überein.^[28,35,39,76]



Abbildung 2.10 BET-Isotherme von Melon, das durch die Pyrolyse von Melamin bei 550 °C erhalten wurde (links) und die zur Berechnung der spezifischen Oberfläche benötigte linearisierte Auftragung nach Gleichung 1 (rechts). Der lineare Fit ist in rot dargestellt.

Werden die Elektronenmikroskopaufnahmen betrachtet, ist eine zweidimensionale Grundstruktur des Materials zu erkennen. In der in Abbildung 2.11 gezeigten Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme (TEM-Aufnahme) ist ein Agglomerat von mehreren dünnen Schichten zu erkennen, das eine laterale Ausdehnung von mehreren Mikrometern hat. In der Elektronendiffraktion sind keine einzelnen Reflexe oder Beugungsringe zu beobachten, was den Eindruck von gestapelten monokristallinen Schichten widerlegt und auf ein Produkt mit weitestgehend amorphem Charakter beziehungsweise geringem Polymerisationsgrad schließen lässt. Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme (REM-Aufnahme) zeigt ähnlich wie die TEM-Aufnahme eine schichtartige Struktur. In der gezeigten Aufnahme sind vor allem an den Rändern der circa 5 µm großen Struktur Stufen zu erkennen. Durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mehrere Spektren eines dickeren Agglomerates aufgenommen und das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ermittelt. Es ergab sich bei Mittelung über fünf Spektren ein Kohlenstoff-zu-Stickstoffverhältnis von C/N=0.59. Dieser Wert liegt leicht unter dem Wert von 0.66, der sich aus der Summenformel [C₆N₇(NH₂)(NH)]_n von Melon ergibt. Dies lässt sich durch einen höheren Anteil an terminalen NH2Gruppen des in dieser Arbeit synthetisierten Melons erklären, der das C/N-Verhältnis zu kleineren Werten verschiebt.



Abbildung 2.11 TEM- (links) und eine REM-Aufnahme (rechts) von Melon, das durch die Pyrolyse von Melamin bei 550 °C erhalten wurde.

2.2.2 Photokatalytische Anwendung von Melon

Als eines der zahlreichen potentiellen Anwendungsgebiete von Kohlenstoffnitriden, die in der Einleitung dieses Kapitels Erwähnung gefunden haben, soll in diesem Abschnitt die photokatalytische Zersetzung von organischen Verunreinigungen, die in dem hier diskutierten Beispiel durch einen Farbstoff vertreten sind, diskutiert werden. Als Farbstoff dient der kationische Farbstoff Methylenblau. Die photokatalytische Zersetzung von Methylenblau durch Melon wurde in der Literatur bereits ausführlich diskutiert. Da jedoch Unterschiede im Versuchsaufbau einen Vergleich schwierig machen, soll folgend die Auswertung der photokatalytischen Farbstoffzersetzungsexperimente stattfinden, um als Referenz in den nachfolgenden Kapiteln zu dienen.

Die experimentelle Durchführung der photokatalytischen Experimente ist auf Seite 132 erläutert. Bevor die eigentliche photokatalytische Zersetzung des Farbstoffes durch das Bestrahlen der wässrigen Suspension aus Melon und Methylenblau mit einer Xenon-Lampe durchgeführt wurde, wurde die Suspension im Dunklen gerührt, so dass sich ein Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption der Methylenblaumoleküle an die Oberfläche des Katalysators einstellen konnte. Durch die Entnahme von Proben in regelmäßigen Zeitabständen, das Abtrennen des Katalysators durch Zentrifugation unter Zuhilfenahme eines Spritzenfilters und die anschließende UV-Vis-Spektroskopie der erhaltenen Lösung konnte die Verringerung der Methylenblaukonzentration in der Lösung verfolgt werden. Es war zu erkennen, dass bereits zwischen der ersten und zweiten Probenentnahme keine weitere Abnahme der Intensität mehr zu beobachten war. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bereits die Zeit zwischen Injektion des Farbstoffes und der ersten Probenentnahme ausgereicht hat, um ein Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht einzustellen. Die Trennung von Adsorptionsprozessen, die zu einer Verringerung der Konzentration von Methylenblau in der Lösung führen, und Zersetzungsprozessen ist von großer Relevanz, da eine Überlagerung dieser beiden Prozesse zu einer Verfälschung der Werte der ermittelten Reaktionskonstanten k der Zersetzung führen könnten. Deswegen wurde eine Zeitspanne von einer Stunde gewählt, um eine Überlagerung auszuschließen. Aus den gemachten Beobachtungen

und dem Intensitätsverhältnis der eingesetzten Methylenblaulösung und dem Überstand der Katalysator-Methylenblaulösung-Suspension lässt sich außerdem berechnen, dass Melon eine Adsorptionskapazität für Methylenblau von circa 3 mg/g oder 9 µmol/g besitzt. Wird dieser Wert mit der Fläche eines Methylenblaumoleküls von 130 bis 135 Å² und der Avogadrokonstante multipliziert, ergibt sich eine berechnete Oberfläche von 7 m²/g. Dieser Wert weicht von dem mittels BET-Verfahren erhaltenen Wert von 32.4 m²/g ab und lässt auf eine nicht vollständige Bedeckung des Melons durch MB schließen.^[77]

Die Zersetzung von Methylenblau über Melon wurde wie auf Seite 132 beschrieben durchgeführt. Exemplarisch soll die Ermittlung der Reaktionskonstante anhand von Melon, das bei 550 °C aus Melamin synthetisiert wurde, erläutert werden. In Abbildung 2.12 sind auf der linken Seite die erhaltenen Absorptionsspektren der nach unterschiedlichen Zeiten vom Katalysator getrennten Methylenblaulösungen gezeigt.



Abbildung 2.12 Erhaltene Absorptionsspektren der Methylenblaulösungen nach unterschiedlichen Zeitintervallen (links). Der Zusammenhang zwischen der Reaktionszeit sowie das Intensitätsverhältnis zwischen den unterschiedlichen Proben und der Referenz sind auf der rechten Seite unverändert (oben) und logarithmiert (unten) dargestellt. Die lineare Anpassung ist in rot.

Es ist zu erkennen, dass die Intensität am Absorptionsmaximum von Methylenblau alle 60 min geringer ausfällt. Wird die gemessene Intensität bei diesem Maximum bei 664 nm durch die Intensität des Maximums der Referenz bei 0 min geteilt und die erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, wird das Diagramm erhalten, das in Abbildung 2.12 rechts oben dargestellt ist. Auch hier ist eine deutliche Abnahme der Intensität mit der Zeit zu erkennen. Dabei fällt auf, dass der Verlauf der berechneten Werte exponentiell erscheint. Durch die Anwendung des natürlichen Logarithmus wird folglich ein linearer Verlauf erhalten, der durch einen Fit angenähert werden kann. Diese Darstellung ist in Abbildung 2.12 rechts unten zu finden. Die Steigung der erhaltenen Gerade entspricht der Reaktionskonstante. Dies ist gültig für Reaktionen 1. Ordnung oder Pseudo-1. Ordnung für die laut Gleichung 2 unter Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetz gilt:

$$c_t(\mathbf{A}) = c_0(\mathbf{A}) \cdot e^{-k \cdot t} \tag{2}$$

Hierbei ist $c_1(A)$ die Konzentration eines Stoffes zu der Zeit t, $c_0(A)$ die Ausgangskonzentration und k die Reaktionskonstante.

In Abbildung 2.13 ist diese Auswertung für die unterschiedlichen Proben des durch Pyrolyse erhaltenen Melons durchgeführt worden. Dabei ist zu beobachten, dass mit steigender Temperatur eine Abnahme der photokatalytischen Eigenschaften in Bezug auf die Zersetzung von Methylenblau zu beobachten ist. Wird dies mit den Ergebnissen aus der Charakterisierung verglichen, zeigt sich, dass eine nicht vollständige Pyrolyse der Edukte beziehungsweise der entstehenden Zwischenprodukte sich positiv auf die photokatalytischen Eigenschaften auswirkt.



Abbildung 2.13 Auftragung der logarithmierten Intensität des Absorptionsmaximums der Methylenblaulösungen gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung über Melon, das bei unterschiedlichen Temperaturen (links) aus Dicyandiamid oder aus verschiedenen Edukten (rechts) bei 550 °C erhalten wurde.

So zeigt sich, dass die Probe, die bei der Pyrolyse von Dicyandiamid bei 500 °C erhalten wurde und bei der im Röntgendiffraktogramm und im FTIR-Spektrum zusätzliche Reflexe beziehungsweise Peaks zu beobachten waren, eine Reaktionskonstante von 0.50·10⁻³ min⁻¹ aufweist, während die des bei 600 °C erhaltenen Melons bei 0.30·10⁻³ min⁻¹ liegt. Diese Beobachtung wird von den Ergebnissen der photokatalytischen Experimente mit Melon, das aus unterschiedlichen Edukten bei 550 °C erhalten wurde, bestätigt. Die Pyrolyse von Urea führt zu einem Melon, dessen Reaktionskonstante mit 0.77·10⁻³ min⁻¹ deutlich über der des aus Melamin und Dicyandiamid erhaltenen Melons liegt. Auch hier deutet vor allem das FTIR-Spektrum auf eine unvollständige Pyrolyse und mögliche Defekte in der chemischen Struktur hin. In der Literatur wird diskutiert, dass gerade diese Defekte zu einer lokal erhöhten Ladungsträgerdichte führen und als aktive Stellen der katalytischen Prozesse dienen.^[6,26,29,78,79]

2.2.3 Lösen von Melon in konzentrierter Schwefelsäure

Das aus der Pyrolyse erhaltene Melon wurde in nachfolgenden Experimenten in Lösung gebracht, indem es bei erhöhten Temperaturen mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt wurde. Dieser Prozess wurde von Zhou et al. als eine Kombination aus Protonierung des Melons und Interkalation von Sulfationen in die Struktur beschrieben. Die Protonierung ist durch eine Blauverschiebung der Absorptionskante von Melon in UV-Vis-Spektren nachweisbar, während die Interkalation von Sulfationen durch eine Verbreiterung des (002) Reflexes, der zu kleineren Winkeln verschoben wird, im Röntgendiffraktogramm belegt werden kann.^[80] Bei der Protonierung wechselwirkt das freie Elektronenpaar des aromatischen Stickstoffs mit dem Proton.^[81] Melon besitzt eine hohe chemische Stabilität und ist mit den gängigen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Diethylether oder Toluol nicht in Lösung zu bringen.^[26]

Auf Seite 132 ist beschrieben, wie das Melon in konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde. Wird die Schwefelsäure mit dem Melon vermischt, bildet sich zunächst eine dickflüssige Suspension, die noch größere Agglomerate des Melons enthält. Das Gelb dieser Suspension erscheint weniger intensiv als das des Feststoffes und nimmt mit steigender Temperatur weiter an Intensität ab. Dies lässt sich durch die mit der Protonierung verbundene Verschiebung der Absorptionskante zur geringeren Wellenlängen erklären. Mit steigender Temperatur bildet sich ab 120 °C eine Lösung, die farblos mit leichtem Gelbstich erscheint. Ab 180 °C ist die leichte gelbe Färbung der Lösung nicht mehr zu erkennen und die Lösung ist komplett farblos. Dieser Lösungsprozess soll anhand von bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommener Photolumineszenzspektren diskutiert werden, die in Abbildung 2.14 gezeigt sind. Zusätzlich ist eine Fotografie der Lösung bei Tageslicht und unter Beleuchtung mit einer UV-Lampe gezeigt.



Abbildung 2.14 Photolumineszenzspektren der Melon/H₂SO₄ Lösungen, die bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden (links). Die Anregung fand bei 300 nm statt. Zudem ist eine Fotografie der Melonlösung, die bei 125 °C erhalten wurde, unter normaler Raumbeleuchtung und unter Beleuchtung mit einer UV-Lampe gezeigt (rechts).

Es ist zu erkennen, dass die Photolumineszenz der Lösung bei 125 und 150 °C der des Melons als Feststoff ähnelt. Das Photolumineszenzmaximum liegt bei 125 °C bei 472 nm und ist symmetrischer als das bei 150 °C, dessen Photolumineszenzmaximum bei 488 nm liegt und das eine Asymmetrie durch eine vorhandene Schulter bei geringeren Wellenlängen aufweist. Des Weiteren bildet sich ein weiteres Maximum bei circa 380 nm aus, dessen Intensität mit steigender Temperatur zunimmt und auf die Zersetzung des Melons zu Melem und Melamin schließen lässt, deren Photolumineszenzmaxima bei 366 und 375 nm liegen.^[30,74] Wird unter selbigen experimentellen Bedingungen ein Photolumineszenzspektrum von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, ist ein Maximum bei 404 nm zu beobachten, das zu den beobachteten Spektren bei den unterschiedlichen Temperaturen in gewissen Umfang beitragen wird. Da bei 125 °C das Photolumineszenzspektrum weitestgehend unverändert ist in Bezug auf das von Melon als Feststoff, diente die bei dieser Temperatur erhaltene Lösung für nachfolgende Experimente. In der Fotografie in Abbildung 2.14 ist eine intensive Fluoreszenz der Lösung unter Beleuchtung mit der UV-Lampe zu erkennen.



Abbildung 2.15 Absorptionsspektren (links) und der daraus resultierende Tauc-Plot zur Bestimmung der optischen Bandlücke mittels eines linearen Fits (rechts) von Melon, das bei 125 °C in konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde.

Zusätzlich zu den gezeigten Photolumineszenzspektren sind in Abbildung 2.15 das Absorptionsspektrum sowie der daraus erhaltene Tauc-Plot gezeigt. Die Absorptionskante zeigt im Vergleich zum Melon als Feststoff eine geringe Verschiebung zu kleineren Wellenlängen. Die durch den Tauc-Plot bestimmte optische Bandlücke liegt bei 3.11 eV und ist somit um circa 0.15 eV höher. Diese Verschiebungen lassen sich durch die Protonierung sowie durch die Exfoliation der Schichten erklären. Butchosa et al. zeigten für Triazin-basierte Verbindungen, dass eine Stapelung der Schichten zu einer zusätzlichen Absorption bei höheren Wellenlängen führt, während Monolagen oder Lösungen über eine einzelne Absorption bei kürzeren Wellenlängen verfügen.^[82]

2.3 Hydrolyse von Melon zu Melemhydrat

Das in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Melon erweitert die Möglichkeiten in der weiteren Verarbeitung. In diesem Kapitel soll die Hydrolyse von Melon beschrieben werden, die zur Bildung von Melemhydrat, das eine eindimensionale Stäbchenform aufweist, führt. Diese Stäbchen können als Ausgangsverbindung bei einer erneuten Pyrolyse dienen und so eine Mikrostrukturierung des erhaltenen Melons herbeiführen. Zu dem Zeitpunkt, als die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente im Jahr 2015 durchgeführt wurden, erschien ein Artikel von Huang et al., der diese Pyrolyse von Melemhydrat beschreibt.^[83] Der Hydrolyseprozess ist sensibel und kann gezielt gesteuert werden. Zhou et al. gehen von einer Protonierung der äußeren Stickstoffatome im Heptazinring aus, wodurch das Guanylammelinium Dikation und Cyanursäure entstehen, die die Melonstruktur terminieren. Zhou et al. gelang es so, Nanopartikel, Nanostäbchen und Nanoblätter aus Melon zu erhalten.^[84]

2.3.1 Charakterisierung von Melemhydrat

Die in dieser Arbeit beschriebenen Melemhydrat-Stäbchen wurden erhalten, indem die Lösung aus Melon in Schwefelsäure in Wasser getropft wurde nach der auf Seite 133 beschriebenen Reaktionsvorschrift. Das erhaltene Produkt soll zunächst durch REM- und TEM-Aufnahmen beschrieben werden. In Abbildung 2.16 sind TEM-Aufnahmen der erhaltenen Stäbchen gezeigt. Die gezeigten Strukturen variieren in der Länge zwischen wenigen hundert Nanometern und mehreren Mikrometern. Auch der Durchmesser hat keinen einheitlichen Wert und weist Längen von circa 50 nm bis zu 1 µm auf. Werden die Kanten der Strukturen betrachtet, erscheinen diese heller und lassen so eine Rundung erahnen. Des Weiteren sehen die Stäbchen an ihren Enden schichtartig aus. Diese beiden Beobachtungen lassen eine Struktur vermuten, deren Dicke im Durchmesser des Stäbchens variiert und ein Maximum im Zentrum des Stäbchens besitzt. Außerdem ist davon auszugehen, dass es sich um massive, nicht hohle Stäbchen handelt.



Abbildung 2.16 TEM-Aufnahmen der erhaltenen Melemhydrat Stäbchen bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Kohlenstoffnanoröhrchen, deren Zentrum hohl ist, besitzen im Vergleich einen dunkleren kontrastreichen Rand, da dort der Elektronenstrahl des TEMs eine dickere Materialschicht durchdringen muss. Werden die REM-Aufnahmen, die in Abbildung 2.17 gezeigt sind, zu der Diskussion hinzugezogen, können durch Aufnahmen einer leicht zum Elektronenstrahl gekippten Probe große Erkenntnisse hinzugewonnen werden. Die beobachteten Ausmaße der Stäbchen decken sich mit denen aus den TEM-Aufnahmen. Jedoch ist nun die hexagonale Struktur der Stäbchen zu erkennen, die die gemachten Annahmen bezüglich der variierenden Dicken entlang des Durchmessers bestätigen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass es sich um massive, nicht hohle, Stäbchen handelt, die jedoch Defekte in Form von Rissen und Löchern aufweisen. Zusätzlich zu den Aufnahmen wurden auch EDX-Spektren durch die verwendeten Elektronenmikroskope aufgezeichnet. Dabei ergab sich ein Kohlenstoff-zu-Stickstoffverhältnis von C/N=0.64. Dies liegt leicht über den aus der Summenformel von Melem C6N10H6 berechneten Verhältnis von C/N=0.6. Diese Abweichung lässt sich durch Reste von nicht vollständig hydrolysiertem Melon erklären. Im EDX-Spektrum wurde zudem kein Schwefel nachgewiesen, wodurch das Vorliegen von Melemium Hydrogensulfat ausgeschlossen werden kann, dessen Syntheseroute ähnlich ist.^[85]



Abbildung 2.17 REM-Aufnahmen der Melemhydrat-Stäbchen bei unterschiedlichen Vergrößerungen. In der linken Aufnahme ist der rot markierte Bereich vergrößert dargestellt und die hexagonale Struktur grün hervorgehoben.

Die hexagonale Struktur der Stäbchen ergibt sich aus der Kristallstruktur des Melemhydrats, die in Abbildung 2.18 dargestellt ist. Markant sind in dieser Struktur die eindimensionalen Kanäle, die parallel zur Wachstumsrichtung der Stäbchen verlaufen. Die Heptazin-basierte Struktur weist keine kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen auf und wird ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Ähnlich zu diesen Heptazinbasierten Melemhydrat-Stäbchen wurden bereits 1993 durch Wasserstoffbrückenbindungen geformte stäbchenförmige Kristalle aus Melamin und Cyanursäure erhalten.^[86–88]



Abbildung 2.18 Gezeigt ist die Kristallstruktur des Melemhydrats (links). Die beiden grauen Kreise markieren zwei Bereiche, die zur Erhöhung der Übersichtlichkeit auf der rechten Seite freigestellt dargestellt sind. Dabei handelt es sich um die rosettenartige Struktur in der ab-Ebene (rechts oben) und die helixartige Anordnung der Melemmoleküle entlang der c-Achse (rechts unten). Überarbeitet aus [89] mit Genehmigung von John Wiley & Sons.

Die hexagonalen Kanäle besitzen eine Porengröße von 8.9 Å und weisen einen Abstand von 14.41 Å zueinander auf. Dieser Abstand wird durch den (110) Reflex bei 6.11 ° im Beugungsbild widergespiegelt. Der (220) Reflex befindet sich bei 12.26 °. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 2.19 gezeigt. Die Melemmoleküle sind rosettenförmig in der ab-Ebene um diese Wassermoleküle enthaltende Poren angeordnet. Entlang der c-Achse sind die Melemmoleküle als Helix angeordnet. Durch Trocknung wird das Anhydrat des Melemhydrates erhalten. Da die Struktur auch nach dem Entzug des Kristallwassers größtenteils erhalten bleibt, sind die Wassermoleküle vermutlich ausschließlich bei der Selbstassemblierung essentiell, aber werden beim Aufrechterhalten der Struktur nicht benötigt. Jedoch kommt es bei der Trocknung zu einer Verschiebung entlang der c-Achse, wodurch eine Verbreiterung des (002) Reflexes zu beobachten ist. Das von Makowski et al. gezeigte Röntgendiffraktogramm zeigt für das Melemhydrat einen deutlich schärferen (002) Reflex, jedoch ähnelt das Röntgendiffraktogramm des Anhydrats des Melemhydrats dem hier in Abbildung 2.19 gezeigten Diffraktogramm.^[89]



Abbildung 2.19 Röntgendiffraktogramm von Melemhydrat.

Das Absorptionsspektrum von Melemhydrat besitzt zwei Maxima bei 301 und 270 nm, wobei das Maximum bei 301 nm eine geringfügig höhere Intensität aufweist. Jürgens et al. beobachteten in Photolumineszenzanregungsexperimenten ein maximale Photolumineszenz bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 288 nm.^[30] Das Photolumineszenzmaximum wird bei 372 nm beobachtet. Neben diesem Maximum ist ein weiteres kleines Maximum bei 466 nm zu sehen, das auf nicht vollständig hydrolysiertes Melon hindeuten könnte. Die erhaltenen UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 2.20 gezeigt. Es zeigt sich somit eine Verschiebung der Absorption und Photolumineszenz weit in den UV-Bereich, was eine Verwendung des Melemhydrats in photokatalytischen Experimenten, zumindest im sichtbaren Bereich, ausschließt.



Abbildung 2.20 Absorptions- (links) und Photolumineszenzspektrum (rechts) von Melemhydrat in einer wässrigen Suspension. Die Anregung fand bei einer Wellenlänge von 250 nm statt.

Zusätzlich zu den UV-Vis-Spektren wurde ein FTIR-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 2.21 gezeigt ist. Das Spektrum weist große Ähnlichkeit zu dem FTIR-Spektrum von Melon, das in Abbildung 2.7 gezeigt ist, auf. Es besitzt im Bereich von 3450 bis 2800 cm⁻¹ Banden, die sowohl NH- sowie OH-Schwingungen zugeordnet werden können. Makowski et at. zeigten,^[89] dass das Anhydrat des Melemhydrats über scharfe Banden bei 3400 cm⁻¹ verfügt. In dem hier gezeigten Spektrum sind diese Banden überlagert, was für das Vorhandensein von Kristallwasser spricht. Die Banden zwischen 1750 und 1150 cm⁻¹ können unterschiedlichen CN-Schwingungen zugeordnet werden, während die intensive Bande bei 790 cm⁻¹ der senkrecht zur Ebene stattfindenden Ringschwingung des Heptazinrings zuzuordnen ist. Die Bande bei 1085 cm⁻¹ mit hoher Intensität ist einer NH₂-Schwingung zuzuordnen.^[90] Das gezeigte Spektrum stimmt mit den in der Literatur gezeigten Spektren überein.^{[30][89]}



Abbildung 2.21 FTIR-Spektrum von Melemhydrat.

Aus den erhaltenen Daten der auf den letzten Seiten beschriebenen Charakterisierung geht hervor, dass eine Untersuchung von Melemhydrat in Bezug auf photokatalytische Eigenschaften im sichtbaren Spektrum wenig sinnvoll erscheint. Dies liegt unter anderem an der nicht vorhandenen optischen Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und der damit verbundenen großen Bandlücke. Nichtsdestotrotz wurden Adsorptionsmessungen durchgeführt, da aufgrund der Struktur des Melemhydrats mit den vorhandenen Kanälen eine hohe spezifische Oberfläche zu erwarten war, die zu einer hohen Adsorptionskapazität für Methylenblau führen könnte. Eine hohe Adsorptionskapazität hätte das Melemhydrat als potentielles Filtermaterial prädestiniert. Im Kontext dieser Überlegungen wurden zunächst Gasadsorptionsmessungen durchgeführt, um die spezifische Oberfläche des Melemhydrats bestimmen zu können. Die aufgenommene Sorptionsisotherme ist zusammen mit der linearen Auftragung zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels des Mehrpunkt-BET-Verfahrens in Abbildung 2.22 gezeigt.



Abbildung 2.22 BET-Isotherme von Melemhydrat (links) und die zur Berechnung der spezifischen Oberfläche benötigte linearisierte Auftragung nach Gleichung 1 (rechts). Der lineare Fit ist in rot dargestellt.

Die Auswertung nach dem Mehrpunkt-BET-Verfahren ergab, dass das Melemhydrat eine spezifische Oberfläche von $27.6 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Dieser vergleichsweise geringe Wert lässt darauf schließen, dass ausschließlich eine Adsorption an der Oberfläche des Melemhydrats stattfindet und die Kanäle, die sich senkrecht zur hexagonalen Grundfläche ausbreiten, für die Stickstoffmoleküle nicht zugänglich sind. Die Sorptionsmessungen wurden nach einem thermischen Entgasungsschritt durchgeführt, bei dem die Probe bei verringertem Druck erhitzt wurde. Wird das in Abbildung 2.19 gezeigte Röntgendiffraktogramm mit dem in der Literatur gezeigten Röntgendiffraktogramm des Melemhydrats verglichen, fällt die Abweichung des Reflexes bei 27 ° auf. Dieser weist eine deutlich geringere Intensität auf und ist deutlich verbreitert. Makowski et al. deuten dies als Resultat einer Verschiebung der hexagonalen ab-Ebene senkrecht zur c-Achse. Diese Verschiebung bewirkt das Verschließen der Kanäle. Als Ursache wurde die Ausbildung von zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen der Amingruppen des Melems mit anderen Melemmolekülen diskutiert. Diese Amingruppen waren zuvor an das in den Kanälen enthaltene Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden.^[89]

Zusätzlich wurden Adsorptionsversuche mit Methylenblau durchgeführt. Die Durchführung glich der bereits beschriebenen Durchführung für die Experimente mit Melon, die auf Seite 25 erläutert ist. Auch bei Melemhydrat war bereits eine Einstellung des Gleichgewichtes aus Adsorption und Desorption vor der Entnahme der ersten Probe zu beobachten. Die Versuche ergaben, dass Melemhydrat eine Adsorptionskapazität für Methylenblau von circa 9 mg/g oder 30 µmol/g besitzt. Wird dieser Wert mit dem Platzbedarf eines Methylenblaumoleküls von 130 bis 135 Å² multipliziert,^[77] ergibt sich eine spezifische Oberfläche von 23 m²/g. Dieser Wert weicht lediglich geringfügig von dem mittels Sorptionsexperimenten ermittelten Wert ab und legt nahe, dass auch in wässriger Suspension bei dem Vorliegen von Melemhydrat die Kanäle, zumindest für Methylenblau, nicht zugänglich sind. Dies liegt vermutlich an der Größe der Poren, deren Durchmesser mit 8.9 Å lediglich eine Fläche von 51.5 Å² aufspannt, wenn von einem regelmäßigen Hexagon als Grundfläche ausgegangen wird. Dieser Wert ist geringer als der Platzbedarf, der für Methylenblau in der Literatur angegeben wird.^[77]

2.4 Synthese von Poly(triazinimid)

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse beinhalten die Daten und Erkenntnisse, die im Jahr 2018 in der Publikation "A New Synthesis Approach for Carbon Nitrides: Poly(triazine imide) and Its Photocatalytic Properties" in der Zeitung *ACS Omega* veröffentlicht wurden.^[91] Zunächst erfolgt die Beschreibung der Synthesemethode, die von der Charakterisierung des erhaltenen Produktes gefolgt wird, bevor im Anschluss die photokatalytischen Eigenschaften in Bezug auf die Zersetzung von Farbstoffen erläutert werden.

Die nachfolgend diskutierte Synthese ist angelehnt an die von Lu et al. beschriebene Synthese zur Darstellung von Triazin-basiertem graphitischen Kohlenstoffnitrid.^[92] Die experimentelle Durchführung ist auf Seite 133 erläutert und sieht die Umsetzung einer wässrigen Melaminlösung bei erhöhten Temperaturen durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Platinelektroden vor. Dabei zeigte sich, dass eine erkennbare Reaktion mit Produkt ausschließlich erhalten wurde, wenn das Potential der Elektrolyse von Wasser zuzüglich der Überspannung überschritten wurde. Durch die Elektrolyse des Wassers entstehen Sauerstoff und Wasserstoff, die als Gase entweichen. Während des Prozesses der Elektrolyse entstehen aber noch weitere reaktive Sauerstoffspezies (ROS) bei der anodischen Oxidation, wie zum Beispiel das Hydroxylradikal.^[93] Die Bildung bestimmter ROS wird durch die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials beeinflusst. Jeong et al. zeigten, dass bei der Elektrolyse von Wasser an der Anode Hydroxylradikale entstehen, wenn diese aus Platin besteht. Weitere Experimente der Autoren zeigten jedoch auch, dass durch die Verwendung einer Bor-dotierten Diamantelektrode weit höhere Hydroxylradikalkonzentrationen erhalten werden können.^[94] Diese Radikale reagieren mit dem Melamin unter Bildung eines Melaminradikalanions. Durch eine Kopplungsreaktion entsteht ein Melamindimer, das durch weitere Kopplungen mit einzelnen Melaminradikalanionen oder Melamindimerradikalen schließlich zum Poly(triazinimid) weiterreagiert.^[92] Diese Reaktion ist durch eine Trübung der Reaktionslösung sowie eine leichte gelbbraune Färbung der entstehenden Suspension zu beobachten. Dass Hydroxylradikale entstehen und vermutlich die für die Reaktion wichtigste aktive Spezies sind, konnte in zusätzlichen Experimenten gezeigt werden. Dazu wurde Terephthalsäure (TA) zu der Reaktionslösung gegeben. Sämtliche anderen Reaktionsparameter blieben unverändert. TA ist dafür bekannt, dass sie mit Hydroxylradikalen unter Bildung von 2-Hydroxyterephthalsäure (TAOH) reagiert, die im Gegensatz zur TA eine Fluoreszenz aufweist. Das dieser Emissionsmaximum Fluoreszenz liegt bei 420 nm bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm.^[95,96] Werden während der Reaktion Proben gezogen, ist zu beobachten, dass mit zunehmender Zeit eine Fluoreszenz zu beobachten ist, die der der TAOH zuzuordnen ist. Des Weiteren ist die gelbbräunliche Färbung und Eintrübung der Lösung erst später zu beobachten und die Menge an erhaltenem Produkt ist geringer. In Abbildung 2.23 sind die Photolumineszenzspektren gezeigt, die die Reaktion von TA zu TAOH belegen.



