

# Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln auf mesostrukturierten Faservliesen als heterogenes Trägermaterial für Anwendung in der Katalyse

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
in der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften  
(BayNAT)  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

***Julia Anuscha Kronawitt***

aus Schwäbisch Hall

Bayreuth 2020

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2016 bis Mai 2019 am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Andreas Greiner angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 08.01.2020

Zulassung durch das Leitungsgremium: 28.01.2020

Wissenschaftliches Kolloquium: 29.06.2020

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Markus Lippitz

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Andreas Greiner (Gutachter)

Prof. Dr. Anna Schenk (Gutachterin)

Prof. Dr. Birgit Weber (Vorsitz)

Prof. Dr. Peter Strohriegl

*„Man darf nie an die ganze Straße auf einmal denken, verstehst du? Man muss nur an den nächsten Schritt denken, an den nächsten Atemzug, an den nächsten Besenstrich. Und immer wieder nur an den nächsten. [...] Dann macht es Freude; das ist wichtig, dann macht man seine Sache gut. Und so soll es sein.“*

Beppo Straßenkehrer in Momo  
von Michael Ende

# Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	- 3 -
1. Einleitung .....	- 5 -
2. Theoretischer Hintergrund.....	- 7 -
Nanopartikel .....	- 7 -
Elektrospinnen .....	- 13 -
Tubes-by-fiber-Template-Prozess .....	- 15 -
Sprühtrocknung .....	- 16 -
Nasslege-Verfahren .....	- 17 -
Chemische Gasphasen Abscheidung.....	- 19 -
Schwamm-Herstellung .....	- 20 -
Heterogene Katalyse.....	- 22 -
Reaktionskinetik .....	- 25 -
3. Zielsetzung und Konzept.....	- 27 -
4. Diskussion .....	- 29 -
4.1. Redispergierbare Gold-Nanopartikel/Polymer-Komposit-Pulver für die Verwendung in Ligandenaustausch-Reaktionen .....	- 29 -
4.2. Mesostrukturierte Polymer-Trägermaterialien mit nicht-agglomerierten Gold- Nanopartikeln als hoch effizientes, stabiles und wiederverwendbares Katalysatorsystem .....	- 46 -
4.3. Hochtemperatur-stabile zwei- und dreidimensionale Polyimidfaser- Trägermaterialien für Porphyrin-stabilisierte Gold-Nanopartikel und deren Anwendung in der Katalyse.....	- 80 -
5. Zusammenfassung .....	- 106 -
6. Summary.....	- 110 -
7. Ausblick.....	- 113 -
8. Experimenteller Teil .....	- 114 -

9.	Anhang .....	- 135 -
9.1.	Redispergierbare Gold-Nanopartikel/Polymer-Komposit-Pulver für die Verwendung in Ligandenaustausch-Reaktionen .....	- 135 -
9.2.	Mesostrukturierte Polymer-Trägermaterialien mit nicht-agglomerierten Gold-Nanopartikeln als hoch effizientes, stabiles und wiederverwendbares Katalysatorsystem .....	- 145 -
9.3.	Hochtemperatur-stabile zwei- und dreidimensionale Polyimidfaser-Trägermaterialien für Porphyrin-stabilisierte Gold-Nanopartikel und deren Anwendung in der Katalyse .....	- 150 -
10.	Literaturverzeichnis .....	- 168 -
11.	Danksagung .....	- 179 -
12.	(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen .....	- 181 -

## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemein

AuNP	Gold-Nanopartikel
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
fcc	engl. <i>face centered cubic</i> , kubsich flächenzentriert
LSPR	engl. <i>localized surface plasmon resonance</i> , lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
PDDF	engl. <i>pair distance distribution function</i> , Paar-Abstands-Verteilungsfunktion
PDI	Polydispersität
TOF	engl. <i>turnover frequency</i> , Wechselzahl
TUFT	engl. <i>tubes by fiber template</i> , Röhren durch Fasertemplate
wt%	Massenprozent
Eq	Equivalent
$R_H$	hydrodynamischer Radius

### Chemikalien

CH	Cyclohexan
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
Ct	Citrat
DCM	Dichlormethan
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
HFIP	Hexafluoroisopropanol
<sup>i</sup> PrOH	Isopropanol
PCL	Polycaprolacton
PLA	Poly lactide
PPX	Poly- <i>para</i> -Xylylen
PSS	Polystyrolsulfonat
PSSH	Thiol-funktionalisiertes Polystyrol

PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
THF	Tetrahydrofuran

### Geräte

AF4	Asymmetrischer-Fluss-Feldflussfraktionierung
BSE	engl. <i>back scattered elektron</i> , Rückstreuelektronen
CVD	engl. <i>chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
DAD	Dioden-Array-Detektor
DekTak	Taktile Profilometrie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DSC	engl. <i>differential scanning calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiedispersive Röntgenspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
<sup>1</sup> H-NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanzspektroskopie des Wasserstoffkerns
ICP-OES	engl. <i>inductive coupled plasma optical emission spectrometry</i> , optische Emmissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
MALS	engl. <i>multi angle light scattering</i> , Multiwinkel-Lichtstreuung
MCT	engl. <i>mercury cadmium telluride</i> , Que Silber Cadmium Tellur
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	engl. <i>small angle X-ray scattering</i> , Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SE2	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UMA	engl. <i>universal measurement accessory</i> , universelle Messeinheit
UV	Ultraviolett
Vis	engl. <i>visible</i> , sichtbar

## 1. Einleitung

Bereits vor über 5000 Jahren wurden von den Assyrern erste Katalysatoren bei der Gärung von Alkohol eingesetzt.<sup>[1]</sup> Jöns Jakob Berzelius kam 1835 schließlich zu der Erkenntnis, dass eine Vielzahl von Reaktionen nur abläuft, wenn bestimmte Stoffe hinzugegeben werden, welche jedoch in der Reaktion nicht verbraucht werden.<sup>[2]</sup> 1895 definierte schließlich Wilhelm Ostwald den Katalysator als eine Substanz, welcher die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, ohne selbst in den Produkten zu erscheinen. Für diese grundlegenden Erkenntnisse wurde er 1909 mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt.<sup>[3-5]</sup> Einige Reaktionen werden erst durch die Zugabe eines Katalysators möglich. Beispiel hierfür ist die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff, welche bei Raumtemperatur nur dann abläuft, wenn Platin zur Hilfe genommen wird (Döbereiner Feuerzeug).<sup>[3,6,7]</sup> Auch die Natur verwendet Katalysatoren in vielfältiger Weise wie zum Beispiel Enzyme,<sup>[8,9]</sup> in der Photosynthese<sup>[10,11]</sup> oder im menschlichen Körper.<sup>[12,13]</sup>

Katalysatoren sind heutzutage in der chemischen Industrie nicht mehr wegzudenken. Bekannte Prozesse sind zum Beispiel die Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren),<sup>[14-16]</sup> Methanolsynthese<sup>[15,17,18]</sup> Schwefelsäureherstellung (Kontaktverfahren)<sup>[19,20]</sup> oder Salpetersäureherstellung (Ostwald-Verfahren)<sup>[21,22]</sup>. Die Bedeutung von Katalysatoren zeigt sich schon in der Vielzahl an Veröffentlichungen der letzten Jahre (Abbildung 1-1A).

Die Forschung bezieht sich inzwischen nicht nur auf die bekannten Katalysator-Metalle wie Platin oder Palladium, sondern streckt ihre Fühler auch in Richtung anderer Metalle aus. Gold galt lange Zeit als chemisch inert, doch konnte in den 50er Jahren gezeigt werden, dass Gold auch für katalytische Reaktionen verwendet werden kann. Vor 30 Jahre berichtete *Haruta* als Erster von der Verwendung von Gold-Nanopartikel (AuNP) als Katalysator bei der Umsetzung von Kohlenmonooxid (CO) zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>).<sup>[23-25]</sup>



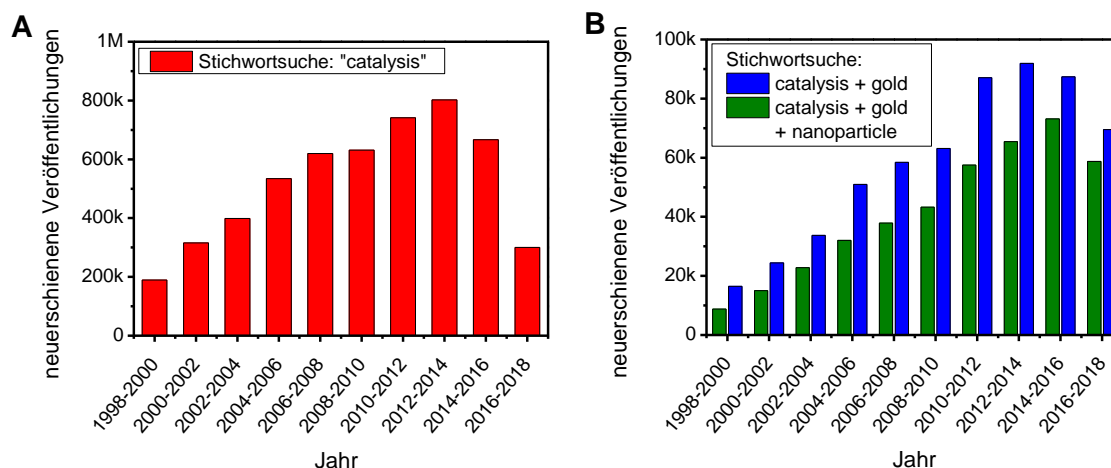


Abbildung 1-1: A: Graphische Auftragung der neuerschiedenen Veröffentlichungen unter dem Stichwort "catalysis" (rot) der letzten zwanzig Jahre; B: Graphische Auftragung der neuerschiedenen Veröffentlichungen unter dem Stichwort „catalysis + gold“ (blau) und „catalysis + gold + nanoparticle“ (grün) der letzten zwanzig Jahre. Die Daten wurden anhand einer Google-Scholar-Suche zusammengetragen.

Seitdem ist die Anzahl der Publikationen zu Gold-katalysierten Reaktionen stark angestiegen.

Abbildung 1-1B zeigt die Zunahme der Publikationen zum Thema Gold in der Katalyse in den letzten 20 Jahre, der Anteil an Publikationen zu AuNP in der Katalyse nimmt hierbei 60% oder mehr ein. Die Nanopartikel werden hierfür auf verschiedenste Arten hergestellt und auf hochporösen mesostrukturierten Materialien immobilisiert. Aluminiumoxide<sup>[26-29]</sup>, Zeolithe<sup>[30]</sup>, Membranen<sup>[31]</sup>, Aktivkohle<sup>[32,33]</sup>, Carbonanotubes<sup>[34]</sup> oder Polymerfasern<sup>[35-38]</sup> sind hierbei nur ein Ausschnitt an möglichen Träger-Materialien.

In diesem Feld, der Immobilisierung von AuNP auf mesostrukturierten Materialien, findet diese Dissertation ihren Platz. Im Folgenden werden ausgewählte Stabilisierungs- und Immobilisierungsmethoden für Nanopartikel gezeigt und auf Erhalt der katalytischen Aktivität hin überprüft.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### Nanopartikel

Schon in der Antike wurden, damals noch unbewusst, bereits Gold-Nanopartikel (AuNP) zum Färben von Gläsern in z.B. Kirchenfenstern genutzt, vor über 100 Jahren fanden Silbernanopartikel bei der Belichtung von Bildern Anwendung.<sup>[39,40]</sup> In der heutigen Zeit sind Nanopartikel geläufig und finden in unserem alltäglichem Leben Anwendung beispielsweise in Sonnencreme, Deo, Autokatalysator, Tinte beim Drucken oder Sensoren.<sup>[41–48]</sup> Verschiedenste Verbindungen finden hierbei Anwendung wie beispielsweise Silber, Gold, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Palladium und Platin.<sup>[30,49,50]</sup>

Anhand der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) wird die Stabilität kolloidaler Systeme beschrieben (Abbildung 2-1). Diese bauen sich aus attraktiven, wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen, und repulsiven, wie elektrostatische oder sterische, Wechselwirkungen (Born-Abstoßung und Doppelschicht-Abstoßung) auf.

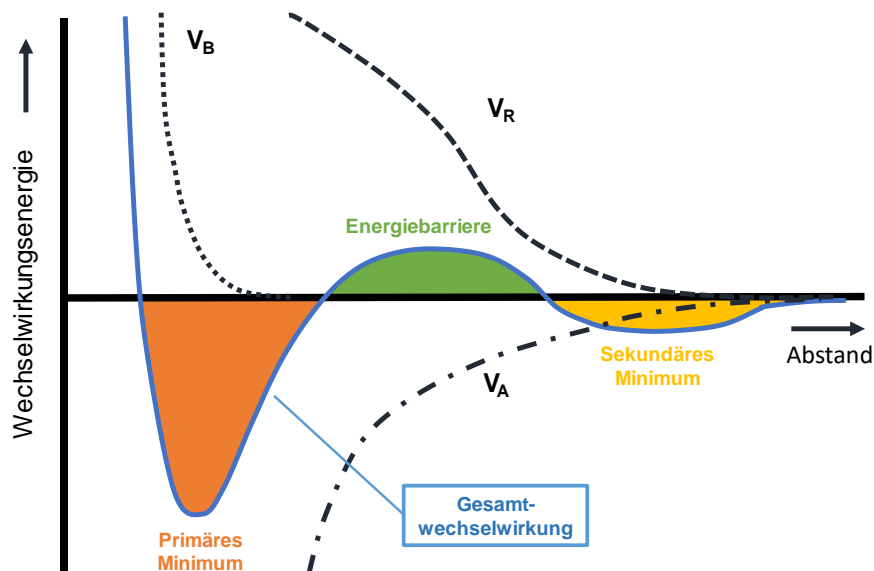


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO) welche die Zusammenlagerung beziehungsweise Abstoßung von Partikeln in Abhängigkeit von deren Abstand zueinander darstellt. Gezeigt ist in blau der Kurvenverlauf der Gesamtwechselwirkung in Abhängigkeit des Atom- beziehungsweise Molekülabstandes. Die Gesamtwechselwirkung setzt sich aus der Born-Abstoßung ( $V_B$ ), der Van-der-Waals-Anziehung ( $V_A$ ) und der Doppelschicht-Abstoßung ( $V_R$ ) zusammen und durchläuft ein primäres und sekundäres Minimum sowie die Energiebarriere.<sup>[51]</sup>

Bei ausreichendem Abstand der Teilchen zu einander wirken repulsive Kräfte und die Teilchen sind in Dispersion stabil. Wird der Abstand verringert, verstärken sich die attraktiven Wechselwirkungen bis diese die repulsiven negieren und die Teilchen sich dadurch gegenseitig anziehen. Die Teilchen lagern sich zusammen (Agglomeration), dieser Vorgang ist nicht reversibel und häufig bei zu schwach stabilisierten Nanopartikeln zu finden.<sup>[51,52]</sup>

Auf Grund ihrer aktiven Oberfläche, welche aus dem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen resultiert, müssen diese auf elektrostatische oder sterische Weise stabilisiert werden. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden geladene Liganden wie zum Beispiel Natriumcitrat verwendet. Durch die eingebrachte Ladung auf der Nanopartikeloberfläche stoßen sich die Nanopartikel gegenseitig ab und lagern sich nicht zu größeren Clustern zusammen. Die sterische Stabilisierung erfolgt für gewöhnlich mit Hilfe von funktionellen Polymeren, welche sich als „Schutzhülle“ um den Nanopartikel legen. Eine Kombination beider Stabilisierungsarten ist ebenfalls möglich, die schematische Darstellung der Stabilisierungsmethoden ist in Abbildung 2-2 dargestellt. Für alle Stabilisierungsarten ist jedoch die Verwendung von funktionellen Gruppen, zumeist Carboxyl-, Amin- oder Thiol-Gruppen von großer Wichtigkeit. Diese besitzen auf Grund ihrer freien Elektronenpaare eine Affinität gegenüber der Metalloberfläche. Während Thiol-Gruppen bei Metall-Katalysatoren, wie Palladium oder Platin, eher als Katalysatorgift wirken, zeigen selbige hervorragende stabilisierende Eigenschaften für Silber- und Gold-Nanopartikeln.<sup>[53-57]</sup>

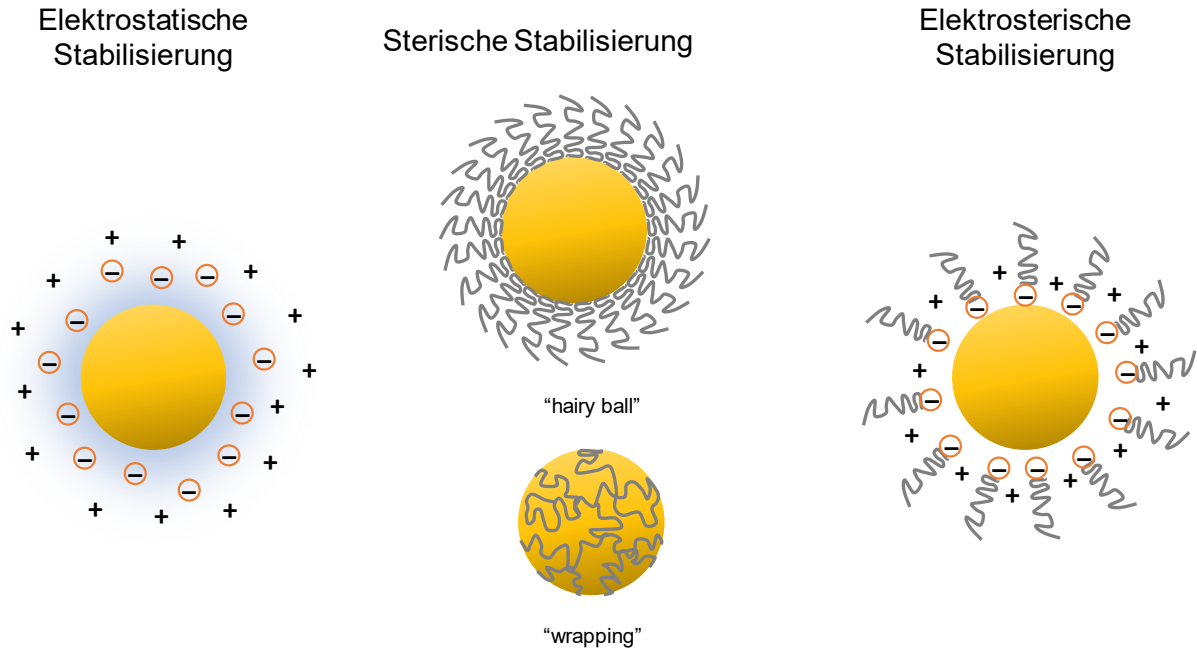


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Stabilisierungsmethoden von Nanopartikeln. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden geladene Moleküle auf der Oberfläche angelagert, wodurch elektrostatische Abstoßung entsteht. Die sterische Stabilisierung erfolgt zumeist über Polymerketten. Dabei werden entweder mehrere kurze Ketten über die funktionelle Gruppe angelagert („hairy ball“) oder ein Polymer über den kompletten Nanopartikel gelegt („wrapping“). Eine Kombination beider Stabilisierungsmethoden, die elektrosterische Stabilisierung, ist ebenfalls möglich.<sup>[58]</sup>