Abbildung 2.23 Photolumineszenzspektren der genommenen Proben nach unterschiedlichen Zeitintervallen. Die PL der TAOH bei 420 nm nimmt mit der Zeit zu. Die Anregung fand bei einer Wellenlänge von 275 nm statt. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Nachfolgend soll das erhaltene Produkt durch mehrere Charakterisierungsmethoden beschrieben und mit den in der Literatur durch andere Synthesemethoden erhaltenen PTI verglichen werden.

2.4.1 Charakterisierung von elektrochemisch synthetisiertem Poly(triazinimid)

Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die Darstellung der Ergebnisse des Produktes, das nach den im Experimentalteil auf Seite 133 beschriebenen Parametern erhalten wurde. Vorhergehend fand jedoch eine Variation dieser Parameter statt. Dabei wurde die Erkenntnis erlangt, dass die Konzentration an gelöstem Melamin, die damit verbundene Temperatur, die angelegte Spannung und der damit verbundene Strom sowie das Rühren oder Nicht-Rühren der Lösung beziehungsweise der entstehenden Suspension lediglich die Reaktionsdauer beziehungsweise die Menge an erhaltenem Produkt beeinflusst. Wird jedoch eine gewisse Reaktionsdauer überschritten beziehungsweise sämtliches Edukt verbraucht, kommt es zu einer weiteren Oxidation und Zersetzung des Produktes, die durch eine Entfärbung der Suspension und durch das Lösen der festen Produktphase zu beobachten ist.

Das Röntgendiffraktogramm, das in Abbildung 2.24 gezeigt ist, weist zwei Reflexe auf, die bei Winkeln von 10.6° und 27.7° liegen und als (100) beziehungsweise (002) Reflex bezeichnet werden.



Abbildung 2.24 Röntgendiffraktogramm von PTI. Es sind zwei Reflexe bei 10.6 ° und bei 27.7 ° zu beobachten, die dem (100) und (002) Reflex des PTIs zugeordnet werden können. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Der (100) Reflex bei 10.6 ° wird in Analogie zu Melon und PHI der zickzackförmigen Wiederholungseinheit in der ab-Ebene zugeordnet. Der Reflex bei 27.7 ° entspricht der Stapelung entlang der c-Achse und wird als (002) Reflex bezeichnet. Wird das Beugungsbild mit denen in der Literatur verglichen, fällt auf, dass zahlreiche der Reflexe nicht zu beobachten sind und dass die festgestellten Reflexe eine starke Verbreiterung aufweisen.^[65,66,70] Zudem ist der (100) Reflex zu geringeren Winkeln verschoben. Dies lässt sich durch die hohe Kristallinität der in eutektischen Salzschmelzen synthetisierten PTIs erklären. Auch die interkalierten Lithium-, Kalium-, Chlorid- und Bromidionen tragen zu den in der Literatur diskutierten Beugungsbildern bei und können zu einer Streckung beziehungsweise Stauchung mancher Gitterparameter führen. Ham et al. zeigen, dass mit einem verringerten Lithiumanteil die Anzahl und Intensität der Reflexe abnimmt, der (100) und (002) Reflex jedoch weiterhin beobachtet werden.^[66] Auch in der Veröffentlichung von Schwinghammer et al. ist dies zu beobachten, wenn es zu dem Einbau von Triazin-ähnlichen Molekülen kommt.^[65] Bhunia et al. synthetisierten PTI ohne Interkalation von Ionen. Die in den Veröffentlichungen gezeigten Röntgendiffraktogramme zeigen große Ähnlichkeiten zu dem in Abbildung 2.24 gezeigten Röntgendiffraktogramm.^[71,97] Es ist zusammenzufassen, dass die XRD-Methode nicht ausreichend ist, um das Produkt der Synthese eindeutig als PTI zu charakterisieren. Zur genaueren Beschreibung soll folgend die elementare Zusammensetzung des Produktes diskutiert werden.

Mittels Verbrennungsanalyse wurde der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanteil bestimmt, während durch die Pyrolyse der Sauerstoffanteil bestimmt werden konnte. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Massen- und Atomprozent in Tabelle 2.2 dargestellt.

	С	Ν	Н	О	
	Massen%	Massen%	Massen%	Massen%	
	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)	
Verbrennungs- analyse	26.11 (20.84)	47.79 (32.71)	3.67 (34.91)		
Pyrolyse- analyse				19.27 (11.54)	

Tabelle 2.2Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die mittelsVerbrennungs- und Pyrolyseanalyse bestimmt werden konnten.

Wird aus diesen Atomverhältnissen eine Summenformel kalkuliert, die auf ganzzahliges Vielfaches bezogen auf Kohlenstoff angepasst wird, ergibt sich C₃N_{4.7}O_{1.7}H₅. Die theoretische Summenformel für ein ausgedehntes PTI ohne Fehlstellen lautet C₃N_{4.5}H_{1.5}.² In dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff ist nur eine geringe Abweichung durch einen erhöhten Stickstoffgehalt zu erkennen, der durch einen geringeren Polymerisationsgrad und somit eine erhöhte Konzentration an terminalen NH₂-Gruppen hervorgerufen werden kann. Diese Vermutung wird durch den hohen Wasserstoffanteil bestätigt. Zusätzlicher Sauerstoff und Wasserstoff lassen sich durch adsorbiertes Wasser, das durch thermogravimetrische Untersuchungen nachgewiesen wurde, sowie durch funktionale Gruppen, die reaktionsbedingt eingebaut wurden, erklären. Bei diesen funktionalen Gruppen handelt es sich um Hydroxy- und Carbonylgruppen, die im Folgenden auch durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie- (XPS) und FTIR-Untersuchungen bestätigt werden.

Das FTIR-Spektrum von PTI, das in Abbildung 2.25 gezeigt ist, weist die charakteristischen Banden auf, die für die meisten Kohlenstoffnitride beobachtet werden. Die Banden um 3330 und 3125 cm⁻¹ werden den Schwingungen von OH-

 $^{^{2}}$ Der Wert bezogen auf die Einheitszelle wurde durch zwei geteilt, um der gängigen Darstellung von Kohlenstoffnitriden nach dem Muster "C₃N₄" zu entsprechen. Bezogen auf die Einheitszelle (vgl. Abbildung 2.4) ergibt sich: C₆N₉H₃.

und NH- beziehungsweise NH2-Gruppen zugeordnet. Charakteristische Banden, die unterschiedlichen C-NH-C- und C=N-Schwingungen zuzuordnen sind, sind im Bereich von 1650 bis 1250 cm⁻¹ zu finden. Dabei zeigt die Bande bei 1260 cm⁻¹, die der verbrückenden Imidgruppe zugeordnet wird, eine vergleichsweise geringe Intensität. Die schwache Intensität dieser Bande lässt auf einen geringen Polymerisationsgrad des PTIs schließen, wodurch die Annahmen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse bestätigt werden und auch die starke Verbreiterung und schwache Intensität der Reflexe im Röntgendiffraktogramm erklärt werden können. Dagegen ist das Band bei 1440 cm⁻¹, das der C=N-Schwingung zugeordnet wird, deutlich intensiver. Bei 775 cm⁻¹ ist die senkrecht zur Ebene stattfindende Ringschwingung des Triazinrings zu finden. Die Bänder bei 1730 und 1180 cm⁻¹ weisen auf Hydroxy- und Carbonylgruppen hin. Um 2170 cm⁻¹ ist ein schwaches Signal zu beobachten, das einer Nitrilgruppe zuzuordnen ist und häufig bei der Synthese von Kohlenstoffnitriden beobachtet wird.^[59,65,66,70,91] Da die Ringschwingung des Triazin- und Heptazinrings nicht eindeutig voneinander unterschieden werden kann, sind weitere Charakterisierungen durch XPS-Messungen sinnvoll.



Abbildung 2.25 FTIR-Spektrum von PTI. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Im XPS-Übersichtsspektrum sind Peaks zu beobachten, die den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zuzuordnen sind. Zudem ist ein Goldpeak zu beobachten, der von dem Substrat stammt. In Abbildung 2.26 sind das Übersichtsspektrum sowie die Peaks der einzelnen Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff gezeigt sowie deren Anpassung durch einen Fit, der sich aus der Überlagerung mehrere Einzelpeaks ergibt, die im Folgenden diskutiert werden sollen.



Abbildung 2.26 XPS-Spektrum von PTI (oben links) sowie die einzelnen Peaks in schwarz für Kohlenstoff (oben rechts), Stickstoff (unten links) und Sauerstoff (unten rechts) und deren Fits (rot), die sich aus den nummerierten Einzelpeaks (blau gepunktet) ergeben. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Zunächst soll eine Zuordnung der unterschiedlichen Kohlenstoffpeaks stattfinden, deren Überlagerung zu dem Fit führt, dessen Abweichung von den realen Messdaten als Minimal zu betrachten ist. Es ergeben sich vier unterschiedliche Kohlenstoffpeaks mit Energien von 284.5, 285.3, 288.15 und 289.5 eV. Der Peak bei 284.5 eV wird einem graphitischen Kohlenstoff zugeordnet und wird üblicherweise für Kohlenstoffnitride beobachtet.^[27,98-100] Der Peak mit geringer Intensität bei 285.3 eV kann der Bindung eines Kohlenstoffatoms an eine Nitril- oder Hydroxylgruppe zugeordnet werden.^[52,69] Bei 288.15 wird der Peak höchster Intensität beobachtet, der dem sp2-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann, das an das Stickstoffatom im Triazinring bindet.^[52,63,69,99] Die Bindung von Kohlenstoff an sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wird neben dem Peak bei 285.3 eV durch den Peak bei 289.5 eV bestätigt, der einer Carboxygruppe zugeordnet werden kann.^[91,101] Diese sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sind auch im gemessenen Sauerstoffpeak nachweisbar, der aus zwei Peaks bei Energien von 531.1 und 532.1 eV angenähert werden kann. Der Peak bei 531.1 eV kann der Hydroxygruppe zugeordnet werden,^[52] während der Peak bei 532.1 eV von der Carboxygruppe hervorgerufen wird.^[102,103] Der Stickstoffpeak wird aus der Überlagerung von drei Peaks gebildet, die Energien von 398.4, 399.6 und 400.7 eV besitzen. Der Peak bei 398.4 eV wird dem sp²-Stickstoffatom im Triazinring zugeordnet.^[63] Bei 399.6 eV befindet sich der Peak, der der verbrückenden Imidgruppe zugeordnet werden kann.^[63] Der Peak bei 400.7 eV wird terminalen NH2-Gruppen zugeordnet. [52,91,104] Somit bestätigen die XPS-Daten die Ergebnisse der zuvor angeführten Methoden, dass ein NH-verbrücktes Kohlenstoffnitrid vorliegt, das zudem sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen aufweist. Ergänzend konnte jedoch die wichtige Erkenntnis gewonnen werden, dass ein Triazin-basiertes Kohlenstoffnitrid vorliegt, da der Peak des zentralen Stickstoffatoms und der des benachbarten Kohlenstoffatome in der Heptazineinheit nicht beobachtet wurden.



Abbildung 2.27 ¹³C-(links) und ¹⁵N-NMR (rechts)-Spektren von PTI. Die Sternchen markieren die Seitenbänder, die bei der MAS-Messung auftreten. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Durch die Aufnahme von NMR-Spektren von Kohlenstoff und Stickstoff kann PTI weiter als Produkt bestätigt werden. Die aufgenommenen *Magic Angle Spinning* (MAS) Feststoff-NMR-Spektren des ¹³C- und ¹⁵N-Kerns sind in Abbildung 2.27 gezeigt. Das ¹³C-NMR-Spektrum besteht aus zwei sich überlagernden Peaks, deren Maxima bei 157 und 165 ppm liegen. Die Spektren, die in der Literatur von Wirnhier et al. und Mesch et al. beschrieben werden, weisen drei Peaks bei 157.9, 162.6 und 168 ppm beziehungsweise 158, 162 und 168 ppm auf. Mesch et al. erklären das Zustandekommen von drei Signalen durch das Vorhandensein von zwei zu unterscheidenden NH-Gruppen in der Imidgruppe beziehungsweise als protoniertes Stickstoffatom im Triazinring. Daraus ergeben sich drei unterschiedliche Möglichkeiten der Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen im Triazinring.^[59,60] Durch das nicht Vorhandensein von interkaliertem LiCl reduziert sich die Anzahl der in Abbildung 2.27 beobachteten Peaks im ¹³C-NMR-Spektrum auf zwei.

Die Betrachtung des ¹⁵N-NMR zeigt vier Hauptpeaks, die zum Großteil asymmetrisch erscheinen oder Schultern aufweisen. Die beobachteten Peaks liegen bei Verschiebungen von -218, -241, -267 und -292 ppm. Der Peak bei -218 ppm wird dem Stickstoffatom im Triazinring zugeordnet. Hier zeigt sich eine leichte Verschiebung zu den theoretischen Werten und zu den in der Literatur berichteten Werten.^[59,60,105] Die Peaks bei -241 und -267 ppm können den zwei unterschiedlichen NH-Gruppen zugeordnet werden,^[59,60] während der Peak bei -292 ppm von terminalen NH₂-Gruppen hervorgerufen wird. Die Abwesenheit eines Peaks im Bereich um -225 ppm spricht dafür, dass kein Heptazin vorhanden ist, da das zentrale Stickstoffatom an dieser Stelle zum Spektrum beitragen würde.^[24,91] Generell weist das hier gezeigte ¹⁵N-NMR-Spektrum jedoch zusätzliche Signale auf und auch der Anteil der NH₂-Gruppen erscheint hoch, weswegen von einem defektreichen PTI mit geringem Polymerisationsgrad ausgegangen wird. Diese Vermutung deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Elementaranalyse, FTIR-Spektroskopie sowie den XPS-Daten.

Mittels UV-Vis-Spektroskopie wurden die optischen Eigenschaften des PTIs bestimmt. Dazu wurde die diffuse Reflektion aufgenommen und mittels einer Tauc-Auftragung die optische Bandlücke bestimmt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 2.28 gezeigt. Die optische Bandlücke wurde durch die Verwendung der Parameter für einen direkten erlaubten Übergang ermittelt und beträgt 3.28 eV. Dieser Wert entspricht dem Wert von circa 380 nm (3.26 eV), der in der Literatur für die Absorptionskante von PTI angegeben wird.^[25,63] Die Photolumineszenz des PTIs wurde in Lösung gemessen und soll auf Seite 58 erläutert werden, wenn eine Diskussion der Löslichkeit von PTI stattfindet.



Abbildung 2.28 Gemessene diffuse Reflektion von PTI, das auf einem Glassubstrat eingetrocknet wurde (links) und die daraus ermittelte Tauc-Auftragung zur Bestimmung der optischen Bandlücke (rechts) über einen linearen Fit, der in rot dargestellt ist. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Thermogravimetrischen Untersuchungen (TGA) des PTIs ergaben sowohl unter Stickstoff- als auch unter Sauerstoffatomsphäre eine hohe thermische Stabilität. Die erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 2.29 dargestellt. Unter Sauerstoffatmosphäre ist zunächst die Desorption von adsorbiertem Wasser zu beobachten. Ab circa 100 °C wird ein Plateau erreicht, das ab 300 °C in einen konstanten Masseverlust übergeht, der bei 575 °C mit einem kompletten Masseverlust endet. Dieser Übergang lässt sich zunächst durch die Sublimation des PTIs erklären, die von der kompletten Zersetzung in gasförmige Stoffe wie zum Beispiel CO2 gefolgt wird. Diese beiden Prozesse ließen sich durch kalorimetrische Untersuchungen differenzieren. Zudem könnten weitere Erkenntnisse durch die massenspektrometrische Untersuchung der entweichenden Gase gewonnen werden. Die Messdaten, die in einer Stickstoffatmosphäre erhalten wurden, ähneln denen der Sauerstoffatmosphäre zunächst. Es ist die Desorption von adsorbiertem Wasser zu beobachten und das Erreichen eines Plateaus, das bis 300 °C stabil ist. Anschließend ist ein Masseverlust zu beobachten, der durch ein zweites, schwach ausgebildetes Plateau bei 450 °C unterbrochen wird. Dieses Plateau könnte ein Hinweis für eine weitere Kondensation des PTIs sein, die zu PTI mit erhöhter Kristallqualität führen könnte oder auch zu einer Umwandlung in eine Heptazin-basierte Struktur. Bei höheren Temperaturen ist ein weiterer Masseverlust bis auf 2 % bei 675 °C zu beobachten. Dieser Rückstand, der als schwarze Schicht im TGA-Tiegel zu beobachten ist, lässt sich durch nicht gasförmige Rückstände wie zum Beispiel reinen Kohlenstoff erklären. Durch die TGA-Untersuchungen kann die hohe thermische Stabilität des PTIs, die dieses mit allen anderen Kohlenstoffnitriden teilt, bestätigt sowie ein Anteil von circa 10 % an adsorbierten Wasser nachgewiesen werden.^[91]



Abbildung 2.29 Auftragung der Masse des eingewogenen PTIs gegen die Temperatur unter Sauerstoff- (links) und Stickstoffatmosphäre (rechts). Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die Morphologie des PTIs soll zunächst Anhand von REM- und TEM-Aufnahmen beschrieben werden, die in Abbildung 2.30 gezeigt sind. In der REM-Aufnahme ist ein Agglomerat abgebildet, das aus einer netzwerkartigen Struktur gebildet wird. Dieses Netzwerk besteht aus länglichen Strukturen, die bis zu einigen 100 nm lang sein können, aber weniger als 100 nm breit sind. In der TEM-Aufnahme können diese Strukturen besser aufgelöst werden. Auch hier sind einzelne längliche Strukturen zu erkennen, die ein großes Netzwerk bilden. Die Strukturen sind circa 20 nm breit. An den Schnittpunkten erscheinen die Strukturen zusammengewachsen zu zweidimensionalen Flächen. Werden die Elektronenmikroskopaufnahmen mit denen des Melons oder des Melemhydrats verglichen, lässt sich aufgrund der kleineren, filigraneren Struktur eine höhere spezifische Oberfläche erahnen. In Elektronenbeugungsexperimenten waren ausschließlich Kreise geringer Intensität zu beobachten, die für eine geringe Kristallinität sprechen.



Abbildung 2.30 REM- (links) und TEM (rechts)-Aufnahme von PTI. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Durch Gasadsorptionsmessungen konnte im BET-Verfahren die spezifische Oberfläche von PTI bestimmt werden. In Abbildung 2.31 ist die aufgenommene Sorptionsisotherme sowie die linearisierte Auftragung nach Gleichung 1 gezeigt, mit deren Hilfe die spezifische Oberfläche kalkuliert werden konnte. Es ergab sich eine spezifische Oberfläche von 96 m²/g. Dieser Wert liegt deutlich höher als der des aus der Pyrolyse erhaltenen Melons^[8] und über dem des PTIs/LiCl, ^[65] das aus einer Reaktion in einer Salzschmelze erhalten wurde und könnte durch die somit höhere dem MB zur Adsorption zur Verfügung stehende Fläche einen positiven Einfluss auf die photokatalytischen Eigenschaften haben.



Abbildung 2.31 BET-Isotherme von PTI (links) und die zur Berechnung der spezifischen Oberfläche benötigte linearisierte Auftragung nach Gleichung 1. Der lineare Fit ist in rot dargestellt. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Bevor nachfolgend auf die photokatalytische Anwendung von PTI in der Zersetzung von Farbstoffen eingegangen wird, findet die Diskussion der Löslichkeit von elektrochemisch synthetisiertem PTI in unterschiedlichen Lösungsmitteln statt.

Die in dieser Arbeit beschriebene elektrochemische Synthese von PTI ausgehend von einer wässrigen Melaminlösung führte zu einer Suspension, in der das PTI als feste Phase vorhanden war. Lu et al. führten diese Synthese in einer wässrigen Melaminlösung durch, die durch das Hinzufügen von Natriumhydroxid basisch war.^[92] Das Produkt wurde in Lösung enthalten und konnte mittels Dialyse von nicht reagierten Edukten sowie von unerwünschten Ionen getrennt werden. Ausgehend von diesem Unterschied wurde die Löslichkeit von PTI in wässriger Natriumhydroxidlösung untersucht. Dazu wurde PTI in Wasser gegeben und der pH-Wert auf 2, 7 oder 13 eingestellt, indem Salzsäure beziehungsweise Natronlauge hinzugegeben wurde. Es war zu beobachten, dass bei pH 2 und pH 7 eine nicht stabile Suspension vorlag, während bei pH 13 eine Lösung vorlag. Abbildung 2.32 zeigt eine Fotografie der unterschiedlichen Suspensionen beziehungsweise der Lösung.

Ak Klinke –	Institut fü	ir physika	alische Chemie	_ Ak Klinke –	Institut fü	r physil	kalische	Chemie -
physikalische	Chamie	Univers	Hamburg	hysikalische	rimie		Ha	amburg
- Universität	٦.,	. h .	– Institut	f Universität	. بار	. 115	- 5	Institut
Ak Klinke	uc	ni 's	Oie Chemie	L Ak Klinke 🗧	uci	nr/s	Oie	Chemie -
physikalisch	nana ie 🚽	OSTER	iHamburg	hysikalische	Res nis	QSE IE	LOG TH	mburg
- Universitä	Hamburg	.00mm 4 # 10.0	linlek – Institut	fi Universitä	Hamburg	4 t	Klinle¥ –	Institut 1
Ak Klinke -	ut a	ir p'in ka	lisatue Chemie -	- L Ak Klinke -	Unstitut I		alice De	Chemie -
physikalisch	Chemie	Unitiers	Hamburg -	hysikalische	Chemie -	Unire	rsitätiinHa	mburg
- Universitä	Hamburg	44 K	link – Institut	^{fü} Universitä	Hamburg	4K	Klinlo k -	Institut f
Ak Klinke	Institut fü	ir plirysika	lisate Chemie -	U Ak Klinke -	Institu: fü	r phirsi	kalistale	Chemie -
physikalisch	Chemie	Unitiersi	- Hamburg -	hysikalische	Chemie	Unire	rsitälinHa	mburg
<u>- Universitä</u>	Hamhju	ht KI	Intra- Institut	fü Universitä	Hamburg	94	Klint	Institut 1
					HOWER	10	Contraction of the	

Abbildung 2.32 Auf der linken Seite ist eine Fotografie von PTI in Wasser bei pH 13, 7 und 2 (von links nach rechts) gezeigt. Auf der rechten Seite befinden sich die selben Küvetten, die nun jedoch von links mit einem roten Laser bestrahlt werden. Bei pH 7 und bei pH 2 ist der Tyndall-Effekt zu beobachten.

In der Fotografie ist zu erkennen, dass bei pH 13 keine Trübung zu beobachten ist, während bei pH 2 und pH 7 eine Trübung zu erkennen ist. Zudem ist unter senkrechter Bestrahlung der Küvetten mit einem roten Laser die Streuung eben dieses in Richtung des Beobachters zu erkennen. Dieser Effekt wird als Tyndall-Effekt bezeichnet und dient als Nachweis, dass keine Lösung sondern eine Dispersion, in diesem Fall eine Suspension, vorliegt.^[106] Diese pH-Wert-abhängige Löslichkeit steht vermutlich im Zusammenhang mit dem erhöhten Sauerstoffanteil, der in der Elementaranalyse nachgewiesen wurde und mittels Auswertung der Daten aus FTIR-Spektroskopie und XPS Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxygruppen zugeordnet werden konnte. Diese funktionellen Gruppen können bei erhöhtem pH-Wert deprotoniert werden, wodurch das PTI eine negative Ladung erfährt und somit in dem polaren Lösungsmittel Wasser leichter löslich ist. Durch die Hinzugabe von Salzsäure ist dieser Vorgang vollständig reversibel. Es konnte gezeigt werden, dass bei pH13 eine Löslichkeit von 10.1 mg/mL erreicht werden konnte.^[91] Kharlamov et al. zeigten in ihren Veröffentlichung die Löslichkeit von Melon mit erhöhtem Sauerstoffanteil, das von den Autoren als graphitisches Kohlenstoffnitridoxid bezeichnet wird ((g-C₃N₄)O).^[107,108] Neben der Löslichkeit in wässriger Natriumhydroxidlösung wurde zudem die Löslichkeit in Dimethylsulfoxid untersucht, die kurz zuvor von Miller et al. beschrieben wurde.^[64] Der Prozess, der dieser Löslichkeit zu Grunde liegt, ist noch nicht abschließend geklärt. Die ermittelte Löslichkeit lag bei 9.1 mg/mL.^[91]

Das gelöste PTI wurde zusätzlichen Charakterisierungen unterzogen. Neben NMR-Untersuchungen in flüssigem Zustand wurden weitere UV-Vis-Messungen durchgeführt. Es wurden eindimensionale NMR-Experimente am ¹³C- und ¹⁵N-Kern durchgeführt sowie ein zweidimensionales ¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum aufgenommen. Durch das inverse "heteronuclear multiple bond correlation" (HMBC)-Verfahren kann die Messzeit deutlich reduziert beziehungsweise die Signalintensität erhöht werden, indem die Kopplung des ¹⁵N-Kerns mit dem ¹H-Kern über zwei bis drei Bindungen verstärkt wurde. Als Lösungsmittel diente DMSO und Nitromethan wurde als Referenz für das ¹⁵N-Spektrum gewählt. Das eindimensionale ¹³C-NMR sowie das zweidimensionale ¹H, ¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum sind in Abbildung 2.33 dargestellt.



Abbildung 2.33 ¹³C-NMR Spektrum von PTI in DMSO (links). Der Bereich von 175 bis 160 ppm ist vergrößert dargestellt, das Übersichtsspektrum ist verkleinert im Inset dargestellt. Das ¹H, ¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum von PTI in DMSO ist im Bereich von 9 bis 6 ppm in Bezug auf den ¹H Kern und von -200 bis -300 ppm in Bezug auf den ¹⁵N-Kern gezeigt. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.
Das ¹³C-NMR weist im Gegensatz zu dem ¹³C-NMR des Festkörpers eine höhere Auflösung auf und es können mehrere Signale differenziert werden, die im Bereich von 171.4 ppm bis 166.7 ppm zu finden sind und einen Bereich von 4.7 ppm umspannen. Das Feststoff-NMR beinhaltet zwei Peaks in einem Bereich von 8 ppm von 165 bis 157 ppm. Die beobachtete Verschiebung um wenige ppm lässt sich vermutlich durch die Wechselwirkung der Schichten des PTIs im Feststoff erklären, die in Lösung verringert ist. Sämtliche Peaks liegen jedoch in dem Bereich, der für das Kohlenstoffatom im Triazinring zu erwarten ist.^[60,65,91]

Das zweidimensionale ¹H, ¹⁵N-HMBC-NMR Spektrum verfügt über drei Signale bei -212.4, -249.5 und -296.8 ppm, die den Stickstoffatomen im Triazinring, in der verbrückenden NH-Gruppe und den terminalen NH₂-Gruppen zugeordnet werden können. Die koppelnden Protonen bei 6.52 ppm, die als Triplett auftreten, werden der terminalen NH₂-Gruppe zugeordnet und das Singulett bei 8.68 ppm dem Proton der verbrückenden NH-Gruppe.^[91]

Die optischen Eigenschaften werden folgend anhand von Photolumineszenz-(PL) und Photolumineszenzanregungsspektren (PLE) sowohl in Natriumhydroxidlösung sowie in DMSO diskutiert. Zunächst soll auf die in Natriumhydroxidlösung gemessenen Spektren eingegangen werden, die in Abbildung 2.34 gezeigt sind. Bei den Photolumineszenzspektren handelt es sich um auf die jeweiligen Maxima normierte Spektren. Werden die absoluten Intensitäten betrachtet, ist eine Zunahme der beobachteten Intensität mit Erhöhung der Wellenlänge festzustellen. Das beobachtete Maximum liegt bei einer Anregungswellenlänge von 250, 270 und 290 nm bei 425 nm. Wird die Anregungswellenlänge weiter zu höheren Wellenlänge verschoben, werden die Maxima bei höheren Wellenlängen gefunden. Bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm liegt das Maximum bei 447 nm.



Abbildung 2.34 Photolumineszenz PTI bei unterschiedlichen von Anregungswellenlängen (links) sowie das Photolumineszenzanregungsspektrum von PTI bei einer Wellenlänge von 425 nm (rechts) in einer NaOH Lösung mit pH 12. Das Sternchen markiert Peaks, die bei doppelter Anregungswellenlänge (links) beziehungsweise der Anregungswellenlänge (rechts) zu beobachten sind. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Das Photolumineszenzanregungsspektrum zeigt neben den Anregungspeak zwei weitere Maxima, die bei 332 und 370 nm liegen. Der Peak bei 370 nm kann durch die Ramanstreuung von Wasser erklärt werden. Die Energiedifferenz zwischen der Anregungswellenlänge und dem beobachteten Peak liegt bei 0.44 eV und entspricht einer Wellenzahl von 3550 cm⁻¹. In diesem Bereich ist die OH-Streckschwingung von Wasser im Ramanspektrum zu finden.^[109–111] Der Peak bei 332 nm liegt in dem Bereich, der auch von Miller et al. für die PLE von PTI berichtet wurde.^[64,91]

Werden die Spektren, die in der Natriumhydroxidlösung aufgenommen wurden, mit denen verglichen, die in DMSO aufgenommen wurden, sind Unterschiede erkennbar. Die in DMSO aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 2.35 gezeigt. Die Maxima der Photolumineszenz liegen bei circa 443 nm und weisen nur eine geringe Varianz auf, bei der kein Trend der Verschiebung zu kleineren oder größeren Wellenlängen erkennbar ist. Auch in DMSO ist eine Zunahme der Photolumineszenz zu beobachten, wenn die nicht normierten Rohdaten betrachtet werden. Weder in DMSO noch in der Natriumhydroxidlösung ist eine Zunahme der Halbwertsbreite mit steigender Wellenlänge zu beobachten, wie sie von Miller et al. für das gelöste PTI beschrieben wurde. Jedoch gleicht das hier gezeigte PL-Spektrum auch eher dem des Feststoffes, dessen Maximum bei circa 450 nm liegt. Das Maximum des PTIs in Lösung liegt bei circa 380 nm.^[64,91] Das PLE-Spektrum weist zwei Maxima auf. Das Maximum bei 425 nm ist durch die Anregungswellenlänge gegeben. Das zweite Maximum liegt bei 357 nm und ist somit im Vergleich zu dem PLE Maximum von PTI in der Natriumhydroxidlösung leicht zu höheren Wellenlängen verschoben. Dieses Maximum liegt jedoch auch in dem von Miller et al. angegebenen Bereich.^[64,91] Die Abweichung der gezeigten Spektren von PTI in DMSO und in der Natriumhydroxidlösung lassen sich durch die Unterschiede in der Ursache der Löslichkeit erklären. Während das PTI, das in DMSO gelöst wurde, keine chemische Veränderung erfährt, beruht die Löslichkeit in der wässrigen Natriumhydroxidlösung auf der Deprotonierung des PTIs. Die Deprotonierung hat einen Einfluss auf die elektronische Struktur des PTIs und somit auch auf die beobachteten optischen Eigenschaften.



Abbildung 2.35 Photolumineszenz von PTI bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (links) sowie das Photolumineszenzanregungsspektrum von PTI bei einer Wellenlänge von 425 nm (rechts) in DMSO. Das Sternchen markiert Peaks, doppelter Anregungswellenlänge (links) die bei beziehungsweise der Anregungswellenlänge (rechts) zu beobachten sind. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Der Einfluss des pH-Wertes und die daraus resultierende Ladung des PTIs werden folgend durch Experimente mit ionischen Farbstoffen untersucht, bevor im Anschluss die photokatalytische Zersetzung eben dieser Farbstoffe beschrieben wird.

2.4.2 Photokatalytische Anwendung von Poly(triazinimid)

Durch Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der ionischen Farbstoffe Methylenblau (MB) und Naphtholgelb S (NGS) an PTI bei unterschiedlichen pH-Werten konnten weitere Erkenntnisse über die Ladung des PTIs gewonnen werden. Die Strukturformeln von MB und NGS sind in Abbildung 2.36 gezeigt. Als zu untersuchende pH-Werte wurden die Werte 3, 7 und 11 gewählt, da bei pH 11 das PTI noch nicht gelöst ist und in Kontrollversuchen keine pH-Wert-bedingte Zersetzung der Farbstoffe zu beobachten war. Die Adsorptionskapazität wurde bestimmt, indem das Verhältnis der Intensitäten am Absorptionsmaximum der Farbstoffe vor der Hinzugabe des PTIs und nach Einstellung des Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichtes gebildet wurde und die prozentuale Adsorption in Bezug auf die Stoffmenge des Farbstoffes und die Masse des Katalysators verrechnet wurde.



Abbildung 2.36 Gemessene Adsorptionskapazität von PTI für die beiden untersuchten Farbstoffe Methylenblau und Naphtholgelb S (links) sowie deren Strukturformel (rechts). Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht wurde, wie auf Seite 25 beschrieben, ermittelt. Im Gegensatz zu den für Melon gemachten Beobachtungen dauerte es jedoch 60 min, bis das Gleichgewicht eingestellt war und keine weitere Verringerung der Intensität der gezogenen Proben am Absorptionsmaximum von Methylenblau mehr zu beobachten war. Es ergaben sich die in Abbildung 2.36 dargestellten Adsorptionskapazitäten. PTI besitzt für den kationischen Farbstoff Methylenblau bei pH 3 eine Adsorptionskapazität von 0.020 mmol/g, die über einen Wert von 0.044 mmol/g bei pH7 bis auf 0.060 mmol/g bei pH11 ansteigt. Dies könnte dafür sprechen, dass eine Protonierung des PTIs bei niedrigem pH zu einer geringeren Adsorption führt, da das Methylenblaukation von der positiven Ladung des PTIs abgestoßen wird. Bei einem erhöhten pH-Wert ist genau das Gegenteil zu beobachten. Die negative Ladung des PTIs erhöht die Wechselwirkung des PTIs mit dem positiv geladenen Methylenblaukation und es kommt zu einer erhöhten Adsorption. Durch das Einstellen des pH-Wertes kann die Adsorption von Methylenblau um den Faktor 3 erhöht werden. Diese These der Beeinflussung der Adsorption durch Protonierung beziehungsweise Deprotonierung des PTIs wird durch Untersuchungen mit dem anionischen Farbstoff Naphtholgelb S unterstützt. Die gemachten Beobachtungen sind genau konträr zu denen, die in Bezug auf gemacht wurden. PTI besitzt Methylenblau für Naphtholgelb S eine Adsorptionskapazität von 0.224 mmol/g bei pH 3, während bei pH 7 ein Wert von 0.072 mmol/g und bei pH 11 eine Adsorptionskapazität von 0.034 mmol/g beobachtet wird. Die Affinität des PTIs für die Adsorption von Naphtholgelb S kann somit alleine durch die Anpassung des pH-Wertes um bis zu einen Faktor 7 variiert werden. Diese Eigenschaft ist interessant für Anwendungen, bei denen gezielt bestimmte Moleküle adsorbiert und anschließend photokatalytisch umgesetzt werden sollen.^[91]

Dieser Einfluss des pH-Wertes wurde auch in Bezug auf die photokatalytische Zersetzung der beiden Farbstoffe untersucht. Bei der Verwendung von Naphtholgelb S konnten jedoch keine verwertbaren Zersetzungsraten erzielt werden, weswegen nachfolgend ausschließlich die Ergebnisse der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau erläutert werden. Die

Durchführung der Experimente war identisch zu den Zersetzungsversuchen von Methylenblau mit Melon und wird auf Seite 134 beschrieben. Aus der Intensität am Absorptionsmaximum der Methylenblaulösungen, die als Proben in regelmäßigen Zeitabständen gezogen wurden, konnte die Reaktionskonstante bestimmt werden. Dazu wurde der natürliche Logarithmus des Verhältnisses der Intensität der gezogenen Probe zu der Ursprungslösung gegen die Zeit aufgetragen. Durch eine lineare Anpassung der Messwerte konnte die Reaktionskonstante, die die Steigung der linearen Anpassung darstellt, ermittelt werden. Der pH-Wert wurde in den Experimenten durch die Hinzugabe von Salzsäure beziehungsweise Natriumhydroxid eingestellt. Bei einem pH-Wert von 7 konnte im ersten Durchgang eine Reaktionskonstante der Zersetzung von $k_1=1.46\cdot10^{-3}$ min⁻¹ ermittelt werden. Das Abtrennen des Katalysators durch Zentrifugation und mehrmaliges Waschen mit demineralisiertem Wasser zur Regeneration zeigte, dass mit einem so recycelten PTI nur geringere Reaktionskonstanten erreicht werden konnten. Die Reaktionskonstante im zweiten Zyklus betrug $k_2=0.79\cdot10^{-3}$ min⁻¹ und die im dritten Zyklus k₃=0.38·10⁻³ min⁻¹. Dies entspricht einer Abnahme um den Faktor 3. Diese Abnahme lässt sich durch den Verlust von Katalysatormaterial bei der Durchführung der Waschschritte erklären und gegebenenfalls auch durch die Passivierung der Katalysatoroberfläche durch adsorbierte Moleküle, die nicht oder nur unvollständig zersetzt wurden. Des Weiteren weist das Bestimmtheitsmaß der linearen Anpassung im ersten Zyklus die größte Abweichung von 1 auf und lässt darauf hindeuten, dass das Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption eventuell noch nicht vollständig eingestellt war. Der Wert im ersten Zyklus ist um den Faktor 2 höher als die Werte, die für das aus der Pyrolyse erhaltene Melon ermittelt wurden. So lagen die Werte der Reaktionskonstante von Melon, das bei unterschiedlichen Temperaturen der Pyrolyse aus Dicyandiamid erhalten wurde, bei Werten von k_{500} c=0.50·10⁻³ min⁻¹, $k_{550 \circ C} = 0.45 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und $k_{600 \circ C} = 0.30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Jedoch lag der Wert, der für das aus Urea bei 550 °C erhaltene Melon ermittelt wurde, mit $k_{\text{Urea},550 \circ \text{C}}=0.77 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ in derselben Größenordnung. Wird nachfolgend der Einfluss des pH Wertes auf die Reaktionskonstante der photokatalytischen Zersetzung diskutiert, fällt auf, dass die

Werte mit steigendem pH-Wert höher ausfallen. Für pH 3 wurde eine Rate von $k_{\text{pH}3}=0.63\cdot10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ ermittelt.}^{[91]}$



Abbildung 2.37 Auftragung der logarithmierten Intensität des Absorptionsmaximums Methylenblaulösungen der gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung durch PTI, das in mehrere Zyklen der photokatalytischen Farbstoffzersetzung eingesetzt wurde (links) beziehungsweise dessen photokatalytische Eigenschaften in der Farbstoffzersetzung in Bezug auf den pH-Wert untersucht wurden (rechts). Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die Raten von $k_{pH7}=1.46\cdot10^{-3}$ min⁻¹ bei pH 7 und $k_{pH11}=1.50\cdot10^{-3}$ min⁻¹ bei pH 11 sind deutlich höher. Dies steht in Einklang mit den in den Adsorptionsversuchen gemachten Beobachtungen. Um etwaige Fehler, die aus einem noch nicht eingestellten Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht resultiert haben könnten, auszuschließen, wurden zur Bestimmung der Reaktionskonstante nur die Messwerte von 120, 180 und 240 min in die Auswertung mit einbezogen. Abbildung 2.37 zeigt die Auftragung der Daten der Recyclingversuche des PTIs sowie die der pH-Wertabhängigen Experimente.^[91]

Um weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau durch PTI zu gewinnen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen Moleküle hinzugegeben wurden, die bestimmte aktive Spezies binden und somit eine Verringerung der Reaktionskonstante herbeiführen. Je nach hinzugegebenem Molekül kann dadurch darauf geschlossen werden, welche aktive Spezies eine essentielle Rolle in der Zersetzung von Methylenblau einnimmt. Als aktive Spezies wurden Hydroxylradikale, Hyperoxidradikale und Löcher untersucht. Als Lochfänger diente das Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA 2Na), das in der Literatur standardmäßig für diesen Zweck verwendet wird.^[112-117] Hyperoxidradikale können durch die Verwendung von 1,4-Benzochinon (BQ) gefangen werden.^[113,116-118] Hydroxylradikale wurden in der Literatur durch die Hinzugabe von *tert*-Butanol (*t*-BuOH) nachgewiesen.^[39,94,113-116,118] Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 2.38 gezeigt.

Es zeigt sich, dass die Hinzugabe von EDTA 2Na eine geringe Erhöhung der Rate der photokatalytischen Zersetzung des Methylenblaus durch das PTI herbeiführt. Es ergab sich eine Reaktionskonstante von $k_{\text{EDTA 2Na}}=2.33\cdot10^{-3}$ min⁻¹. Die Reaktionskonstante der Referenz lag bei $k_{\text{Referenz}}=1.46\cdot10^{-3}$ min⁻¹. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Löcher selbst keine entscheidende Rolle in der Zersetzung spielen. Jedoch erhöhen die Elektronen, deren Rekombinationspartner durch das EDTA 2Na blockiert werden die Rate.^[91]



Abbildung 2.38 Auftragung der logarithmierten Intensität des Methylenblaulösungen Absorptionsmaximums der gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung durch PTI. Dabei wurde der Einfluss der Hinzugabe unterschiedlicher Fängermoleküle untersucht. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Sowohl t-BuOH und 1,4-Benzochinon verringern die Zersetzungsrate von Methylenblau, wobei das 1,4-Benzochinon einen größeren Einfluss ausübt. Das t-BuOH verringert die Reaktionskonstante auf $k_{t-BuOH}=1.01\cdot10^{-3}$ min⁻¹. Das 1,4-Benzochinon unterbindet die Zersetzung komplett bis zum Zeitpunkt von 120 min, anschließend ist eine Zersetzung von $k_{BQ}=1.55\cdot 10^{-3}$ min⁻¹ zu beobachten. Dies entspricht der Reaktionskonstante ohne Hinzugabe von Fängermolekülen. Werden die prozentualen Änderungen der Reaktionskonstante in Bezug auf die Referenz ermittelt, so ergibt sich folgende Reihenfolge für den Einfluss der unterschiedlichen die Fängermoleküle und daraus resultierenden aktiven **Spezies** der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau über PTI:^[91]

1,4-Benzochinon > EDTA 2Na > t-BuOH > Löcher

Hyperoxidradikal > Elektronen > Hydroxylradikal > Löcher

Dies deckt sich mit Beobachtungen, die von unterschiedlichen Autoren in photokatalytischen Experimenten mit Kohlenstoffnitriden gemacht wurden. Xie et al. und Bai et al. berichten, dass Hyperoxid- und Hydroxylradikale die Hauptspezies sind, während Löcher zu vernachlässigen sind.^[114,118]

2.5 Molekulare Dotierung von Poly(triazinimid)

Aus der im vorherigen Abschnitt beschriebenen neuartigen Synthese ergeben sich unterschiedliche Arten der Modifizierung, die idealerweise zu einer Mögliche Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften führen. Modifizierungen, die in-situ durchgeführt werden können, sind zum Beispiel die atomare und molekulare Dotierung. Für Melon wurden bereits zu beiden Arten der Dotierung viele unterschiedliche Ansätze beschrieben. Neben der atomaren Dotierung mit Sauerstoff,^[119] Kohlenstoff,^[120] Phosphor,^[121] Schwefel,^[122] Bor,^[123] Iod^[124] und Fluor^[32] wurde auch die molekulare Dotierung mit Molekülen wie Barbitursäure,^[125,126] 2,4,6-Triaminopyrimidin^[127,128] (TAP) oder 2-Aminobenzonitril^[129] beschrieben. Für PTI wurde bisher keine atomare Dotierung im eigentlichen Sinne beschrieben, jedoch erfolgte ein Austausch der interkalierten Ionen.^[70,130] Die molekulare Dotierung von PTI wurde durch Copolymerisation mit TAP^[71,97] und 2-Amino-4,6-dihydroxypyrimidin^[65] erzielt. In diesem Abschnitt wird nachfolgend die Copolymerisation von Melamin mit TAP beschrieben, das daraus erhaltene Produkt charakterisiert und im Anschluss auf die photokatalytischen Eigenschaften in Bezug auf die Zersetzung von Methylenblau untersucht. Die hier beschriebenen Erkenntnisse sind Inhalt der Publikation "Molecular Doping of Electrochemically Prepared Triazine-based Carbon Nitride by 2,4,6-Triaminopyrimidine for Improved Photocatalytic Properties", die im Jahr 2018 in der Zeitung ACS Omega veröffentlich wurden.^[131]

2.5.1 Charakterisierung von molekular dotiertem Poly(triazinimid)

Die Synthese der zu 0, 25, 50, 75 und 100 % dotierten Proben erfolgte wie auf Seite 135 erläutert. Dabei beziehen sich die Prozentangaben auf den prozentualen Anteil der Stoffmenge, bei der Melamin durch TAP ersetzt wurde. Bei den Synthesen mit den unterschiedlichen Stoffmengen ergaben sich veränderte Reaktionszeiten. Die Reaktion wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie nachverfolgt und wurde als komplett angesehen, sobald keine weitere Veränderung in den Absorptionsspektren zu erkennen war. Diese Annahme wurde getroffen, da laut dem Lambert-Beerschen Gesetz die Konzentration eines Stoffes proportional zur

Eine konstante Extinktion bedeutet somit eine Extinktion ist. konstante Konzentration des zur Extinktion beitragenden Moleküls. In Abbildung 2.39 sind sowohl die Absorptions- als auch die Photolumineszenzspektren von der Synthese mit 0 % TAP gezeigt, die alle 15 min aufgenommen wurden.^[131] Es ist zu erkennen, dass die Reaktion mit 0 % TAP nach 90 min keine weitere Veränderung in der Absorption wie in der Emission aufweist. Demzufolge wurden für die Charakterisierung und die nachfolgenden photokatalytischen Untersuchungen das nach 90 min erhaltene Produkt verwendet. In Analogie zu der 0 % TAP-Synthese wurden selbige Untersuchungen für die 25, 50, 75 und 100 % TAP-Synthesen wiederholt. Es ergaben sich für die 25 % und 50 % TAP-Synthesen die in Abbildung 2.40 dargestellten Spektren. Die ermittelte Reaktionszeit für die 25 % TAP-Synthese lag bei 210 min, während die der 50 % TAP-Synthese bei 240 min lag, da nach diesen Zeiten die Auftragung der Intensität bei 375 nm gegen die Zeit konstante Werte erreichte. Werden die Photolumineszenzspektren der beiden Synthesen verglichen, fällt auf, dass beide einen zusätzlichen Peak bei 542 nm aufweisen, der bei der 0 % TAP-Synthese nicht zu beobachten war. Dieser Peak ist auf die molekulare Dotierung durch TAP zu erklären und wird ab Seite 77 tiefergehend erläutert.^[131]



Abbildung 2.39 Absorptionsspektren der Synthese mit 0 % TAP, die in Zeitintervallen von 15 min aufgenommen wurden (links) und die dazugehörigen Photolumineszenzspektren (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.



Abbildung 2.40 Absorptionsspektren der Synthese mit 25 % (oben) und 50 % TAP (unten), die in Zeitintervallen von 15 min aufgenommen wurden (links) und die dazugehörigen Photolumineszenzspektren (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

In Abbildung 2.41 sind die Spektren der 75 % und 100 % TAP-Synthesen gezeigt. Die ermittelten Reaktionsdauern lagen für die 75 % TAP-Synthese bei 330 min und die der 100 % TAP-Synthese bei 300 min. Es ist zu beobachten, dass das zusätzliche Maximum der 25 % und 50 % TAP-Synthesen nun nur noch als leicht ausgeprägte Schulter zu beobachten ist. Werden die Photolumineszenzspektren der gesamten Synthesen betrachtet, fällt auf, dass eine stetige Verschiebung des Maximums von 430 nm bei der 0 % TAP-Synthese zu 455 nm bei der 100 % TAP-

Synthese zu beobachten ist.^[131] Die Verschiebung des Photolumineszenzmaximums deutet bereits auf eine Veränderung der optischen Eigenschaften hin, die ab Seite 77 tiefergehend diskutiert werden soll. Zunächst findet eine Diskussion der Daten aus der Charakterisierung der gefriergetrockneten Produkte statt.



Abbildung 2.41 Absorptionsspektren der Synthese mit 75 % (oben) und 100 % TAP (unten), die in Zeitintervallen von 15 min aufgenommen wurden (links) und die dazugehörigen Photolumineszenzspektren (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Zu Beginn soll auf die gemessenen Röntgendiffraktogramme eingegangen werden, die für die 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Synthesen in Abbildung 2.42 dargestellt sind.



Abbildung 2.42 Röntgendiffraktogramme der Proben, die mit 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP in der Synthese erhalten wurden (oben), sowie die vergrößerten Darstellungen des (100) (unten links) und (002) Reflexes (unten rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die gezeigten Röntgendiffraktogramme gleichen weitestgehend dem in Abbildung 2.24 gezeigten Röntgendiffraktogramm von PTI, das ohne NaOH in der Synthese erhalten wurde. Es zeigt die Reflexe bei 10.6 ° und 27.7 °, die der Wiederholungseinheit in der ab-Ebene ((100) Reflex) beziehungsweise zwischen den

geschichteten Ebenen ((002) Reflex) entlang der c-Achse zugeordnet werden können. Neben diesen beiden Reflexen sind jedoch auch weitere schwache, stark verbreiterte Reflexe zu beobachten, deren Intensität mit steigendem TAP-Gehalt in der Synthese abnimmt. Hierbei handelt es sich um weitere Reflexe, die hk0-Ebenen zugeordnet werden können und für einen leicht erhöhten Polymerisationsgrad des durch diese Synthese erhaltenen PTIs sprechen könnten.^[59,70] Wird der (100) Reflex, der einer Distanz der Wiederholungseinheit von 8.33 Å zugeordnet werden kann, der unterschiedlichen Proben genauer betrachtet, fällt auf, dass bei den 0 bis 75 % TAP-Proben keine Verschiebung des Reflexes zu beobachten ist. Das Röntgendiffraktogramm der 100 % TAP-Probe weist diesen Reflex jedoch nicht auf. Vorobyeva et al. machten dieselbe Beobachtung bei der molekularen Dotierung von Melon mit Barbitursäure und TAP und erklärten dies durch die erhöhte Verzerrung der Kristallstruktur mit steigendem Gehalt des eingebauten Fremdmoleküls.^[128] Bei den 0 bis 75 % TAP-Proben, die den Reflex aufweisen, ist eine Abnahme der mittels der Scherrer-Gleichung berechneten Kristallgröße von 10.5 nm (0 % TAP-Probe) auf 6.7 nm (75 % TAP-Probe) zu beobachten. Des Weiteren zeigen diese Reflexe ein sogenanntes "tailing", das Strecken des Reflexes zu höheren 2 θ , das sich durch Unordnung in der zweidimensionalen ab-Ebene erklären lässt.^[24] Die Scherrer-Gleichung lautet (Gleichung 3):^[131,132]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos^{\frac{2\theta}{2}}} \tag{3}$$

Dabei ist *L* die Ausdehnung des Kristalls senkrecht zur Netzebene des Reflexes, *K* ein Formfaktor, der bei unbekannter Geometrie gut durch 0.9 genähert werden kann,^[133] λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und $\Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite des Reflexes im Bogenmaß.

Der (002) Reflex bei 27.7 °, der sich aus einem Ebenenabstand von 3.22 Å ergibt, wird für alle Proben beobachtet und ergibt sich aus der Stapelung der aromatischen Moleküle. Auch hier ist keine Verschiebung des Reflexes für die 0, 25, 50 und 75 % TAP-Proben zu beobachten. Ausschließlich die 100 % TAP-Probe weicht ab und zeigt eine Verschiebung des Reflexes im Röntgendiffraktogramm zu kleineren Winkeln (27.50°). Dies entspricht einer Vergrößerung des Ebenenabstandes und lässt sich durch die verringerte Stabilität und Kontinuität der Kristallstruktur erklären.^[128,129] Auch bei diesem Reflex zeigt sich eine Abnahme der Halbwertsbreite des Reflexes und eine daraus resultierende kleinere Kristallgröße. Für die 0 % TAP-Probe wurde eine Größe von 19.1 nm ermittelt, die sich für die 100 % TAP-Probe auf einen Wert von 7.5 nm reduziert. Zusammenfassend kann aus den Röntendiffraktogrammen die Erkenntnis gewonnen werden, dass mit steigendem TAP-Anteil in der Synthese das erhaltene Produkt kleinere Kristallgrößen aufweist, die über eine geringere kristalline Ordnung verfügen. Als Ursache dafür wird die Substitution des Stickstoffatoms im Triazinring durch ein Kohlenstoffatom mit dazugehörigem Wasserstoffatom angesehen.^[131]

Die FTIR-Spektren der unterschiedlichen Proben, die in Abbildung 2.43 gezeigt sind, ähneln sich bei der 0 bis 75 % TAP Probe sehr stark, die 100 % TAP-Probe zeigt jedoch größere Abweichungen. Alle Proben zeigen zwei Banden in dem Bereich von 3450 bis 3150 cm⁻¹, die NH- beziehungsweise OH-Schwingungen zugeordnet werden können. In dem Bereich von 1800 bis 1100 cm⁻¹ sind zahlreiche Banden zu beobachten, die charakteristisch für Kohlenstoffnitride sind. Zusätzlich sind in diesem Bereich aber auch Banden zu finden, die Sauerstoff enthaltenden funktionellen Gruppen zuzuordnen sind. Bei 805 cm⁻¹ ist die senkrecht zur Ebene stattfindende Ringschwingung des Triazinrings zu finden.^[131]



Abbildung 2.43 FTIR-Spektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde die CO₂-Bande entfernt, die im Bereich zwischen 2400 und 2300 cm⁻¹ zu finden ist. Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Bei 1445 und 1260 cm⁻¹ sind die charakteristischen C=N- und C-NH-C-Schwingungen des PTIs zu finden.^[63] Die C=N-Schwingung ist bei den 0 bis 75 % TAP-Proben stark ausgeprägt, ist jedoch bei der 100 % TAP-Probe nicht zu beobachten. Die verbrückende C-NH-C-Gruppe ist durch die Schwingung bei 1260 cm⁻¹ vertreten, die bei sämtlichen Proben beobachtet werden kann. Jedoch sprechen die geringe Intensität und die Breite des Peaks dafür, dass ein relativ geringer Polymerisationsgrad vorliegt. Neben diesen beiden Peaks werden weitere Peaks bei 1660, 1535 und 1380 cm⁻¹ beobachtet, die mit steigendem TAP-Gehalt an Intensität verlieren und bei der 100 % TAP-Probe nicht mehr zu beobachten sind. Die 100 % TAP-Probe weist jedoch zwei zusätzliche Peaks auf, die bei 1633 und 1355 cm⁻¹ zu finden sind. Dabei kann es sich um C=C-Schwingungen handeln, die durch die Substitution des Stickstoffs im Triazinring möglich werden und somit für die Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff sprechen.^[134] Die Banden bei 1730 und 1180 cm⁻¹ können funktionellen Gruppen wie C=O und C-OH zugeordnet werden.^[91,131] Aufschlussreich waren die Daten, die aus der Elementaranalyse der unterschiedlichen Proben gewonnen werden konnten. Mittels Verbrennungs- und Pyrolyseanalyse wurden die Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 2.3 präsentiert. Die berechnete Summenformel eines ausgedehnten PTIs unter Vernachlässigung terminaler NH2-Gruppen lautet C3N4.5H1.5. Die eines vollständig mit TAP substituiertem PTIs ergibt sich zu C4N3.5H2.5 (beziehungsweise C3N2.625H1.875). Es ist zu beobachten, dass die elementare Zusammensetzung der 0 % TAP-Probe von C₃N_{4.75}O_{1.65}H_{4.89} gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt. Der leicht erhöhte Anteil an Stickstoff kann durch terminale NH2-Gruppen erklärt werden, während der erhöhte Sauerstoff- und Wasserstoffanteil durch die elektrochemische Synthese erklärt werden kann. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erläutert, werden sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie Carboxy- und Hydroxygruppen beobachtet. Mit steigendem TAP-Anteil in der Synthese ist eine Abnahme des Stickstoffanteils und eine Zunahme des Kohlenstoffanteils zu verzeichnen. Dies spricht für eine erfolgreiche Copolymerisation von TAP und die Substitution von Melamin. Dass die elementare Zusammensetzung der 100 % TAP-Probe von C3N3.62O1.45H4.08 jedoch so deutlich von dem theoretisch berechneten Wert abweicht, ist ein weiteres Zeichen für einen geringen Polymerisationsgrad und den dadurch erhöhten Beitrag der terminalen NH2-Gruppen zur Zusammensetzung. Der geschlussfolgerte geringere Polymerisationsgrad der 100 % TAP-Probe steht im Einklang mit den Ergebnissen, die die Auswertung der Röntgendiffraktogramme und der FTIR-Spektren brachte.^[131]

	С	Ν	Н	О	
	Massen%	Massen%	Massen%	Massen%	Summen-
	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)	formel
0.0/	26.20	40.70	2 (1	10.27	
0 %	26.39	48.72	3.61	19.37	C3N4 75O1 65H4 89
TAP	(20.99)	(33.23)	(34.22)	(11.57)	
25 %	27.74	47.57	3.74	18.95	
TAP	(21.79)	(32.04)	(35.00)	(11.17)	C3IN4.41O1.54H4.82
	· · · · ·		· · · ·	· · · ·	
50 %	28.43	46.42	3.73	19.21	
ТАР	(22.37)	(31.31)	(34.97)	(11.35)	$C_{3}N_{4,20}O_{1.52}H_{4.69}$
		(****)		(
75 %	28.52	45.10	3.70	19.61	
ТАР	(22.63)	(30.69)	(34.99)	(11.68)	$C_{3}N_{4.07}O_{1.55}H_{4.63}$
	()	(00.07)	(01.77)	(11:00)	
100 %	30.94	43.50	3.53	19.89	
ТАР	(24.70)	(20.78)	(22.50)	(11.07)	$C_3N_{3.62}O_{1.45}H_{4.08}$
1 / 11	(24.70)	(29.70)	(33.37)	(11.92)	