Bei der Verwendung von Polymeren als stabilisierende Liganden können zwei Arten unterschieden werden.<sup>[59]</sup> Diese hängt von der Position der funktionellen Gruppen in der Polymerkette, welche zur Anlagerung an die Metalloberfläche genutzt wird, ab. Liegt die funktionelle Gruppe im Polymerrückgrat, wie zum Beispiel bei Polyvinylpyrrolidon (PVP) lagert sich jede funktionelle Gruppe an die Nanopartikeloberfläche an und umschließt somit den Nanopartikel, im englischen „wrapping“ genannt (Abbildung 2-2). Eine weitere Möglichkeit der Anlagerung besteht in einer gezielten Funktionalisierung der Endgruppe der Polymerkette. Das funktionalisierte Kettenende lagert sich zusammen mit vielen anderen Kettenende an die Nanopartikeloberfläche an, im englischen „grafting-onto“ genannt (Abbildung 2-2 und Abbildung 2-3). Die Ketten ragen durch sterische Abstoßung in das umgebende Medium. Dieser „hairy ball“ kann auch durch Anbringung von Initiatoren auf der Nanopartikeloberfläche und anschließender Polymerisation ausgehend von der Nanopartikeloberfläche hergestellt werden, dem sogenannten „grafting-from“-Prinzip (siehe hierzu schematische Darstellung in Abbildung 2-3).<sup>[58,60]</sup>

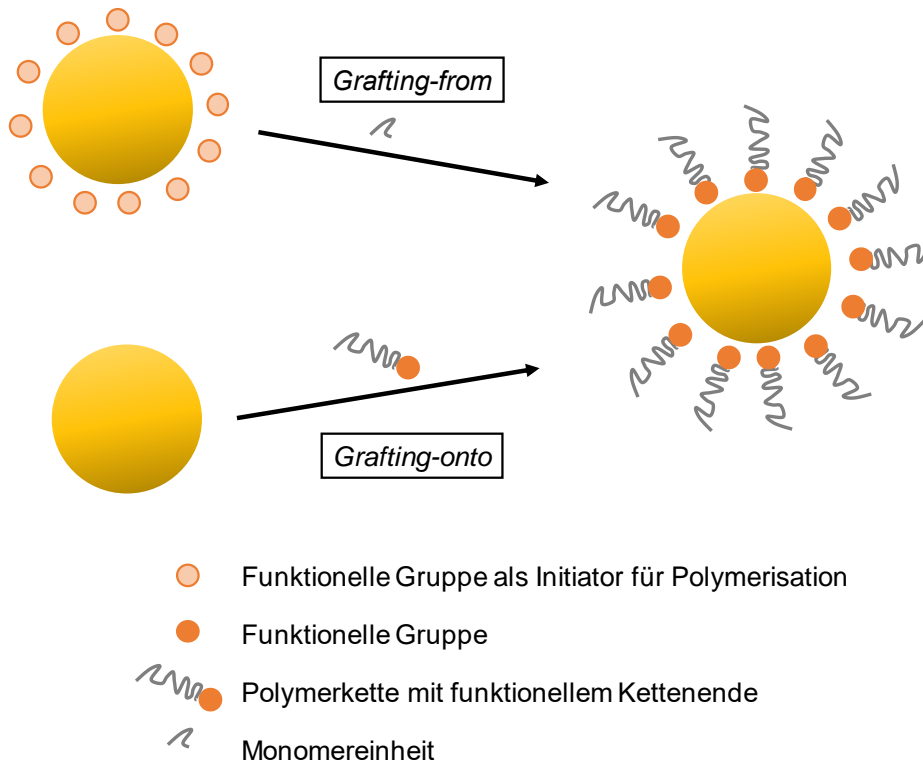


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Stabilisierungsarten „grafting-from“ und „grafting-onto“ durch funktionelle Polymerketten. Die Nanopartikeloberfläche wird beim „grafting-from“ zunächst mit einem Initiator versehen von welchem ausgehend eine Kette polymerisiert, beim „grafting-onto“ wird eine Polymerkette mit funktionellem Kettenende an die Nanopartikeloberfläche gebunden.<sup>[58]</sup>

Die Herstellung von Nanopartikeln kann *in situ* erfolgen. Hierbei werden ausgehend von einem Metallsalz unter Zugabe des Liganden und einem Reduktionsmittel sich zunächst Nanopartikelkeime gebildet. Diese wachsen anschließend zur entsprechenden Größe heran („*bottom-up*“-Verfahren). Die Größe kann zumeist durch das Verhältnis zwischen Metallsalz und Ligand gesteuert werden.<sup>[61–63]</sup> Der stabilisierende Ligand kann zudem über einen Ligandenaustausch substituiert werden. Hierbei wird ein schwach bindender Ligand auf dem schon geformten Nanopartikeln mit einem stark bindenden Liganden ausgetauscht. Dies kann entweder im einphasigen oder zweiphasigen System ablaufen.<sup>[64,65]</sup>

Durch die gezielte Wahl des Liganden können nicht nur sphärische Nanopartikel hergestellt werden, auch weitere Formen wie Nanorods, pyramidale oder kubische Nanopartikel sind möglich. Da in dieser Arbeit nur sphärische Nanopartikel untersucht wurden, wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[55,56,60,66,67]</sup>

Nanopartikel besitzen spezifische Eigenschaften, welche sich teilweise stark von denen der Elemente in Masse unterscheiden. Auf Grund des hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses zeigen diese eine erhöhte Reaktivität und finden in katalytischen Reaktionen Anwendung, wie bereits in der Einleitung beschrieben. Auch besitzen Nanopartikel einen geringeren Schmelzpunkt als das Bulk-Material. Gold Nanopartikel zum Beispiel mit einer Größe von unter 2.5 nm zeigen einen Schmelzpunkt bei ca. 300°C, wohingegen das Bulk-Material erst bei 1064°C schmilzt.<sup>[68]</sup>

Auch die optischen Eigenschaften verändern sich im nanoskaligen Bereich. Dies lässt sich auf lokalisierte Oberflächen-Plasmonresonanz (engl. *localized surface plasmon resonance*, LSPR) zurückführen. Bei Anwendung der Elektronengastheorie, bei welcher die Elektronengaswolke um den positiv geladenen Atomkern (Plasmon) oszilliert, kann dieser von Photonen angeregt werden (siehe Abbildung 2-4). Es entsteht die Farbigkeit des Nanopartikels, welche abhängig von Metall, Größe und Morphologie ist.<sup>[52,58]</sup>

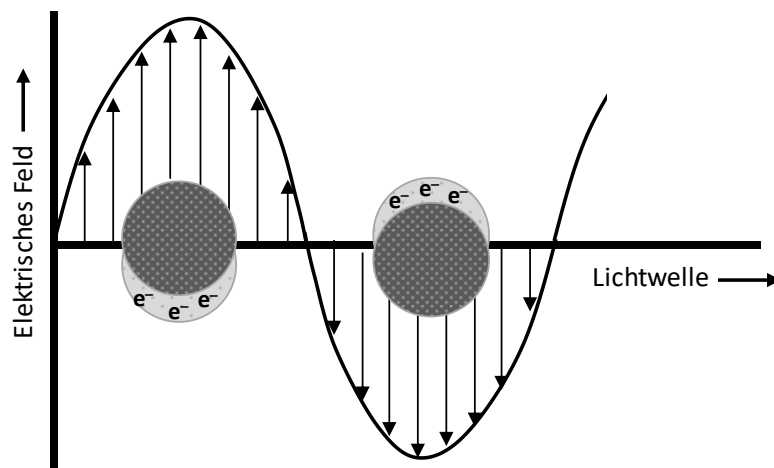


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Oszillation der Elektronengaswolke um den positiv geladenen Atomkern (Plasmon). Die Lichtwelle trifft auf den Nanopartikel und regt dadurch die Oszillation der Elektronengaswolke an, wodurch ein elektrisches Feld entsteht.

Daher weisen zum Beispiel sphärische AuNP ein breites Spektrum an Farben auf. Bei einer Größe von unter 5 nm erscheinen sie bräunlich, bei Zunahme der Größe geht die Farbe vom rötlichen ins violette bis hin zu einer bläulichen Färbung über. Bei über 100 nm schließlich agglomerieren die Teilchen und bilden keine stabilen Dispersionen mehr.<sup>[52]</sup>

Dieses Verhalten kann mit UV-Vis spektroskopischen Messungen (engl. *ultraviolett, visible*) gezeigt werden. Sphärische AuNP zeigen im Bereich von 520 nm bis 570 nm eine deutliche Absorption, je größer der Partikel umso stärker ist die Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Ein Rückschluss auf die Größenverteilung lässt sich ebenfalls finden. So wird bei schmaler Größenverteilung, eine schmale Absorptionsbande erhalten, während die Breite der Absorptionsbande bei einer inhomogeneren Größenverteilung zunimmt. Anhand des UV-Vis-Spektrums kann daher eine erste Aussage über die Nanopartikel getroffen werden, zur Veranschaulichung sind UV-Vis-Spektren unterschiedlicher sphärischer AuNP in Abbildung 2-5 schematisch dargestellt. Neben UV-Vis spektroskopischen Messungen können Nanopartikel auch anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dynamischer Lichtstreuung (engl. *dynamic light scattering* DLS) oder Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. *small angle x-ray scattering*, SAXS) in Bezug auf ihre Form und Größe charakterisiert werden.<sup>[69,70]</sup>

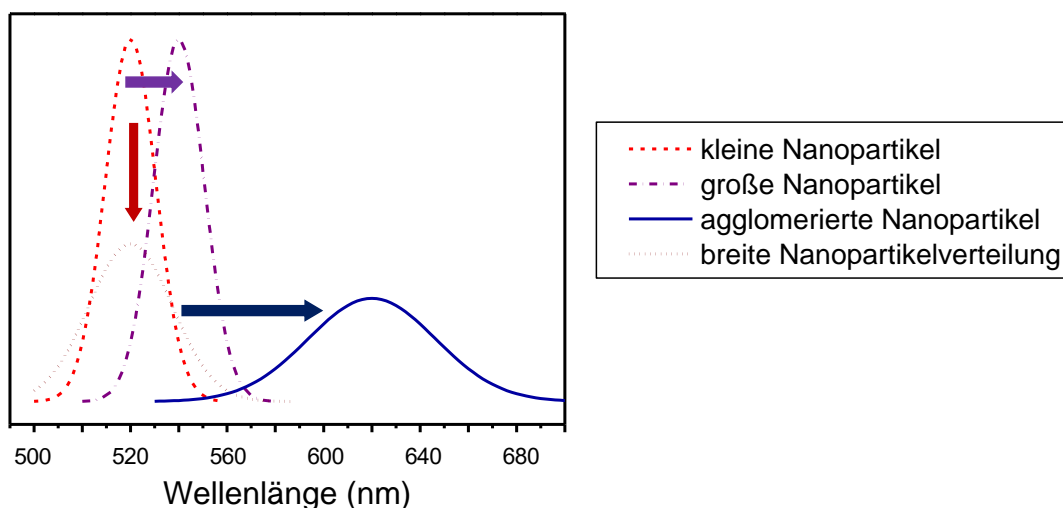


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung eines UV-Vis-Spektrums am Beispiel von AuNP. Die Form und Lage der charakteristische Plasmonbande ist abhängig von Größe und Größenverteilung der vermessenen Nanopartikel.

### *Elektrospinnen*

Fasern sind in unserer Umgebung allgegenwärtig. Die Natur benutzt sie zum Aufbau komplexer Überstrukturen, so bilden sich aus einzelnen Fibrillen, Fasern, Stängel, Stränge, Blätter, Äste und Stämme aus. Eine Vielzahl an natürlichen und tierischen Fasern wie zum Beispiel Baumwolle, Jute, Leinen, Wolle, Seide, Cellulose oder mineralische Fasern sind bekannt. Diese liegen mit ihrem Durchmesser meist im Bereich von  $5 - 50 \mu\text{m}$ .<sup>[71-73]</sup> Die synthetische Faserherstellung für Textilien, Filter, Vliese und Ähnliches ist von großem Interesse für die Industrie. Das Elektrospinnen bietet hierbei die Möglichkeit der Herstellung von polymeren Materialien mit Abmessungen im Nanometerbereich. Die Ausbildung solcher Nanofasern erfolgt aus einer Polymerlösung oder -schmelze. Die Polymerlösung wird kontinuierlich durch eine Düse gepumpt und bildet an deren Spitze einen Tropfen aus. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen Düse und Kollektor sondert sich von dem Tropfen ein feiner Materialstrahl ab, welcher zum Kollektor hin beschleunigt wird, der sogenannte Taylor-Kone.<sup>[74]</sup> Während der Beschleunigung zum Kollektor verdunstet das Lösungsmittel beziehungsweise erkaltet die Schmelze und eine Endlosfaser wird auf dem Kollektor abgeschieden (Abbildung 2-6).<sup>[72,73]</sup>

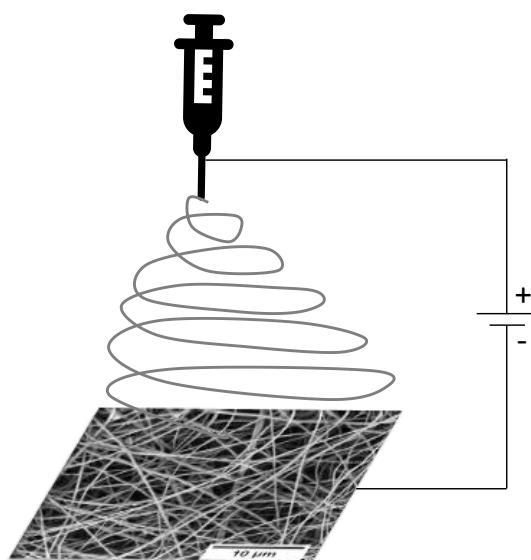


Abbildung 2-6: Schematischer Aufbau eines Elektrospinn-Prozesses. Die Polymerlösung wird kontinuierlich aus einer Kanüle gepumpt, durch das Anlegen einer Spannung zwischen Kanüle und Kollektor werden vom austretenden Tropfen dünne Fasern in Richtung Kollektor beschleunigt, wodurch das Lösungsmittel verdunstet und sich Fasern auf dem Kollektor ablegen.



Verschiedene Parameter haben hierbei Einfluss auf den Durchmesser und die Oberflächenmorphologie der Faser. Das Molekulargewicht des verwendeten Polymers, die Vorschubgeschwindigkeit und Düsenarchitektur, die Konzentration, Leitfähigkeit, Viskosität und Oberflächenspannung der Polymerlösung, die umgebene Luftfeuchtigkeit und die angelegte Spannung sind hierbei die wichtigsten Einflussnehmer. Weiteres kann der Übersichtsliteratur „*Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers*“ entnommen werden.<sup>[71–73,75,76]</sup>

Verzogen werden zumeist gängige Polymere wie Polystyrol, Polycarbonate, Polyamide, Polymethylmethacrylate, Cellulose oder Polylactide. Aber auch speziell entwickelte Polymere und Blockcopolymer bis hin zu Polymerblends können verarbeitet werden. Aufgebracht werden die Nanofasern für gewöhnlich auf Glas-, Metall- oder Papiersubstrate. Hierbei entstehen willkürlich angeordnete Faservliese (engl. *nonwovens*). Durch das Spinnen auf schnell rotierende Scheiben können orientierte Faservliese erhalten werden. In Abbildung 2-7 sind beispielhaft Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) von zufällig angeordneten und orientierten Fasern gezeigt. Die untersuchten Morphologien von Nanofasern reicht über poröse Fasern und Bändern bis hin zu Janus-Fasern, Perlenketten-artigen Fasern und Kern-Schale-Fasern.<sup>[76–83]</sup> Durch die Einbringung von funktionellen Gruppen finden Nanofasern heutzutage Anwendung in der Filtration, Katalyse, Medikamentenfreisetzung, Wundauflagen, Pflanzenschutz oder Gewebezüchtung.<sup>[73,76,84–87]</sup>

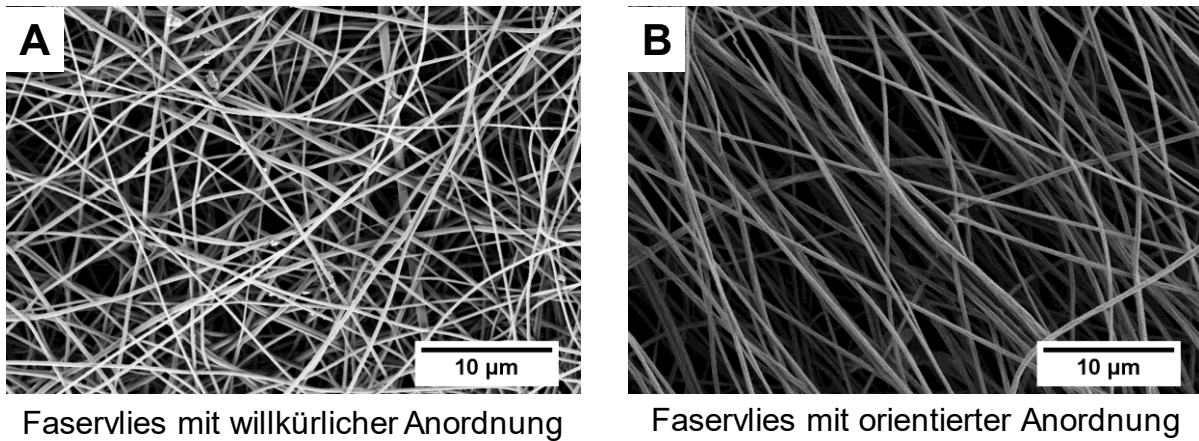


Abbildung 2-7 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) als Beispiel zufällig angeordneter (A) und orientierter (B) Fasern.