Tabelle 2.3Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, die mittelsVerbrennungs- und Pyrolyseanalyse für die 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben bestimmtwerden konnten.

beschriebenen Neben den bisher Methoden, die sich bei der Charakterisierung des molekular dotierten PTIs als nützlich erwiesen, ist zudem die ¹³C-NMR-Spektroskopie erkenntnisbringend, da dadurch das zusätzliche Kohlenstoffatom des Pyrimidinrings nachgewiesen werden kann. Es wurden ¹³C-NMR-Spektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben in deuterisiertem DMSO aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 2.44 gezeigt. Die 0, 25, 50 und 75 % TAP-Proben verfügen über zwei Peaks, die bei 167 und 150 ppm zu finden sind und den Kohlenstoffatomen im Triazinring neben den terminalen NH2- und den verbrückenden NH-Gruppen zugeordnet werden können. Die 100 % TAP-Probe verfügt in diesem Bereich nur über den Peak bei 150 ppm. Es ist zu beobachten, dass der Peak bei 167 ppm mit steigendem TAP-Gehalt gegenüber dem Peak bei 150 ppm an Intensität verliert. Aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses ist nicht auszuschließen, dass dieser Peak auch bei der 100 % TAP-Probe vorhanden ist, jedoch vom Rauschen überlagert wird. Die 75 % und 100 % TAP-Proben weisen zudem einen weiteren Peak bei 73 ppm auf, der dem Kohlenstoffatom im Pyrimidinring zugeordnet werden kann und somit einen Beleg dafür darstellt, dass dieser weiterhin intakt ist und in das PTI eingebaut wurde.^[131,135]



Abbildung 2.44 ¹³C-NMR-Spektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben aufgenommen in deuterisiertem DMSO. Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Proben sollen anhand von Absorptionsspektren, die im flüssigen Zustand in DMSO aufgenommen wurden, Tauc-Auftragungen und Photolumineszenzspektren diskutiert werden. Die Absorptionsspektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben sind in Abbildung 2.45 gezeigt. Es wurde darauf geachtet, dass dieselbe Konzentration der Proben in DMSO verwendet wurde, damit auch ein quantitativer Vergleich der Absorption der unterschiedlichen Proben möglich ist. Zusätzlich sind die Absorptionsspektren von Melamin und TAP gezeigt. Mit steigendem Anteil an TAP in der Synthese ist zu beobachten, dass sich zunächst eine Schulter bei geringeren Wellenlängen als 450 nm ausbildet, die bei der 100 % TAP-Probe dann als Maximum bei 410 nm klar erkennbar ist. Zudem nimmt der Anteil einer leicht ansteigenden Absorption über den gesamten aufgenommenen Bereich des Spektrums zu. So ist bereits ab der 50 % TAP-Probe eine erkennbare Absorption bei 525 nm zu beobachten, die sich dann bei der 100 % TAP-Probe bis auf 600 nm ausdehnt. Die Absorptionskante verschiebt sich mit steigendem TAP-Anteil zudem auch erkennbar zu höheren Wellenlängen, wodurch eine deutlich höhere quantitative Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums bei identischer Konzentration beobachtet wird.^[131]



Abbildung 2.45 Absorptionsspektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben (links) sowie der beiden Edukte Melamin und TAP (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Neben den Absorptionsspektren wurden Tauc-Auftragungen durchgeführt, um die optische Bandlücke der jeweiligen Proben zu bestimmen. In Abbildung 2.46 sind die Tauc-Auftragungen in zwei unterschiedlichen Skalierungen gezeigt. Für die 0 % TAP-Probe wird in Analogie zu dem im vorherigen Kapitel beschriebenen PTI eine optische Bandlücke von 3.25 eV beobachtet. Die 25, 50 und 75 % TAP-Proben weisen neben dieser Absorption, die leicht zu höheren Energien verschoben ist und um 3.35 eV liegt, einen weiteren linearen Absorptionsbereich bei geringeren Energien auf.^[131]



Abbildung 2.46 Tauc-Auftragungen zur Bestimmung der optischen Bandlücke bei zwei unterschiedlichen Skalierungen. Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die für diesen Übergang ermittelte optische Bandlücke liegt bei 2.70 eV. Die 100 % TAP-Probe verfügt über beide Übergänge, jedoch liegt der bei höheren Energien beobachtete Übergang leicht zu kleineren Energien verschoben bei 3.15 eV. Somit ist davon auszugehen, dass durch den Einbau von TAP in die Struktur von PTI weitere Übergänge zu zusätzlichen elektronischen Zuständen möglich werden, die zur Absorption beitragen. Es wird somit eine Überlagerung dieser beiden Übergänge beobachtet. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, die in den Photolumineszenzmessungen gemacht wurden. Die Photolumineszenzspektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben sind in Abbildung 2.47 gezeigt. Hier zeigt sich, dass die 0 und die 100 % TAP-Probe jeweils über ein Maximum verfügen. Das Maximum der 0 % TAP-Probe liegt bei 425 nm und entspricht der Lage des in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen PTIs, das ohne NaOH in der Synthese erhalten wurde. Das Photolumineszenzmaximum der 100 % Probe liegt bei 564 nm und ist mit einer Verschiebung von 139 nm deutlich zu höheren Wellenlängen weit in den sichtbaren Bereich verschoben. Die Photolumineszenzspektren der 25, 50 und 75 % TAP-Proben weisen eine Vielzahl von Peaks und Schultern auf. Diese liegen bei Wellenlängen von 460, 495 und 550 nm. Es zeigt sich, dass durch die Überlagerung der Photolumineszenzspektren der 0 % und 100 % TAP-Proben Spektren mit mehreren Peaks erzeugt werden können, deren Lage mit denen der 25, 50 und 75 % Proben übereinstimmen. Die Intensität der jeweiligen Peaks kann durch die Gewichtung des 0 % beziehungsweise 100 % TAP-Spektrums angepasst werden. In Abbildung 2.47 ist dies durch die Multiplikation der Spektren der 0 und 100 % TAP-Proben gezeigt.^[131]



Abbildung 2.47 Normierte Photolumineszenzspektren der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben (links) und das Produkt der Photolumineszenzspektren (rot) der 0 und 100 % TAP-Proben (schwarz und grün) (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die Wellenlängen der Photolumineszenz von 425 und 550 nm entsprechen Energien von 2.92 und 2.25 eV, und es ergibt sich eine Verschiebung von 0.77 eV. Diese Energiedifferenz liegt nah an der Energiedifferenz von 0.65 eV, der in den Tauc-Auftragungen ermittelten Übergänge bei 3.25 und 2.70 eV. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Ergebnissen. In theoretischen Berechnungen konnten Bhunia et al. zeigen,^[97] dass die Substitution von Stickstoff durch Kohlenstoff im Triazinring zu einer verringerten Bandlücke führt. Diese Verringerung der Bandlücke resultiert aus einer Verschiebung des Valenzbandes zu geringeren Potentialen. Neben der erhöhten Konzentration an Kohlenstoffatomen wird zudem die erhöhte Delokalisierung der π -Elektronen als Ursache angeführt.^[131,136,137] Diese Verschiebung der Absorption aus dem UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums weit in den sichtbaren Bereich ist mit bloßem Auge in Abbildung 2.48 erkennbar. Während die 0 % TAP-Probe als farbloser Feststoff einen leichten Gelbstich aufweist, erscheinen die 25, 50 und 75 % TAP-Proben beige, orange und hellbraun und die 100 % TAP-Probe braun. Dies wird auch in Lösung beobachtet. Die 0 % TAP-Probe ist farblos, mit steigendem TAP-Anteil erscheint die Lösung gelb bis bräunlich.



Abbildung 2.48 Fotografien der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben als Feststoff (links) und in Lösung in DMSO (rechts). Die Konzentration der Lösungen ist identisch. Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Zusätzlich wurden REM- und TEM-Aufnahmen angefertigt, um die Morphologie der Produkte der unterschiedlichen Synthesen zu beschreiben. Die Aufnahmen sind in Abbildung 2.49 gezeigt. Die REM-Aufnahmen zeigen Agglomerate, die eine faserartige Grundstruktur besitzen. Diese Agglomerate sind bis zu einigen Mikrometern groß und weisen im Vergleich der einzelnen Synthesen keine großen Unterschiede auf. Die Ähnlichkeit der Produkte wird auch in den TEM-Aufnahmen ersichtlich. Hier ist die netzwerkartige Struktur der Agglomerate deutlicher zu erkennen. Die Agglomerate bestehen aus länglichen Strukturen, die weniger als 100 nm breit und bis zu 1 µm lang sind. Die Strukturen lagern sich aneinander an und bilden Agglomerate mit einer hohen Oberfläche.



Abbildung 2.49 REM- (oben) und TEM-Aufnahmen (unten) der 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben (von links nach rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Mittels Gassorptionsexperimenten wurde im BET-Verfahren die spezifische Oberfläche der unterschiedlichen Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Es ergab sich, dass die spezifischen Oberflächen der einzelnen Proben keine große Abweichung aufweisen und auch kein Trend mit zunehmendem TAP-Anteil in der Synthese zu erkennen ist. Somit ist davon auszugehen, dass sich Änderungen der Rate der photokatalytischen Zersetzung im nächsten Abschnitt nicht aus einer Veränderung der spezifischen Oberfläche ergeben.^[131]

	0 % TAP	25 % TAP	50 % TAP	75 % TAP	100 % TAP
Spezifische Oberfläche [m²/g]	51.4	45.4	42.5	52.9	53.9

Tabelle 2.4Mittels BET-Verfahren bestimmte spezifische Oberflächen der 0, 25, 50, 75und 100 % TAP-Proben.^[131]

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das TAP in die Struktur des PTIs eingebaut wird und es somit zu einem PTI mit erhöhtem Kohlenstoffanteil kommt. Dieser kann vor allem durch die Elementaranalyse und die ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Substitution des Stickstoffatoms im Triazinring durch ein Kohlenstoffatom hat Einfluss auf die elektronische Struktur des PTIs und bewirkt eine Veränderung der optischen Eigenschaften in Form einer Verschiebung der Absorption und Emission zu höheren Wellenlängen. Diese Verschiebung resultiert aus der Überlagerung von mindestens zwei elektronischen Übergängen. Die Morphologie sowie die sich daraus ableitende spezifische Oberfläche bleibt mit zunehmendem TAP-Anteil weitestgehend unverändert.

2.5.2 Photokatalytische Anwendung von molekular dotiertem Poly(triazinimid)

In diesem Abschnitt wird auf die photokatalytischen Eigenschaftes des PTIs eingegangen, das eine molekulare Dotierung durch TAP erfahren hat. Im vorherigen Abschnitt wurde dies charakterisiert und eine Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich des optischen Spektrums beobachtet. Dies legt nahe, dass ein positiver Einfluss auf die Reaktionskonstante der photokatalytischen Zersetzung von Methylenblau (MB) beobachtet werden könnte, da die Absorption im sichtbaren Bereich quantitativ erhöht wurde.

Die photokatalytischen Experimente wurden wie auf Seite 136 beschrieben durchgeführt und gleichen in ihrer Durchführung den Experimenten mit Melon und PTI. Vorhergehend wurde zunächst wieder die Zeit bestimmt, die benötigt wird, damit sich das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht von Methylenblau und PTI einstellt. Dazu wurde die Farbstofflösung mit dem Katalysator kombiniert, im Dunkeln gerührt und in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen, die mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 2.50 gezeigt. Es ergab sich, dass nach 140 min das Sorptionsgleichgewicht eingestellt war.

Wird die Intensität der Absorption der Methylenblaulösung beim Maximum vor der Hinzugabe und nach Einstellen des Gleichgewichtes aus Adsorption und Desorption verglichen, kann daraus die Adsorptionskapazität berechnet werden. Es ergeben sich für die 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben folgende Adsorptionskapazitäten für MB: 0.056, 0.040, 0.051, 0.053 und 0.056 mmol/g. Diese Werte entsprechen dem des in Kapitel 2.4.2 beschriebenen PTIs. Werden diese Werte mit der Avogadro-Konstante und dem Platzbedarf eines MB-Moleküls von 130-135 Å² multipliziert, ergeben sich spezifische Oberflächen von 45, 33, 42, 43 und 46 m²/g, die gut mit den mittels BET-Verfahren ermittelten Werten in Tabelle 2.4 übereinstimmen. Da diese Werte eine geringe Abweichung voneinander zeigen, wird erwartet, dass Änderungen der photokatalytischen Aktivität nicht auf die spezifische Oberfläche zurückgeführt werden können.^[131]



Abbildung 2.50 Absorptionsspektren der in regelmäßigen Zeitabständen genommenen Proben der Suspension aus MB und PTI (links) sowie die Auftragung der Extinktion der entnommenen Proben bei 665 nm gegen die Zeit (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Die Auswertung der aus den photokatalytischen Experimenten erhaltenen Absorptionsspektren wurde in Analogie zu den Auswertungen auf Seite 26 und Seite 63 durchgeführt, indem der natürliche Logarithmus des Quotienten der Intensität der Ausgangslösung und der Intensität der gezogenen Proben, jeweils beim Absorptionsmaximum von MB, gegen die Zeit aufgetragen wurde. Diese Auftragung ist in Abbildung 2.51 gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass mit steigendem TAP-Anteil eine Zunahme der Reaktionskonstante für die photokatalytische Zersetzung von MB zu beobachten ist. Die ermittelten Reaktionskonstanten liegen bei 0.67·10⁻³, 0.79·10⁻³, 1.58·10⁻³, 2.84·10⁻³ beziehungsweise 1.28·10⁻³ min⁻¹ für die 0, 25, 50, 75 und 100 % TAP-Proben. Somit wurde die höchste Reaktionskonstante für die 75 % TAP-Probe ermittelt. Der Wert ist um den Faktor 4.67 höher als der Wert der 0 % TAP-Probe.^[131]



Abbildung 2.51 Auftragung der logarithmierten Intensität des Absorptionsmaximums der MB-Lösungen gegen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung über PTI, das mit TAP dotiert wurde (links). Auftragung der ermittelten Zersetzungsraten von MB gegen den Anteil an TAP in der Synthese (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Da die 75 % TAP-Probe die höchste Rate der Zersetzung von MB aufwies, wurden für diese Probe weitere photokatalytische Experimente durchgeführt. Zunächst wurden die Stabilität untersucht, indem nach der ersten durchgeführten MB-Zersetzung mit der 75 % TAP-Probe mittels Zentrifugation der Katalysator von der MB-Lösung getrennt wurde, in demineralisiertem Wasser erneut dispergiert wurde und nach Einstellen des Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichtes wieder mittels Zentrifugation abgetrennt wurde. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Im Anschluss wurde mit dem so gewaschenen Katalysator die photokatalytische Zersetzung von MB wiederholt. Ebenso wurde für den dritten Durchgang der Zersetzung verfahren. Die in Abbildung 2.52 präsentierten Daten zeigen, dass bei den drei Wiederholungen eine Abnahme der Zersetzungsrate von $k_1=2.84\cdot10^{-3}$ min⁻¹ zu $k_2=2.16\cdot10^{-3}$ min⁻¹ und $k_3=0.78\cdot10^{-3}$ min⁻¹ zu beobachten war. Diese Abnahme auf 27.5 % des ursprünglichen Wertes lässt sich nicht durch etwaige Masseverluste in der Waschprozedur erklären. Eine mögliche Ursache könnten die Zersetzungsprodukte des MBs sein, die zu einer Blockade der aktiven Stellen des Katalysators führen könnten.^[131]

In weiterführenden Experimenten könnte durch das Einführen weiterer Waschschritte, die zum Beispiel mit Salzsäure durchgeführt werden könnten, eine bessere Desorption des MBs und seiner Zersetzungsprodukte erreicht werden. Neben der Stabilität des Photokatalysators wurde zudem anhand der 75 % TAP-Probe untersucht, welche aktiven Spezies an der Zersetzung des MBs maßgeblich beteiligt sind. Wie bereits für das undotierte PTI auf Seite 64 beschrieben, konnte durch die Hinzugabe von *t*-BuOH, BQ und EDTA 2Na der Einfluss von Hydroxylund Hyperoxidradikalen beziehungsweise von Löchern untersucht werden. Hierbei ist in Abbildung 2.52 zu erkennen, dass die Hinzugabe von EDTA 2Na die geringste Abweichung von der Referenz zur Folge hat. Somit ist davon auszugehen, dass Löcher nur in einem sehr geringen Umfang zur Zersetzung von MB beitragen. Der Einfluss der Hydroxylradikale spiegelt sich durch eine deutlich verringerte Rate wider. Den größten Einfluss haben jedoch die Hyperoxidradikale, die durch Hinzugabe von BQ gefangen werden. Ähnlich wie bei dem im vorherigen Abschnitt auf Seite 64 beschriebenen undotiertem PTI ist dabei zunächst keine Zersetzung des MBs zu beobachten. Lediglich die Absorption des BQ verändert sich, bevor schließlich ab der 120 min Probe die eigentliche Zersetzung des MBs beginnt. Dies legt nahe, dass die Hyperoxidradikale die Hauptspezies sind und die Hydroxylradikale und Löcher bei der Aktivität folgen. Aus den Daten des undotierten PTIs, die auf Seite 64 dargestellt sind, geht durch eine Erhöhung der Rate bei der Zugabe von EDTA 2Na hervor, dass Elektronen zur Zersetzung beitragen. Dies wird für das dotierte PTI nicht beobachtet und könnte für eine veränderte energetische Lage der elektronischen Zustände sprechen.^[131]



Abbildung 2.52 Auftragung der logarithmierten Intensität des gegen Absorptionsmaximums der Methylenblaulösungen die Dauer der photokatalytischen Zersetzung über dem zu 75 % TAP dotiertem PTI in drei Zyklen (links) sowie unter Zugabe von unterschiedlichen Fängermolekülen (rechts). Überarbeitet aus [131] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass die molekulare Dotierung mit TAP zu einem PTI mit verbesserten Eigenschaften in Bezug auf die Zersetzung von MB führt. Dies liegt vermutlich an der erhöhten Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums beziehungsweise der veränderten elektronischen Struktur. Das dotierte PTI weist jedoch eine geringe Stabilität in der Wiederholung der photokatalytischen Experimente auf. Durch zusätzliche Waschschritte könnte dieses Problem jedoch gelöst werden. Zudem wurden in Experimenten mit Fängermolekülen Hyperoxidradikale als die aktive Spezies der Zersetzung von MB ausgemacht.^[131]

2.6 Zusammenfassung Kohlenstoffnitride

Der Abschnitt 2 der vorliegenden Arbeit beschreibt die inhaltliche Auseinandersetzung mit der Synthese und Charakterisierung unterschiedlicher Kohlenstoffnitride und deren Anwendung in der Photokatalyse. Nach einer Einleitung in Abschnitt 2.1, die die historische Entdeckung und Entwicklung der Kohlenstoffnitride beschreibt, wird zwischen polymeren und graphitischen Kohlenstoffnitriden differenziert. Auf ausgewählte Verbindungen wird detailliert eingegangen und es wird erläutert wie Triazin- oder Heptazin-basierten Kohlenfstoffnitride durch physikalische Methoden unterschieden werden können. Dieses Wissen wird zur Diskussion der polymeren Kohlenstoffnitride in den folgenden Kapiteln benötigt. Dabei handelt es sich um die Verbindungen Melon, Melemhydrat, Poly(triazinimid) und molekular dotiertes Poly(triazinimid).

Nachfolgend wird in Abschnitt 2.2 aus der Pyrolyse von Urea, Melamin und Dicyandiamid erhaltenes Melon beschrieben. Bei Melon handelt es sich um ein polymeres Kohlenstoffnitrid. Es wird der Einfluss dieser unterschiedlichen Edukte sowie der Einfluss der Synthesetemperatur auf das entstehende Melon untersucht. Mittels Röntgendiffraktometrie, FTIR- und UV-Vis-Spektroskopie wurde gezeigt, dass mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen zu beobachten ist. Dies ist auf eine unvollständige Polymerisation bei geringeren Temperaturen zurückzuführen, die durch zusätzliche Reflexe im Röntgendiffraktogramm und im FTIR-Spektrum zu beobachten ist. Selbiges war bei der Verwendung von Urea als Edukt bei gleicher Temperatur zu beobachten. Bei Melon, das aus Urea synthetisiert wird, findet die Kondensation erst bei höheren Temperaturen statt oder benötigt länger. Jedoch zeigten die photokatalytischen Experimente, dass dieses unvollständig kondensierte Melon aus Urea die höchste Zersetzungsrate von MB aufweist.

Anschließend werden die Löslichkeit von Melon in konzentrierter Schwefelsäure beschrieben und die spektroskopischen Eigenschaften dieser Lösung diskutiert, bevor im Anschluss in Abschnitt 2.3 die Hydrolyse des Melons erläutert und das erhaltene monomere Melemhydrat einer Charakterisierung unterzogen wird. Das Melemhydrat wurde in Form von hexagonalen Stäbchen erhalten und mittels Röntgendiffraktometrie, FTIR- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die Werte der ermittelten spezifischen Oberfläche lassen vermuten, dass die Kanäle, die sich durch die Kristallstruktur ziehen, nicht für das Adsorbat zugänglich sind. Demzufolge zeigte das Melemhydrat eine geringe Adsorptionskapazität für MB.

2.4 Der nachfolgende Abschnitt widmet sich dem polymeren Kohlenstoffnitrid PTI, das aus einer neuartigen elektrochemischen Synthese aus Melamin erhalten wurde. Diese Synthese beruht auf der Elektrolyse von Wasser sowie der in diesem Prozess freigesetzten Radikale. Hydroxylradikale konnten durch Experimente mit Radikalfängern als essentiell für die Polymerisation des Melamins zu PTI ausgemacht werden. Das erhaltene Produkt wurde mittels Elementaranalyse, Röntgendiffraktometrie, FTIR-, UV-Vis-, Kernresonanz- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie beschrieben und als PTI identifiziert. Zudem die Oberfläche wurde spezifische ermittelt, die Morphologie mittels Elektronenmikroskopaufnahmen beschrieben und die thermische Stabilität sowie die Löslichkeit in wässriger Natriumhydroxidlösung und DMSO untersucht. Die sich ergebenden Unterschiede in der Spektroskopie des gelösten PTI werden diskutiert. Das erhaltene PTI wies eine pH-Wert-abhängige Adsorptionskapazität von ionischen Farbstoffen auf, die auf die Oberflächenladung des PTIs zurückzuführen ist. Es wurde gezeigt, dass PTI den anionischen Farbstoff MB bei erhöhten pH-Werten schneller zersetzt als im neutralen oder sauren Bereich der pH-Skala. In Untersuchungen mit unterschiedlichen Fängermolekülen wurden Hyperoxidradikale als die Hauptspezies der Zersetzung von MB ermittelt.

Durch die molekulare Dotierung mit TAP, die in Abschnitt 2.5 beschrieben wird, kann die photokatalytische Aktivität des PTIs weiter gesteigert werden. Die Daten aus der Elementaranalyse, Röntgendiffraktometrie, FTIR- und UV-Vis-Spektroskopie zeigen, dass TAP erfolgreich in die Struktur des PTIs eingebaut wurde. Danach findet eine Diskussion der photokatalytischen Experimente statt. Aufgrund der verringerten Bandlücke und der erhöhten Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums konnte die Reaktionskonstante der Zersetzung von MB um den Faktor 4 erhöht werden. Auch bei dem molekular dotiertem PTI sind Hyperoxidradikale die Hauptspezies der Zersetzung von MB.

In Tabelle 2.5 werden die für die photokatalytische Zersetzung von MB relevanten Erkenntnisse zu den einzelnen Kohlenstoffnitriden, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die neuartige Synthese, die in dieser Arbeit beschrieben wird, zu PTI führt, dessen photokatalytische Eigenschaften in Bezug auf die Zersetzung von MB die des weit erforschten Melons übersteigen. Durch eine weitere Modifikation der Synthese kann molekulare Dotierung erfolgreich mit TAP durchgeführt werden und somit eine weitere Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften erzielt werden. Dies legt nahe, dass eine weitere Optimierung des PTIs, gerade in Bezug auf photokatalytische Anwendungen, die bereits für Melon gezeigt wurden, sinnvoll ist und vielversprechende Ergebnisse herbeiführen könnte. Erste Ansätze für weitere experimentelle Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Substanz		<u></u>	optische	spezifische	Adsorptions-	Reaktions-
		formel	Bandlücke	Oberfläche	kapazität	konstante
			[eV]	$[m^2/g]$	[mmol/g]	[•10 ⁻³ min ⁻¹]
			2.05			0.77
Melon	Urea	$C_6N_9H_3$	2.96	20.4		0.77
	DCDA*			32.4	0.009	0.45
	N f 1 . ×		2.04	(Melamin [*])		0.20
	Melamin [*]		2.96			0.38
Melemhydrat		$C_6N_{10}H_6$	/	27.6	0.030	/
PTI	рН 3		3.28	96.0	0.020	0.63
	piis				0.020	0.05
	pH 7	C3N4.7O1.7H5			0.044	1.46
	pH 11				0.060	1.50
	0 %**	C2N4 75O1 65H4 80	3 24	51.4	0.056	0.67
Molekular dotiertes PTI	0 70	C31 14 .75 C 1.05 1 1 4.89	0.24	51.4	0.050	0.07
	25 %**	C3N4.41O1.54H4.82	2.72/3.36	45.5	0.040	0.79
	50 %**	C3N4.20O1.52H4.69	2.72/3.34	42.5	0.051	1.58
			0 50 /0 05	50.0	0.050	0.04
	75 %**	C3IN4.07O1.55H4.63	2.72/3.35	52.9	0.053	2.84
	100 %**	C3N3.62O1.45H4.08	2.72/3.17	53.9	0.056	1.28

Tabelle 2.5Zusammengefasste Eigenschaften der diskutierten Kohlenstoffnitride inBezug auf die photokatalytische Zersetzung von MB.

* Urea, DCDA und Melamin stehen hier für die Edukte der Pyrolyse, die zu Melon führte ** Die Prozentangaben beziehen sich auf den mol% Anteil von TAP in der Synthese. *kursive* Werte sind Literaturwerte beziehungsweise berechnete Werte

2.6.1 Ausblick

Zusätzlich zu der Zusammenfassung als Abschluss des zweiten Abschnittes dieser Arbeit, soll ein Ausblick gegeben werden, der aus den Erkenntnissen erster weiterführender Experimente gewonnen wurde und als möglicher Ansatzpunkt für weitere Forschungsbemühungen dienen kann.

Zum einen ist die Untersuchung der photokatalytischen Wasserspaltung mit elektrochemisch synthetisiertem PTI sowie dessen molekular dotierter Variante eine vielversprechende Thematik. Seit 2009 die photokatalytische Wasserspaltung von Wang et al. beschrieben wurde,^[8] ist den Kohlenstoffnitriden erhöhte Aufmerksamkeit zuteil geworden. Die meisten Untersuchungen beziehen sich dabei auf Melon,^[78,138-140] jedoch wurde auch PTI schon in Bezug auf die Generierung von Wasserstoff untersucht.^[63,65,66] Durch die neuartige Synthesemethode sowie die Anzahl der Defekte beziehungsweise den erhöhten Sauerstoffanteil könnten sich Änderungen in Bezug auf die photokatalytischen Eigenschaften ergeben. Zudem ist der Einfluss der TAP-Konzentration ein Parameter, der Auswirkungen auf die generell möglichen photokatalytischen Reaktionen und die quantitativ ermittelten Reaktionskonstanten haben könnte. Erste Untersuchungen mit molekular dotiertem PTI wurden im Centre for Sustainable Chemical Technologies der University of Bath durchgeführt. Diese Experimente zeigten, dass es mit der 100 % TAP-Probe ohne Zugabe eines Cokatalysators möglich war, eine kontinuierliche Wasserstoffproduktion zu beobachten. Dies war jedoch nicht mit den 0, 25, 50 und 75 % TAP-Proben möglich. Die experimentellen Details sind in Abschnitt 6.2.9 erläutert. Abbildung 2.53 zeigt die generierte Stoffmenge Wasserstoff in Auftragung gegen die Zeit. Aus der Steigung wurde eine Rate von 0.12 µmol/min beziehungsweise 7.2 µmol/h bei einer Einwaage von 50 mg Katalysator ermittelt. Bezogen auf das Gramm ergibt sich eine Rate von 144 µmol/g·h. In der Publikation von Wang et al. wurden mit Melon Raten von 1 bis 40 µmol/g·h ohne Cokatalysator erzielt. Nach dem Abscheiden von 3 wt.% Platin konnte diese Rate auf 107 µmol/g·h gesteigert werden.^[8] Da der Wert des elektrochemisch synthetisierten PTIs bereits ohne Hinzugabe von Platin diese Rate übersteigt, ist es von großem Interesse weitere
Untersuchungen bezüglich der photokatalytischen Wasserspaltung mit diesem Material durchzuführen. So zeigt sich, dass die Wahl des Elektronendonators großen Einfluss auf die Rate hat,^[8,141] die Erhöhung der spezifischen Oberfläche die Rate steigern kann^[83,114,142] und dass durch das Einbringen von metallischen Cokatalysatoren wie Platin oder Gold eine weitere Erhöhung möglich ist.^[40,143,144] Gleiches gilt auch für halbleitende Cokatalysatoren, welche die Rate weiter steigern können.^[41,145]



Abbildung 2.53Photokatalytische Wasserstoffgenerierung durch mit TAP dotiertemPTI. Es wurden 50 mg Katalysator und 10 vol.% Triethanolamin als Elektronendonatoreingesetzt.

Daraus ergibt sich ein zweiter Ansatzpunkt für vielversprechende weitere Untersuchungen, der von großem Interesse ist. Es konnte in zahlreichen Publikationen zu Kohlenstoffnitriden gezeigt werden, dass durch die Verbindung von Kohlenstoffnitriden mit anderen Materialien deutlich verbesserte photokatalytische Eigenschaften herbeigeführt werden konnten. Diese so geformten Kompositmaterialien machen bestimmte photokatalytische Anwendungen erst möglich.^[10,38,43,45,146-148]

Es wurden erste Versuche unternommen, metallische Nanopartikel (NP) aus Gold an PTI anzulagern. Die Durchführung dieser Versuche ist in Abschnitt 6.2.10 erläutert. Zur Charakterisierung wurden unter anderen TEM-Aufnahmen mit EDX- Spektren angefertigt. Abbildung 2.54 zeigt zwei TEM-Aufnahmen, auf denen Goldnanopartikel unterschiedlicher Größe zu erkennen sind.



Abbildung 2.54 TEM-Aufnahme von PTI mit einem Nanopartikel, das sich dunkel vom helleren PTI abhebt (links). HAADF-TEM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe, die sich hell vom gräulichen PTI abheben (rechts).

Die größeren Partikel, die auch bei geringer Auflösung zu erkennen sind, sind circa 10 nm groß und zufällig auf der Oberfläche des PTIs verteilt. Die Anzahl der beobachteten Partikel ist vergleichsweise gering. Die kleineren Partikel, welche einen Durchmesser von 1 bis 1.5 nm besitzen, sind häufiger, jedoch nur in HAADF-TEM-Aufnahmen zu erkennen. Ein EDX-Spektrum einer zufällig ausgewählten Fläche PTI, auf der die größeren Partikel nicht zu beobachten waren, ergab die in Tabelle 2.6 dargestellten Werte.

	С	Ν	0	Au	Cl
	Massen%	Massen%	Massen%	Massen%	Massen%
	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)	(Atom%)
EDX-	65.70	22.63	2.19	9.35	0.13
Spektrum	(75.21)	(22.21)	(1.88)	(0.65)	(0.05)

Tabelle 2.6 Aus dem EDX-Spektrum ermittelte Werte für die Massen und Atomprozente der Elemente C, N, O, Au und Cl der mit Au Nanopartikeln modifizierten PTI Probe.

Die Abweichung der C-, N- und O-Anteile von den mittels Elementaranalyse ermittelten Werten lässt sich durch das Substrat erklären, das in diesem Fall aus einem Kupfernetz mit einem Kohlefilm bestand. Dieser trägt zu dem erhöhten Kohlenstoffanteil bei. Mit dem EDX-Spektrum konnte jedoch nachgewiesen werden, dass Gold abgeschieden wurde und dieses zum Großteil nicht mehr in Form des Eduktes (HAuCl₄) vorliegt, da sonst ein deutlich höherer Cl Anteil zu beobachten wäre. Dies spricht dafür, dass das PTI das Gold reduziert hat und dieses in Form der kleineren Partikel mit einem Durchmesser von 1 bis 1.5 nm an die Oberfläche des PTIs gebunden ist. In weiteren Experimenten könnten der Einfluss dieser Goldnanopartikel auf die photokatalytischen Anwendungen von PTI, die Einstellbarkeit der Partikelgröße untersucht sowie andere Metall- oder Halbleiterpartikel für Untersuchungen herangezogen werden.

3 Elektrischer Transport in kolloidal synthetisierten Nanokristallen

3.1 Einleitung und theoretischer Hintergrund

Im Allgemeinen werden Materialien, die in mindestens einer der drei Raumrichtungen eine Ausdehnung von unter 100 nm besitzen, als Nanokristalle optische, bezeichnet. Nanokristalle besitzen interessante größenabhängige elektrische, magnetische und chemische Eigenschaften, die von den jeweiligen Festkörpern des selbigen Materials nicht erreicht werden können.^[149] Vor allem die elektronische Struktur, die aus der quantenmechanischen Kopplung einiger 100 bis mehrerer 1000 Atome resultiert, prägt die Eigenschaften des metallischen, halbleitenden oder isolierenden Nanokristalls.^[150] Dies führt zu spannenden Phänomenen wie dem Größenquantisierungseffekt, der bei Halbleitern beobachtet wird und die Quantisierung der kontinuierlichen Energiebänder des unendlich ausgedehnten Festkörpers in diskrete Energieniveaus in einem Nanokristall beschreibt. Die Lage dieser Energieniveaus lässt sich vereinfacht durch das Modell des Teilchens in einem unendlich hohen Potentialtopf beschreiben und macht es möglich, die Vergrößerung der Bandlücke von 1.7 auf 2.4 eV am Beispiel von CdSe-Nanokristallen, deren Größe von 20 auf 2 nm reduziert wurde, zu erläutern.^[151] Diese Einstellbarkeit der optischen Eigenschaften sowie die hohe Ladungsträgermobilität und die gute thermische und Photostabilität prädestinieren halbleitende anorganische Nanokristalle für elektrische und optoelektronische Anwendungen. zum Beispiel Dioden, Feldeffekttransistoren, Speicherelemente, Dies sind Leuchtdioden, Photovoltaikzellen sowie Photodetektoren und -widerstände.^[150] Für diese Anwendungen sind vor allem in Lösungsmittel dispergierte Nanokristalle erstrebenswert aufgrund ihrer einfachen Handbarkeit im Rahmen bereits existierender und für große Flächen anwendbarer Techniken wie der Schleuder- und Sprühbeschichtung oder dem Druckverfahren.^[152] Kolloidale Synthesen von Nanokristallen, deren theoretischen Grundlagen im folgenden Abschnitt erläutert werden, führen zu in Lösung dispergierten Nanokristallen und verfügen über eine

Vielzahl an Syntheseparametern mit denen sich Größe, Form und Dimensionalität der Nanokristalle einstellen lassen.^[153] So ist es möglich, neben 0-dimensionalen Nanopartikeln 1-dimensionale Nanostäbchen oder 2-dimensionale Nanoblätter zu erhalten. Nanoblätter eignen sich vor allem für elektrische und optoelektronische Anwendungen, da sie in ihren Eigenschaften den 0-dimensionalen Nanopartikeln ähneln, jedoch eine einfachere Verarbeitung durch die größere laterale Ausdehnung ermöglichen.^[154–156]

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen der kolloidalen Synthese von Nanokristallen erläutert und das Beispiel der Synthese von Blei(II)iodid-Nanoringen speziell hervorgehoben. Des Weiteren findet eine Diskussion von elektrischen Transportphänomenen in Nanokristallen statt, wobei besonders auf Photodetektoreigenschaften eingegangen wird.

3.1.1 Kolloidale Synthese von Nanokristallen

Es gibt zwei Ansätze zur Darstellung von Nanokristallen: Beim Top-down-Verfahren^[157] führt das stetige Verkleinern eines Festkörpers dazu, dass Nanokristalle erhalten werden. Beim Bottom-up-Verfahren^[158] entstehen Nanokristalle durch Wachstum aus atomaren Bausteinen oder molekularen Ausgangsstoffen. Konkret findet das Bottom-up-Verfahren durch unterschiedliche Methoden zum Beispiel Gasphasenmethoden oder Anwendung wie Flüssigphasensynthesen.^[159] Als Gasphasenmethoden sind unter anderem die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die Laserdeposition durch Laserablation eines nennen.^[160] Targets (LAD) und das Sputtern zu Beispiele die für Flüssigphasensynthesen sind hydrothermale Synthesen, Sol-Gel-Prozesse und Mikroemulsionsmethoden.^[149,161–163]

Die Flüssigphasensynthese eignet sich am besten, wenn es darum geht, dass neben der Einstellbarkeit der Partikelgröße auch eine geringere Größenverteilung zu erhalten ist und die erhaltenen Nanokristalle nicht aggregieren sollen.^[159] Diese Synthesen gehen meist von einer Lösung aus Monomeren, den kleinsten Bausteinen des jeweiligen Festkörpers, Stabilisatoren und einem Lösungsmittel aus. Durch Anlagerung der Monomere werden Keime gebildet, die im weiteren Verlauf der Reaktion zum Nanokristall heranwachsen. Dieser Prozess der Keimbildung wird als Nukleation bezeichnet. Um eine geringe Größenverteilung zu erhalten, ist es erstrebenswert, dass die Nukleation in einem kurzen Ereignis und getrennt vom Wachstum stattfindet.^[164] Im Englischen wird hierbei von einer Burst-Nucleation gesprochen, was als schlagartige Nukleation ins Deutsche übersetzt werden könnte. Die Trennung von Nukleation und Wachstum kann durch eine heterogene Nukleation stattfinden, bei der durch die Hinzugabe von zuvor synthetisierten Reaktionskeimen direkt die Wachstumsphase beginnt und somit eine physische Trennung der beiden Phasen gegeben ist.^[165,166] Eine andere Möglichkeit ist die von LaMer et al. beschriebene homogene Nukleation,^[167] die auf der energetischen Barriere der Keimbildung beruht, die einen spontanen Übergang aus der homogenen in eine heterogene Phase des Systems entspricht und eine zeitliche Trennung darstellt.^[149] Nach der von LaMer beschriebenen Theorie werden drei Phasen durchlaufen, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind.



Abbildung 3.1LaMer Diagramm. Überarbeitet aus [149] mit Genehmigung von JohnWiley & Sons.

In der ersten Phase findet eine Zunahme der Monomere bis über die Sättigungskonzentration (S>1) hinaus statt. In der zweiten Phase übersteigt die Konzentration die kritische Sättigungskonzentration (Sc) und es kommt zur Bildung von stabilen Keimen und zur Abnahme der Monomerkonzentration. In der dritten Phase fällt die Monomerkonzentration unter die kritische Sättigungskonzentration und es kommt zu keiner weiteren Keimbildung. Stattdessen ist diese Phase durch das Wachstum der in der zweiten Phase gebildeten Keime geprägt.

Die Energiebarriere, die den Übergang von der ersten in die zweite Phase beschreibt, lässt sich thermodynamisch durch die freie Enthalpie ΔG der Bildung von sphärischen Kristallen mit dem Radius r aus einer übersättigten Lösung nach Gleichung 4 ausdrücken:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{\nu} \tag{4}$$

Hierbei ist γ die spezifische freie Oberflächenenergie und ΔG_{ν} die freie Volumenenthalpie, die nach Gleichung 5 gegeben ist:

$$\Delta G_{\nu} = -\frac{RT \ln(S)}{V_m} \tag{5}$$

R ist die ideale Gaskonstante, *T* die Temperatur, *S* die Übersättigung und V_m das Molvolumen. Der erste Term der Gleichung 4, der den Oberflächenanteil beschreibt, ist immer positiv und der zweite Term, der den Volumenanteil beschreibt, ist negativ, solange die Sättigungskonzentration der Lösung überschritten ist. Somit ergibt sich für die Auftragung von ΔG gegen *r* eine Kurve mit einem Maximum. Dieses Maximum bei *r** stellt den kritischen Radius dar, ab dem ein Keim als stabil angesehen werden kann und ist durch Gleichung 6 gegeben:

$$r^* = -\frac{-2\gamma}{\Delta G_{\nu}} = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln(S)} \tag{6}$$

Für die kritische freie Enthalpie ΔG^* folgt:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_{\nu})^2} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT\ln(S))^2}$$
(7)

Neben der benötigten Energie zur Formung von stabilen Keimen ist zudem die Rate der Keimbildung von Interesse. Die Anzahl der Keime N und die Rate der Keimbildung dN/dt lassen sich in Form der Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^2 (\ln(S))^2}\right) \tag{8}$$

Hierbei ist *T* die Temperatur, *k* die Boltzmann-Konstante, N_A die Avogadro-Konstante und *A* ein Präexponentialfaktor. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenenergie, die Temperatur und die Übersättigung die Nukleationsrate maßgeblich beeinflussen. So führen hohe Temperaturen oder ein hohes Maß an Übersättigung zu einer höheren Keimzahl, diese Keime weisen jedoch kleinere Radien auf.^[149,168]

Nach der Keimbildung in der zweiten Phase tritt die Wachstumsphase ein, deren theoretische Beschreibung erstmals 1951 von H. Reiss veröffentlich wurde und ein Wachstum des Partikels durch Diffusion beschreibt.^[169] Dieses Wachstum ist von dem Zufluss *J* an Monomeren zur Partikeloberfläche geprägt. Für sphärische Partikel gilt:

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \tag{9}$$

Unter der Annahme, dass der mittlere Partikelabstand groß genug ist und die Diffusionsschicht, die jedes Partikel umgibt, ungestört ist, kann jedes Partikel einzeln betrachtet werden. Für ein sphärisches Partikel in einem homogenen Medium ergibt sich nach dem Fickschen Gesetz:

$$J = 4\pi x^2 D \frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{d}x} \tag{10}$$

Hierbei ist *D* der Diffusionskoeffizient, *C* die Konzentration und *x* besitzt Werte von größer gleich *r*. Wird angenommen, dass *J* konstant ist bei unterschiedlichen *x*, ergibt sich bei der Integration von *r* bis $r+\delta$ für den Fall $r << \delta$:

$$J = 4\pi r D (C_{\text{Lösung}} - C_{\text{Oberfläche}})$$
(11)

Aus Gleichung 9 und 11 folgt für das Wachstum der Partikel:

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \frac{V_m D}{r} \left(C_{\mathrm{L\ddot{o}sung}} - C_{\mathrm{Oberfl\"{a}che}} \right)$$
(12)

Wenn die Konzentration der Lösung an der Oberfläche für alle Partikel gleich ist, ergibt sich für die Wachstumsrate eines Partikels, dass diese umgekehrt proportional zu dem Radius ist. Wird dieses Ergebnis auf ein Ensemble von Partikeln übertragen, folgt für die Verteilung des Radius σ^2 :

$$\frac{\mathrm{d}\sigma^2}{\mathrm{d}t} = 2V_m D \left(C_{\mathrm{L\ddot{o}sung}} - C_{\mathrm{Oberfl\"{a}che}} \right) \left[1 - \bar{r} \,\overline{\left(\frac{1}{r}\right)} \right] \quad (13)$$

Wobei \bar{r} und (1/r) die Mittelwerte von r und (1/r) sind. Letzteres hat immer einen größeren Wert, woraus folgt, dass wenn C_{Lösung}>Coberfläche ist, immer ein negatives Ergebnis für den rechten Teil von Gleichung 13 erhalten wird. Das heißt, dass die Varianz der Größenverteilung eines Partikelensembles unabhängig von der ursprünglichen Größenverteilung immer geringer wird, solange gegeben ist, dass alle Partikel wachsen und es zu keiner weiteren Nukleation kommt. Dieser Effekt wird als Größenfokussierung bezeichnet.^[149,164] Dieses Modell ist jedoch zu kurz gegriffen und vereinfacht den Wachstumsprozess zu stark, da es die Kinetik des Partikelwachstums und dessen Abhängigkeit von dem Partikelradius nicht berücksichtigt. Der zusätzlich zu berücksichtigende Einfluss wird als Gibbs-Thomson-Effekt bezeichnet und beinhaltet eine kinetische Betrachtung der Auflösung und Präzipitation der gebildeten Partikel. Es ergibt sich für die Wachstumsrate:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1 - r^*)}{r^* + K \exp(a/r^*)}$$
(14)

Hierbei sind r^* , τ und K:

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r (15) \quad \tau = \frac{R^2 T^2 D C_{\text{Oberfläche,eq}}^\circ}{4\gamma^2 V_m} t (16) \qquad K = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{D}{k_p^\circ} (17)$$

In Gleichungen 14 bis 17 ist a ein Transferkoeffizient, $C_{\text{Oberfläche,eq}}^{\circ}$ die Konzentration an der Oberfläche des Festkörpers und k_p° die Rate der Präzipitation des Festkörpers. Die Auftragung von r^* besitzt für S>>1 und K<<1 ein Maximum r^*_{max} . Für $r^*>r^*_{\text{max}}$ ergibt sich eine negative Steigung des Graphens und es findet eine Fokussierung der Größenverteilung statt. Für $0 < r^* < r^*_{\text{max}}$ ist die Steigung des

Graphens positiv und es kommt zu einer Defokussierung, da größere Partikel schneller wachsen als kleinere. Zudem wird Ostwald-Reifung beobachtet, bei der sich kleinere Partikel auflösen und die freiwerdenden Monomere auf größere Partikel aufwachsen.^[149]

Die Dimensionalität der Nanokristalle lässt sich durch die geschickte Wahl der Reaktionsparameter beeinflussen. Dazu existieren unterschiedliche Ansätze wie zum Beispiel die orientierte Anlagerung oder das kinetisch induzierte anisotrope Wachstum.^[153,170] Die orientierte Anlagerung von 0-dimensionalen Nanokristallen zu 1- oder 2-dimensionalen Nanokristallen findet unter dem Gesichtspunkt der Oberflächenminimierung statt, da so eine Reduktion der Gesamtenergie erreicht wird. Dabei ist thermodynamisch eine Anlagerung der Nanokristalle über die Facette höchster Oberflächenenergie angestrebt.^[171,172] Das kinetisch induzierte anisotrope Wachstum zeichnet sich durch unterschiedliche Einflussfaktoren aus, die die Form der Nanokristalle beeinflussen. Dies sind die Oberflächenenergie und die selektive Adhäsion, der Einfluss der Kristallphase des Keims und die thermodynamische oder kinetische Kontrolle der Wachstumsphase. Die Oberflächenenergien der unterschiedlichen Kristallfacetten der Keime beeinflussen das Wachstum insofern, als dass die Wachstumsrate exponentiell von der Oberflächenenergie abhängt (siehe Gleichung 14). Somit erfolgt bevorzugt ein Wachstum senkrecht zu der Oberfläche höchster Energie. Durch selektive Adhäsion eines Stabilisators an bestimmte Kristallfacetten kann dieser Effekt weiter verstärkt werden, so dass 1- oder 2-dimensionale Nanokristalle erhalten werden.^[173-175] Die Kristallphase wirkt sich insofern aus, als dass manche Verbindungen in unterschiedlichen Kristallgittern vorliegen können, die ein Wachstum entlang bestimmter Richtungen begünstigen und dadurch die Ausbildung 1- oder 2dimensionalen Strukturen in einer der möglichen Kristallstrukturen bevorzugt wird. Dies ist zum Beispiel bei CdS der Fall, das bei hohen Temperaturen einen Keim mit Wurtzitkristallstruktur bildet, der zu 1-dimensionalen Stäbchen wächst, während bei niedrigeren Temperaturen ein Keim mit Zinkblendekristallstruktur erhalten wird, der die Bildung von Tetrapods zur Folge hat.^[176,177] Der dritte Einflussfaktor ist die Wachstumsphase, die kinetisch und thermodynamisch kontrolliert ablaufen kann.

Isotropes Wachstum wird unter thermodynamischen Bedingungen bei hohen Temperaturen und einem geringen Monomerfluss bevorzugt, während anisotropes Wachstum entlang einer bestimmten Kristallrichtung unter kinetischen Bedingungen bei geringeren Temperaturen und einem hohen Monomerfluss bevorzugt wird.^[153,178,179] Diese Ansätze wurden in den letzten Jahren optimiert, so dass Nanostrukturen unterschiedlicher Dimensionalität, Form und Ausdehnung verschiedenster Materialien erhalten werden konnten.^[180–183]

3.1.2 Zweidimensionale Blei(II)iodid-Nanostrukturen

Blei(II)iodid (PbI₂) ist ein Halbleiter, der aus den Elementen Blei und Iod besteht und über eine direkte Bandlücke von 2.3 bis 2.4 eV verfügt, durch die eine zitronengelbe Färbung hervorgerufen wird.^[184] Im Kristall befinden sich die Bleiund Iodatome in einer hexagonal dichtesten Anordnung in der ab-Ebene und sind entlang der c-Achse gestapelt. Aus unterschiedlichen Stapelmotiven ergeben sich die unterschiedlichen Polytypen des PbI₂. Am häufigsten ist der 2*H*-Polytyp, der in Experimenten von Mitchell et al. neben den 4*H*, 6*H*, 6*R* und 12*R* vorlag und eine Stapelung von [(AγB)]_n besitzt.^[185–187] Hierbei stehen die lateinischen Buchstaben für Iodanionen und die griechischen Buchstaben für Bleikationen.^[182,185–187]

2018 beschrieben Klein et al. die Synthese von zweidimensionalen PbI₂-Nanoblättern, die in einer kolloidalen Synthese erhalten wurden. Dazu wurde Blei(II)acetat unter Bildung des Bleioleats mit Ölsäure vermischt und durch die Zugabe von Diiodethan (DIE) und Trioctylphosphin (TOP) wurden Iodanionen freigesetzt, die mit dem Bleioleat zu Bleiiodid-Nanoblättern reagierten. Diese Nanoblätter wiesen je nach Reaktionszeit Dicken um 20 nm und eine laterale Ausdehnung von 1.5 bis 4 µm auf. Nanoblätter, die direkt nach der Injektion der Vorläuferverbindung erhalten werden, besitzen die *P*3*m*1-Raumgruppe. Durch die Diskussion der XRD-Daten von in der Literatur bekannten Polytypen konnte gezeigt werden, dass mit längeren Reaktionszeiten eine Umwandlung der *P*3*m*1-Raumgruppe, die die 4*H*, 10*H* und 20*H*-Polytypen beinhaltete, zu der $P\overline{3}m$ 1-Raumgruppe mit höherer Symmetrie stattfand.^[182,186,188–190] In einer weiterführenden Publikation, die ebenfalls im Jahr 2018 erschien, wurde die Synthese von PbI₂-Nanoringen beschrieben, die ausgehend von den PbI₂-Nanoblättern erhalten wurden. In diesem Abschnitt soll der Mechanismus dieser Synthese und die Charakterisierung durch Standardmethoden erläutert werden, bevor im folgenden Abschnitt die elektrische Charakterisierung der PbI₂-Nanoringe detailliert erläutert wird. Der Bildung der Nanoringe liegt ein Ätzmechanismus zu Grunde, der mit zuvor aus in Nonansäure synthetisierten Nanoblättern durchgeführt wurde. Dabei ist es entscheidend, auch den Bildungsprozess der in Nonansäure synthetisierten Nanoblätter zu betrachten, der schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist.



Abbildung 3.2 Bildungsmechanismus der mit Nonansäure synthetisierten PbI₂-Nanoblätter. Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Zunächst bildet sich eine wolkenartige Zusammenlagerung aus Nonansäure und Bleinonanoat, die im ersten Schritt eine ringartige Struktur formt. Die Bildung dieser Struktur beruht auf der Separation der Nonansäure und des Bleinonanoats, das eine Konzentrationsanreicherung in Zentrum der gebildeten Mizelle erfährt. Diese Mizelle bildet aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten dieser Moleküle, aus sterischen Gründen und durch die Konzentrationsalteration einen Ring. Im zweiten Schritt kommt es zu einer Nukleation und der Bildung von Bleiiodidpartikeln, die im nachfolgenden dritten Schritt von den Rändern der Ringstruktur ausgehend kristallisieren. Dieser Vorgang wird im vierten Schritt fortgesetzt, indem die Öffnung des Ringes immer weiter an Durchmesser verliert, bevor im fünften Schritt das vollständig geschlossene Nanoblatt erhalten wird. Dieser Bildungsprozess legt nahe, dass die durch diesen Mechanismus gebildeten Nanoblätter im Zentrum eine defektreichere Kristallstruktur aufweisen könnten als an ihrem Rand. Diese Defekte dienen im Ätzprozess mit TOP als mögliche Angriffspunkte und es kommt zu einer Auflösung der Nanoblätter, die vom Zentrum ausgeht. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Wird in der Synthese der Nanoblätter Ölsäure verwendet, ist dieser zu einer Ringbildung führende Ätzprozess nicht zu beobachten. Dahingehend führt die Verwendung von Octan-, Heptan- und Hexansäure zu ähnlichen Ringstrukturen.^[191]



Abbildung 3.3 Ätzmechanismus der in Nonansäure erhaltenen Nanoblätter mit TOP. Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Diese zweistufige Synthese führt zu Blei(II)iodid-Nanoringen, die eine laterale Größe von 2 bis 10 µm aufweisen und je nach Synthesetemperatur Dicken zwischen 21 und 75 nm besitzen. Die Dicke wurde aus der Halbwertsbreite des (001) Reflexes des Röntgendiffraktogrammes ermittelt, das zudem zeigt, dass die Nanoringe der $P\bar{3}m$ 1-Raumgruppe mit dem 2*H*-Polytypen zuzuordnen sind. Unabhängig von der Dicke wird ein Absorptionsmaximum bei 500 nm und eine Emission bei 521 nm beobachtet. Mittels einer Tauc-Auftragung wurde eine Bandlücke von 2.4 eV bestimmt, die mit der des Festkörpers übereinstimmt.^[184,191]

Aus den in diesem Abschnitt beschriebenen Eigenschaften des PbI₂ ergeben sich Anwendungen als Detektormaterial für α - und γ -Strahlung,^[192,193] die bei radioaktiven Zerfallsprozessen frei wird, als Photodetektor,^[194,195] der für die Detektion von kurzwelligem Licht verwendet werden kann und als Ausgangsmaterial in der Synthese von Perovskitverbindungen,^[196,197] die vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz in Solarzellen zeigen.

3.1.3 Elektrischer Transport in Nanokristallen

Als Beispiel eines elektrischen Bauelementes aus Nanopartikeln werden folgend Photodetektoren und deren Kenngrößen diskutiert. Dazu findet zunächst eine Erläuterung der Mechanismen, die dem Photostrom zu Grunde liegen, statt. Dabei sind vor allem Prozesse, die aus der Separation von Elektron und Loch durch die Absorption eines Photons und das Anlegen einer Spannung resultieren, von besonderem Interesse. Thermische Phänomene wie der photothermoelektrische Effekt sowie der photobolometrische Effekt sollen an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden. Das Photon, dessen Energie E_{ph} die der Bandlücke des Halbleiters E_{bg} übersteigen muss, erzeugt beim Effekt der Photoleitung zusätzliche Ladungsträger im Halbleiter, die in Form von Elektron-Loch-Paaren vorliegen und durch die angelegte Spannung in gegensätzliche Richtung zu der jeweilig passenden Elektrode abgeleitet werden. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der gemessenen Stromstärke, die vorher nur durch den Dunkelstrom I_{dunkel} gegeben war und nun durch den Photostrom I_{photo} erhöht wird. Folglich sinkt der Widerstand des Halbleitermaterials. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.^[198]



Abbildung 3.4 Schematische Darstellung des photoelektrischen Effektes. Gezeigt ist die Anordnung der Valenz- und Leitungsbänder im Halbleiter sowie der Metallkontakte (Me) in Bezug zur Energie (E) und der Fermieenergie (E_F) im Dunkeln (links) und im Hellen (rechts). E_{ph} steht für die Energie des einfallenden Photons und E_{bg} für die Energie der Bandlücke des Halbleiters. *Überarbeitet aus* [198] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Dadurch, dass Elektron und Loch eine unterschiedliche Mobilität aufweisen können, ergibt sich, dass diese auch unterschiedliche Transitzeiten au_{Transit} im elektrischen Bauelement aufweisen können. Ist zum Beispiel die Elektronenmobilität deutlich höher als die Mobilität der Löcher, legen die photogenerierten Elektronen die Distanz durch den Leitungskanal deutlich schneller zurück. Somit kann eine größere Anzahl an Elektronen zum Photostrom beitragen, bevor es zu einer Rekombination mit den Löchern oder einer Lochextraktion an der Elektrode kommt. Effektiv bedeutet dies, dass aus einem Photon mehrere Elektronen extrahiert werden können und somit eine Quanteneffizienz beobachtet werden kann, die den Wert 1 übersteigt. Dies wird vor allem durch eine hohe Lebensdauer nadungsträger des **Elektron-Loch-Paares** und durch einen großen Unterschied in der Ladungsträgermobilität begünstigt. Dieser Zusammenhang wird in der Messgröße des photoelektrischen Gewinns G (gain) zusammengefasst. Dieser wird durch Gleichung 18 berechnet:^[198]

$$G = \frac{\tau_{\text{Ladungsträger}}}{\tau_{\text{Transit}}} = \frac{\tau_{\text{Ladungsträger}} \cdot \mu \cdot V}{L^2}$$
(18)

Hierbei ist μ die Ladungsträgermobilität und *L* die Länge des Leitungskanals.