### *Tubes-by-fiber-Template-Prozess*

Nanofaservliese können durch ihr hohes Oberflächen zu Volumen Verhältnisses in der heterogenen Katalyse verwendet werden. Durch gezieltes Einbringen von zum Beispiel Metall-Nanopartikeln während des Spinnprozesses, oder alternativ eine nachträgliche Funktionalisierung durch funktionelle Faseroberflächen, können Nanopartikel auf der Faser immobilisiert werden. Eine zusätzliche Erhöhung der Faseroberfläche kann durch die Verwendung von Nanoröhrchen erreicht werden. Hierbei wird im Folgenden auf das Verfahren: Röhren durch Fasertemplate (engl. *Tubes by fiber templates*, TUFT) eingegangen (Abbildung 2-8), welches im späterem Diskussionsteil 4.2 Anwendung gefunden hat. Zunächst wird eine Templatfaser als Kernfaser mittels Elektrospinnen hergestellt. Hierbei kann durch entsprechende oben erwähnte Einstellungen die spätere Röhreninnenseite gestaltet werden. Anschließend wird die Schale auf die Kernfaser durch verschiedenste Methoden aufgebracht. Tauch oder Sprühmethoden sind hierbei gängige Verwendungen, besondere Vorteile bietet jedoch die chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapour deposition*, CVD), auf dieses wird im späteren Abschnitt noch im Detail eingegangen. Beim CVD-Verfahren wird eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche, auch bei komplizierten Morphologien erhalten. Durch tiefes Eindringen der mittels CVD abgeschiedenen Substanzen in die Poren des

Faservlieses können Kern-Schale-Fasern hergestellt werden. Im letzten Schritt des TUFT-Prozesses wird die elektrogessponnene Templatfaser durch Pyrolyse, Extraktion oder selektiven biologischen Abbau mittels Enzyme entfernt und es wird eine Röhre erhalten.<sup>[37,38,73,88–90]</sup>

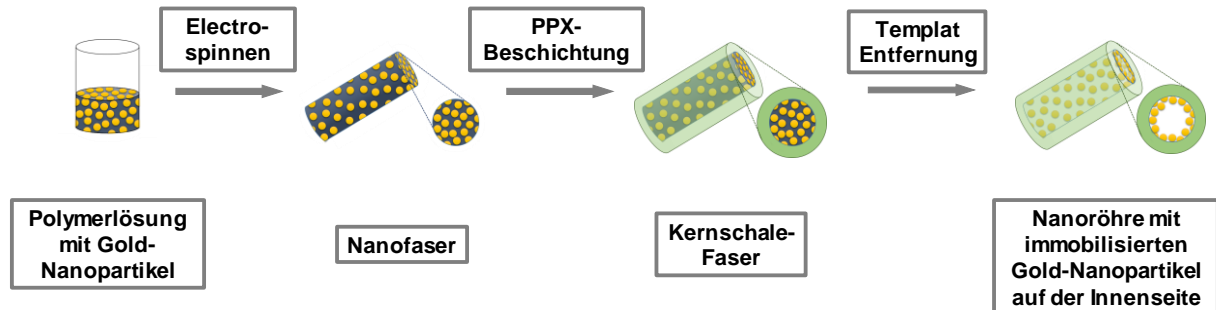


Abbildung 2-8: Schema des „tubes-by-fiber-template“-Prozesses (TUFT). Eine Polymerlösung wird gemeinsam mit polymerstabilisierten AuNP zu Nanofasern elektrogessponnen und anschließend mit Poly-*para*-Xylylen (PPX) beschichtet. Es wird eine Kernschale-Faser erhalten, bei welcher im finalen Schritt die Templatfaser auf verschiedene Arten entfernt wird. Hierdurch werden Nanoröhrchen mit immobilisierten AuNP auf der Röhreninnenseite erhalten.

### *Sprühtrocknung*

Das Verfahren der Sprühtrocknung von Polymeren wird bereits vielfältig in der Lebensmittelindustrie, der chemischen und pharmazeutischen Industrie verwendet. Im Vergleich zu anderen Partikelherstellungsmethoden, wie dem mechanischen Mahlen, Ausfällen oder Lyophilisation können über einfache Einflussfaktoren wie Lösungsmittelparameter, Konzentration und Molekulargewicht des Polymers, Beförderungsgeschwindigkeit, Volumenstrom des Trägergases und Trocknungstemperatur die Morphologie und Partikelgröße eingestellt werden.<sup>[91–97]</sup>

Beim Herstellungsprozess wird eine Polymerlösung oder Suspension mit einem heißen Gasstrom erhitzt und über eine Düse oder Aspirator zu sehr kleinen Tröpfchen zerstäubt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird der Tropfen zu einem Partikel oder Kapsel umgewandelt und anschließend über zumeist Zyklon-Technologie gesammelt. Indem der Partikel sich an der Gefäßwand sammelt und das verdampfte Lösungsmittel über einen Gasstrom abgeführt wird,

werden sphärische Partikel im Nanometer- und Mikrometerbereich erhalten. Der schematische Aufbau des Sprühtrocknungsprozesses ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Wichtig für das erhaltene Produkt ist hierbei die Partikelgröße und -größenverteilung und Hitzebeständigkeit der Kapseln. Der Prozess zeigt daher hinsichtlich Kostenkontrolle, Komplexität und Ausbeute eine gute Anwendbarkeit für die Industrie.<sup>[91–98]</sup>

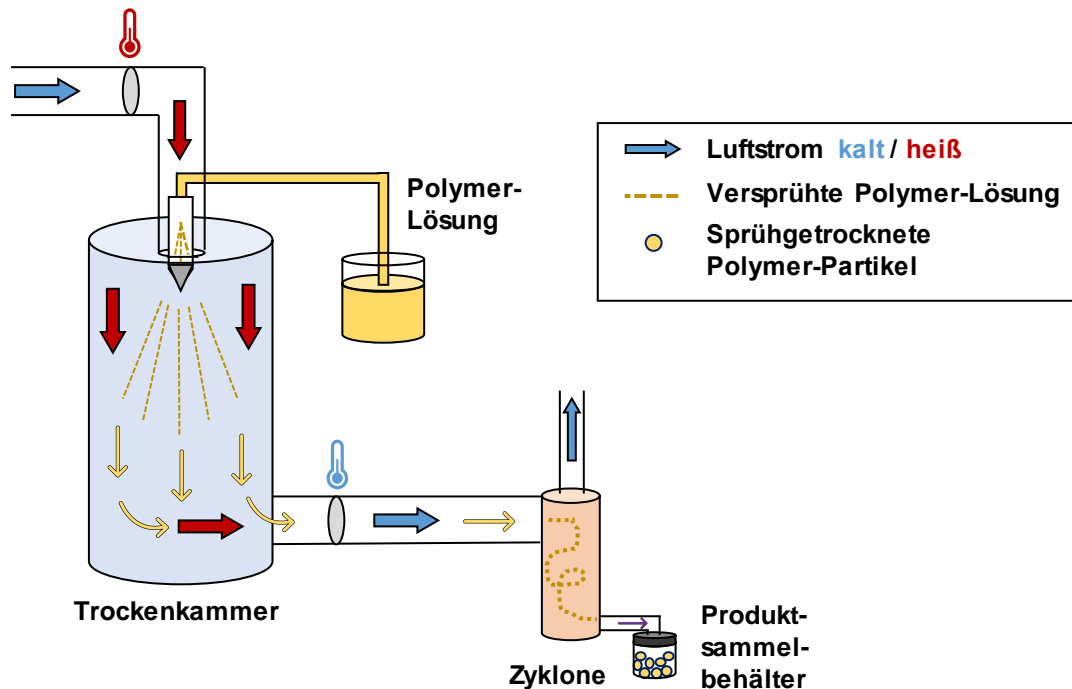


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Sprühtrocknungsprozesses, die Polymer-Lösung wird bei hohen Temperaturen versprüht, in der Trocknungskammer getrocknet und im Produktbehälter als trockenes Pulver aufgefangen.

### Nasslege-Verfahren

Das Nasslegeverfahren (engl. *wet-laid*) wurde als industrieller Prozess schon vor 80 Jahren in der Papierindustrie entwickelt und über die Jahre immer weiter optimiert.<sup>[99]</sup> Während Papiere früher noch von Hand geschöpft wurden, werden heutzutage an großen Maschinen zwischen 20 und 30 Millionen Tonnen pro Jahr produziert. Die Grundlagen der Papierherstellung, sind geblieben.<sup>[99,100]</sup> Zellstofffasern werden hierfür in Wasser dispergiert und auf ein Sieb aufgetragen, das überschüssige Wasser fließt ab oder wird über Pumpen abgesaugt, wodurch sich ein kontinuierliches Faservlies bildet. Zusätze welches das Papier reißfest oder speziell

funktionalisieren haben sich über die Jahre stetig weiterentwickelt. Der Vielzahl an verwendeten Fasern ist hierbei keine Grenze gesetzt. In der Papierherstellung wird zumeist Cellulose in unterschiedlichen Faserlängen und -durchmessern je nach Anwendung verwendet. Für die Filterindustrie werden neben Cellulosefasern als Hauptanwendungsbereich auch Glas- und synthetische Fasern, Carbonfasern oder Metallfasern eingesetzt. Durch die gezielte Zusammensetzung aus unterschiedlichsten Fasern und Zusatzstoffen kann das Papier entsprechend den gewünschten Anforderungen gestaltet werden. Zusatzstoffe, verbessern die Dispergierbarkeit der Fasern oder dienen als Hilfsmittel für die Stabilität des Papiers. Hier werden zumeist Schmelzfasern, lösliche Fasern oder chemische Stoffe, welche als Klebstoff fungieren, eingesetzt. <sup>[100,101]</sup>

Bei Handversuchen wird zumeist auf einen einfachen Filtrationsaufbau zurückgegriffen. Die Faserdispersion wird hierbei auf einen Filter gegeben und die überschüssige Lösung unter Vakuum abgesaugt. Das erhaltene Vlies wird anschließend getrocknet und je nach Anwendung nachträglich mittels Temperatur, UV-Licht oder auf andere Arten vernetzt, um eine Desintegration der Fasern zu vermeiden. In Abbildung 2-10 ist der Ablauf des *Nasslege*-Verfahrens von elektrogesponnen Nanofasern im Labormaßstab schematisch dargestellt. <sup>[100–103]</sup>

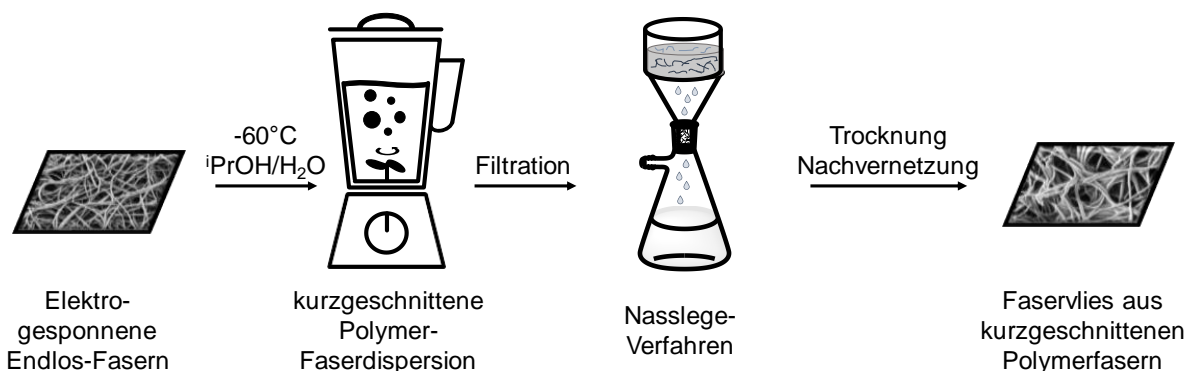


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Faservliesherstellung mittels Nasslege-Verfahren. Elektrogesponnene Polymerfasern werden in einer Isopropanol-Wasser-Mischung ( $i\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $-60^{\circ}\text{C}$  kurzgeschnitten und anschließend abfiltriert. Das gebildete Faservlies aus kurzgeschnittenen Polymerfasern wird getrocknet und zur Stabilisierung nachvernetzt.

### *Chemische Gasphasen Abscheidung*

Bei der chemische Gasphasen-Abscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) wird durch das Verdampfen eines Präkursors und dessen Abscheidung als Feststoffkomponente und gleichzeitiger chemischer Reaktion an der Oberfläche des Substrates eine homogene Beschichtung von Substraten aller Art und Form erhalten. Großtechnisch verwendete Beschichtungen sind synthetische kristalline Diamantschichten, Siliziumnitrid-, Siliziumdioxid- oder Zinnoxid-Schichten.<sup>[104,105]</sup>

Ein besonderes Beispiel ist hierbei die Beschichtung mit Poly-*para*-Xylylenen (PPX), welche auch in dieser Arbeit in Kapitel 4.2 verwendet wurden. Im Folgenden wird genauer hierauf eingegangen.

Der Prozess findet mit einer Standard CVD-Laboranlage statt, bei welcher [2.2]Paracyclophan als dimerer Präkursor bei 150°C verdampft wird und sich bei 650°C in die reaktive Monomereinheit *p*-Chinodimethan aufspaltet. Mittels Vakuums wird die reaktive Monomereinheit in die Reaktionskammer überführt, wo sie sich durch Abkühlen auf unter 35°C auf dem Substrat ablagert und zu PPX polymerisiert (Abbildung 2-11).<sup>[106-109]</sup> Durch das Abscheiden aus der Gasphase sind der Struktur des zu beschichtenden Substrates keine Grenzen gesetzt. Homogene defektfreie Beschichtungen, auch von komplexen Strukturen oder hochporösen Materialien, ohne die Verwendung von Lösungsmitteln und ohne entstehende Verunreinigungen von Nebenprodukten sind Charakteristika dieser Methode. Die Vorteile von PPX sind seine Temperaturstabilität, die Stabilität gegenüber gängigen Lösungsmitteln und Chemikalien, Hydrophobizität, Transparenz und Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung.<sup>[106,107,110]</sup>

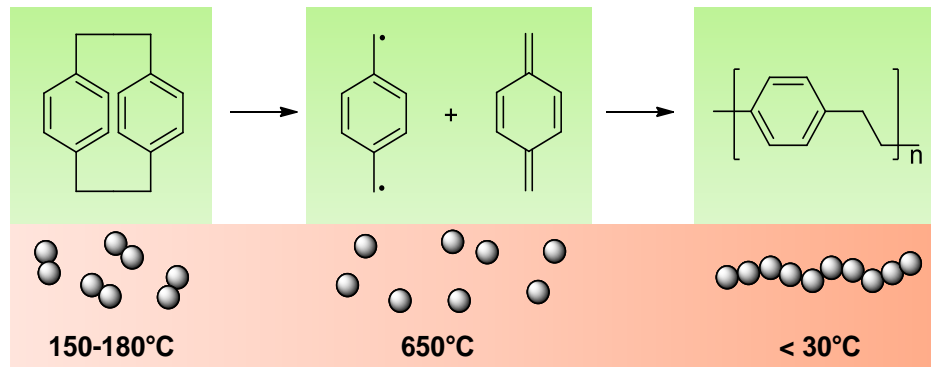


Abbildung 2-11: Herstellung von Poly-*p*-Xylylen mittels chemischer Gasphasenabscheidung. [2.2]Paracyclophan wird bei 150 – 180°C und 20-30 mbar verdampft, bei 650°C in die reaktive Monomereinheit gespalten und bei Raumtemperatur auf dem Substrat abgeschieden und polymerisiert.

### *Schwamm-Herstellung*

Bei der Entwicklung von neuen Materialien rücken funktionelle, stabile und trotzdem extrem leichte Materialien immer mehr in den Vordergrund. Dreidimensionale schwammartige Strukturen finden heutzutage Anwendung in vielen Bereichen wie zum Beispiel bei Matratzen, Verpackungsmaterial, weiche Oberflächen, Wärmedämmung oder Schallisolierung. Durch die Einbringung von großem Porenvolumina im Material können Rohstoffe eingespart werden und eine hohe innere Oberfläche des Materials erhalten werden. Hierbei muss jedoch zwischen offen-porigen und geschlossen-porigen Systemen unterschieden werden. Bei geschlossen-porigen Systemen sind im Material gas-haltige Poren eingeschlossen, die Gase können nicht aus dem Material entweichen (Abbildung 2-12A). Bei offenporigen Schwämmen hingegen können die Gase frei durch das Medium diffundieren (Abbildung 2-12B). Diese Systeme werden entweder durch *bottom-up* oder *top-down* Methoden hergestellt. Die Vorteile von offen-porigen Systemen liegt in deren reversiblen Komprimierbarkeit, der mechanischen Stabilität, dem geringen Materialeinsatz, der hohen Porosität und einer gut zugänglichen inneren Oberfläche.<sup>[111–114]</sup>

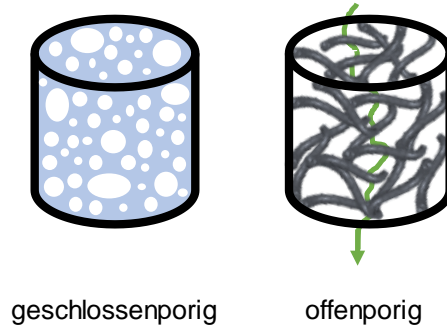


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung eines geschlossenporigen Schwammes, bei welchem Gas in den Poren eingeschlossen ist, und eines offenporigen Schwammes, bei welchem Gase durch den Schwamm hindurch diffundieren können.<sup>[111]</sup>

Schwämme können über verschiedene Methoden hergestellt werden. Polyurethan-Schwämme werden zum Beispiel über Schäumung mit Gastriebmitteln hergestellt. Eine weitere Herstellungsmethode ist der Sol-Gel-Prozess. Die erhaltenen Aergole zeigen jedoch häufig eine starke Schrumpfung. Auch die Templat-Methode und die Schwammbildung durch Selbstorganisation findet häufig Anwendung. Im Folgenden soll der Fokus auf die in dieser Arbeit verwendete Schwammherstellung, welche in der Gruppe von Prof. Andreas Greiner entwickelt wurde, gelegt werden. Für die Herstellung dieser Schwämme mit extrem geringen Dichten unter  $10 \text{ g/cm}^3$  werden Polymerfasern dispergiert und schrittweise bei  $-20^\circ\text{C}$  eingefroren. Hierbei kann die spätere Form, Größe und Dichte des Schwammes individuell eingestellt werden. Durch Lyophilisierung wird das gefrorene Lösungsmittel entfernt und ein dreidimensionale Faserstruktur wird erhalten. Zum Erhalt der Stabilität müssen die Kontaktstellen der Fasern „verklebt“ werden. Dies kann beispielsweise durch Tempern, funktionelle Beschichtung oder UV-Vernetzung erfolgen. Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Abbildung 2-13 schematisch dargestellt. Je nach verwendeten Fasern und funktionellen Zusätzen kann das System mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie Flexibilität, Temperaturstabilität, Leitfähigkeit und viele weitere, funktionalisiert werden.<sup>[111,115–117]</sup>



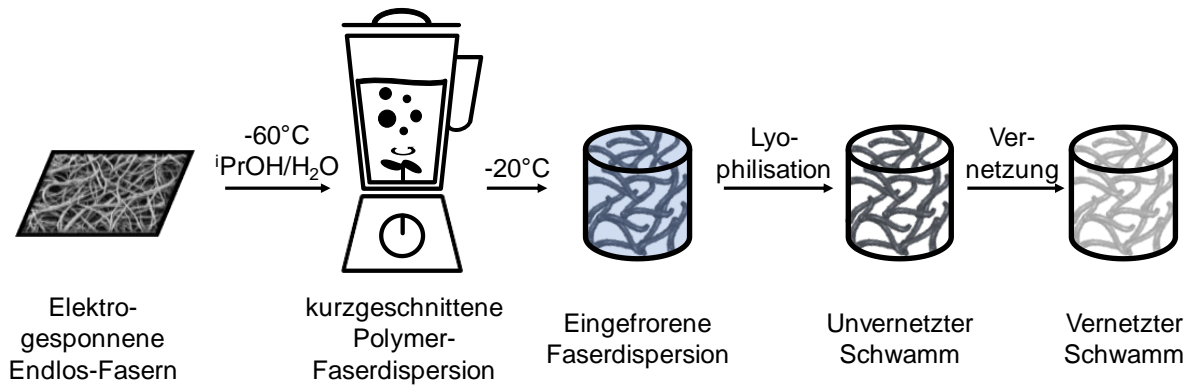


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der Schwammherstellung aus polymeren Nanofasern. Elektrogesponnene Endlos-Fasern werden in einer Isopropanol-Wasser-Mischung bei  $-60^{\circ}\text{C}$  kurzgeschnitten und die Faserdispersion anschließend bei  $-20^{\circ}\text{C}$  schrittweise eingefroren. Durch Lyophilisation wird das Lösungsmittel entfernt und ein faserhaltiger Schwamm wird erhalten. Tempern, funktionelle Beschichtungen oder UV-Vernetzungen führen zur Vernetzung der Kontaktstellen der Fasern, wodurch ein späteres desintegrieren der Fasern verhindert wird.<sup>[115]</sup>