Neben dem photoelektrischen Gewinn stellen die Responsivität *R*, die externe Quanteneffizienz *EQE*, die interne Quanteneffizienz *IQE*, die Responszeit, die Bandbreite *B*, die äquivalente Rauschleistung *NEP* und die spezifische Detektivität D^* wichtige Parameter eines Photodetektors dar. Die Responsivität ist das Verhältnis aus dem Photostrom und der Intensität des Lichtes, das auf die Detektorfläche fällt und wird wie folgt berechnet:^[198,199]

$$R = \frac{I_{\rm photo}}{P \cdot A} \tag{19}$$

Hierbei ist P die Leistung der Lichtquelle und A die Fläche des Photodetektors. Die externe Quanteneffizienz ist eine Messgröße des photoelektrischen Gewinns und wird über das Verhältnis aus der Anzahl der Ladungsträger $n_{\text{Ladungsträger}}$ und der einfallenden Photonen n_{Photon} berechnet:

$$EQE = \frac{n_{\text{Ladungsträger}}}{n_{\text{Photon}}} = R \frac{hc}{e\lambda}$$
(20)

Hierbei können Werte von bis zu 6·10⁵ bei Silizium-Photodioden erreicht werden. Die interne Quanteneffizienz dagegen berücksichtigt im Gegensatz zur externen Quanteneffizienz ausschließlich die absorbierten Photonen, während transmittierte oder reflektierte Photonen nicht berücksichtigt werden. Dadurch ist vor allem bei dünnen nanoskaligen Materialien die interne Quanteneffizienz häufig höher als die externe Quanteneffizienz, da diese Materialien oft eine höhere Transmission aufweisen als der entsprechende Festkörper. Die Responszeit ist die Zeit, die benötigt wird, bis sich der um den Photostrom erhöhte Strom eingestellt hat, wenn die Lichtquelle eingeschaltet wird beziehungsweise die Zeit, die benötigt wird, bis sich der Strom auf den Dunkelstrom reduziert nachdem die Lichtquelle ausgeschaltet wurde. Dabei wird in der Regel die zeitliche Spanne des Anstiegs beziehungsweise des Fallens der Stromstärke zwischen 10 und 90 % des maximalen Wertes gemessen. Die Bandbreite eines Photodetektors ist definiert durch die Frequenz eines Modulationssignales, bei der die Intensität des Detektorsignales 3 dB unter dem bei konstanter Beleuchtung liegt. Die äquivalente Rauschleistung ist die minimale Lichtintensität, bei der bei 1 Hz ein dem Effektivwert des Rauschens äquivalenter Wert erhalten wird. Dieser Wert entspricht somit der geringsten detektierbaren Leistung. Eine damit verbundene Messgröße ist die spezifische Detektivität, die Detektoren unterschiedlicher Geometrie vergleichbar macht.^[198–201]

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot B}}{\text{NEP}} = \frac{\sqrt{R \cdot A}}{\sqrt{2e \cdot I_{\text{dunkel}}}}$$
(21)

Des Weiteren ist der Wellenlängenbereich, in dem der Photodetektor einsetzbar ist, eine weitere wichtige Kenngröße.

3.2 Elektrischer Transport in zweidimensionalen Blei(II)iodid-Nanostrukturen

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse sind Bestandteil der Publikation "Colloidal lead iodide nanorings", die im Jahr 2018 in der Zeitung *Nanoscale* erschienen ist.^[191]

Zunächst wurden Stromspannungskennlinien von Nanoblättern, die nach der auf Seite 138 beschriebenen Vorschrift mit Nonansäure erhalten wurden, aufgenommen. Diese sind in Abbildung 3.5 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass erst ab einer Laserintensität von 32 mW/cm² eine Stromstärke messbar ist, die sich von dem Untergrund abhebt. Die höchste Stromstärke, die bei einer Intensität von 315 mW/cm² beobachtet wird, liegt bei einer angelegten Spannung von 10 V bei 0.7 pA. Das Anlegen einer Gatespannung zwischen -10 und 10 V bewirkte sowohl im Dunkeln als auch unter Illumination mit dem 405 nm Laser keine Änderung der gemessenen Stromstärke. Das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis sowie die generell sehr niedrige Stromstärke machen eine weitere Untersuchung des Nanoblattbauelementes in Bezug auf optoelektronische Anwendungen wenig sinnvoll.



Abbildung 3.5 Stromspannungskennlinie des PbI₂-Nanoblattbauelementes, das mit einem 405 nm Laser bestrahlt wurde in linearer (links) und logarithmischer Auftragung (rechts). Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Im Gegensatz dazu zeigen die aus diesen Nanoblättern erhaltenen Nanoringe deutlich verbesserte Eigenschaften. Dies liegt vermutlich an der erhöhten kristallinen Qualität, die sich durch eine längere Reaktionszeit bei höherer Temperatur ergibt. Es wurden Nanoringe unterschiedlicher Dicke untersucht. Die Dicken ergaben sich durch AFM-Messungen zu 21 und 82 nm. Zu jeder dieser beiden Dicken sollen exemplarisch ein Bauelement und die an diesen durchgeführten Messungen diskutiert werden. Dabei handelt es sich jeweils um die Bauelemente der beiden Reihen, die bezogen auf die Responszeit die besten Ergebnisse zeigten. AFM-Aufnahmen der Bauelemente sind in Abbildung 3.6 gezeigt. Es ist jeweils der circa 5 µm große Nanoring zu sehen sowie die beiden Stege aus Gold, die den Nanoring kontaktieren. Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen an dem dickeren Nanoring diskutiert. Ähnlich wie bei den Nanoblättern wurden zu Beginn Stromspannungskennlinien in Abhängigkeit zur einfallenden Intensität des Lasers (405 nm) aufgenommen. Hierbei ist zu beobachten, dass wie bei den Nanoblättern im Dunkeln im Bereich von -10 bis 10 V keine Stromstärke messbar ist. Erst durch das Bestrahlen mit dem Laser wird ein Photostrom messbar, Stromstärke sich dessen mit steigender Laserintensität erhöht. Die Stromspannungskennlinien erscheinen linear mit einem S-förmigen Bereich um 0 V. Diese S-Form lässt sich durch den Kontakt zwischen Halbleitermaterial und Metallelektrode erklären, der einem Schottky-Kontakt entspricht. Der maximale gemessene Strom bei 10 V und 315 mW/cm² liegt bei 0.9 nA.



Abbildung 3.6 AFM-Aufnahmen der 82 nm (links) und 21 nm (rechts) dicken PbI₂-Nanoringbauelemente. Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.



Abbildung 3.7 Stromspannungskennlinie des PbI₂-Nanoringbauelementes aus den 82 nm dicken Nanoringen, das mit einem 405 nm Laser bestrahlt wurde in linearer (links) und logarithmischer Auftragung (rechts). Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Wird die Eignung der PbI₂-Nanoringe als Photodetektormaterial diskutiert, ist die Abhängigkeit der gemessenen Stromstärke von der Intensität des einfallenden Lichtes von Interesse. Es zeigt sich, dass hier ein linearer Zusammenhang vorliegt und sich die Nanoringe somit auch zur quantitativen Bestimmung der Intensität des einfallenden Lichts eignen. In Abbildung 3.8 ist der Zusammenhang zwischen einfallender Lichtintensität und dem beobachteten Photostrom dargestellt. Als weitere Messgrößen sind die in Abschnitt 3.1.3 eingeführten Parameter zu bestimmen, um die PbI₂-Nanoringe mit anderen Materialien vergleichen zu können. Dies ist zunächst das Verhältnis aus Photo- und Dunkelstrom beziehungsweise das An-Aus-Verhältnis, das bei 10 V einem Gewinn durch den Photostrom von 1.14·10⁵ entspricht. Die Responsivität wurde nach Gleichung 19 bestimmt. Hierbei wurde die Fläche des Nanorings unter Zuhilfenahme von Lichtmikroskopaufnahmen bestimmt. Es wurde ein Wert von 13.8 mA/W für die Responsivität bestimmt. Die externe Quanteneffizienz wurde nach Gleichung 20 berechnet. Dabei ergab sich ein Wert von 4.2 %.



Abbildung 3.8 Gemessener Photostrom der 82 nm dicken PbI₂-Nanoringe in Abhängigkeit von der Intensität des Lasers. Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Die spezifische Detektivität des exemplarisch vorgestellten Photodetektors wurde nach Gleichung 21 bestimmt und ergab $4.84 \cdot 10^9$ Jones. Die Einheit Jones entspricht hierbei 1 Jones = $1 \text{ cm}\sqrt{\text{Hz}}/\text{W}$. Des Weiteren wurde die Responszeit untersucht, bei der eine Unterteilung in Anstieg und Fallen stattfand. Die zur Auswertung herangezogenen Messdaten sind in Abbildung 3.9 gezeigt.



Abbildung 3.9 Responszeit der dickeren PbI₂-Nanoringe. Die roten durchgezogenen Linien sind die durchschnittlichen Mininmal- und Maximalwerte. Die gestrichelten Linien entsprechen 10 beziehungsweise 90 %. Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Es zeigt sich, dass nach 2.5 ms 90 % des durchschnittlichen Photostroms erreicht werden, während nach Abschalten der Lichtquelle 3.9 ms benötigt werden, bis die gemessene Stromstärke auf den Dunkelstrom fällt. Das hier diskutierte Bauelement, das aus den dickeren Nanoringen erhalten wurde, zeigte die besten Eigenschaften in Bezug auf die Responszeit. In Tabelle 3.1 sind die Messergebnisse der anderen Bauelemente selber Dicke sowie die jeweiligen Mittelwerte der jeweiligen Messgrößen zusammengefasst.

Selbige Untersuchungen wurden mit den dünneren 21 nm dicken PbI₂-Nanoringen durchgeführt. Die erhaltenen Daten für das in Bezug auf die Responszeit beste erhaltene Bauelement dieser Reihe sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

	Responszeit Anstieg/Fall [ms]	An-Aus- Verhältnis	Responsivität [mA/W]	Externe Quanten- effizienz [%]	Spezifische Detektivität [Jones]
Bauelement 1	2.5/3.9	114 · 10 ³	13.8	4.2	$4.84 \cdot 10^9$
Bauelement 2	3.1/4.0	$5 \cdot 10^{3}$	12.2	3.7	$3.87 \cdot 10^9$
Bauelement 3	21.6/25.6	$5 \cdot 10^3$	0.6	0.17	$0.18 \cdot 10^{9}$
Bauelement 4	29.9/32.1	$17 \cdot 10^3$	7.0	2.1	$1.92 \cdot 10^{9}$
Mittelwert	14.3/16.4	$35 \cdot 10^3$	8.4	2.6	2.70·10 ⁹

 Tabelle 3.1
 Messgrößen der 82 nm dicken PbI2-Bauelemente sowie deren Mittelwert.



Abbildung 3.10 Daten des elektrischen Bauelementes, das aus den dünneren 21 nm dicken PbI₂-Nanoringen erhalten wurde. Stromspannungskennlinie in linearer (oben links) und logarithmischer Auftragung (oben rechts). Photostrom in Abhängigkeit von der Intensität des Lasers (unten links) und Responszeit der Nanoringe (unten rechts). Überarbeitet aus [191] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Werden die erhaltenen Daten mit denen der dickeren Nanoringe verglichen, ist zu erkennen, dass der qualitative Verlauf der Stromspannungskennlinien identisch ist, jedoch der quantitativ gemessene Strom mehr als eine Größenordnung geringer ausfällt. Somit ist das erhaltene Verhältnis zwischen Photo- und Dunkelstrom beziehungsweise das An-Aus-Verhältnis geringer und liegt hier bei einem Verhältnis von 1.5·10³. Der Photostrom zeigt ähnlich wie der der dickeren Nanoringe eine lineare Abhängigkeit von der Intensität des verwendeten Lasers. Die 116 restlichen Messgrößen wurden in Analogie zu denen der dickeren Nanoringe unter Verwendung der Gleichungen 19 bis 21 berechnet. Die Ergebnisse für fünf Bauelemente sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Werden die Daten der dünneren und dickeren Nanoringe miteinander verglichen, fällt auf, dass die der dickeren im Durchschnitt bessere Werte aufweisen. Diese Beobachtung lässt sich durch eine höhere kristalline Qualität erklären, die aus einer längeren Reaktionszeit bei höheren Temperaturen resultiert. Des Weiteren ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Photon transmittiert wird aufgrund der um 60 nm erhöhten Dicken geringer. Dadurch lässt sich der um den Faktor 10 höhere Wert der externen Quanteneffizienz erklären.

	Responszeit Anstieg/Fall [ms]	An-Aus- Verhältnis	Responsivität [mA/W]	Externe Quanten- effizienz [%]	Spezifische Detektivität [Jones]
Bauelement 1	12.0/31.1	$1.5 \cdot 10^3$	0.8	0.25	$0.21 \cdot 10^{9}$
Bauelement 2	15.0/31.1	$2.2 \cdot 10^3$	1.1	0.34	0.27·10 ⁹
Bauelement 3	17.8/31.1	$2.9 \cdot 10^3$	1.1	0.33	$0.29 \cdot 10^9$
Bauelement 4	27.4/39.3	$2.4 \cdot 10^3$	0.9	0.28	0.24·10 ⁹
Bauelement 5	35.2/42.6	$2.1 \cdot 10^3$	0.8	0.25	0.25·10 ⁹
Mittelwert	21.5/35.0	$2.2 \cdot 10^3$	0.9	0.29	0.25·10 ⁹

Tabelle 3.2	Messgrößen	der 21 nm o	dicken Pb	I ₂ -Bauelemente	sowie deren	Mittelwert.
-------------	------------	-------------	-----------	-----------------------------	-------------	-------------

3.3 Zusammenfassung des elektrischen Transports in kolloidal synthetisierten Nanokristallen

Nach einer Einleitung, die den Begriff der Nanopartikel erläutert und deren Eigenschaften diskutiert, fand eine Erläuterung der kolloidalen Synthese von Nanopartikeln und der Einfluss einzelner Syntheseparameter statt, die eine gezielte Variation der Dimensionalität, Größe und Form der Partikel ermöglichen. In diesem Rahmen wurden nachfolgend das Material Blei(II)iodid und dessen Eigenschaften sowie die Synthese von PbI2-Nanoringen und der dieser zugrundeliegende Mechanismus diskutiert. Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen des elektrischen Transports in Nanokristallen mit Schwerpunktsetzung auf die Anwendung als Photodetektor folgte die Auswertung, in der die optoelektronischen Eigenschaften von PbI2-Nanoringen unterschiedlicher Dicke diskutiert wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die PbI2-Nanoringe unabhängig von ihren Dicken als Detektormaterial für Photonen im ultravioletten bis kurzwelligen sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums eignen. Hierbei wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen dem gemessenen Photostrom und der Intensität der Lichtquelle beobachtet. Neben den Messgrößen der Responsivität, der externen Quanteneffizienz und der Detektivität wurde auch die Responszeit der PbI2-Nanoringe bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass die dickeren Nanoringe generell bessere Werte aufwiesen und über eine kürzere Responszeit verfügten. Dies liegt vermutlich an der erhöhten kristallinen Qualität, die sich aus längeren Reaktionszeiten bei höheren Temperaturen ergibt und der erhöhten Absorption, die aus der um den Faktor 4 größeren Dicke resultiert und sich in der Messgröße der externen Quanteneffizienz widerspiegelt. Werden die Nanoringe mit anderen kolloidal hergestellten Halbleiternanokristallen verglichen, zeigt sich, dass diese über eine der kürzesten Responszeiten verfügen und ein hohes An-Aus-Verhältnis zeigen. Die Messgrößen der Responsivität, der externen Quanteneffizienz und der spezifischen Detektivität fallen geringer aus als bei vergleichbaren Systemen. Tabelle 3.3 zeigt die ermittelten Messgrößen für die PbI2-Nanoringe und einige Vergleichssysteme.

	Responszeit Anstieg/Fall [ms]	An-Aus- Verhältnis	Responsivität [mA/W]	Externe Quanten- effizienz [%]	Spezifische Detektivität [Jones]
82 nm dicke PbI2- Nanoringe	2.5/3.9	114·10 ³	13.8	4.2	4.84·10 ⁹
21 nm dicke PbI2- Nanoringe	12.0/31.1	$1.5 \cdot 10^3$	0.8	0.25	$0.21 \cdot 10^9$
PbI2- Nanoblätter ^[195]	20	2.10^{3}	1.3	/	/
PbI2- Nanoblätter ^[194]	0.354	$0.5 \cdot 10^3$	$11.3 \cdot 10^3$	/	/
CsPbBr3 ^[202]	17.8/14.7 und 15.2	1.10^{2}	/	/	/
GeS ^[201]	110/680	/	$173 \cdot 10^{3}$	$5.32 \cdot 10^4$	$1.74 \cdot 10^{13}$
GeSe ^[201]	150/270	/	870·10 ³	$2.67 \cdot 10^5$	$1.12 \cdot 10^{13}$
In ₂ S ₃ ^[203]	2000/100	155	/	/	/
Cu dotiertes In2S3 ^[203]	100/100	16	/	/	/
In2Se3 Nanoblätter ^[204]	18	/	$395 \cdot 10^3$	163·10 ³	2.26·10 ¹²
Graphen ^[205]	ps	1.25	1	6-16	/

Tabelle 3.3Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten PbI2-Nanoringe mit in der
Literatur beschriebenen, kolloidal synthetisierten Halbleiternanokristallen und
Graphen.^[191]

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, drei unterschiedliche Verbindungen zu synthetisieren, die durch eine tiefgehende Charakterisierung als Kohlenstoffnitride identifiziert wurden. Dabei handelt es sich um Melon, Melemhydrat und Poly(triazinimid). Die photokatalytischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden untersucht und konnten durch molekulare Dotierung im Fall von Poly(triazinimid) deutlich optimiert werden. Des Weiteren wurden zuvor synthetisierte Blei(II)iodid-Nanostrukturen mittels Lithographie elektrisch kontaktiert und im Anschluss charakterisiert, um die Eignung als Photodetektormaterial an der Schwelle zwischen ultraviolettem und sichtbarem Licht zu untersuchen.

Aus diesen beiden Thematiken ergibt sich die Teilung der Arbeit in zwei Abschnitte.

Im ersten dieser Abschnitte, dessen inhaltlicher Umfang den Großteil dieser Arbeit ausmacht, wurde erfolgreich das in der Literatur ausgiebig diskutierte Kohlenstoffnitrid Melon, oft auch als g-C₃N₄ bezeichnet, synthetisiert und mittels bildgebender Verfahren (REM und TEM), Röntgendiffraktometrie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Infrarotund UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Es wurden der Einfluss der Synthesetemperatur und der Edukte der thermisch induzierten Synthese untersucht und die Auswirkungen auf die photokatalytische Aktivität, die im Rahmen von Farbstoffzersetzungsexperimenten bestimmt wurde, bewertet. Dabei zeigte sich, dass eine defektreiche Struktur, deren Polymerisierung ausgehend von Urea bei niedrigen Temperaturen noch nicht abgeschlossen ist, eine höhere photokatalytische Aktivität besitzt als das vollständig polymerisierte Melon, das bei höheren Temperaturen aus Melamin und Dicyandiamid erhalten wurde. Die Ergebnisse dieser Experimente dienten im Folgenden als Referenzwerte, um die anderen im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Kohlenstoffnitride bewerten zu können. Im Anschluss wurden das Lösen von Melon in konzentrierter Schwefelsäure und die durch Eintropfen in Wasser herbeigeführte Hydrolyse diskutiert. Aus diesem Vorgang resultiert die Bildung von hexagonalen Melemhydratstäbchen, die in Analogie zum Melon charakterisiert wurden. Jedoch zeigte dieses monomere Heptazin keine photokatalytischen Eigenschaften und von einer weiteren thermischen Kondensation und nachfolgenden photokatalytischen Untersuchungen wurde abgesehen, da diese zwischenzeitlich in der Literatur beschrieben wurden.

Den inhaltlichen Schwerpunkt dieses Abschnitts bildete die Beschreibung der elektrochemisch induzierten Synthese von Poly(triazinimid) und die ausführliche Diskussion der Charakterisierung durch bildgebende Verfahren (REM und TEM), Kernresonanzspektroskopie im flüssigen und festen Zustand am ¹³C- und ¹⁵N-Kern, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Röntgendiffraktion, Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Infrarot und UV-Vis-Spektroskopie. Zudem fand die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Gasadsorptionsexperimenten statt. In Versuchen mit den Farbstoffen Methylenblau und Naphtholgelb S konnte eine vom pH-Wert abhängige Adsorption dieser ionischen Farbstoffe nachgewiesen werden, die mit den beobachteten photokatalytischen Zersetzungsraten im Zusammenhang stand. Die Zersetzungsrate des Poly(triazinimid) war bei pH7 um den Faktor 2 höher als die der Melon-Referenz. Außerdem konnte gezeigt werden, dass in diesen Zersetzungsprozessen Hyperoxidradikale die aktive Spezies darstellen.

Durch die im Anschluss beschriebene molekulare Dotierung mit dem Molekül 2,4,6-Triaminopyrimidin konnten die photokatalytischen Eigenschaften weiter verbessert werden. Dazu wurden die Produkte aus den Synthesen, bei denen Melamin zu 0, 25, 50, 75 und 100 mol% durch 2,4,6-Triaminopyrimidin ersetzt wurde, zunächst mittels Röntgendiffraktometrie, Kernresonanzspektroskopie am ¹³C-Kern, Elementaranalyse, Infrarot- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das Kohlenstoff- zu Stickstoffverhältnis erhöht wird und dass 2,4,6-Triaminopyrimidin in die Struktur eingebaut wird. Mittels REM- und TEM-Aufnahmen sowie durch die Bestimmung der spezifischen Oberfläche konnten keine Unterschiede in der Morphologie ausgemacht werden.

Demzufolge sind Änderungen in der photokatalytischen Aktivität vorwiegend auf die modifizierte elektronische Struktur zurückzuführen, die sich in den Änderungen der Absorptions- und Emissionsspektren widerspiegeln. Die photokatalytischen Experimente ergaben, dass ein zu 75 % dotiertes PTI, das aus der neuartigen elektrochemisch induzierten Synthese erhalten wurde, die höchste Aktivität aufwies und die des Referenzsystems Melon um den Faktor 4 übertraf. Diese Erkenntnis legt nahe, dass eine Verlagerung des Forschungsschwerpunktes vom ausführlich beschriebenen Melon zu PTI sinnvoll sein könnte. Der erste Abschnitt endet mit einem Ausblick, der das Potential der weiteren Erforschung des PTIs als Trägermaterial für Nanokomposite mit metallischen oder halbleitenden Nanokristallen sowie deren Anwendung zur photokatalytischen Wasserstoffgenerierung aufzeigt.

Der zweite Abschnitt des Hauptteils dieser Arbeit befasst sich mit kolloidal synthetisierten Nanokristallen, die in elektrischen Bauelementen zur Anwendung kommen. Dabei wurden Nanostrukturen aus Blei(II)iodid beschrieben, die im ersten Schritt in Form von Nanoblättern großer lateraler Ausdehnung vorlagen. Durch einen weiteren Syntheseschritt, der das Ätzen dieser Nanoblätter durch Trioctylphosphin darstellt, wurden Nanoringe erhalten. Diese als Edukt dienenden Nanoblätter und Nanoringe wurden mittels Elektronenstrahllithographie elektrisch kontaktiert und nachfolgend untersucht. Es zeigte sich, dass die Nanoblätter im Dunkeln keinen Strom bei einer absoluten angelegten Spannung von bis zu 10 V zeigten. Erst durch Illumination durch einen 405 nm Laser konnte ab Intensitäten von 32 mW/cm² ein geringer Photostrom beobachtet werden. Die gemessene Stromstärke war jedoch so gering, dass eine weitere Untersuchung in Bezug auf Photodetektoranwendungen nicht sinnvoll war. Die aus diesen Nanoblättern erhaltenen Nanoringe zeigten im Dunkeln ebenfalls keinen messbaren Strom bei absoluten Spannungen bis zu 10 V. Jedoch war der gemessene Photostrom deutlich höher, zeigte eine lineare Abhängigkeit von der Intensität des eingesetzten Lasers und erreichte Stromstärken von bis zu 0.4 nA bei einer Intensität von 315 mW/cm² und einer angelegten Spannung von 10 V. Die Untersuchung von Nanoringen unterschiedlicher Dicke ergab, dass dickere Nanoringe aufgrund einer höheren

kristallinen Qualität bessere Eigenschaften in Bezug auf eine Anwendung als Photodetektor zeigten. Zur Beurteilung dieser Qualität wurden die Messgrößen eines Photodetektors ermittelt und mit denen ähnlicher in der Literatur beschriebener Systeme verglichen. Es zeigte sich, dass die PbI₂-Nanoringe über eine vergleichsweise schnelle Responszeit verfügen und ein hohes An-Aus-Verhältnis aufweisen, wohin gehend die Responsivität, die externe Quanteneffizienz und die Detektivität geringer ausfallen als bei anderen in der Literatur beschriebenen Systemen, die aus kolloidalen Synthesen erhalten wurden. In weiteren Experimenten könnten geometriebedingte Effekte, die im nanoskaligen Bereich zum Tragen kommen, erforscht und so neuartige Bauelementkonzepte ermöglicht werden.

5 Summary

In this work, the successful synthesis of three different compounds belonging to the group of carbon nitrides has been achieved. By applying a large variety of characterization techniques, it was possible to identify these compounds as melon, melem hydrate and poly(triazine imide). Their photocatalytic properties have been investigated and it was shown that by molecular doping a significant improvement in these properties was feasible. Besides, the electrical properties of lead(II)iodide nanostructures that were prepared in a colloidal synthesis and electrically contacted by means of lithography have been demonstrated and evaluated as potential candidates for photodetector applications.

Resulting from these two topics this work has been divided into two sections.

In the first section, which represents the majority of this work, melon has been synthesized by a thermally induced polycondensation. The influence of the synthesis temperature as well as the usage of different precursors on the product was investigated by characterizing it by means of electron microscopy (SEM and TEM), X-Ray diffraction, FTIR as well as UV-vis spectroscopy and energy dispersive X-Ray spectroscopy. The different samples were used in photocatalytic dye degradation experiments and it was shown that defect-rich melon, which was obtained using urea as precursor at low temperatures, exhibits a higher photocatalytic activity than melon, which was obtained from melamine and dicyandiamide at higher temperatures. Even that melon has been thoroughly described in the literature these results were needed as a reference in order to evaluate the photocatalytic properties of the other carbon nitrides, which have been described in this work. In the following the solvation of melon in sulfuric acid has been described. Differences in the optical properties in solid and liquid state have been discussed. The hydrolysis of melon by the dropwise addition of the sulfuric acid solution into water yielded hexagonal melem hydrate wires, which were characterized using the techniques, which were applied to characterize melon. The heptazine based monomeric melem hydrate was not capable of degrading dyes in photocatalytic experiments. Because of similar findings in the literature, which also cover the thermal polycondensation of melem hydrate wires, further investigations on melem hydrate were not conducted. The main part of this section was contributed by the discussion of the electrochemically induced synthesis of poly(triazine imide) and its characterization by electron microscopy (SEM and TEM), nuclear magnetic resonance spectroscopy in liquid and solid state on the ¹³C and ¹⁵N nuclei, X-ray photoelectronspectrocopy, Xray diffraction, elemental analysis, thermogravimetric experiments, infrared and UV-vis spectroscopy as well as the determination of the specific surface by the BET method. Adsorption experiments using the ionic dyes methylene blue and naphthol yellow S showed that there is a pH dependent adsorption, which correlates with the observed degradation rates in the following photocatalytic experiments. At neutral pH the observed degradation rate was increased by a factor of 2 if compared to melon. By addition of scavenger molecules, which affect the degradation process, it was shown that hyperoxide radicals are the main active species of the degradation. This subsection was followed by the discussion of the molecular doping of PTI by 2,4,6-triaminopyrimidine. Therefore, the products of the syntheses using 0, 25, 50, 75 or 100 mol% 2,4,6-triaminopyrimidine instead of melamine were characterized by Xray diffraction, nuclear magnetic resonance spectroscopy on the ¹³C nuclei, elemental analysis and UV-vis spectroscopy. These methods showed that the carbon to nitrogen ration increased and that 2,4,6-triaminopyrimidine was incorporated into the structure of PTI. By electron microscopy and by determination of the specific surface it was shown that this incorporation does not change the morphology of the PTI. Thus, an increase of the photocatalytic activity could be correlated with the modified electronic structure, whose changes could be observed in the UV-vis spectra. The photocatalytic experiments revealed that the 75 % doped sample showed the highest photocatalytic activity, which was increased by the factor of 4 in comparison to the melon reference. The first section ends with an outlook that shows the potential of the research on carbon nitrides that are prepared by an electrochemically induced synthesis and used as part of a composite material or for photocatalytic hydrogen evolution.

The second section of the main part of this work focuses on colloidal nanocrystals for applications in electrical devices. First lead(II)iodide nanosheets of large lateral dimensions were prepared. In a following etching process using trioctylphosphine a transformation into nanorings occurred. Both, the nanosheets and nanorings were electrically contacted by e-beam lithography. For the nanosheets no current was observed in the dark when a bias of 10 V was applied. In contrast, the illumination with a 405 nm Laser at intensities higher than 32 mW/cm^2 resulted in a low photocurrent at potentials of 10 V. This photocurrent was too low for further investigating the photodetector properties of the nanosheets. The nanorings obtained from these nanosheets also showed no dark current. If illuminated with the 405 nm Laser a photocurrent was detected, which showed a linear dependency to the power of the laser. At intensities of 315 mW/cm^2 and an applied bias of 10 V a current of up to 0.4 nA was measured. It was also shown that thicker nanorings showed higher currents than thinner ones and also the figures of merits of a photodetector were improved. This is explained by the increased crystallinity of the thicker sheets which resulted of higher reaction temperatures. These thicker nanorings possessed a high on/off ratio and fast response times compared to similar colloidal systems from the literature, but lacked in responsivity, external quantum efficiency and detectivity.
6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Geräte

Die Synthese von Melon erfolgte in dem Muffelofen *LE1/11/R6* der Nabertherm GmbH unter Umgebungsluftatmosphäre. Da der Ofen nicht über die Möglichkeit verfügt, Heizraten zu setzen, wurde die Temperatur manuell im 10 min Takt erhöht.

Es wurde ein Vakuumtrockenschrank der *VD Serie* der BINDER GmbH zur Trocknung der Proben verwendet. Als Inertgas diente Stickstoff.

Photokatalytische Untersuchungen wurden unter Zuhilfenahme einer 300 W Xenon-Lampe des Modells *UXL-302-O* der Firma Ushio America durchgeführt. Das Spektrum der Lampe ist in Abbildung 6.1 gezeigt.



Abbildung 6.1 Spektrum der verwendeten Xenon-Lampe. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Zum Gefriertrocknen wurden die in Wasser dispergierten Proben in einen Rundkolben gegeben, der in ein Bad aus flüssigem Stickstoff gehalten wurde, bis die Probe komplett gefroren war. Anschließend wurde die Trocknung mit der Gefriertrocknungsanlage *ALPHA 1-4 LD plus* der Firma CHRIST vollzogen. REM-Aufnahmen wurden mit dem *Quanta* Rasterelektronenmikroskop der Firma FEI mit einem Feldemitter bei 2.5 kV aufgenommen.

Standard TEM-Aufnahmen wurden mit dem JEOL-1011 der Firma Jeol, das mit einem thermischen Emitter ausgestattet ist und bei einer 100 kV verwendet wurde, Beschleunigungsspannung von aufgenommen. Hochauflösende TEM-Aufnahmen wurden mit dem JEOL JEM 2200 FS (Feldemissions Transmissions-elektronenmikroskop mit einem Energiefilter in der Säule) bei 200 kV angefertigt. Dieses TEM ist ausgestattet mit zwei CEOS Cs Korrektoren für TEM und STEM Modi (CETCOR, CESCOR), einem HAADF Detektor und einer Gatan 4K UltraScan 1000 Kamera.

Pulver XRD-Messungen wurden mit dem *X'Pert System* von Philips mit einer Bragg-Brentano Geometrie und einer Kupferanode durchgeführt. Die Wellenlänge der Cu Kα Strahlung liegt bei 0.154 nm. Die Proben wurden auf <911> oder <711> Siliziumsubstraten vermessen.

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit dem *TGA 209 F1 Iris* der NETZSCH-Gerätebau GmbH unter Stickstoff beziehungsweise Umgebungsluftatmosphäre durchgeführt.

FTIR-Spektren wurden mit dem *Cary 660* der Firma Agilent Technologies mit einer ATR Einheit aufgenommen.

BET-Messungen mit Stickstoff wurden mit dem *Autosorb iQ* System der Firma Quantachrome bei 77 K durchgeführt.

Elektrochemische Experimente wurden mit dem *Ivium-n-Stat* der Firma Ivium Technologies durchgeführt.

Für die XPS-Messungen wurden die Proben auf einen mit Gold beschichteten Siliziumwafer aufgetropft. Für die Messungen wurde ein hochauflösender zweidimensionaler delay line Detektor verwendet. Als Strahlenquelle diente eine monochromatische Al K α Röntgenquelle (Photonenenergie 1486.6 eV; Anodenspannung 15 kV). Die XPS-Spektren wurden im Transmissionsmodus aufgenommen. Die Auflösung lag bei kleiner als 0.4 eV. Die Bindungsenergien wurden auf den graphitischen Kohlenstoff 1s Peak bei 284.8 eV kalibriert. Die Bindungsenergieskala wurde auf den Au 4f 7/2 Peak bei 84.0 eV kalibriert.^[104]

NMR-Experimente im flüssigen Zustand wurden mit dem *Avance III HD* 600 MHz Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Feststoff NMR-Spektren wurden mit dem Avance 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker gemessen bei Rotationsfrequenzen von 10 kHz und 13 kHz für die Kohlenstoff- und Stickstoffspektren. Als Referenz dienten hierbei DMSO und Nitromethan für die Kohlenstoff- und Stickstoffspektren.

Die Elementaranalyse erfolgte mit dem *EuroEA Elemental Analyzer* mit einem *HEKAtech HT Sauerstoff-Analysator* der Firma EuroVector beziehungsweise Hekatech.

UV-Vis-Spektroskopie wurde an unterschiedlichen Spektrometern durchgeführt. In sämtlichen Messungen wurde eine Quartzküvette mit 10 mm Dicke verwendet. Absorptionsspektren wurden mit dem *Lambda* 25 Spektrometer der Firma PerkinElmer in einer Zweistrahlgeometrie aufgenommen. Diffuse Reflektion wurde mit dem *Cary* 5000 UV-Vis-NIR-Spektrometer der Firma Agilent aufgenommen. Photolumineszenzspektren wurden mit dem *Fluoromax-4* der Firma Horiba aufgenommen.

Elektrische Transportmessungen fanden in einer Lakeshore-Desert Vakuum Probestation mit einem Restdruck unter 10⁻⁵ mbar statt und wurden mit einem Keithley 4200-SCS Parameteranalyzer durchgeführt. Zur Beleuchtung wurde ein Cobolt 06-MDL Laser mit einer Wellenlänge von 405 nm verwendet und mit dem Funktionsgenerator *LFG-13* der Firma Leader gesteuert.

6.2 Experimente zu Kohlenstoffnitriden

6.2.1 Synthese von Melon

Es wurden 5 g der unterschiedlichen Edukte (Dicyandiamid, Urea, Melamin) fein gemörsert und in einem Tiegel aus Aluminiumoxid vorgelegt. Der Tiegel wurde durch das Auflegen eines Deckels verschlossen, sodass jedoch bei erhöhtem Druck im Tiegel Gase entweichen können. Der Tiegel wurde mittig in einem Muffelofen platziert. Es wurde mit einer Rate von 5 °C/min geheizt, bis die Zieltemperatur erreicht wurde. Nach der Reaktionsdauer von 2 h wurde der Muffelofen ausgeschaltet, so dass das Produkt abkühlen konnte.

Das erhaltene Produkt wurde gemörsert, in einen Trichter mit Filterpapier überführt und fünfmal mit 50 mL kochendem Wasser filtriert, um überschüssige Eduktrückstände zu entfernen. Anschließend erfolgte eine Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C und einem Druck von 1 mbar.

6.2.2 Photokatalytische Zersetzung von Methylenblau über Melon

Es wurden 50 mg des Melons mit 98 mL demineralisiertem Wasser in einem Rundkolben vorgelegt. Die Suspension wurde für 5 min in ein Ultraschallbad gegeben, ehe unter Ausschluss von Helligkeit 2 mL einer Methylenblaulösung mit einer Konzentration von 0.5 g/L hinzugegeben wurde. Es wurde 1 h im Dunkeln gerührt, bevor im Anschluss der Kolben mit einer 300 W Xenon-Lampe bestrahlt wurde. Zwischen Lampe und Kolben befand sich ein mit Wasser gefüllter Filter, der thermische Effekte durch Infrarotstrahlung verhindert. Bei den Adsorptionsversuchen wurde alle 20 min eine Probe von 5 mL entnommen, bei der eigentlichen Farbstoffzersetzung alle 60 min. Die entnommene Probe wurde 3 min bei 11000 rpm (28408 rcf) zentrifugiert und der Überstand durch einen Nylonspritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm gegeben.

6.2.3 Lösen von Melon in konzentrierter Schwefelsäure

Es wurden 1 g Melon in 20 mL konzentrierter Schwefelsäure in einem Dreihalskolben mit Ruckflusskühler und Temperaturfühler vorgelegt. Unter Rühren wurde die Suspension auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde für einen definierten Zeitraum gerührt und die erhaltene Lösung im Anschluss abgekühlt und charakterisiert.

6.2.4 Hydrolyse von Melon zu Melemhydrat

Eindimensionale Melemhydrat-Stäbchen wurden erhalten, indem 10 mL einer Lösung, deren Konzentration 0.03 g/mL Melon in konzentrierter Schwefelsäure war, unter starkem Rühren in 50 mL eisgekühltes demineralisiertes Wasser getropft wurde. Das Zutropfen der Lösung erfolgte mit einer Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 0.25 mL/min. Nach der Zugabe von circa 4 mL war eine leichte Trübung zu erkennen. Nach der Zugabe der 10 mL wurde für weitere 10 min gerührt. Durch Zentrifugation wurden die erhaltenen Melemhydrat-Stäbchen von der Lösung abgetrennt. Dazu wurde bei 7500 rpm (13206 rcf) für 5 min zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Rückstand in 30 mL demineralisiertem Wasser aufgenommen und erneut zentrifugiert. Dieser Schritt wurde anschließend zwei weitere Male wiederholt, jedoch wurden statt mit 30 mL demineralisiertem Wasser nun mit 30 mL einer wässrigen 1 M Natriumhydroxidlösung gewaschen. Nach einem erneuten Waschschritt mit demineralisiertem Wasser surden die Melemhydrat-Stäbchen erhalten und in 10 mL demineralisiertem Wasser gelagert.

6.2.5 Elektrochemisch induzierte Synthese von Poly(triazinimid)

Es wurden 945 mg (7.5 mmol) Melamin in 100 mL demineralisiertem Wasser unter starkem Rühren bei 65 °C in einem Becherglas mit abgerundetem Boden gelöst. Nachdem sämtliches Melamin gelöst war, wurden der Rührfisch entfernt und zwei Platinelektroden als Arbeits- und Gegenelektrode sowie eine Ag/AgCl/KCl-Referenzelektrode in der Lösung platziert. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode betrug 0.5 cm. Eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Es wurde für 6 h eine Spannung von 5 V an die Arbeitselektrode angelegt. In diesem Zeitraum war eine Zunahme des gemessenen Stroms von 1 auf 200 mA zu beobachten sowie eine Zunahme der Gasentwicklung an Arbeits- und Gegenelektrode. Nach 6 h wurde das Produkt als feste Phase einer braunen Suspension erhalten.^[91]



Abbildung 6.2 Schematische Skizze des Versuchsaufbaus. Überarbeitet aus [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Durch Zentrifugation wurde die feste Phase von der Reaktionslösung abgetrennt und aufgereinigt. Dazu wurde die erhaltene Suspension bei 7500 rpm (13206 rcf) für 5 min zentrifugiert, der Überstand verworfen und der Bodensatz in 30 mL heißem demineralisiertem Wasser dispergiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde die Suspension, die das gewaschene Produkt beinhaltete, mittels Gefriertrocknung vom Wasser getrennt. Es ergab sich eine Ausbeute von 55 mg.^[91]

6.2.6 Photokatalytische Zersetzung von Methylenblau über Poly(triazinimid)

Es wurden 50 mg des PTIs mit 98 mL demineralisiertem Wasser in einem Rundkolben vorgelegt. Die Suspension wurde für 5 min in ein Ultraschallbad gegeben, ehe unter Ausschluss von Helligkeit 2 mL einer Methylenblaulösung mit einer Konzentration von 0.5 g/L hinzugegeben wurde. Es wurde 1 h im Dunkeln gerührt, bevor der Kolben im Anschluss mit einer 300 W Xenon-Lampe bestrahlt wurde. Zwischen Lampe und Kolben befand sich ein mit Wasser gefüllter Filter, der thermische Effekte durch Infrarotstrahlung verhindert. Bei den Adsorptionsversuchen wurde alle 20 min eine Probe von 5 mL entnommen, bei der eigentlichen Farbstoffzersetzung alle 60 min. Die entnommene Probe wurde 3 min

bei 11000 rpm (28408 rcf) zentrifugiert und der Überstand durch einen Nylonspritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm gegeben.

Durch die Hinzugabe von konzentrierter Salzsäure beziehungsweise einer wässrigen 5 M Natriumhydroxidlösung wurde der pH-Wert auf pH 3 beziehungsweise pH 11 angepasst. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Messgerät kontrolliert.

Die Stabilität des Katalysators wurde untersucht, indem nach dem ersten Durchgang, der wie oben beschrieben durchgeführt wurde, sämtliche Proben kombiniert und mittels Zentrifugation für 15 min bei 11000 rpm (28408 rcf) bei 5 °C von der MB-Lösung getrennt wurden. Anschließend wurde der Katalysator in 30 mL demineralisiertem Wasser dispergiert und nach Einstellen des Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichtes erneut mittels Zentrifugation von der Lösung abgetrennt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt.

Die Experimente zur Untersuchung der aktiven Spezies im Zersetzungsprozess wurden durchgeführt, indem die photokatalytische Zersetzung wie oben beschrieben, aber in einer *tert*-Butanol (10 vol.%), EDTA 2Na (1 mmol) oder 1,4- Benzochinon (10 mmol) Lösung durchgeführt wurde.

6.2.7 Elektrochemisch induzierte Synthese von molekular dotiertem Poly(triazinimid)

Es wurden 630 mg (5 mmol) Melamin und 800 mg (20 mmol) Natriumhydroxid in 100 mL demineralisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst. In einem Dreielektrodenaufbau bestehend aus jeweils einer Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin sowie einer Ag/AgCl/KCl-Referenzelektrode fand die Reaktion statt. Der Aufbau ist in Abbildung 6.2 schematisch gezeigt. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode betrug 0.5 cm und es wurde eine Spannung von 5 V über 90 min bei kontinuierlichem Rühren angelegt. Es ergab sich ein Strom von 600 mA.

Das Produkt wurde in Lösung erhalten und konnte durch die Hinzugabe von Salzsäure gefällt werden. Dazu wurde mithilfe eines pH-Meters der pH-Wert auf 5.5 eingestellt. Mittels Zentrifugation bei 7500 rpm (13206 rcf) wurde das Produkt von der Reaktionslösung abgetrennt und im Anschluss zweimal mit 30 mL heißem demineralisiertem Wasser gewaschen.

Zur molekularen Dotierung wurde 2,4,6-Triaminopyrimidin verwendet. Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Jedoch wurde Melamin zu 0, 25, 50, 75 oder 100 mol% durch 2,4,6-Triaminopyrimidin ersetzt. Des Weiteren ergaben sich in dieser Reihenfolge veränderte Reaktionszeiten von 90, 210, 240, 330 und 300 min.

6.2.8 Photokatalytische Zersetzung von Methylenblau über molekular dotiertem Poly(triazinimid)

Es wurden 50 mg des PTIs mit 98 mL demineralisiertem Wasser in einem Rundkolben vorgelegt. Die Suspension wurde für 5 min in ein Ultraschallbad gegeben, ehe unter Ausschluss von Helligkeit 2 mL einer Methylenblaulösung mit einer Konzentration von 0.5 g/L hinzugegeben wurde. Es wurde 140 min im Dunkeln gerührt, bevor im Anschluss der Kolben mit einer 300 W Xenon-Lampe bestrahlt wurde. Zwischen Lampe und Kolben befand sich ein mit Wasser gefüllter Filter, der thermische Effekte durch Infrarotstrahlung verhindert. Bei den Adsorptionsversuchen wurde alle 20 min eine Probe von 5 mL entnommen, bei der eigentlichen Farbstoffzersetzung alle 60 min. Die entnommene Probe wurde 3 min bei 11000 rpm (28408 rcf) zentrifugiert und der Überstand durch einen Nylonspritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm gegeben.

Die Stabilität des Katalysators wurde untersucht, indem nach dem ersten Durchgang, der wie oben beschrieben durchgeführt wurde, sämtliche Proben kombiniert und mittels Zentrifugation für 15 min bei 11000 rpm (28408 rcf) bei 5 °C von der MB-Lösung getrennt wurden. Anschließend wurde der Katalysator in 30 mL demineralisiertem Wasser dispergiert und nach Einstellen des Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichtes erneut mittels Zentrifugation von der Lösung abgetrennt. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Die Experimente zur Untersuchung der aktiven Spezies im Zersetzungsprozess wurden durchgeführt, indem die photokatalytische Zersetzung wie oben beschrieben, aber in einer *tert*-Butanol (10 vol %), EDTA 2Na (1 mmol) oder 1,4- Benzochinon (10 mmol) Lösung durchgeführt wurde.

6.2.9 Photokatalytische Wasserstoffgenerierung über molekular dotiertem Poly(triazinimid)

Es wurden 50 mg der unterschiedlichen PTI Proben (0, 25, 50, 75 und 100 % TAP) in einer wässrigen Lösung mit 10 vol.% Triethanolamin in einem Pyrexbehälter dispergiert. Der Behälter wurde mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet, um Luft zu entfernen. Der Behälter wurde von oben mit einer Xenon-Lampe (150 W) bestrahlt. Als Trägergas diente Stickstoff und die entstehenden Gase wurden mittels Gaschromatographie charakterisiert.

6.2.10 Anlagerung von Goldnanopartikeln an Poly(triazinimid)

Die Anlagerung von Goldnanopartikeln wurde nach der Veröffentlichung von Cheng et al. vollzogen.^[40] Dazu wurden 50 mg PTI in 35 mL einer wässrigen 0.055 M HAuCl⁴ Lösung in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum vorgelegt und für 1 h im Dunklen gerührt. Im Anschluss wurden 8 mL Methanol hinzugegeben und für 10 min Stickstoff in die Lösung eingeleitet. Unter Kühlung mit einem Eisbad wurde für 4 h unter Bestrahlung mit einer Xenon-Lampe (300 W) gerührt. Im Anschluss wurde das PTI durch Zentrifugation von der Reaktionslösung abgetrennt und dreimal mit 30 mL demineralisiertem Wasser gewaschen (7500 rpm (13206 rcf)).

6.3 Experimente zum elektrischen Transport in kolloidal synthetisierten Nanokristallen

6.3.1 Synthese von PbI₂-Nanoblättern

Die hier beschriebene Synthese wurde von Eugen Klein durchgeführt und die fertigen Nanoblätter von ihm für weiterführende Experimente, die in dieser Arbeit beschrieben werden, erhalten.

In einem 50 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Septum und Temperaturfühler wurden 860 mg (2.3 mmol) Blei(II)-acetat Trihydrat in 20 mL (60 mmol) Ölsäure vorgelegt und bei 80 °C unter Rühren unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Entstehende Essigsäure wurde durch das Anlegen von Vakuum für 90 min entfernt. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre 2 mL einer Lösung aus 48.7 mg (0.17 mmol) 1,2-Diiodethan in 3 mL (9 mmol) Ölsäure hinzugegeben. Nach 4 min wurden 0.06 mL Trioctylphosphin (TOP) hinzugegeben und für weitere 4.5 bis 64.5 min gerührt, bevor die Heizquelle entfernt wurde und die Lösung natürlich abgekühlt wurde. Nachdem die Temperatur unter 60 °C gefallen war, wurden die entstandenen Partikel durch Zentrifugation bei 4000 rpm (7043 rcf) von der Lösung abgetrennt, zweimal mit Toluol gewaschen und anschließend in Toluol in einem Gefrierfach gelagert.^[182]

6.3.2 Synthese von PbI₂-Nanoringen

Die hier beschriebene Synthese wurde von Eugen Klein durchgeführt und die von ihm erhaltenen PbI₂-Nanoringe in weiteren Experimenten, die in dieser Arbeit beschrieben werden, untersucht.

Zunächst wurden nach der in Abschnitt 6.3.1 beschriebenen Methode PbI₂-Nanoblätter synthetisiert. Dabei wurde jedoch statt 20 mL (60 mmol) Ölsäure 20 ml (115 mmol) an Nonansäure verwendet.

Anschließend wurden in einem 50 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Septum und Temperaturfühler 10 mL (63.5 mmol) Diphenylether und 0.06 bis 0.12 mL (0.135 bis 0.270 mmol) TOP unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde für 1 h Vakuum angelegt, bevor die Apparatur wieder mit Stickstoff geflutet wurde und die gewünschte Temperatur zwischen 30 und 250 °C eingestellt wurde. Durch die Injektion von 1 mL der zuvor synthetisierten PbI₂-Nanoblätter wurde die Reaktion gestartet. Nach 10 min wurde die Heizquelle entfernt und die erhaltenen PbI₂-Nanoringe mittels Zentrifugation bei 4000 rpm (7043 rcf) von der Lösung abgetrennt, zweimal mit Toluol gewaschen und anschließend in Toluol in einem Gefrierfach gelagert.

6.3.3 Präparation von elektrischen Bauteilen aus PbI₂-Nanoblättern und Nanoringen

Die elektrische Kontaktierung der PbI2-Nanostrukturen fand durch Elektronenstrahllithographie statt. Dazu wurden zunächst 100 µL der Nanopartikelsuspension mit 500 µL Toluol vermischt und 5 min bei 15000 rpm (20627 rcf) zentrifugiert. Der Rückstand wurde erneut in 500 µL Toluol dispergiert. 50 µL dieser Suspension wurden auf ein circa 1 cm x 1 cm großes Substrat mit Markerfeldern, das aus einem Si/SiO2-Wafer mit 300 nm thermischem Oxid bestand, getropft. Nachdem sämtliches Lösungsmittel verdampft war, wurde das Substrat für 1 s in Toluol getunkt und anschließend in einem Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurde mittels optischer Mikroskopie die Lage der PbI2-Nanostrukturen in Bezug auf die Markerfelder ermittelt und mittels der CAD-Software Elphy *Ouantum* der Firma Raith eine Maske für die Elektronenstrahllithographie erstellt. Das Substrat wurde im nächsten Schritt mit einem positiv Polymethylmethacrylat (PMMA) Lack (AR-P 632.06 der Firma Allresist) durch Rotationsbeschichtung beschichtet. Dazu wurden 75 µL des Lacks auf das Substrat getropft und 57 s bei 4000 rpm rotiert (in 3 s beschleunigt auf 4000 rpm). Im Anschluss wurde das Substrat für 3 min bei 150 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Die Belichtung des Lacks fand durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops (FEI Quanta: 20 kV Beschleunigungsspannung, 20 µm Blende, Spotsize 4.5, Dosisfaktor 3) statt. Das belichtete Substrat wurde 60 s in einer Lösung aus 12.5 vol.% Methylisobutylketon in 2-Propanol entwickelt. In die so entstandenen Freiräume wurden mittels thermischen Verdampfens 3 nm Titan und 22 nm Gold aufgedampft. In einem anschließenden Lift-off-Schritt wurden die zuvor nicht belichteten und entwickelten Bereiche von überschüssigem PMMA und Metall

befreit, indem das Substrat über Nacht in ein Bad aus Chlorbenzol gegeben wurde. Anschließend wurde das Substrat mit Chlorbenzol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet, bevor die elektrische Charakterisierung durchgeführt wurde. Dazu wurde das Substrat in einer Vakuumprobestation (Lakeshore-Desert, Restdruck unter 10⁻⁵ mbar) platziert und Stromspannungskennlinien mit einem Parameteranalyzer (Keithley *4200-SCS*) unter Bestrahlung mit einem 405 nm Laser (Cobolt *06-MLD*) bei unterschiedlichen Intensitäten aufgenommen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Andruleit, J. Meßner, M. Pein, D. Rebscher, M. Schauer, S. Schmidt, G. von Goerne, *Zeitschrift für Energiewirtschaft* **2018**, *42*, 179–191.
- [2] C. Kost, S. Shammugam, V. Jülch, H.-T. Nguyen, T. Schlegl, H.-M. Henning, A. Bett, *Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien*, *März* 2018, **2018**.
- [3] W. J. Ripple, C. Wolf, T. M. Newsome, M. Galetti, M. Alamgir, E. Crist, M. I. Mahmoud, W. F. Laurance, *Bioscience* **2017**, *67*, 1026–1028.
- [4] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 686–694.
- [5] Q. Dong, N. Mohamad Latiff, V. Mazánek, N. F. Rosli, H. L. Chia, Z. Sofer, M. Pumera, ACS Appl. Nano Mater. 2018, 1, 4442–4449.
- [6] W. J. Ong, L. L. Tan, Y. H. Ng, S. T. Yong, S. P. Chai, Chem. Rev. 2016, 116, 7159–7329.
- [7] K. Takanabe, ACS Catal. 2017, 7, 8006–8022.
- [8] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* 2009, *8*, 76–80.
- [9] F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 2717–2720.
- [10] K. Maeda, K. Sekizawa, O. Ishitani, Chem. Commun. 2013, 49, 10127.
- [11] M. Z. Jacobson, *Science* **2005**, *308*, 1901–1905.
- [12] A. Heinzel, V. M. Barragán, J. Power Sources 1999, 84, 70–74.
- [13] D. Akinwande, N. Petrone, J. Hone, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–12.
- [14] D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, S. Liu, *Nat. Commun.* 2018, 9, 3239.
- [15] A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forró, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, *Nature* 1999, 397, 673–675.
- [16] M. M. Ramin Moayed, T. Bielewicz, M. S. Zöllner, C. Herrmann, C. Klinke, *Nat. Commun.* 2017, *8*, 15721.
- [17] J. Liebig, Ann. der Pharm. 1834, 10, 1–47.
- [18] P. Klason, J. für Prakt. Chemie 1885, 33, 285–289.
- [19] A. I. Finkel'shtein, N. V Spiridonova, Russ. Chem. Rev. 1964, 33, 400–405.
- [20] A. Y. Liu, M. L. Cohen, Science 1989, 245, 841-842.

- [21] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science* **1993**, *261*, 334–337.
- [22] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53–55.
- [23] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 10362–10365.
- [24] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. A Eur. J.* 2007, 13, 4969–4980.
- [25] F. K. Kessler, Y. Zheng, D. Schwarz, C. Merschjann, W. Schnick, X. Wang, M. J. Bojdys, *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 17030.
- [26] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, Angew. Chemie Int. Ed. 2012, 51, 68–89.
- [27] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen, J. Mater. Chem. 2011, 21, 14398–14401.
- [28] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2009**, *25*, 10397–10401.
- [29] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, J. Mater. Chem. 2008, 18, 4893–4908.
- [30] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10288–10300.
- [31] X. Chen, J. Zhang, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 11658–11659.
- [32] Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, X. Wang, Chem. Mater. 2010, 22, 5119–5121.
- [33] Y. Wang, H. Li, J. Yao, X. Wang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* 2011, 2, 446–450.
- [34] Z. Ding, X. Chen, M. Antonietti, X. Wang, *ChemSusChem* **2010**, *4*, 274–281.
- [35] F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16299–16301.
- [36] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, M. Antonietti, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 2362– 2365.
- [37] X. Jin, V. V. Balasubramanian, S. T. Selvan, D. P. Sawant, M. A. Chari, G. Q. Lu, A. Vinu, Angew. Chemie 2009, 121, 8024–8027.
- [38] K. K. R. Datta, B. V. S. Reddy, K. Ariga, A. Vinu, Angew. Chemie Int. Ed. 2010, 49, 5961–5965.
- [39] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2010**, *26*, 3894–3901.
- [40] N. Cheng, J. Tian, Q. Liu, C. Ge, A. H. Qusti, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun, ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 6815–6819.
- [41] J. Fu, B. Chang, Y. Tian, F. Xi, X. Dong, J. Mater. Chem. A 2013, 1, 3083–3090.

142

- [42] T. S. Miller, A. B. Jorge, T. M. Suter, A. Sella, F. Corà, P. F. McMillan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15613–15638.
- [43] H. Shi, C. Zhang, C. Zhou, G. Chen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93615–93622.
- [44] J. Hong, W. Zhang, Y. Wang, T. Zhou, R. Xu, ChemCatChem 2014, 6, 2315–2321.
- [45] Y. He, Y. Wang, L. Zhang, B. Teng, M. Fan, Appl. Catal. B Environ. 2015, 168– 169, 1–8.
- [46] P. Xia, B. Zhu, J. Yu, S. Cao, M. Jaroniec, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 3230–3238.
- [47] G. Dong, L. Zhang, J. Mater. Chem. 2012, 22, 1160–1166.
- [48] M. Döblinger, B. V. Lotsch, J. Wack, J. Thun, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Commun.* **2009**, 1541.
- [49] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel, M. Antonietti, *Chem. Mater.* 2015, 27, 5170–5179.
- [50] D. Dontsova, C. Fettkenhauer, V. Papaefthimiou, J. Schmidt, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 772–778.
- [51] A. Savateev, S. Pronkin, J. D. Epping, M. G. Willinger, C. Wolff, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 167–174.
- [52] Z. Chen, A. Savateev, S. Pronkin, V. Papaefthimiou, C. Wolff, M. G. Willinger,
 E. Willinger, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1–8.
- [53] A. Savateev, S. Pronkin, M. G. Willinger, M. Antonietti, D. Dontsova, *Chem. -An Asian J.* **2017**, *12*, 1517–1522.
- [54] N. A. Rodríguez, A. Savateev, M. A. Grela, D. Dontsova, ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 22941–22949.
- [55] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, Angew. Chemie Int. Ed. 2008, 47, 3450–3453.
- [56] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [57] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, Adv. Mater. 2010, 22, 2202–2205.
- [58] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13333–13337.
- [59] E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 3213–3221.
- [60] M. B. Mesch, K. Bärwinkel, Y. Krysiak, C. Martineau, F. Taulelle, R. B. Neder, U. Kolb, J. Senker, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 16878–16890.

- [61] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos,
 I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*. 2004, *39*, 398–405.
- [62] M. J. Bojdys, N. Severin, J. P. Rabe, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 850–854.
- [63] K. Schwinghammer, M. B. Mesch, V. Duppel, C. Ziegler, J. Senker, B. V. Lotsch, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 1730–1733.
- [64] T. S. Miller, T. M. Suter, A. M. Telford, L. Picco, O. D. Payton, F. Russell-Pavier, P. L. Cullen, A. Sella, M. S. P. Shaffer, J. Nelson, V. Tileli, P. F. McMillan, C. A. Howard. *Nano Lett.* 2017, 17, 5891–5896.
- [65] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013, 52, 2435–2439.
- [66] Y. Ham, K. Maeda, D. Cha, K. Takanabe, K. Domen, *Chem. An Asian J.* **2013**, *8*, 218–224.
- [67] L. Lin, C. Wang, W. Ren, H. Ou, Y. Zhang, X. Wang, Chem. Sci. 2017, 8, 5506– 5511.
- [68] E. J. McDermott, E. Wirnhier, W. Schnick, K. S. Virdi, C. Scheu, Y. Kauffmann,
 W. D. Kaplan, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 8806– 8812.
- [69] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krasheninnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, M. J. Bojdys, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, 53, 7450–7455.
- [70] S. Y. Chong, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Antonietti, M. J. Bojdys, J. Mater. Chem. A 2013, 1, 1102–1107.
- [71] M. K. Bhunia, S. Melissen, M. R. Parida, P. Sarawade, J. M. Basset, D. H. Anjum, O. F. Mohammed, P. Sautet, T. Le Bahers, K. Takanabe, *Chem. Mater.* 2015, 27, 8237–8247.
- [72] B. V. Lotsch, W. Schnick, Chem. A Eur. J. 2007, 13, 4956–4968.
- [73] E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick, Chem. A Eur. J. 2013, 19, 2041–2049.
- [74] D. Xiang, G. Zeng, K. Zhai, L. Li, Z. He, Analyst 2011, 136, 2837.
- [75] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309–319.
- [76] X. She, H. Xu, Y. Xu, J. Yan, J. Xia, L. Xu, Y. Song, Y. Jiang, Q. Zhang, H. Li, J. Mater. Chem. A 2014, 2, 2563.