### *Heterogene Katalyse*

Die Verwendung von Katalysatoren in der Industrie ist heutzutage nicht mehr wegzudenken. Über 90% aller chemischen Reaktionen im industriellen Maßstab laufen unter Verwendung von Katalysatoren ab.<sup>[2,118]</sup> Der Vorteil der Verwendung von Katalysatoren liegt an ihrem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Durch herabsetzen der Aktivierungsenergie werden chemische Prozesse möglich, welche sonst nicht realisierbar wären (siehe Abbildung 2-14). Auch das Herabsetzen der benötigten Temperatur, Druck und der Einbringung von selektiv ablaufenden Reaktionen ist von großem Vorteil für die chemische Industrie.<sup>[119,120]</sup>

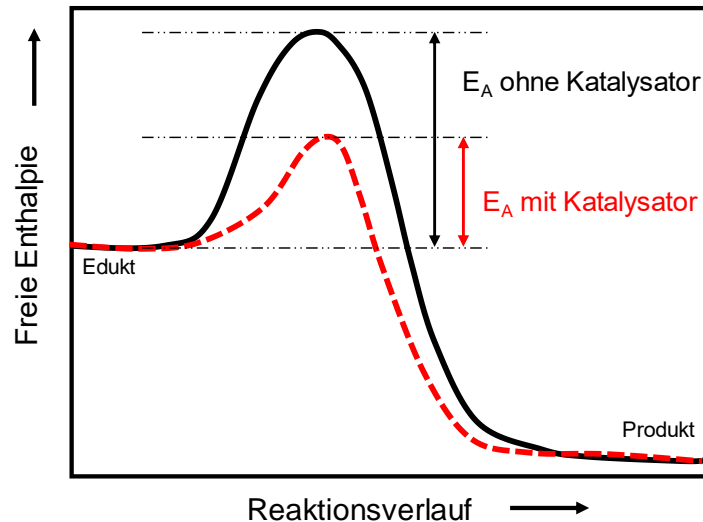


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Verlaufs einer Reaktion vom Edukt zum Produkt bezüglich der Freien Enthalpie. Der Kurvenverlauf einer Reaktion ohne Katalysator (schwarz) zeigt eine deutlich höhere Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) als eine Reaktion mit Katalysator (rot, gestrichelt) auf.<sup>[2,120]</sup>

Bei der Einbringung des Katalysators in das Reaktionsgemisch wird zwischen zwei Arten in Bezug auf die beteiligten Phasen unterschieden.<sup>[2,121–124]</sup> Bei der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Substrat in der gleichen Phase vor. So kann er entweder in der Gasphase, zum Beispiel  $\text{NO}_2$  oder  $\text{SO}_2$  beim Bleikammerverfahren, oder in der flüssigen Phase vorliegen.<sup>[125]</sup> Jedoch ist hierdurch die Abtrennung des Katalysators nach erfolgter Reaktion oft nur schwer realisierbar. Der Vorteil des homogenen Katalysators liegt jedoch in der hohen Aktivität und Selektivität und verbleibt deshalb häufig in kleinen Mengen, wie beim Ziegler-Natta-Verfahren, im Produkt zurück.<sup>[126]</sup> Bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator für gewöhnlich in fester Form vor. Hierbei wird nochmals unterteilt in Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren,<sup>[2]</sup> bei welchem das aktive Katalysatorzentrum auf poröse Substrate mit hoher Oberfläche, wie Zeolithe<sup>[127–129]</sup> oder Metalloxide<sup>[130,131]</sup>, aufgebracht. Der heterogene Katalysator kann nach der Reaktion auf einfache Art und Weise, zum Beispiel durch Filtration oder Zentrifugation, aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und aufbereitet werden.<sup>[132]</sup> Die Katalysatoren finden beispielsweise industrielle Anwendung in der Erdölraffination, Cracken, Reforming, Isomerisierung, Alkylierung, Desulfurisierung und vielen weiteren Prozessen.<sup>[2,118,119,133–137]</sup>

Der auf der Oberfläche ablaufende Mechanismus wird zwischen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und Eley-Rideal-Mechanismus unterschieden. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus werden die Edukte zunächst an die katalytisch aktive Oberfläche adsorbiert. Hier reagieren diese auf Grund der herabgesetzten Aktivierungsenergie miteinander und werden im folgenden Schritt wieder desorbiert. Die Reaktionsrate ist hierbei begrenzt durch die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Edukte. Der Eley-Rideal-Mechanismus beschreibt die Adsorption eines Edukts an die aktive Katalysatoroberfläche, welches mit einem nicht adsorbierten Edukt reagiert und schließlich als Produkt desorbiert wird. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 2-15 schematisch dargestellt. Für weitere Betrachtungen soll hierbei auf die Literatur verwiesen werden.<sup>[14,119,138]</sup>

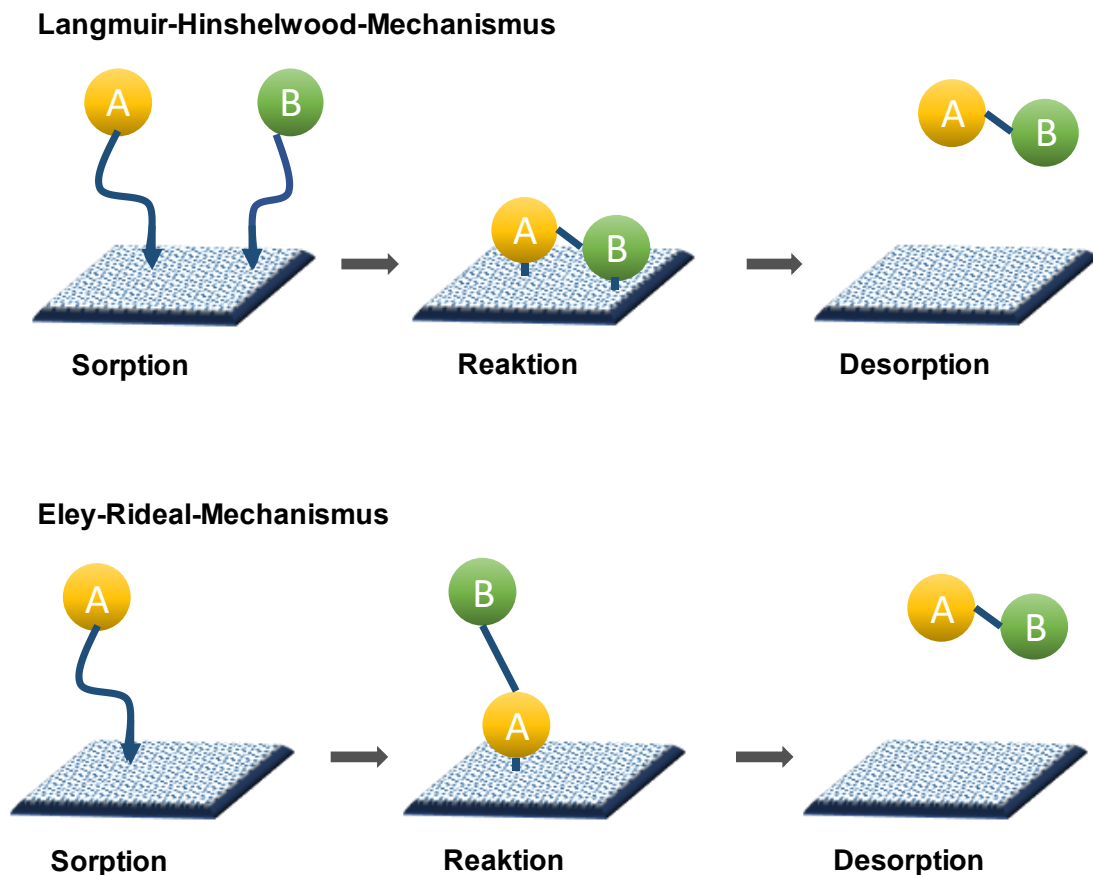


Abbildung 2-15: Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird zwischen dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und dem Eley-Rideal-Mechanismus unterschieden. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus adsorbieren die Edukte auf der Katalysatoroberfläche, reagieren dort miteinander und desorbieren anschließend als Produkt. Beim Eley-Rideal-Mechanismus adsorbiert eines der Edukte auf die Katalysatorfläche und reagiert mit einem Edukt aus der umgebenden Phase, anschließend wird das Produkt desorbiert.<sup>[14,119]</sup>

### Reaktionskinetik

Für jede ablaufende Reaktion lässt sich eine Reaktionsordnung bestimmen. Diese beschreibt die an der Reaktion teilnehmenden Edukte, welche eine bestimmte Anzahl Produkte bilden. Für gewöhnlich werden Reaktionsordnungen nullter, erster oder zweiter Ordnung unterschieden. Bei der Reaktion nullter Ordnung ist die Konzentration der Reaktanten unabhängig, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleibt. Dies ist zum Beispiel bei photochemischen Reaktionen oder katalysierten Reaktionen zu erkennen. Reaktionen erster Ordnung sind häufig Eliminierungsreaktionen oder radioaktive Zerfallsprozesse, bei denen ein Edukt in zwei Produkte gespalten wird. Bei Reaktionen zweiter Ordnung reagieren zwei Edukte zu einem oder mehreren Produkten, die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei von der Edukt-Konzentration abhängig. Ein Sonderfall bildet die Reaktion pseudo erster Ordnung, hierbei werden zwei Edukte zu einem oder mehreren Produkten umgesetzt, wobei eines der Edukte in hohem Überschuss vorliegt. Durch diesen hohen Überschuss kann die Konzentration des Edukts über den gesamten Zeitraum als konstant angesehen werden. Dies ist häufig der Fall, wenn das Edukt, sowohl als Reaktant als auch Lösungsmittel vorliegt. Die verschiedenen Reaktionskinetiken sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.<sup>[119,120]</sup>

Tabelle 2-1: Übersicht der Reaktionskinetik einer Reaktion nullter, erster und zweiter Ordnung.

Reaktionsordnung	Reaktanten	Geschwindigkeitsgesetz
Nullte Ordnung	$A \rightarrow C$	$v = -\frac{\Delta c_t(A)}{\Delta t} = k$
Erste Ordnung	$A \rightarrow B + C$	$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$
Zweite Ordnung	$A + B \rightarrow C$	$v = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B)$

In dieser Arbeit wird als Modellreaktion eine Reaktion pseudo erster Ordnung verwendet, weshalb auf die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten genauer eingegangen wird. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  kann aus den Eduktkonzentrationen ( $c(A)$  und  $c(B)$ ) und der Reaktionsgeschwindigkeit ( $v$ ) berechnet werden (Gleichung 2-1). Da Edukt B in großem Überschuss vorliegt, kann dessen Konzentration als konstant betrachtet werden. Die apparante Geschwindigkeitskonstante  $k_{app}$  wird nun verwendet (Gleichung 2-2 und 2-3). Durch Integration wird Gleichung 2-4 erhalten, welche zu Gleichung 2-5 umgeformt wird.

Durch logarithmische Auftragung von  $\ln\left(\frac{c_t(A)}{c_0(A)}\right)$  gegen die Zeit, kann aus dem Geradenanstieg die apparante Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Durch Einbeziehung der konstanten Konzentration von Edukt B kann die reale Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Berechnung der Kinetik pseudo erster Ordnung:

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad \text{Gleichung 2-1}$$

$$c(B) = \textit{konstant} \quad k_{app} = k \cdot c(B) \quad \text{Gleichung 2-2}$$

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k_{app} \cdot c(A) \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$$c_t(A) = c_0(A) \cdot e^{-k_{app} \cdot t} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

$$\ln\left(\frac{c_t(A)}{c_0(A)}\right) = -k_{app} \cdot t \quad \text{Gleichung 2-5}$$

### 3. Zielsetzung und Konzept

Diese Arbeit handelt von der Stabilisierung von AuNP mittels verschiedener polymerbasierter Methoden und darauf aufbauend der Untersuchung des katalytischen Verhaltens dieser. Gold wurde hierbei als Metall für die Herstellung von AuNP über verschiedene Synthesewege gewählt. Diese Nanopartikel wurden auf unterschiedliche heterogene Trägermaterialien immobilisiert und mittels Modellreaktionen auf deren katalytische Aktivität untersucht.

Auf Grund des hohen Oberflächen-Volumenverhältnisses von Nanopartikeln und der dadurch resultierenden aktiven Oberfläche, neigen diese zur Agglomeration. Um dieser entgegenzuwirken, ist es daher nötig, die Nanopartikel durch Einbringen elektrostatischer oder sterischer Liganden zu stabilisieren. In der Literatur ist eine Vielzahl verschiedener Liganden zu finden, hierbei erfolgt die Stabilisierung der Nanopartikel entweder *in situ* oder durch nachträgliche Funktionalisierung. Daraus ergeben sich unterschiedlichste Nanopartikel, diese sind für gewisse Zeit, meistens in entsprechender Lösung, stabil, bevor sie agglomerieren. Durch geringe Variation bei der Nanopartikel-Herstellung, wird für jeden Ansatz leicht unterschiedliche Nanopartikel erhalten. Jedoch können bereits geringe Unterschiede die katalytische Aktivität beeinflussen. Auch eine Lagerung von Nanopartikeln über längere Zeit ist nicht möglich.

Im ersten Teil dieser Arbeit geht es daher um die Entwicklung einer Methode zur Langzeitstabilisierung der Nanopartikel im trockenen Zustand um eine gleichbleibende Qualität, im Sinne von Aktivität und Größenverteilung, der Nanopartikel über einen längeren Zeitraum eines Forschungsprojektes zu garantieren. Dieses soll durch einen polymerbasierten Sprühtrocknungsprozess realisiert werden. Durch die Einlagerung der Nanopartikel in Polymerkapseln soll diese Stabilisierung gewährleistet werden. Die Stabilität der Nanopartikel

und den Erhalt der katalytisch aktiven Oberfläche soll anhand von katalysierten Modellreaktionen untersucht werden.

Der zweite Teil dieser Dissertation baut auf den Arbeiten von Dr. Fabian Mitschang auf. In Vorversuchen wurden mittels „*tubes-by-fiber-template*“-Prozess (TUFT) AuNP auf der Innenseite von Poly-*para*-Xylylen (PPX) Nanoröhren eingelagert und durch die Röhrenwand stabilisiert. PPX vereint die Vorteile der einfachen Prozessierbarkeit zusammen mit einer hohen Stabilität gegenüber gängigen Lösungsmitteln und hohen Temperaturen. Durch diese Eigenschaften ist es hervorragend als mesostrukturiertes Katalysator-Trägermaterial geeignet. In den Arbeiten von Dr. Fabian Mitschang zeigte sich jedoch, dass die Nanopartikel bei der Behandlung mittels Pyrolyse agglomerieren. Durch die Verwendung von milderer Methoden soll daher die Zusammenlagerung der AuNP in den PPX-Röhren verhindert werden. Die erhaltenen Systeme sollen mit dem Bisherigen hinsichtlich der katalytischen Aktivität verglichen werden.

Der dritte Teil dieser Dissertation ordnet sich thematisch in den Bereich des Sonderforschungsbereich 840 – Mesostrukturen ein. Bei polymerbasierten mesostrukturierten Trägermaterialien für Katalysatorsysteme zeigen sich häufig Probleme in der Anwendbarkeit auf Grund der geringen Temperaturstabilität von Polymeren im Gegensatz zu beispielsweise anorganischen Trägermaterialien. Polyimid als hochtemperatur-stabiles Polymer, soll hierbei als polymerbasiertes System Anwendung finden. Jedoch sind nicht nur an das Trägermaterial Anforderungen hinsichtlich der Temperaturstabilität nötig, auch der aufgebrauchte Katalysator muss dieses Aushalten. Porphyrine als temperaturstabile stabilisierende Liganden bieten hierbei einen neuen Ansatz. Durch die funktionellen Gruppen und das delokalisierte  $\pi$ -System sollen Nanopartikel stabilisiert werden und auf mesostrukturierten Polyimid-Faservliesen aufgebracht werden.

## 4. Diskussion

### 4.1. Redispergierbare Gold-Nanopartikel/Polymer-Komposit-Pulver für die Verwendung in Ligandenaustausch-Reaktionen<sup>1</sup>



Abbildung 4-1: Sprühgetrocknete polymerbasierte Gold-Nanopartikel-Kapseln zeigen Langzeitstabilität, gute Lagerbarkeit und einfache Dosierbarkeit.

Die Verbesserung der Stabilität kolloidaler Nanopartikel ist stets eine Herausforderung in der Forschung und industriellen Anwendungen von Nanopartikeln. Am Beispiel von AuNP im

---

<sup>1</sup> J. Kronawitt, Z. Fan, M. Schöttle, S. Agarwal, A. Greiner, *ChemNanoMat* **2019**, 5, 181—186.

Das Konzept dieser Veröffentlichung wurde von Herrn Prof. Greiner und Dr. Ziyin Fan erarbeitet. Dr. Ziyin Fan synthetisierte die AuNP-haltigen PVA-Kapseln, die Analytik dieser Kapseln und die Extrusionsprozesse. Die sprühgetrockneten PVP-Partikeln wurden in Zusammenarbeit mit Bianca Uch hergestellt, die Analytik und der Ligandenaustausch wurden von Julia Kronawitt durchgeführt. AF4-Messungen wurden mit Hilfe der Firma PostNova durchgeführt und mit der Unterstützung von Dr. Holger Schmalz ausgewertet. Die katalytischen Experimente wurden im Rahmen eines Forschungspraktikums von Marius Schöttle durchgeführt. Diese Veröffentlichung wurde von Julia Kronawitt mit der Unterstützung von Prof. Andreas Greiner und Prof. Seema Agarwal verfasst. Die in diesem Kapitel gezeigten Abbildung wurden so oder in ähnlicher Form im Journal *ChemNanoMat* veröffentlicht.



kolloidalen System kann die Stabilisierung von kolloidalen AuNPs durch sterische Liganden<sup>[139–141]</sup> oder elektrostatischer Abstoßung durch geladene Liganden verbessert werden.<sup>[62,142,143]</sup> Die Liganden auf der AuNP-Oberfläche durchlaufen jedoch einen Ligandenaustausch, bis sie ein Gleichgewicht erreichen, welches von der Bindungsenergie der Ankergruppe des Liganden auf der AuNP-Oberfläche abhängt.<sup>[144–146]</sup> Es wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um den Alterungsprozess von AuNPs, sowie neue Wege zur Vermeidung von Agglomerationen, zu erforschen.<sup>[147–150]</sup> All diese Methoden haben jedoch ihre Grenzen. Daher ist es von großer Bedeutung hochstabile AuNPs herzustellen, welche bei Bedarf auf einfache Weise synthetisiert und verarbeitet werden und so eine mehrfache Nutzung von Nanopartikeln ermöglichen können.

Für die Herstellung feiner Pulver sind mehrere Techniken bekannt, wie beispielsweise durch Sprühtrocknung,<sup>[151]</sup> Mahlen von Polymerfolien<sup>[152]</sup> oder Elektrosprühen von Polymerlösungen.<sup>[153]</sup> Die Sprühtrocknungstechnik wird seit Jahrzehnten in der Lebensmittel-, Pharma- und Pigmentindustrie eingesetzt. Verschiedene Arten von Partikeln werden bereits sprühgetrocknet, so dass Nanopartikel vor der Agglomeration geschützt werden und redispergierbar sind.<sup>[98,154–156]</sup> Diverse Morphologien von sprühgetrockneten Partikeln können mittels Variation bestimmter Parameter eingestellt werden.<sup>[92,93]</sup> Hierbei sind Formen wie Hohlpartikel, dichte Kugeln, Donut-Partikel oder poröse Partikel möglich.<sup>[91]</sup>

In vielen Fällen sind Ligandenaustauschreaktionen mit Nanopartikeln eine wichtige Methode, um Nanopartikel aus der wässrigen Phase in ein organisches Medium zu übertragen, wodurch nachfolgende organische Reaktionen ermöglicht werden.<sup>[65,117]</sup> Aufgrund der hohen Bindungsstärke von Liganden zur Nanopartikeloberfläche ist die Übertragung der Nanopartikel in ein organisches Medium immer noch eine Herausforderung.

Dieses Kapitel behandelt die Herstellung von stabilen redispergierbaren AuNP, welche mittels Sprühtrocknung in Polymerhüllen eingelagert werden. Es soll die Möglichkeit zur weiteren

Funktionalisierung mittels Ligandenaustauschreaktion gezeigt werden und die Nanopartikel hinsichtlich ihrer weiteren Verarbeitung und katalytisch aktiven Oberfläche untersucht werden. Die vorliegenden Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ziyin Fan erhalten, die gemeinsame Arbeit führte zu der Veröffentlichung in *ChemNanoMat*. Zur Vollständigkeit des Themas werden im Folgenden auch die in der Publikation erwähnten Arbeiten von Dr. Ziyin Fan beschrieben. Diese beinhalten die *in situ* Herstellung der Turkevich Nanopartikel, die Sprühtrocknung der Nanopartikel zusammen mit Polyvinylalkohol (PVA) beziehungsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP) und deren Anwendung als Blend mit Polycaprolacton (PCL).

#### 4.1.1. Herstellung und Charakterisierung der sprühgetrockneten Partikel

Eine AuNP-Dispersion wurde analog zur Turkevich-Methode hergestellt.<sup>[63]</sup> Die wässrige Goldsäure-Lösung und wässrige Natriumcitrat-Lösung wurden separat auf 60°C erhitzt und unter starkem rühren vereinigt. Durch aufkochen der Lösung bilden sich AuNP, was anhand des Farbumschlags von farblos zu weinrot erkennbar ist. Zu der AuNP-Dispersion wurde Polyvinylalkohol (PVA, hydrolysiert,  $M_w = 13\ 000 - 23\ 000$  Da) hinzugefügt und bis zu einer Konzentration von  $c(\text{PVA}) = 25$  g/L eingedampft. Es wurden fünf verschiedene Verhältnisse von Natriumcitrat, Goldsäure und Polymer hergestellt. Die entsprechenden Mengen sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Die sprühgetrockneten **PVA@AuNP**-Kapseln wurden mit einem handelsüblichen Sprühtrockner hergestellt. Hierfür wurde die PVA@AuNP-Dispersion bei einer Inlet-Temperatur von 150°C versprüht, als getrocknetes Pulver gesammelt und unter Umgebungsbedingungen gelagert. In Abbildung 9-1 im Anhang ist der schematische Aufbau des Sprühtrocknungsprozesses dargestellt.

Die sprühgetrockneten **PVA@AuNP**-Kapseln wurden in Abhängigkeit der AuNP-Konzentration als rot-violettes Pulver erhalten, welches in Abbildung 4-2A dargestellt ist. Mikroskop-Aufnahmen zeigen Hohlkapseln (Abbildung 4-2B) und die Morphologie des **PVA@AuNP**-Pulvers wurde mittels REM charakterisiert (Abbildung 4-2C). Es wurden sowohl kugelförmige als auch Donut-förmige Kapseln gefunden. Die AuNP werden durch den Sprühtrocknungsprozess in der Innenseite der PVA-Kapseln immobilisiert, was anhand von TEM-Aufnahmen des Kapsel-Querschnitts zu erkennen ist (Abbildung 4-2D), REM-Aufnahmen des Kapsel-Querschnitts bestätigen das Vorhandensein von Hohlkapseln (Abbildung 4-2E).

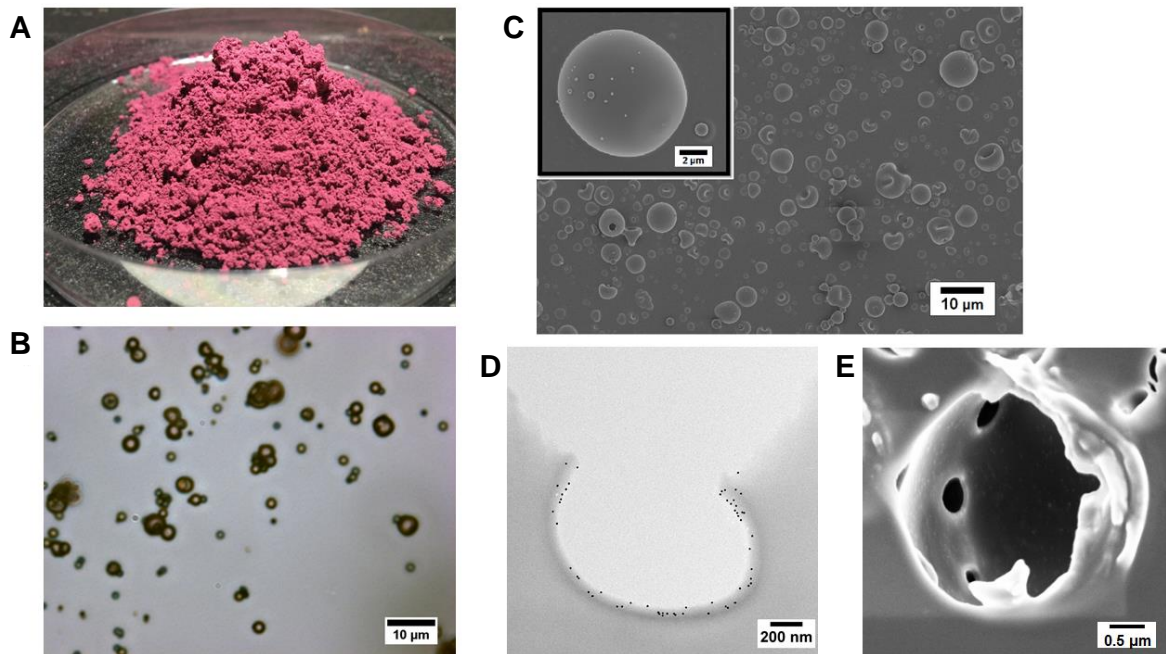


Abbildung 4-2: Charakterisierung der sprühgetrockneten **PVA@AuNP**-Pulver; A: Aufnahme von **PVA@AuNP-1**; B: **PVA@AuNP-1** als Hohlkapseln mittels Licht-Mikroskopie; C: REM-Aufnahme von **PVA@AuNP-1**, eingefügte REM-Aufnahme von vergrößerter Kapsel; D: TEM-Aufnahme des Querschnitts von **PVA@AuNP-1**-Kapsel mit eingelagerten Nanopartikeln auf der Kapselinnenseite; E: REM-Aufnahme des Querschnitts von **PVA@AuNP-1**-Hohlkapsel. Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.

Die Hohlpartikel zeigen einen mittleren Durchmesser von mehreren Mikrometern, der mittels REM-Analysen bestimmt wurde (Tabelle 4-1). Durch Redispergieren des **PVA@AuNP**-Pulvers in Wasser konnte anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt werden, dass die Nanopartikel während des Sprühtrocknungsprozesses stabil bleiben und keine Agglomeration stattfindet (Abbildung 4-3A, B; Abbildung 9-3). Anhand von UV-Vis-Spektroskopie konnte ebenfalls keine Agglomeration der Nanopartikel gefunden werden, was sich in einer Verschiebung oder Verbreiterung der charakteristischen Plasmonbande der AuNP äußern würde (Abbildung 4-3C; Abbildung 9-4).

Die Goldmenge des **PVA@AuNP**-Pulvers wurde zunächst quantitativ mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmt und anschließend durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestätigt. Die Goldmenge der unterschiedlichen Ansätze der Analysenmethoden sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Verifiziert wurde der Goldgehalt zusätzlich durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) (Anhang Abbildung 9-5, Tabelle 9-1).

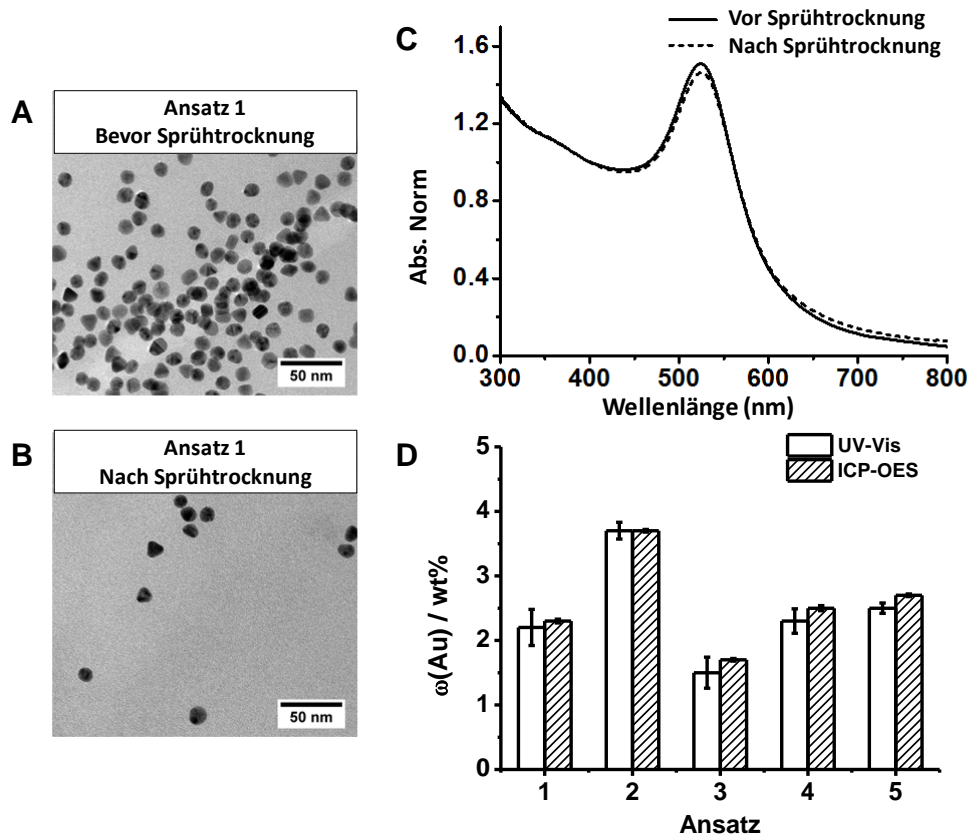


Abbildung 4-3: Charakterisierung des **PVA@AuNP**-Pulvers; A: TEM Aufnahme der AuNP der **PVA@AuNP**-Dispersion bevor der Sprühtrocknung; B: TEM Aufnahme der AuNP der **PVA@AuNP**-Pulvers nach dem Sprühtrocknungsprozess, welches zu Analyse in Wasser redispergiert wurde; C: UV-Vis-Spektren der charakteristischen Plasmonbande der **PVA@AuNP-1** vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) dem Sprühtrocknungsprozess. Es wurde keine Verschiebung oder Verbreiterung der Plasmonbande beobachtet; D: Gold-Gehalt des **PVA@AuNP**-Pulvers analysiert mittels UV-Vis-Spektroskopie und ICP-OES. Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.

In Tabelle 4-1 sind die verschiedenen Zusammensetzungen der AuNP-Dispersionen vor dem Sprühtrocknungsprozess und des AuNP-Pulvers nach dem Sprühtrocknungsprozess und deren Charakterisierung mittels TEM, REM und DLS zusammengefasst. Das Gewichtsverhältnis zwischen AuNP und PVA wurde schrittweise erhöht, um die maximale Beladung der PVA-Kapseln mit AuNP zu untersuchen (Tabelle 4-1, Ansatz 1-3). Die Erhöhung der AuNP-Konzentration von 0.51 mM auf 1.02 mM zeigte weiterhin stabile Nanopartikel. Bei einer AuNP-Konzentration von 1.53 mM agglomerieren die Nanopartikel während des Siedeprozesses und fallen als schwarzer Niederschlag aus. Durch die Variation der Stoffmengenverhältnisse von Gold und Natriumcitrat ( $\text{Na}_3\text{Ct}$ ) wurden AuNP mit einem Durchmesser zwischen 10.8 nm und 18.6 nm mittels TEM Bild-Analyse und hydrodynamische Radien zwischen 15.8 nm und 28.2 nm aus DLS Messungen erhalten (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Herstellungsparameter und Größencharakterisierung der AuNP-Dispersionen und PVA@AuNP-Pulver, welche mittels Sprühtrocknung hergestellt wurden.

<b>Ansatz</b>	<b>c[Au] [mM]</b>	<b>Eq[Ct]<sup>[a]</sup></b>	<b>d[AuNP] Dispersion [nm]<sup>[b]</sup></b>	<b>d[AuNP] Pulver [nm]<sup>[c]</sup></b>	<b>R<sub>H</sub>[AuNP] Pulver [nm]<sup>[d]</sup></b>	<b>d[Kapseln] [µm]<sup>[e]</sup></b>
<b>1</b>	0.51	5.76	10.8 ± 1.1	12.3 ± 1.5	15.8 ± 1.0	3.8 ± 1.8
<b>2</b>	1.01	5.76	13.3 ± 1.9	15.1 ± 4.1	26.7 ± 0.4	3.2 ± 2.3
<b>3</b>	1.52	5.76	Agglomerate	13.8 ± 2.0	25.2 ± 0.6	2.8 ± 1.6
<b>4</b>	0.51	4.00	14.7 ± 2.8	13.1 ± 2.1	20.6 ± 0.2	2.6 ± 1.4
<b>5</b>	0.51	3.00	18.6 ± 4.1	18.5 ± 4.5	28.2 ± 0.4	2.5 ± 1.3

[a] Eq(Ct): Äquivalente von Natriumcitrat, Gold-Äquivalent beträgt 1.00; [b] AuNP-Durchmesser der PVA@AuNP Dispersion wurden mittels TEM-Analyse bestimmt; [c] Durchmesser der AuNPs im Pulver wurden durch redispergieren in Wasser mittels TEM-Analysen bestimmt; [d] Hydrodynamische Radien der AuNP im Pulver wurden durch redispergieren in Wasser mittels DLS-Messungen bestimmt; [e] Durchmesser der PVA-Kapseln wurde mittels REM-Analysen bestimmt.

Zusätzlich zu TEM- und DLS-Messungen wurden asymmetrische Flussfeldflussfraktionierung (AF4) mit einem *multi-angle light scattering* Detektor (MALS) und Online-Zetasizer DLS Detektor am Beispiel von PVA@AuNP-3 durchgeführt. Es wurde ein hydrodynamischer Radius von 23 nm ± 2 % erhalten, welcher mit dem hydrodynamischen Radius der DLS-Messung (R<sub>H</sub> = 25.2 ± 0.6 nm) übereinstimmt. Bei AF4-Messungen wird überschüssiges PVA zuvor abgetrennt, welches bei DLS Messungen noch in der Lösung als zusätzliches gequollenes Polymer vorliegt. Hierdurch kommt der leicht größere ermittelte hydrodynamische Radius der DLS-Messung zustande.

#### 4.1.2. Anwendung in Extrusion, Ligandenaustausch-Reaktionen und Katalyse

Die Immobilisierung von AuNP in Polymerkapseln mittels Sprühtrocknung bietet eine Vielzahl von Anwendungen, da die AuNP nun in trockenem Zustand ohne Agglomeration verarbeitet werden können. Zur Veranschaulichung wurde das AuNP-Pulver mit PCL coextrudiert. Die AuNPs wurden homogen im extrudierten Polymerblend verteilt (Abbildung 4-4A). Auch nach dem Extrusionsprozess wurden stabile **PVA@AuNP**-Kapseln erhalten, welche in ihrer ursprünglichen Form in die PCL-Matrix eingebettet wurden. Dies konnte anhand von REM-Aufnahmen gezeigt werden (Abbildung 4-4B). Das Polymerblend wurde in Chloroform gelöst, hierdurch wird die PCL-Matrix gelöst und die **PVA@AuNP**-Kapseln bleiben zurück, diese wurden mittels TEM analysiert. Hier zeigte sich, dass auch nach dem Extrusionsprozess und den vorherrschenden harschen Bedingungen die Polymer-Kapseln stabil bleiben und die Nanopartikel nicht agglomerieren (Abbildung 4-4C).

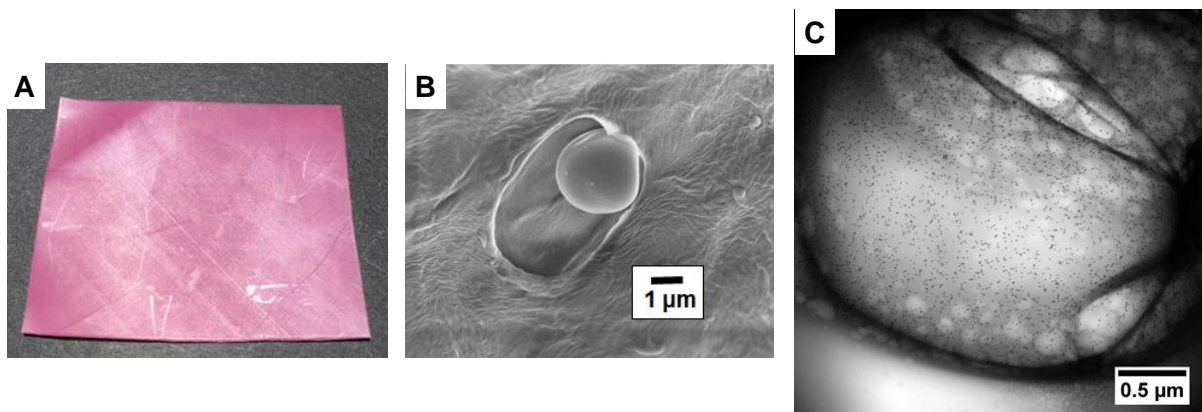


Abbildung 4-4: Charakterisierung des Polymerblends, welches aus PCL und **PVA@AuNP**-Pulver mittels Extrusion hergestellt wurde; A: Aufnahme des Polymerblends nach dem Extrusionsprozess und Heißpressen; B: REM-Aufnahme des Querschnitts des Polymerblends, die **PVA@AuNP**-Kapsel liegt nach der Einbettung in die PCL-Matrix noch in ihrer ursprünglichen Form vor; C: TEM-Aufnahme des in Chloroform gelösten Polymerblends, die AuNP sind weiterhin ohne Agglomeration in den Kapseln eingebettet. Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.