- [77] M. Arias, E. López, A. Nuñez, D. Rubinos, B. Soto, M. T. Barral, F. Díaz-Fierros, in *Eff. Miner. Interact. Soil Freshw. Environ.*, Springer US, Boston, MA, 1999, pp. 361–365.
- [78] W. Wu, J. Zhang, W. Fan, Z. Li, L. Wang, X. Li, Y. Wang, R. Wang, J. Zheng, M. Wu, H. Zeng, ACS Catal. 2016, 6, 3365–3371.
- [79] A. V. Semencha, L. N. Blinov, *Glas. Phys. Chem.* **2010**, *36*, 199–208.
- [80] Z. Zhou, J. Wang, J. Yu, Y. Shen, Y. Li, A. Liu, S. Liu, Y. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 2179–2182.
- [81] Y. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, X. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 50– 51.
- [82] C. Butchosa, T. O. McDonald, A. I. Cooper, D. J. Adams, M. A. Zwijnenburg, J. *Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4314–4324.
- [83] Z. Huang, F. Li, B. Chen, G. Yuan, RSC Adv. 2015, 5, 102700–102706.
- [84] Z. Zhou, Y. Shen, Y. Li, A. Liu, S. Liu, Y. Zhang, ACS Nano 2015, 9, 12480– 12487.
- [85] A. Sattler, W. Schnick, Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie 2010, 636, 2589–2594.
- [86] C. T. Seto, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 905–916.
- [87] A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, C. N. R. Rao, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1752–1753.
- [88] I. S. Choi, X. Li, E. E. Simanek, R. Akaba, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 684–690.
- [89] S. J. Makowski, P. Köstler, W. Schnick, Chem. A Eur. J. 2012, 18, 3248–3257.
- [90] W. Sawodny, K. Niedenzu, J. W. Dawson, J. Chem. Phys. 1966, 45, 3155–3156.
- [91] L. Heymann, B. Schiller, H. Noei, A. Stierle, C. Klinke, *ACS Omega* **2018**, *3*, 3892–3900.
- [92] Q. Lu, J. Deng, Y. Hou, H. Wang, H. Li, Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12251–12253.
- [93] J. Lu, J. X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, ACS Nano 2009, 3, 2367– 2375.
- [94] J. Jeong, C. Kim, J. Yoon, Water Res. 2009, 43, 895–901.
- [95] T. Charbouillot, M. Brigante, G. Mailhot, P. R. Maddigapu, C. Minero, D. Vione, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, 222, 70–76.

- [96] C. Gong, J. Jiang, D. Li, S. Tian, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11419.
- [97] M. K. Bhunia, K. Yamauchi, K. Takanabe, Angew. Chemie Int. Ed. 2014, 53, 11001–11005.
- [98] V. N. Khabashesku, J. L. Zimmerman, J. L. Margrave, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3264–3270.
- [99] M. Kim, S. Hwang, J.-S. Yu, J. Mater. Chem. 2007, 17, 1656–1659.
- [100] Y. Li, J. Zhang, Q. Wang, Y. Jin, D. Huang, Q. Cui, G. Zou, J. Phys. Chem. B **2010**, 114, 9429–9434.
- [101] W. Gao, in *Graphene Oxide*, Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 61–95.
- [102] B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, V. Kanan, S. Joshi, I. Visoly-Fisher, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–14.
- [103] J. Ederer, P. Janoš, P. Ecorchard, J. Tolasz, V. Štengl, H. Beneš, M. Perchacz, O. Pop-Georgievski, RSC Adv. 2017, 7, 12464–12473.
- [104] A. Stierle, T. F. Keller, H. Noei, V. Vonk, R. Roehlsberger, J. large-scale Res. Facil. JLSRF 2016, 2, A76.
- [105] J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 10671–10680.
- [106] A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, *Small* 2009, 5, 1841–1845.
- [107] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, Diam. Relat. Mater. 2016, 61, 46–55.
- [108] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, V. Fomenko, J. Solid State Chem. 2016, 241, 115–120.
- [109] P. C. Cross, J. Burnham, P. A. Leighton, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1134–1147.
- [110] Q. Sun, Vib. Spectrosc. 2009, 51, 213–217.
- [111] D. M. Carey, G. M. Korenowski, J. Chem. Phys. 1998, 108, 2669–2675.
- [112] J. Zhou, C. Deng, S. Si, Y. Shi, X. Zhao, *Electrochim. Acta* 2011, 56, 2062–2067.
- [113] Y. Li, R. Jin, G. Li, X. Liu, M. Yu, Y. Xing, Z. Shi, New J. Chem. 2018, 42, 6756– 6762.
- [114] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Zhu, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 9952–9961.
- [115] Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, Energy Environ. Sci. 2011, 4, 2922.
- [116] P. Kumar, R. Boukherroub, K. Shankar, J. Mater. Chem. A 2018, 6, 12876–12931.

- [117] T. Ma, J. Bai, Q. Wang, C. Li, Dalt. Trans. 2018, 47, 10240–10248.
- [118] M. Xie, W. Wei, Z. Jiang, Y. Xu, J. Xie, Ceram. Int. 2016, 42, 4158–4170.
- [119] S. Guo, Y. Zhu, Y. Yan, Y. Min, J. Fan, Q. Xu, Appl. Catal. B Environ. 2016, 185, 315–321.
- [120] P. Zhang, X. Li, C. Shao, Y. Liu, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 3281–3284.
- [121] D. H. Lan, H. T. Wang, L. Chen, C. T. Au, S. F. Yin, Carbon N. Y. 2016, 100, 81– 89.
- [122] C. Xu, Q. Han, Y. Zhao, L. Wang, Y. Li, L. Qu, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 1841– 1846.
- [123] F. Raziq, Y. Qu, X. Zhang, M. Humayun, J. Wu, A. Zada, H. Yu, X. Sun, L. Jing, J. Phys. Chem. C 2016, 120, 98–107.
- [124] Q. Han, C. Hu, F. Zhao, Z. Zhang, N. Chen, L. Qu, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 4612–4619.
- [125] J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, Angew. Chemie Int. Ed. 2010, 49, 441–444.
- [126] W. Xing, G. Chen, C. Li, Z. Han, Y. Hu, Q. Meng, Nanoscale 2018, 10, 5239– 5245.
- [127] W. Ho, Z. Zhang, W. Lin, S. Huang, X. Zhang, X. Wang, Y. Huang, ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 5497–5505.
- [128] E. Vorobyeva, Z. Chen, S. Mitchell, R. K. Leary, P. Midgley, J. M. Thomas, R. Hauert, E. Fako, N. López, J. Pérez-Ramírez, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 16393–16403.
- [129] J. Zhang, G. Zhang, X. Chen, S. Lin, L. Möhlmann, G. Dolega, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, Angew. Chemie Int. Ed. 2012, 51, 3183–3187.
- [130] C. Fettkenhauer, J. Weber, M. Antonietti, D. Dontsova, *RSC Adv.* 2014, 4, 40803–40811.
- [131] L. Heymann, S. C. Bittinger, C. Klinke, ACS Omega 2018, 3, 17042–17048.
- [132] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* 1918, 2, 98–101.
- [133] U. Holzwarth, N. Gibson, Nat. Nanotechnol. 2011, 6, 534.
- [134] N. Sundaraganesan, B. D. Joshua, C. Meganathan, S. Sebastian, Indian J. Chem. 2008, 47, 821–829.
- [135] B. Németh, C. Wéber, T. Veszprémi, T. Gáti, Á. Demeter, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4910–4918.

- [136] M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, Ž. Tomović, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Müllen, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4641–4645.
- [137] A. Du, S. Sanvito, Z. Li, D. Wang, Y. Jiao, T. Liao, Q. Sun, Y. H. Ng, Z. Zhu, R. Amal, S. C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 4393–4397.
- [138] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, P. M. Ajayan, Adv. Mater. 2013, 25, 2452–2456.
- [139] D. J. Martin, K. Qiu, S. A. Shevlin, A. D. Handoko, X. Chen, Z. Guo, J. Tang, Angew. Chemie Int. Ed. 2014, 53, 9240–9245.
- [140] J. Hong, X. Xia, Y. Wang, R. Xu, J. Mater. Chem. 2012, 22, 15006–15012.
- [141] X. Li, A. F. Masters, T. Maschmeyer, Chem. Commun. 2017, 53, 7438–7446.
- [142] L. Sun, M. Yang, J. Huang, D. Yu, W. Hong, X. Chen, Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 4943–4950.
- [143] Y. Di, X. Wang, A. Thomas, M. Antonietti, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 834–838.
- [144] Y. Shiraishi, Y. Kofuji, S. Kanazawa, H. Sakamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Chem. Commun.* 2014, 50, 15255–15258.
- [145] L. Ge, F. Zuo, J. Liu, Q. Ma, C. Wang, D. Sun, L. Bartels, P. Feng, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 13708–13714.
- [146] L. Wang, F. Zhao, Q. Han, C. Hu, L. Lv, N. Chen, L. Qu, Nanoscale 2015, 7, 9694–9702.
- [147] S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, Adv. Mater. 2015, 27, 2150–2176.
- [148] W. Yu, D. Xu, T. Peng, J. Mater. Chem. A 2015, 3, 19936–19947.
- [149] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Angew. Chemie Int. Ed. 2007, 46, 4630–4660.
- [150] D. V Talapin, J.-S. Lee, M. V Kovalenko, E. V Shevchenko, Chem. Rev. 2010, 110, 389–458.
- [151] A. P. Alivisatos, Science 1996, 271, 933–937.
- [152] F. P. García de Arquer, A. Armin, P. Meredith, E. H. Sargent, *Nat. Rev. Mater.* 2017, 2, 16100.
- [153] Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, Angew. Chemie Int. Ed. 2006, 45, 3414–3439.
- [154] S. Dogan, T. Bielewicz, Y. Cai, C. Klinke, Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 073102.
- [155] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 699–712.
- [156] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, Angew.

Chemie - Int. Ed. 2011, 50, 11093–11097.

- [157] J. A. Liddle, G. M. Gallatin, ACS Nano 2016, 10, 2995–3014.
- [158] Günter Schmid, *Nanoparticles From Theory to Application*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [159] H. Goesmann, C. Feldmann, Angew. Chemie Int. Ed. 2010, 49, 1362–1395.
- [160] A. Gutsch, H. Mühlenweg, M. Krämer, Small 2004, 1, 30-46.
- [161] N. Pinna, M. Niederberger, Angew. Chemie Int. Ed. 2008, 47, 5292–5304.
- [162] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate, Y. Xia, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1907–1921.
- [163] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, Angew. Chemie Int. Ed. 2005, 44, 7174–7199.
- [164] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 5343–5344.
- [165] H. Yu, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9198–9199.
- [166] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Chem. Mater. 2001, 13, 2313–2322.
- [167] V. K. Lamer, R. H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 4847–4854.
- [168] M. Volkmann, Untersuchung Der Elektrischen Transporteigenschaften Durch Hochgeordnete Kolloidale Nanopartikelstrukturen Und Darauf Basierende Anwendungskonzepte, Universität Hamburg, 2017.
- [169] H. Reiss, J. Chem. Phys. 1951, 19, 482–487.
- [170] X. Peng, Adv. Mater. 2003, 15, 459–463.
- [171] C. Schliehe, B. H. Juarez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Science* 2010, 329, 550–553.
- [172] T. Bielewicz, M. M. Ramin Moayed, V. Lebedeva, C. Strelow, A. Rieckmann, C. Klinke, *Chem. Mater.* 2015, 27, 8248–8254.
- [173] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12700– 12706.
- [174] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* 2000, 404, 59–61.
- [175] Z. Zhang, X. Zhong, S. Liu, D. Li, M. Han, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, 44, 3466–3470.
- [176] O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 291–293.

- [177] Y. W. Jun, S. M. Lee, N. J. Kang, J. Cheon, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5150– 5151.
- [178] Z. A. Peng, X. Peng, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 1389–1395.
- [179] S.-M. Lee, Y. Jun, S.-N. Cho, J. Cheon, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11244–11245.
- [180] R. Lesyuk, E. Klein, I. Yaremchuk, C. Klinke, Nanoscale 2018, 10, 20640–20651.
- [181] F. Li, M. M. Ramin Moayed, F. Gerdes, S. Kull, E. Klein, R. Lesyuk, C. Klinke, J. Mater. Chem. C 2018, 6, 9410–9419.
- [182] E. Klein, R. Lesyuk, C. Klinke, Nanoscale 2018, 10, 4442-4451.
- [183] F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke, Nano Lett. 2017, 17, 4165–4171.
- [184] A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, A. V. Batista da Silva, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1930–1932.
- [185] Y. Chang, R. B. James, *Phys. Rev. B* 1997, 55, 8219–8225.
- [186] R. S. MITCHELL, Zeitschrift für Krist. Cryst. Mater. 1959, 111, 372–384.
- [187] M. Y. Khilji, W. F. Sherman, G. R. Wilkinson, J. Raman Spectrosc. 1982, 13, 127– 133.
- [188] V. K. Agrawal, G. K. Chadha, G. C. Trigunayat, Acta Crystallogr. Sect. A 1970, 26, 140–144.
- [189] P. C. Jain, G. C. Trigunayat, Acta Crystallogr. Sect. A 1977, 33, 255–256.
- [190] M. A. Shah, M. A. Wahab, J. Mater. Sci. Lett. 2000, 19, 1813–1816.
- [191] E. Klein, L. Heymann, A. B. Hungria, R. Lesyuk, C. Klinke, Nanoscale 2018, 10, 21197–21208.
- [192] S. Roth, W. R. Willig, Appl. Phys. Lett. 1971, 18, 328–330.
- [193] X. H. Zhu, Z. R. Wei, Y. R. Jin, A. P. Xiang, Cryst. Res. Technol. 2007, 42, 456– 459.
- [194] J. Zhang, T. Song, Z. Zhang, K. Ding, F. Huang, B. Sun, J. Mater. Chem. C 2015, 3, 4402–4406.
- [195] R. Frisenda, J. O. Island, J. L. Lado, E. Giovanelli, P. Gant, P. Nagler, S. Bange, J. M. Lupton, C. Schüller, A. J. Molina-Mendoza, L. Aballe, M. Foerster, T. Korn, M. A. Nino, D. P. de Lara, E. M. Pérez, J. Fernandéz-Rossier, A. Castellanos-Gomez, *Nanotechnology* 2017, 28, 455703.
- [196] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, *Sci. Rep.* 2012, 2, 1–7.

- [197] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014, 53, 9898–9903.
- [198] M. Buscema, J. O. Island, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. Van Der Zant, A. Castellanos-Gomez, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 3691–3718.
- [199] G. Konstantatos, E. H. Sargent, Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 391-400.
- [200] P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, K. Xiao, ACS Nano 2012, 6, 5988–5994.
- [201] P. Ramasamy, D. Kwak, D. H. Lim, H. S. Ra, J. S. Lee, *J. Mater. Chem. C* 2016, *4*, 479–485.
- [202] L. Lv, Y. Xu, H. Fang, W. Luo, F. Xu, L. Liu, B. Wang, X. Zhang, D. Yang, W. Hu, A. Dong, *Nanoscale* 2016, 8, 13589–13596.
- [203] S. Acharya, M. Dutta, S. Sarkar, D. Basak, S. Chakraborty, N. Pradhan, Chem. Mater. 2012, 24, 1779–1785.
- [204] R. B. Jacobs-Gedrim, M. Shanmugam, N. Jain, C. A. Durcan, M. T. Murphy, T. M. Murray, R. J. Matyi, R. L. Moore, B. Yu, ACS Nano 2014, 8, 514–521.
- [205] F. Xia, T. Mueller, Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* 2009, 4, 839–843.
- [206] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, "GESTIS - Stoffdatenbank," zu finden unter www.dguv.de/ifa/gestis/, 01/2019.

8 Anhang

8.1 Chemikalien

Tabelle 8.1VerwendeteChemikalienmitdendazugehörigenPiktogrammen,Signalwörtern sowie H- und P-Sätzen.[206]

Substanz (Bezugsquelle)	Piktogramme & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Melamin (Sigma Aldrich)	Η	Kein Gefahrstoff nach GHS	5.
Dicyandiamid (Sigma Aldrich)	Kein Gefahrstoff nach GHS.		
Urea (Alfa Aesar)	Kein Gefahrstoff nach GHS.		
Schwefelsäure (VWR Chemicals)	Gefahr	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Natriumhydroxid (Grüssing)	Gefahr	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
2,4,6- Triaminopyrimidin (Sigma Aldrich)	Achtung	315, 319, 335	261, 280, 304+340, 305+351+338, 405, 501
Dimethylsulfoxid (Acros)		Kein Gefahrstoff nach	GHS.

Chemikalien

Substanz (Bezugsquelle)	Piktogramme & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Methylenblau (Merck)	Achtung	302	301+312+330
Naphtholgelb S (Alfa Aesar)	Achtung	317, 373	260, 280
Dinatrium- dihydrogenethylen- diamintetraacetat (Sigma Aldrich)	Achtung	332, 373	260
<i>para</i> -Benzochinon (Fluka)	Gefahr	301+331, 315, 319, 335, 400	261, 273, 301+310, 305+351+338, 311
<i>tert-</i> Butanol (Grüssing)	Gefahr	225, 332, 319, 335	210, 305+351+338, 403+233
Nitromethan (Fluka)	Gefahr	226, 302, 331, 351	210, 261, 280, 304+340+311, 370+378, 403+233
Triethanolamin	I	 Kein Gefahrstoff nach GHS	<u>}</u> .

Anhang

Substanz (Bezugsquelle)	Piktogramme & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Tetrachlorogoldsäure (Alfa Aesar)	Gefahr	314, 317	280. 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310
Methanol (VWR)	Gefahr	225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235
Methylisobutylketon (Sigma Aldrich)	Gefahr	225, 332, 335, 319, EU066	210, 305+351+338, 304+340
2-Propanol (VWR)	Gefahr	225, 319, 336	210, 233, 240, 305+351+338, 403+235
PMMA-Lack (AR-P 632.06 Allresist)	Achtung	226	210, 303+361+353, 370+378, 403+235
Chlorbenzol	Achtung	226, 332, 315, 411	260, 262, 273, 403

8.2 H und P-Sätze

Die im Folgenden aufgeführten "Hazard and Precautionary Statements", die im deutschen Sprachgebrauch als Gefahren- und Präventionssätze (kurz: H und P-Sätze) geläufig sind, sind nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 aufgelistet. Sie beinhaltet die Änderungen, die sich aus der 8. Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt (8. ATP, Verordnung (EU) 2016/918) ergeben.

Gefahrenhinweise - physikalische Gefahren

- H200 Instabil, explosiv.
- H201 Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
- H202 Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H203 Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H204 Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
- H205 Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
- H220 Extrem entzündbares Gas.
- H221 Entzündbares Gas.
- H222 Extrem entzündbares Aerosol.
- H223 Entzündbares Aerosol.
- H224 Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H229 Behälter steht unter Druck: Kann bei Erwärmung bersten.
- H230 Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren.
- H231 Kann auch in Abwesenheit von Luft bei erhöhtem Druck und/oder erhöhter Temperatur explosionsartig reagieren.
- H240 Erwärmung kann Explosion verursachen.
- H241 Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
- H242 Erwärmung kann Brand verursachen.
- H250 Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H251 Selbsterhitzungsfähig kann sich selbst erhitzen; kann in Brand geraten.
- H252 In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270 Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
- H271 Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.

- H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281 Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -verletzungen verursachen.
- H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

Gefahrenhinweise – Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310 Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311 Giftig bei Hautkontakt.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden. (Entfällt, wenn H314 gegeben ist.)
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340 Kann genetische Defekte verursachen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H350 Kann Krebs erzeugen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen <konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.

- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen < konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt > <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- H370 Schädigt die Organe <oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H371 Kann die Organe schädigen <oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H372 Schädigt die Organe <alle betroffenen Organe nennen> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H373 Kann die Organe schädigen <alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.

Gefahrenhinweise – Gesundheitsgefahren Codes

Bedeutung der Codes:

F/D Großbuchstaben = Kann

f/d Kleinbuchstaben = Kann vermutlich

Bei H350 gibt es eine andere Bedeutung:

Der Buchstabe bedeutet immer »Kann«.

- d (dermal) = Hautkontakt
- i (inhalativ) = Einatmen
- o (oral) = Verschlucken

H350d	Kann bei Hautkontakt Krebs erzeugen.
H350i	Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H350o	Kann bei Verschlucken Krebs erzeugen.
H360F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib
	schädigen.

H360Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit
	beeinträchtigen.
H361f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im
	Mutterleib schädigen.

Gefahrenhinweise – Gesundheitsgefahren Kombinationen

H300+H310	Lebensgefahr bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H300+H330	Lebensgefahr bei Verschlucken oder Einatmen.
H310+H330	Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen.
H300+H310+H330	Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H301+H311	Giftig bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H301+H331	Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.
H311+H331	Giftig bei Hautkontakt oder Einatmen.
H301+H311+H331	Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H302+H312	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
H302+H332	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.
H312+H332	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen.
H302+H312+H332	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen

Gefahrenhinweise – Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen. (Entfällt, wenn H410 gegeben ist.)
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.
- H420 Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre.

EUH-Sätze – Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente Physikalische Gefahren

EUH001	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH018	Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf/Luft-Gemische
	bilden.
EUH019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.

Ergänzende Informationen für Gefahrenhinweise der physikalischen Gefahren

EUH201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern
	gekaut oder gelutscht werden könnten.
EUH201A	Achtung! Enthält Blei.
EUH202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider
	zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase
	(Chlor) freigesetzt werden können.
EUH207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe.
	Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH208	Enthält <name des="" sensibilisierenden="" stoffes="">. Kann allergische Reaktionen</name>
	hervorrufen. (Kann entfallen, wenn EUH204 oder EUH205 angewendet wird.)
EUH209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
EUH209A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung
	einhalten.

Gesundheitsgefährliche Eigenschaften

EUH029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.

EUH066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

EUH070 Giftig bei Berührung mit den Augen.

EUH071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.

Umweltgefährliche Eigenschaften

Mit der 2. Anpassung an den technischen Fortschritt wurde der vorhandene Satz EUH059 gestrichen und durch H420 ersetzt.

Sicherheitshinweise – Allgemein

- P101 Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
- P102 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- P103 Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

Sicherheitshinweise – Prävention

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitsratschläge lesen und verstehen.
- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
- P211 Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
- P220 Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten.
- P222 Kein Kontakt mit Luft zulassen.
- P223 Keinen Kontakt mit Wasser zulassen.
- P230 Feucht halten mit ...
- P231 Inhalt unter inertem Gas/... handhaben und aufbewahren.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalverpackung aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte [elektrische / Lüftungs- / Beleuchtungs- / ...] Geräte verwenden.
- P242 Funkenarmes Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.
- P244 Ventile und Ausrüstungsteile öl- und fettfrei halten.
- P250 Nicht schleifen / stoßen / reiben/ ...
- P251 Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Berührung während Schwangerschaft und Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.

- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P282 Schutzhandschuhe mit Kälteisolierung / Gesichtsschild / Augenschutz tragen.
- P283 Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 [Bei unzureichender Lüftung] Atemschutz tragen.

Sicherheitshinweise – Prävention Kombinationen

P231+P232 Inhalt unter inertem Gas/ ... handhaben und aufbewahren. Vor Feuchtigkeit schützen.

Sicherheitshinweise – Reaktion

- P301 BEI VERSCHLUCKEN:
- P302 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
- P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
- P304 BEI EINATMEN:
- P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
- P306 BEI KONTAMINIERTER KLEIDUNG:
- P308 BEI Exposition oder falls betroffen:
- P310 Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.
- P311 Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen [oder nassen Verband anlegen].
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.

- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser / ... waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P364 Und vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr.
- P373 Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Bei Undichtigkeit alle Zündquellen entfernen.
- P390 Ausgetretene Mengen zur Vermeidung von Materialschäden aufnehmen.
- P391 Ausgetretene Mengen auffangen.

Sicherheitshinweise – Reaktion Kombinationen

P301+P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM, Arzt oder
	anrufen.
P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM,
	Arzt oder anrufen.
P301+P330+P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302+P334	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen oder nassen
	Verband anlegen.
P302+P335+P334	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Lose Partikel von der Haut abbürsten.
	In kaltes Wasser tauchen [oder nassen Verband anlegen].
P302+P352	Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser / waschen.
----------------------	--
P303+P361+P353	Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten
	Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder
	duschen].
P304+P340	Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte
	Atmung sorgen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit
	Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit
	entfernen. Weiter spülen.
P306+P360	BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut
	sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
P308+P311	BEI Exposition oder falls betroffen: Giftinformationszentrum, Arzt oder
	anrufen.
P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe
	hinzuziehen.
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333+P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe
	hinzuziehen.
P336+P315	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht
	reiben. Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe
	hinzuziehen.
P342+P311	Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum, Arzt oder
	anrufen.
P361+P364	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen und vor erneutem
	Tragen waschen.
P362+P364	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P370+P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P370+P378	Bei Brand: zum Löschen verwenden.
P370+P372+P380+P373	Bei Brand: Explosionsgefahr. Umgebung räumen. KEINE Brandbekämpfung,
	wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
P370+P380+P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der
	Entfernung bekämpfen.
P370+P380+P375[+P378	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus
	der Entfernung bekämpfen. [zum Löschen verwenden.] (Angabe in
	[], sollte sich Wasser nicht als Löschmittel eignen.)

H und P-Sätze

P371+P380+P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

Sicherheitshinweise – Aufbewahrung

- P401 Aufbewahren gemäß ...
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem / ... Behälter mit korrosionsbeständiger Innenauskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln oder Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen nicht über ...°C / ...°F aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen über 50 °C / 122 °F aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ...kg / ...lbs bei Temperaturen nicht über ...°C / ...°F aufbewahren.
- P420 Getrennt aufbewahren.

Sicherheitshinweise – Aufbewahrung Kombinationen

- P402+P404 An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P403+P233 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
- P403+P235 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
- P410+P403 Vor Sonnenbestrahlung schützen. An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410+P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen. Nicht Temperaturen über 50 °C / 122 °F aussetzen.

Sicherheitshinweise – Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.
- P502 Informationen zur Wiederverwendung oder Wiederverwertung beim Hersteller oder Lieferanten erfragen.

9 Danksagung

Prof. Dr. Christian Klinke danke ich für die schöne Zeit, die ich in seinem Arbeitskreis verbringen durfte und die Freiheiten, die ich in der Auswahl meiner Forschungsthemen und deren Erforschung hatte. Für die flache Hierarchie, das Ermöglichen von Konferenzteilnahmen, die exzellenten Forschungsbedingungen und das entspannte Miteinander bin ich sehr dankbar.

Prof. Dr. Alf Mews danke ich für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit und sein Engagement im Studiengang Nanowissenschaften, den ich im ersten Jahrgang durchlaufen durfte.

Mein Dank gilt allen im Arbeitskreis Klinke, mit denen ich zusammenarbeiten konnte: Michaela Meyns, Sandra Möller, Sedat Dogan, Svenja Willing, Angelique Rieckmann, Hauke Lehmann, Gabriele Selvaggio, Vera Lebedeva, Mirjam Volkmann, Thomas Bielewicz, Mehdi Ramin, Frauke Gerdes, Eugen Klein, Sascha Kull, Fu Li, Rostyslav Lesyuk, Michael Galchenko, Andrés Black, Irina Nefedova und Liwei Dai. Vielen Dank für die schöne Zeit, das entspannte, freundschaftliche und konstruktive Miteinander und die vielen schönen Unternehmungen. Speziell möchte ich mich zudem bei Mirjam, Frauke, Thomas und Eugen für die Unterstützung durch TEM und XRD bedanken. Hauke gilt mein Dank für die Einweisung in die Lithographie und den elektrischen Transport.

Ich möchte mich bei meinen Bacheloranten Katharina Straka und Björn Schiller sowie bei meinen Praktikanten Felix Bourier, Johanna Härdter, Christian Castillo Delgadillo und Sophia Bittinger für die praktische Unterstützung bedanken. Ohne sie wäre die vorliegende Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen.

Mein Dank gilt Miriam Regue für die Messungen zur Bestimmung der Wasserstoffevolutionsrate von PTI und Heshmat Noei für die Charakterisierung mittels XPS. Für die Unterstützung durch die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen und Elektronenmikroskopaufnahmen möchte ich mich bei Almut Barck, Robert Schön, Daniela Weinert, Stefan Werner und Andreas Kornowski bedanken.

Der NMR-Abteilung und vor allem Dr. Young-Joo Lee danke ich für die Diskussion und Durchführung der NMR-Experimente.

Ein großer Dank gilt meiner Familie, die mich immer bedingungslos auf meinem Weg unterstützt und mir die eine oder andere Last von den Schultern genommen hat. Ohne ihre Hilfe und den Glauben an mich wären mein Studium und die Promotion so nicht möglich gewesen.

Ich danke Sebastian Bronst, Eugen Klein und Sascha Kull für die Unterstützung durch das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Zudem bin ich allen weiteren Personen dankbar, die hier keine Erwähnung gefunden haben, jedoch zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

10 Lebenslauf

Entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen.

Entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen.

11 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 09. Januar 2019