Jedoch sind Citrat- oder PVA-stabilisierte Nanopartikel nicht für jede Anwendung einsetzbar.

Eine nachträgliche Funktionalisierung der Nanopartikel mit anderen Liganden liefert daher weitere Möglichkeiten in der Anwendung. Der Zwei-Phasige Ligandenaustausch ist in der Literatur weit verbreitet und bietet eine gute Möglichkeit der Funktionalisierung.<sup>[64,65]</sup> An der

Grenzfläche zwischen einer organischen und wässrigen Phase kann ein schwach-bindender Ligand gegen einen stark-bindenden Liganden auf der Nanopartikel-Oberfläche ausgetauscht werden. Analog zur Literatur wurde ein zwei-phasiger Ligandenaustausch mit den sprühtrockneten **PVA@AuNP**-Kapseln durchgeführt. Die **PVA@AuNP**-Kapseln wurden in Wasser gelöst, in der organischen Phase wurde Thiol-funktionalisiertes Polystyrol (PSSH, synthetisiert mittels anionischer Polymerisation,  $M_w = 21\ 200$ ,  $PDI = 1.04$ , 2 Thiol-Gruppen pro Polymerkette) in Toluol als neuer Ligand vorgelegt. Auf Grund der Thiol-Funktionalität und der guten Anbindung von Schwefel-Gruppen an AuNP-Oberflächen, wurde ein Übergang der AuNP in die organische Phase und Funktionalisierung mit PSSH erwartet. Die Nanopartikel-haltige Phase kann auf Grund der starken Färbung durch die Nanopartikel sofort identifiziert werden. Bei einem erfolgreichen Ligandenaustausch sollte sich hierbei die wässrige Phase entfärben und die organische sich färben. Die verbleibende rot-violette Farbe der wässrigen Lösung zeigt jedoch, dass kein Ligandenaustausch stattgefunden hat (Abbildung 4-5). Daher wird PVA als eher stark-bindender Ligand an die AuNP-Oberfläche betrachtet und kann nicht mit PSSH ersetzt werden.

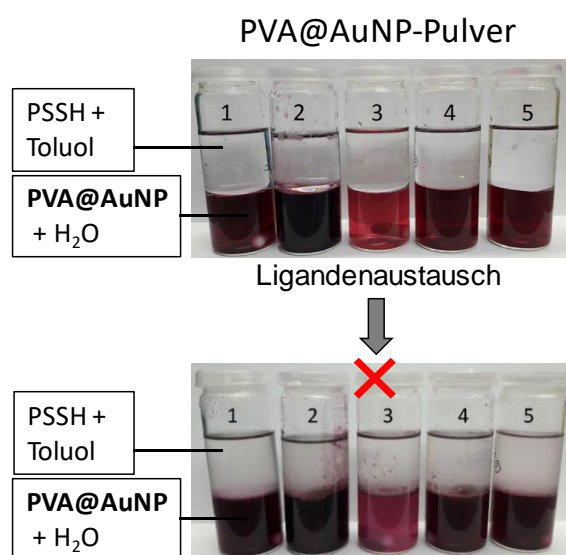


Abbildung 4-5: Aufnahme des durchgeführten zweiphasigen Ligandenaustausches von **PVA@AuNP**; oben: In der oberen Phase ist PSSH in Toluol gelöst, in der unteren Phase ist **PVA@AuNP** in Wasser gelöst; unten: Nach der Ultraschall-Behandlung und rühren über Nacht ist die obere Phase weiterhin klar und die untere Phase zeigt weiterhin eine rot-violette Färbung. Dies zeigt einen nicht erfolgten Ligandenaustausch an.



Aus diesem Grund wurden sprühgetrocknete Nanopartikel mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) als schwach-bindender Ligand im Vergleich zu PVA, als stark-bindender Ligand, hergestellt. Die Herstellung und Ansatzgrößen erfolgte zur Vergleichbarkeit analog zu den **PVA@AuNP**-Kapseln. In Abbildung 4-6A sind die UV-Vis-Spektren der **PVP@AuNP**-Kapseln mit einer Plasmonbande bei 535 nm zu erkennen. Der Goldgehalt der **PVP@AuNP**-Ansätze wurde mittels ICP-OES charakterisiert und verhält sich analog zu den Goldmengen der **PVA@AuNP**-Ansätze (siehe Abbildung 4-6B). Mittels TEM-Analysen konnten die AuNP nach dem Sprühtrocknungsprozess als einzelne sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser zwischen 14.8 nm und 25.4 nm erhalten werden (Abbildung 4-6C). DLS-Messungen von **PVP@AuNP** zeigen hydrodynamische Radien zwischen 16.2 nm und 21.3 nm. Diese sind auf Grund des in Wasser gequollenen Polymers größer, als die aus TEM Analysen ermittelten Nanopartikelgrößen.

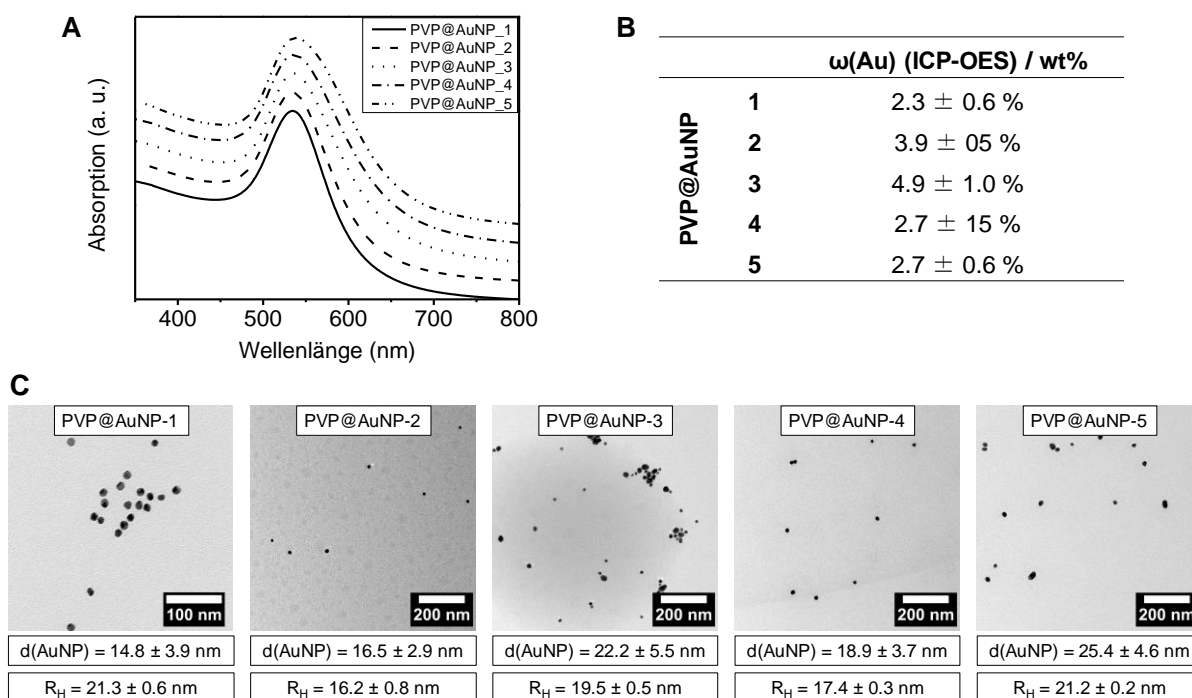


Abbildung 4-6: Charakterisierung der sprühgetrockneten **PVP@AuNP**-Kapseln; A: UV-Vis-Spektren von **PVP@AuNP** zeigen charakteristische Plasmonbande bei 535 nm in Wasser; B: Die Goldgehalte der sprühgetrockneten **PVP@AuNP**-Kapseln wurde mittels ICP-OES charakterisiert und variieren zwischen 2.3 und 4.9 wt%; C: TEM-Aufnahme der sprühgetrockneten **PVP@AuNP**-Kapseln zeigen einzelne sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser zwischen 14.8 nm und 25.4 nm, aus DLS-Messungen wurden hydrodynamische Radien zwischen 16.2 nm und 21.3 nm erhalten.

AF4-Messungen wurden beispielhaft an der Probe **PVP@AuNP-3** durchgeführt. Hierbei wurde ein hydrodynamischer Radius von  $10 \text{ nm} \pm 6 \%$  ermittelt, welcher sich sehr von dem aus DLS-Messungen ermittelten hydrodynamischen Radius ( $19.5 \pm 0.5 \text{ nm}$ ) unterscheidet. In Tabelle 4-2 sind die erhaltenen Nanopartikelgrößen der verschiedenen Analysemethoden der **PVA@AuNP**-Partikel und **PVP@AuNP**-Partikel am Beispiel von Ansatz 3 zusammengefasst. Der hydrodynamische Radius der AF4-Messung der **PVA@AuNP**-Partikel stimmt mit dem Radius der DLS-Messung überein, wohingegen der hydrodynamische Radius aus AF4-Messungen der **PVP@AuNP**-Partikel mit dem ermittelten Radius aus TEM-Analysen übereinstimmt. Dies zeigt, dass PVP im Gegensatz zu PVA nur schwach auf der Nanopartikeloberfläche gebunden ist, da sich das PVP während der Fraktionierung der AF4-Messung ablöst und im MALS und Online-Zetasizer DLS-Detektor nur die reinen Partikel gemessen werden, die Graphen der AF4-Messungen können dem Anhang in Abbildung 9-6, Abbildung 9-7 und Abbildung 9-8 entnommen werden.

Tabelle 4-2: Gegenüberstellung der erhaltenen Nanopartikelgrößen wurden mittels TEM, DLS- und AF4-Messungen am Beispiel von **PVA@AuNP-3** und **PVP@AuNP-3**.

	TEM		DLS <sup>[a]</sup>	AF4 <sup>[a]</sup>
	Durchmesser [nm]	Radius <sup>[b]</sup> [nm]	Hydrodynamischer Radius [nm]	Hydrodynamischer Radius [nm]
<b>PVA@AuNP-3</b>	$13.8 \pm 2.0$	$6.9 \pm 1.0$	$25.2 \pm 0.6$	$23 \pm 2 \%$
<b>PVP@AuNP-3</b>	$22.2 \pm 5.5$	$11.1 \pm 2.3$	$19.5 \pm 0.5$	$8.0 \pm 1 \%$ $10.0 \pm 6 \%$

[a] DLS- und AF4-Messungen wurden in Wasser durchgeführt; [b] Radien wurden aus Nanopartikel-Durchmessern berechnet, welche aus TEM-Analysen ermittelt wurde.

AF4-Messungen der **PVP@AuNP**-Kapseln zeigten eine schwache Anbindung des PVP-Liganden an die Gold-Oberfläche. Daher wurden die **PVP@AuNP**-Kapseln ebenfalls mittels zwei-phasigem Ligandenaustausch auf nachträgliche Funktionalisierung überprüft. Der Ligandenaustausch wurde analog zum Vorherigen durchgeführt. Im Gegensatz zum

Ligandenaustausch mit **PVA@AuNP**-Kapseln, zeigte sich für die **PVP@AuNP**-Kapseln ein Farbumschlag der wässrigen Phase von rot-violett zu farblos und ein Farbumschlag der organischen Phase von farblos zu rot-violett (Abbildung 4-7). Die rot-violette Färbung ist charakteristisch für AuNP und zeigt somit den Übergang der Nanopartikel von der wässrigen in die organische Phase. Der Übergang kann erfolgen, da die Gold-Oberfläche eine starke Koordination gegenüber der Thiol-Endgruppe des PSSH-Liganden aufweist. Diese ist sehr viel stärker als die Koordination der Gold-Oberfläche bezüglich PVP. Eine nachträgliche Funktionalisierung der **PVP@AuNP** ist somit auf sehr einfachem Weg durchführbar.

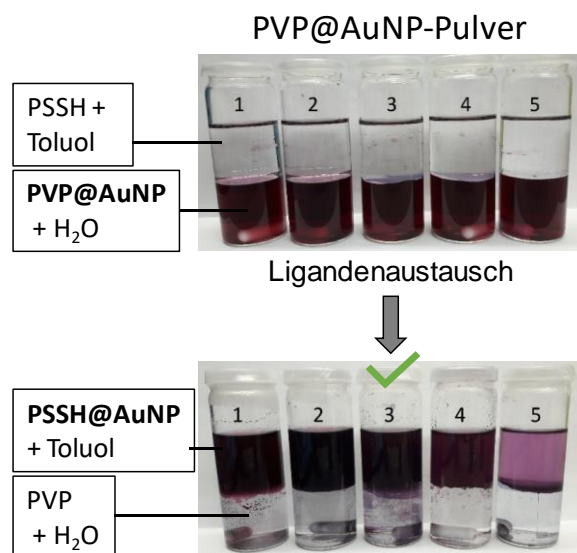


Abbildung 4-7: Aufnahme des durchgeführten zweiphasigen Ligandenaustausches von **PVP@AuNP**. In der oberen Phase ist PSSH in Toluol gelöst, in der unteren Phase ist **PVP@AuNP** in Wasser gelöst. Nach der Ultraschall-Behandlung und rühren über Nacht zeigt die rot-violette Färbung der oberen Phase den Übergang der Nanopartikel in die organische Phase und die dadurch erfolgte Funktionalisierung mit PSSH, die untere wässrige Phase entfärbt sich entsprechend.

Die erhaltenen **PSSH@AuNP** wurden mittels TEM und DLS charakterisiert (Abbildung 4-8).

Hierbei wurde aus den TEM-Bildern einzeln sphärische Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 14.5 nm und 23.8 nm erhalten. Diese unterscheiden sich nur in geringem Maße von den ursprünglichen Durchmessern der **PVP@AuNP**-Kapseln, weshalb eine Agglomeration der Nanopartikel während des Ligandenaustausches ausgeschlossen werden kann. Hydrodynamische Radien von **PSSH@AuNP** wurden mittels DLS-Messungen in Toluol ermittelt. Es wurden Radien zwischen 31.6 nm und 36.1 nm erhalten, diese unterscheiden sich

stark von den zuvor ermittelten hydrodynamischen Radien (16.2 nm bis 21.3 nm). Der hydrodynamische Radius beinhaltet nicht nur den reinen Nanopartikel, sondern auch den in Lösung gequollenen Liganden. Das stark unterschiedliche Quellverhalten von PVP und PSSH und die unterschiedlichen verwendeten Lösungsmittel erklären die sich unterscheidenden Werte der hydrodynamischen Radien.

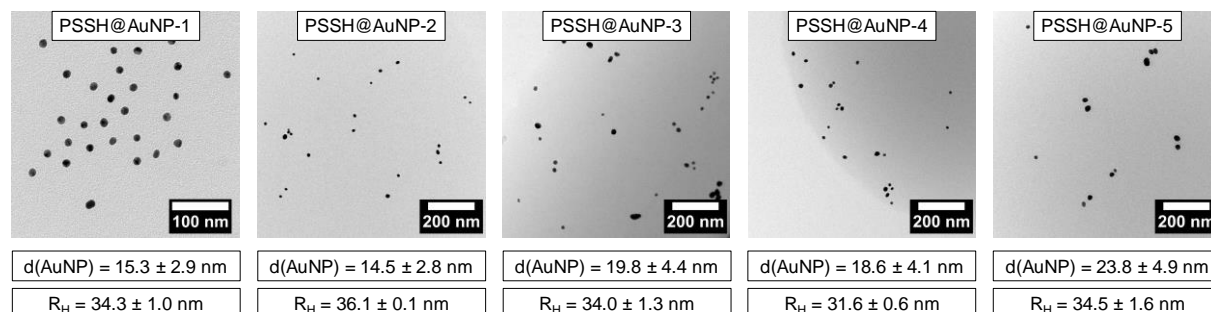


Abbildung 4-8: TEM-Aufnahmen der durch Ligandenaustausch funktionalisierten **PSSH@AuNP**, Nanopartikeldurchmesser ( $d(\text{AuNP})$ ) wurden mittels TEM-Bild-Analyse erhalten, hydrodynamische Radien ( $R_H$ ) wurde durch DLS-Messungen in Toluol erhalten.

Der Sprühtrocknungsprozess läuft bei erhöhter Temperatur ( $150^\circ\text{C}$ ) und hohen Volumenströmen ab. Um zu zeigen, dass die Nanopartikel trotz Sprühtrocknungsprozess und der Einlagerung in Polymerkapseln nicht ihre katalytische Aktivität verlieren, wurden die Nanopartikel anhand einer Modellreaktion, der Reduktion von *p*-Nitrophenol mit Natriumborhydrid zu *p*-Aminophenol auf deren katalytische Aktivität untersucht (Abbildung 4-9A). Die Umsetzung wurde über *in situ* UV-Vis-Messungen anhand der abnehmenden Absorptionsbande von *p*-Nitrophenol bei 400 nm und der zunehmende Absorptionsbande von *p*-Aminophenol bei 298 nm verfolgt. Die Absorptionsbande bei 524 nm der LSPR der AuNP wurde für die exakte Datenauswertung von den Umsatzmessungen abgezogen. Bei allen Reaktionen wurde der gleiche Gold-Gehalt ( $28.3 \mu\text{g Au}$ ) zugegeben. In Abbildung 4-9A ist die Umsetzung mit **PVP@AuNP-4** als Katalysator beispielhaft gezeigt, die weiteren Zeit-Umsatz-Graphen sind dem Anhang Abbildung 9-9 zu entnehmen. Durch logarithmische Auftragung wurden für **PVP@AuNP-4** eine Geschwindigkeitskonstante von

0,9 L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> und eine *turnover frequency* (TOF) von 110 h<sup>-1</sup> ermittelt. Die Induktionszeit von 200 s wurde bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht mit einbezogen. Ähnliche Größenordnungen werden für die Geschwindigkeitskonstanten und TOF-Werte der weiteren **PVP@AuNP**-Ansätze erhalten und sind dem Anhang Tabelle 9-2 zu entnehmen. Der Vergleich der katalytischen Aktivität mit den Präkursoren-Nanopartikeln **Cit@AuNP** zeigt eine 4-6-fache Steigerung der Geschwindigkeitskonstante für die **Cit@AuNP**. Der TOF-Wert zeigt für die **Cit@AuNP** eine 2-4-fache Steigerung auf 290 h<sup>-1</sup> (Zeit-Umsatz-Diagramm von Cit@AuNP ist in Abbildung 9-10 im Anhang gezeigt). Dieses Verhalten kann auf die unterschiedliche Koordination der stabilisierenden Liganden, Citrat und PVP, an die Goldoberfläche zurückgeführt werden. Ohne AuNP als Katalysator kann keine Umsetzung zu *p*-Aminophenol detektiert werden (Anhang Abbildung 9-11). Durch die Untersuchung mittels TEM und DLS der Nanopartikel vor und nach der Katalyse konnte keine signifikante Änderung der Größe der Nanopartikel gezeigt werden, somit bleiben die Nanopartikel während der Katalyse stabil (Abbildung 4-9B, C).

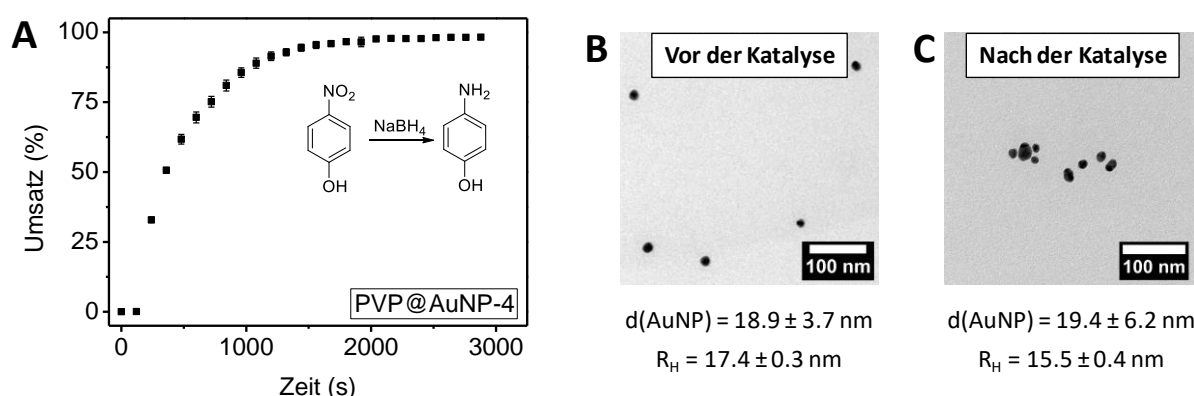


Abbildung 4-9: A: Darstellung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit der katalytischen *p*-Nitrophenol-Reduktion zu *p*-Aminophenol von **PVP@AuNP-4**; B, C: TEM-Aufnahmen der **PVP@AuNP-4** vor und nach der Katalyse, Bildanalysen der Nanopartikel ergaben durch die Vermessung von 100 Partikeln die mittleren Nanopartikeldurchmesser, DLS-Messungen ergaben die hydrodynamischen Radien der Partikel, Unterschiede zwischen TEM-Durchmessern und hydrodynamischen Radien ist auf die Solvatation bei der DLS-Messung zurück zu führen. Die gleichbleibende Größe der Nanopartikel vor und nach der Katalyse zeigt, dass keine Agglomeration während der Reaktion erfolgt.

Um die katalytische Aktivität der Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch zu untersuchen, wurden ebenfalls die Polystyrol-stabilisierten Gold-Nanopartikel **PSSH@AuNP** untersucht. Die Nitrophenol-Reduktion läuft im wässrigen Medium ab, durch die Polystyrol-Hülle können hierbei die Nanopartikel jedoch nicht dispergiert werden. Daher wurde auf die Alkoholyse von Dimethylphenylsilan im organischen Medium als Modellreaktion zurückgegriffen (Abbildung 4-10A). Diese literaturbekannte Reaktion läuft ebenfalls mit einer Kinetik pseudo erster Ordnung ab.<sup>[119,120]</sup> Für alle Ansätze (**PSSH@AuNP-1 – 5**) wurde der Goldgehalt konstant bei 20.3 mmol% gehalten. Quantitativer Umsatz wurde nach ca. 5 Stunden erhalten, der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC-Messungen und Undecan als interner Standard verfolgt. Das Zeit-Umsatz-Diagramm der Alkoholyse ist in Abbildung 4-10A am Beispiel von Ansatz **PSSH@AuNP-5** gezeigt, alle weiteren Zeit-Umsatz-Diagramme sind dem Anhang Abbildung 9-12 zu entnehmen. In Abbildung 4-10A ist eine Induktionszeit von ca. 90 Minuten zu erkennen, diese ist auf das Quellverhalten der AuNP-Liganden zurückzuführen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte über logarithmische Auftragung der Konzentrationsänderung des Eduktes, wodurch die apparante Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden kann. Hierfür wird der stete Anstieg des Umsatzes zwischen 90 und 180 Minuten verwendet (schattierter Bereich), die Induktionszeit wird dabei nicht in die Berechnung einbezogen.

Für alle Ansätze liegt die Geschwindigkeitskonstante zwischen  $5 \cdot 10^{-6} - 18 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und die TOF-Werte liegen im Bereich von 20 000 – 29 000  $\text{h}^{-1}$ , alle katalytischen Daten können der Tabelle 9-2 im Anhang entnommen werden. Für die Alkoholyse als Modellreaktion sind in der Literatur TOF-Werte zwischen 5 000 und 55 000  $\text{h}^{-1}$  für einen Goldgehalt von 19.8 mmol% gezeigt.<sup>[157]</sup> Somit liegen die TOF-Werte der Polystyrol-stabilisierten AuNP im Bereich der in der Literatur diskutierten Werte. Auch die Partikelgröße der **PSSH@AuNP**-Ansätze wurden auf Veränderungen vor und nach der Katalyse untersucht. TEM-Aufnahmen mit zugehörigen

Durchmessern und hydrodynamischen Radien sind in Abbildung 4-10B und C exemplarisch gezeigt, die weiteren Messungen sind im Anhang 9-12 aufgeführt. Eine Veränderung der Größe der AuNP ist nicht zu erkennen, weshalb während der Katalyse keine Agglomeration erfolgt und Wiederverwendung in weiteren Katalysen möglich ist.

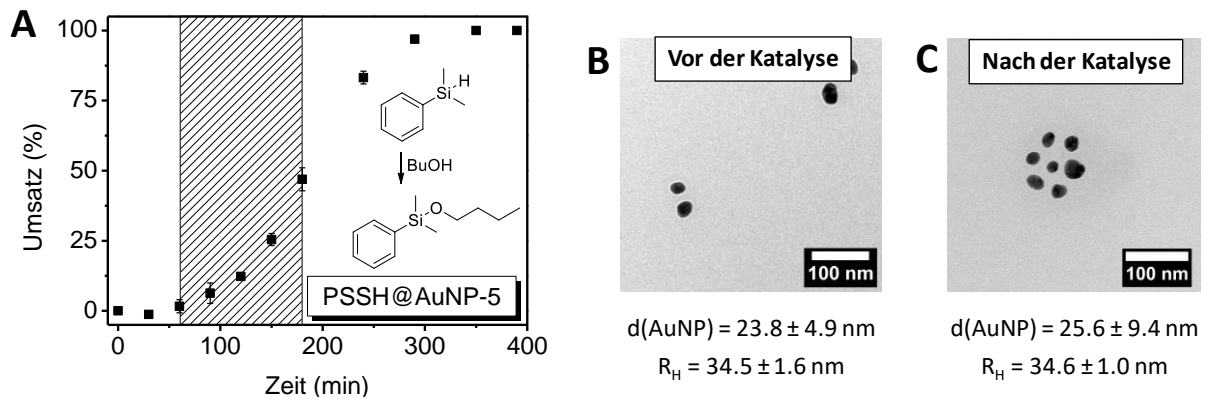


Abbildung 4-10: A: Darstellung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan mit 1-Butanol zu 1-Butoxydimethylphenylsilan mit Hilfe von katalytisch aktiven **PSSH@AuNP-5**; B, C: TEM-Aufnahmen der **PSSH@AuNP-5** vor und nach der Katalyse, Bildanalysen der Nanopartikel ergaben durch die Vermessung von 100 Partikeln den mittleren Nanopartikeldurchmesser, DLS-Messungen ergaben hydrodynamische Radien der Partikel. Unterschiede zwischen TEM-Durchmesser und hydrodynamischen Radien ist auf die Solvation bei der DLS-Messung zurück zu führen. Die gleichbleibende Größe der Nanopartikel vor und nach der Katalyse zeigt, dass keine Agglomeration während der Reaktion erfolgt.

### **4.1.3. Fazit**

Mittels Sprühtrocknung, als einfaches Herstellungsverfahren, konnten Polymer-Partikel mit eingelagerten AuNP erhalten werden. Durch die Polymerhülle aus Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) werden diese in den Kapseln stabilisiert und attraktive Wechselwirkungen, welche zur Agglomeration führen würden, werden eliminiert. Die sprühgetrockneten Partikel sind auch bei harschen Reaktionsbedingungen, wie bei einem Extrusionsprozess, stabil und schützen die Nanopartikel vor Agglomeration. Die eingelagerten Nanopartikel sind auf Grund der löslichen Polymerhülle redispergierbar und der Erhalt der katalytisch aktiven Oberfläche konnte anhand von Modellreaktionen gezeigt werden. Die polymere Hülle aus PVP als stabilisierender Ligand der PVP@AuNP kann auf einfache Weise durch Ligandenaustausch-Reaktionen mit anderen, stärker bindenden, Liganden ersetzt werden. Hierbei wird die Nanopartikelform und -größe bewahrt und auch die katalytisch aktive Oberfläche bleibt erhalten. Auch nach einer Lagerzeit von über zwei Jahren zeigten die in Polymerkapseln eingelagerten Nanopartikel kein verändertes Verhalten. Hierdurch bieten sich vielerlei Möglichkeiten hinsichtlich verschiedenster technischer und industrieller Anwendungen.



## 4.2. Mesostrukturierte Polymer-Trägermaterialien mit nicht-agglomerierten Gold-Nanopartikeln als hoch effizientes, stabiles und wiederverwendbares Katalysatorsystem<sup>2</sup>

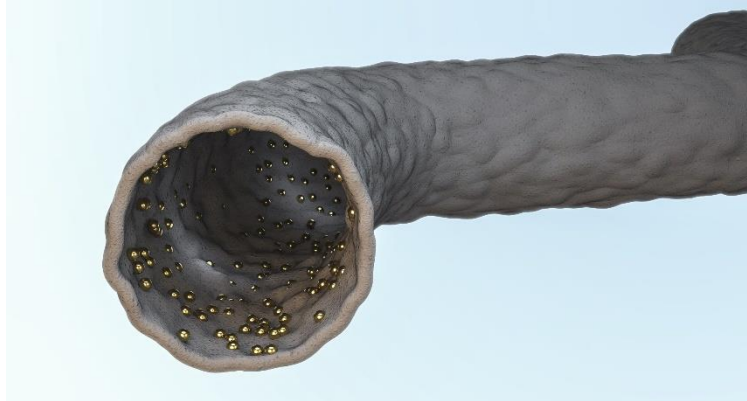


Abbildung 4-11: Poly-*p*-Xylylen-Nanoröhrchen mit auf der Röhreninnenseite immobilisierten Gold-Nanopartikeln wurden über den „*tubes-by-fiber-template*“-Prozess hergestellt. Die mesoskopisch strukturierten Kernschalefasern wurden bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht.

Nanopartikel unterscheiden sich hinsichtlich ihrer elektronischen, optischen, magnetischen oder katalytischen Eigenschaften vom Bulk-Material.<sup>[46,158–160]</sup> Auf Grund ihrer geringen Größe und des daraus resultierende hohen Oberflächen-Volumenverhältnisses finden diese Anwendung im Bereich von Sensoren, Biomedizin oder der Katalyse.<sup>[46,47,161,162]</sup> Wie bereits beschrieben, ist die Stabilisierung der Nanopartikel ein allgegenwärtiges Problem. Durch elektrostatische oder sterische Liganden kann dies realisiert werden. Nanopartikel werden

---

<sup>2</sup> J. Kronawitt, M. Dulle, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Greiner, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 2766-2733.

Julia Kronawitt und Prof. Andreas Greiner entwickelten das Konzept der vorliegenden Arbeit. Die Herstellung und Charakterisierung der Gold-Nanopartikel-haltigen PPX-Nanoröhren wurde von Julia Kronawitt durchgeführt, die SAXS-Messungen und Auswertung von Dr. Martin Dulle. Die katalytischen Untersuchungen der mesostrukturierten Polymer-Trägermaterialien wurden von Julia Kronawitt durchgeführt. Diese Veröffentlichung wurde von Julia Kronawitt mit der Unterstützung von Dr. Martin Dulle, Prof. Andreas Greiner und Prof. Seema Agarwal verfasst. Zusätzlich zu den in dieser Veröffentlichung beschriebenen Methode der Extraktion und Pyrolyse ist in diesem Kapitel auch der enzymatische Abbau diskutiert. Die in diesem Kapitel gezeigten Abbildung wurden so oder in ähnlicher Form im Journal *ACS Appl. Nano Mater.* veröffentlicht.

bereits als Katalysator in wichtigen industriellen Reaktionen wie der Oxidation von Kohlenmonoxid, der Hydrierung von Alkinen oder der Reduktion von Nitrophenol verwendet.<sup>[121,160,163–166]</sup> Um eine einfache Abtrennung vom Reaktionsgemisch und eine dementsprechende Wiederverwendbarkeit der Nanopartikel zu gewährleisten, müssen diese auf heterogene Trägermaterialien immobilisiert werden. Ein breites Spektrum an Trägermaterialien findet hierbei Anwendung.<sup>[31,34,37,38,167–169]</sup> Trotz der Immobilisierung muss die Aktivität für katalytische Reaktionen gewährleistet sein, weshalb besondere Anforderungen an das Trägermaterial gestellt wird. So soll die katalytische Aktivität der Nanopartikel nicht verringert werden, Leaching soll vermieden werden und eine einfache Handhabung des Systems sind hierbei Bereiche auf welche fokussiert wird. Im Folgenden soll daher eine Methode zur Immobilisierung von AuNP auf polymere Trägermaterialien gelegt werden, welche die genannten Eigenschaften mit sich bringt.

Die Vorarbeiten zu diesem Thema beruhen auf der Dissertation von Dr. Fabian Mitschang. Dieser zeigte in seiner Veröffentlichung die Immobilisierung von AuNP in PPX-Nanoröhren.<sup>[170]</sup> Die Herstellung dieser Nanoröhren erfolgte über den „*tubes-by-fiber-template*“-Prozess (Abbildung 2-8), bei welchem PLA-stabilisierte AuNP mit hochmolekularem PLA zu Faservliesen versponnen und diese anschließend mit PPX beschichtet wurden. Durch das Entfernen der PLA-Templatfaser mittels Pyrolyse konnten PPX-Nanotubes mit auf der Innenseite immobilisierten AuNP erhalten werden. Die mesoskopisch strukturierten Kompositmaterialien zeigten bezüglich der Modellreaktion, der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan, eine erhöhte katalytische Aktivität im Vergleich zu den in der Literatur untersuchten Systemen. Durch die Templatentfernungsmethode mittels Pyrolyse bei 280°C im Vakuum zeigte sich jedoch, dass die AuNP während des Abbauprozesses agglomerierten. Hieraus ergab sich die Fragestellung, ob eine Templatentfernungsmethode bei mildereren Bedingungen nicht-agglomerierte Nanopartikel

liefern könnte und dadurch eine weitaus höhere katalytische Aktivität erhalten werden kann (Abbildung 4-12). Für die Immobilisierung von AuNP auf der Innenseite von PPX-Röhren wurde daher auf die Templatenfernungsmethoden via Extraktion und enzymatischen Abbaus zurückgegriffen und mit dem pyrolysierten System verglichen. Auf Grund der Ergebnisse wird auf die Extraktion genauer eingegangen und diese nicht nur mittels katalytischer Untersuchungen genauer überprüft, sondern hieran auch Permeationsparameter bestimmt.

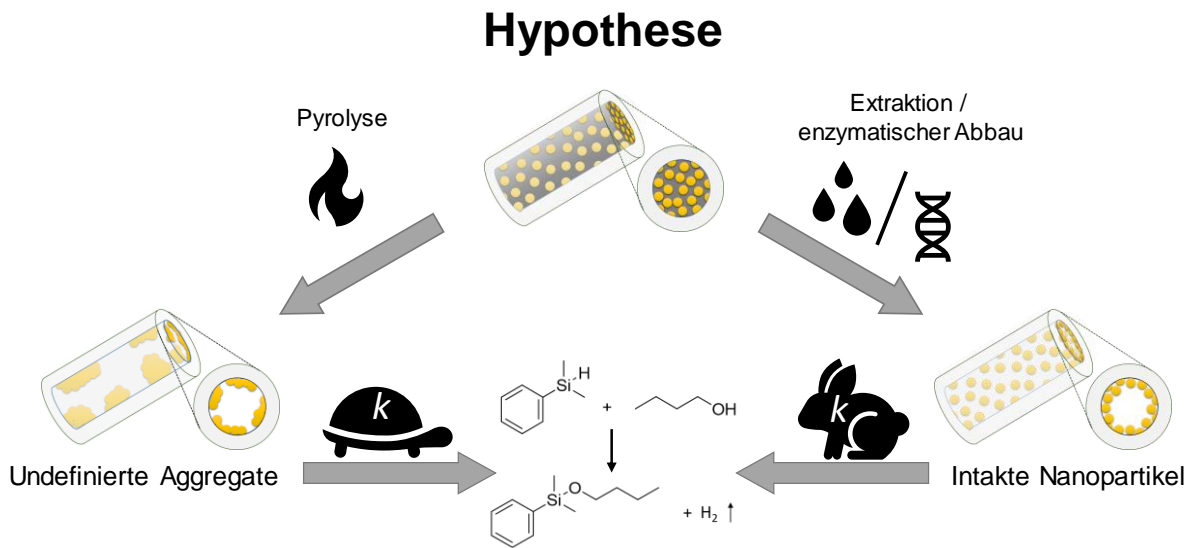
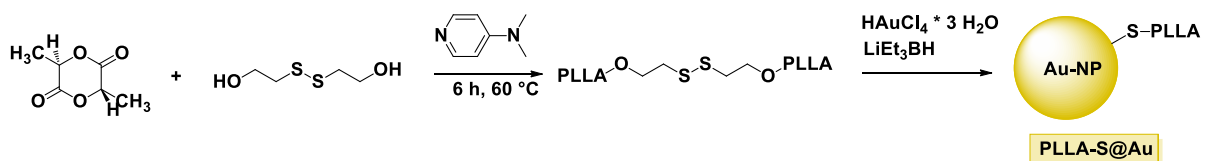


Abbildung 4-12: Die zu Beginn dieser Arbeit aufgestellte Hypothese befasst sich mit dem Einfluss der Templatenfernungsmethode auf den Zustand der Nanopartikel und dem entsprechenden Einfluss auf die katalytische Aktivität. Die literaturbekannte Pyrolyse soll mit der Extraktion und dem enzymatischen Abbau der Templatenfaser verglichen werden und bezüglich der katalytischen Aktivität untersucht werden. Die Alkoholyse von Dimethylphenylsilan mit 1-Butanol wird hierbei als Modellreaktion verwendet.

## 4.2.1. Herstellung und Charakterisierung des mesostrukturierten Kompositmaterials

### *Herstellung und Charakterisierung der PLA/AuNP-Templatfaser*

Poly lactide wurde auf Grund seiner charakteristischen Eigenschaften, wie der rückstandslose thermische Abbau, die Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und die Möglichkeit zum enzymatischen Abbau, als Polymer für die Templatfaser gewählt. Aus Polylactid und AuNP soll eine Kompositfaser hergestellt werden. Um eine gute Kompatibilität zwischen Polymerfaser und Nanopartikel zu gewährleisten, wurden die Nanopartikel mit PLA als stabilisierenden Liganden funktionalisiert. Hierfür wurde zunächst mittels anionischer Polymerisation von (*S,S*)-Lactid, mit 2-Hydroxyethyldisulfid als Initiator, Thiol-funktionalisiertes Poly-(*L*-Lactid) (**PLLA-SS-PLLA**) hergestellt.<sup>[171]</sup> Ausgehend vom bifunktionellen Initiator wird ein Kettenwachstum in beide Richtungen erhalten (siehe Schema 4-1). Das Polymer weist eine Molmasse von  $M_w = 10200$  und  $M_n = 9000$  und einem  $PDI = 1.13$ , (Bestimmung über GPC) auf.



Schema 4-1: Synthese von **PLLA-SS-PLLA**, ausgehend von (*S,S*)-Lactid und 2-Hydroxyethyldisulfid als Initiator. Bei der weiteren Umsetzung wird mit Lithiumtriethylborhydrid die Disulfid-Bindung gespalten und Goldsäure zu Gold(0) reduziert. Dadurch werden PLLA-SH stabilisierte Gold-Nanopartikel (**PLLA-SH@AuNP**) erhalten.

Die Herstellung der Nanopartikel erfolgte analog zu Standard-Methoden von Polymer-stabilisierten Nanopartikeln. In trockenem Tetrahydrofuran (THF) wurden Goldsäure und **PLLA-S-S-PLLA** vorgelegt und mit Lithiumtriethylborhydrid reduziert (siehe Schema 4-1). Durch das Reduktionsmittel wird die Disulfidbrücke gespalten, wodurch sich Thiol-Endgruppen bilden. Diese binden wiederum an die Oberfläche des zu Gold(0) reduzierten

Nanopartikels. Die violett gefärbten Nanopartikel konnten anhand von SAXS-Analysen charakterisiert werden. So wurden einzeln vorliegende sphärische Nanopartikel mit einem Partikel-Durchmesser von  $15 \text{ nm} \pm 2.1 \text{ nm}$  erhalten (Abbildung 4-13A). TEM-Aufnahmen lieferten Partikel-Durchmesser zwischen 2.2 nm und 23.7 nm. Durch hochauflösende TEM-Aufnahmen konnte eine Gitteraufspaltung von  $2.39 \text{ \AA}$  mit einer [111]-Gitter-Ausrichtung eines kubisch-flächenzentriertem (fcc) Gold-Kristalles bestätigt werden (Abbildung 4-13B). Dies ist in guter Anlehnung an die Literatur.<sup>[172,173]</sup> Thermogravimetrische Analysen zeigen einen Goldgehalt der Nanopartikel von 13 wt%.

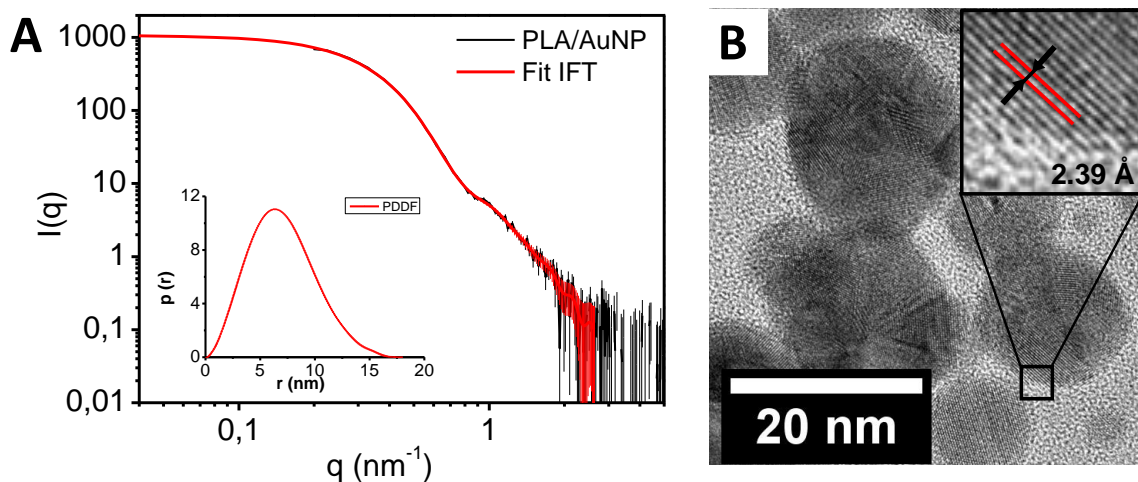


Abbildung 4-13: A: SAXS Messungen der Nanopartikel zeigen einzeln vorliegende sphärische Partikel mit einem Durchmesser von ca. 15 nm; B: Aus hochauflösenden TEM-Messungen werden Nanopartikel mit einem Durchmesser zwischen 2.2 und 23.7 nm und einer Gitteraufspaltung für kubisch-flächenzentrierte [111]-Goldkristalle von  $2.39 \text{ \AA}$  erhalten.

Im UV-Vis-Spektrum konnte die für AuNP charakteristische Plasmonbande bei  $518 \text{ nm}$  gefunden werden (Abbildung 4-14A). Dieser Wert stimmt mit den in der Literatur gefundenen Werten für einen Nanopartikel-Durchmesser kleiner  $20 \text{ nm}$  mit der Lage der Plasmonbande bei unter  $520 \text{ nm}$  überein.<sup>[69,70,174]</sup> Die PLLA-stabilisierten AuNP (**PLLA-SH@AuNP**) wurden mittels GPC mit nachgeschaltetem Diodenarray-Detektor in DMF gemessen. Durch den speziellen Detektor kann zwischen freiem Polymer und Polymer-stabilisierten Nanopartikeln unterschieden werden. Die Nanopartikel zeigen ein Molekulargewicht von  $M_w = 20\,000$  mit einem PDI von 5.3, zur Veranschaulichung ist das Elutionsvolumen in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Abbildung 4-14B aufgetragen.

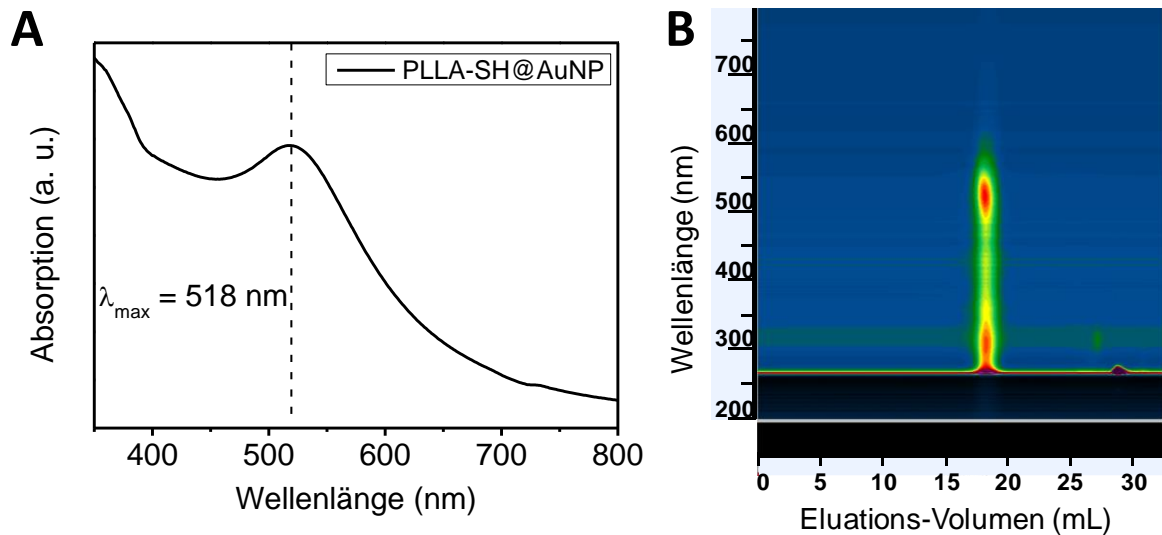


Abbildung 4-14: A: UV-Vis Spektrum der freien Nanopartikel wurde in Dispersion aufgenommen. Es wurde eine Plasmonbande bei 518 nm gefunden; B: Anhand von GPC-Messungen in DMF mit nachgeschaltetem Diodenarray-Detektor kann zwischen freiem Polymer und polymerstabilisierten Nanopartikeln unterschieden werden. Die Nanopartikel zeigen ein Molekulargewicht von 20 000 und einen Polydispersitätsindex von 5.3.

Die synthetisierten Nanopartikel wurden zur Herstellung der **PLA/AuNP**-Nanofasern zusammen mit hochmolekularem PLA (NatureWorks Ingeo 6400 D) in Chloroform gelöst und wie im Kapitel 2 beschrieben, bei 17 kV elektrogewoben. Die Zusammensetzung der Lösung wurde so gewählt, dass ein rot-violettes Faservlies (siehe Foto in Abbildung 4-15A) mit einem Gold-Gehalt von 10 wt% erhalten wurde (Goldgehalt wurde mittels TGA überprüft). Anhand von REM-Aufnahmen wurde ein Faserdurchmesser von  $223 \pm 79 \text{ nm}$  ermittelt (Abbildung 4-15B). Durch die Verwendung eines Rückstreuelektronen-Detektors (engl.: *back scattered electron*, BSE) konnten die Materialunterschiede zwischen Polymer und Metall innerhalb der Kompositfaser gezeigt werden. Die elektronenreichen AuNP erscheinen hier als helle Punkte auf der Faseroberfläche (Abbildung 4-15C). TEM-Aufnahmen zeigen in der Faser homogen verteilte Nanopartikel, welche trotz des Spinnprozesses als einzelne sphärische Partikel vorliegen (Abbildung 4-15D).

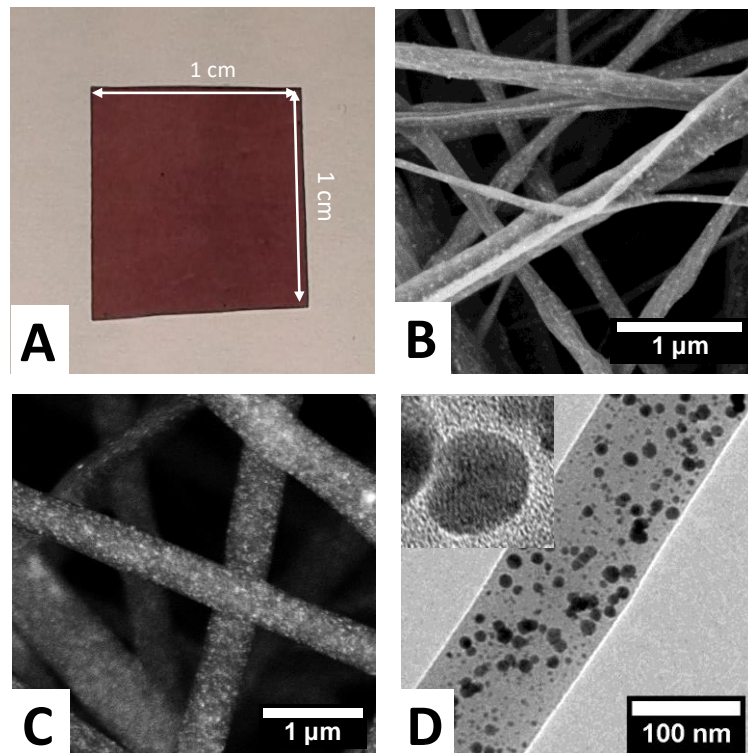


Abbildung 4-15: A: Aufnahme des elektrogesponnenen Faservlieses bestehend aus hochmolekularem PLA und **PLLA-SH@AuNP**; B: REM-Aufnahme (SE2-Detektor) der elektrogesponnenen Fasern. Es wurden Fasern mit einem Durchmesser von  $223 \pm 79$  nm erhalten; C: REM-Aufnahme (BSE-Detektor) der elektrogesponnenen Faser. Die hellen Punkte auf der Faseroberfläche zeigen einen Materialunterschied und geben Hinweis auf die eingelagerten AuNP; D: TEM-Aufnahme der Faser zeigt fein-verteilte sphärische AuNP in der Faser. Im Inset sind die in der Faser eingelagerten AuNP vergrößert dargestellt.

#### *Herstellung und Charakterisierung der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser*

Die Herstellung der Kernschalefaser erfolgt über die Beschichtung der **PLA/AuNP**-Nanofaser mit Poly-*p*-Xylylen (PPX). Dieses wird durch Verdampfen des Dimers [2.2]Paracyclophan und anschließender Pyrolyse mittels chemischer Gasphasen-Abscheidung (engl.: *chemical vapor deposition*, CVD) auf das Faser-Substrat bei Raumtemperatur und  $< 30$  mbar homogen abgeschieden, der genaue Prozess kann dem Kapitel 2 entnommen werden. Durch beigefügte Glasobjektträger in der Abscheidekammer konnte anhand von Pofilometrie (DekTak) eine Schichtdicke von 461 nm des abgeschiedenen PPX-Films ermittelt werden. Anhand von REM-Aufnahmen konnte dies mit einer Schichtdicke von  $517 \pm 94$  nm ebenfalls gezeigt werden. Abbildung 4-16A zeigt die REM-Aufnahmen der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser. Die Beschichtung erfolgte homogen und durchdringend. Es wurde eine Beschichtung aller Fasern, nicht nur der obersten, erreicht.

*Einfluss der Templatentfernungsmethode auf die Nanopartikel*

Zur Herstellung der PPX-Röhre wurde im finalen Schritt die Templatfaser entfernt. Die in der Literatur beschriebene Methode stellt hierbei die Pyrolyse dar. Auf Grund harscher Reaktionsbedingungen, soll hierbei auf mildere Bedingungen, wie die Extraktion mit Chloroform und den enzymatischen Abbau, zurückgegriffen werden. Die verschiedenen Methoden sollen anschließend miteinander verglichen werden. In Abbildung 4-16B, C und D sind die Kernschale-Faservliese nach der Templatentfernung dargestellt. Es ist keine sichtbare Veränderung der Faseroberfläche für die drei verschiedenen Entfernungsmethoden zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Templatentfernungsmethode die PPX-Schale nicht angreift.

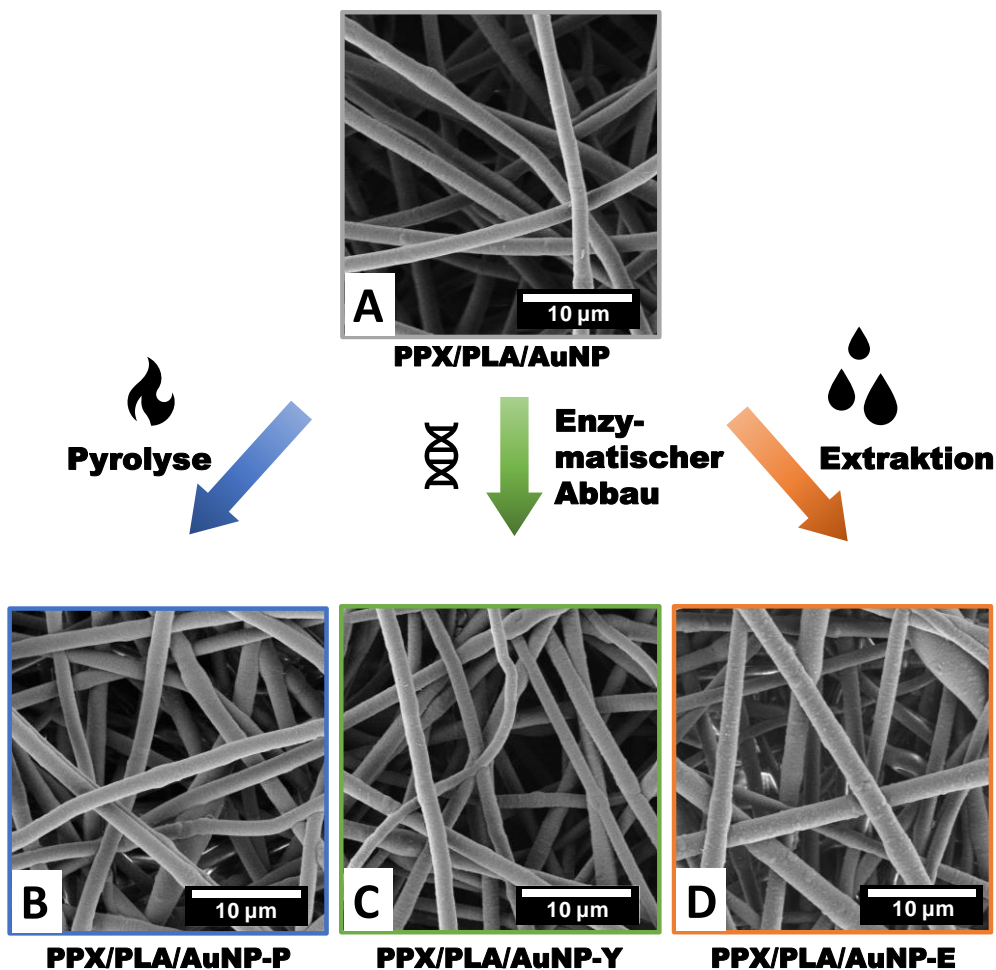


Abbildung 4-16: REM-Aufnahmen der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern gemessen mit InLens-Detektor bei 3 kV Beschleunigungsspannung; A: **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser vor der Templatentfernung; B: **PPX/PLA/AuNP-P** wurde mittels Pyrolyse als Templatentfernungsmethode hergestellt; C: **PPX/PLA/AuNP-Y** wurde mittels enzymatischen Abbaus als Templatentfernungsmethode hergestellt; D: **PPX/PLA/AuNP-E** wurde mittels Extraktion als Templatentfernungsmethode hergestellt.



*Charakterisierung der Templatentfernungsmethode*

Um eine vollständige Entfernung des PLA in der Templatfaser zu gewährleisten, wurde mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) die **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern auf die für PLA charakteristische Carbonyl-Schwingung (C=O) bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  untersucht. In Abbildung 4-17 sind die IR-Spektren vergleichend dargestellt, der charakteristische Bereich zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist zudem vergrößert abgebildet. Die mittels Pyrolyse (**PPX/PLA/AuNP-P**), enzymatischen Abbau (**PPX/PLA/AuNP-Y**) und Extraktion (**PPX/PLA/AuNP-E**) behandelten Faservliese zeigen keine charakteristische C=O-Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$ , weshalb von einer vollständigen Entfernung der Templatfaser ausgegangen werden kann.

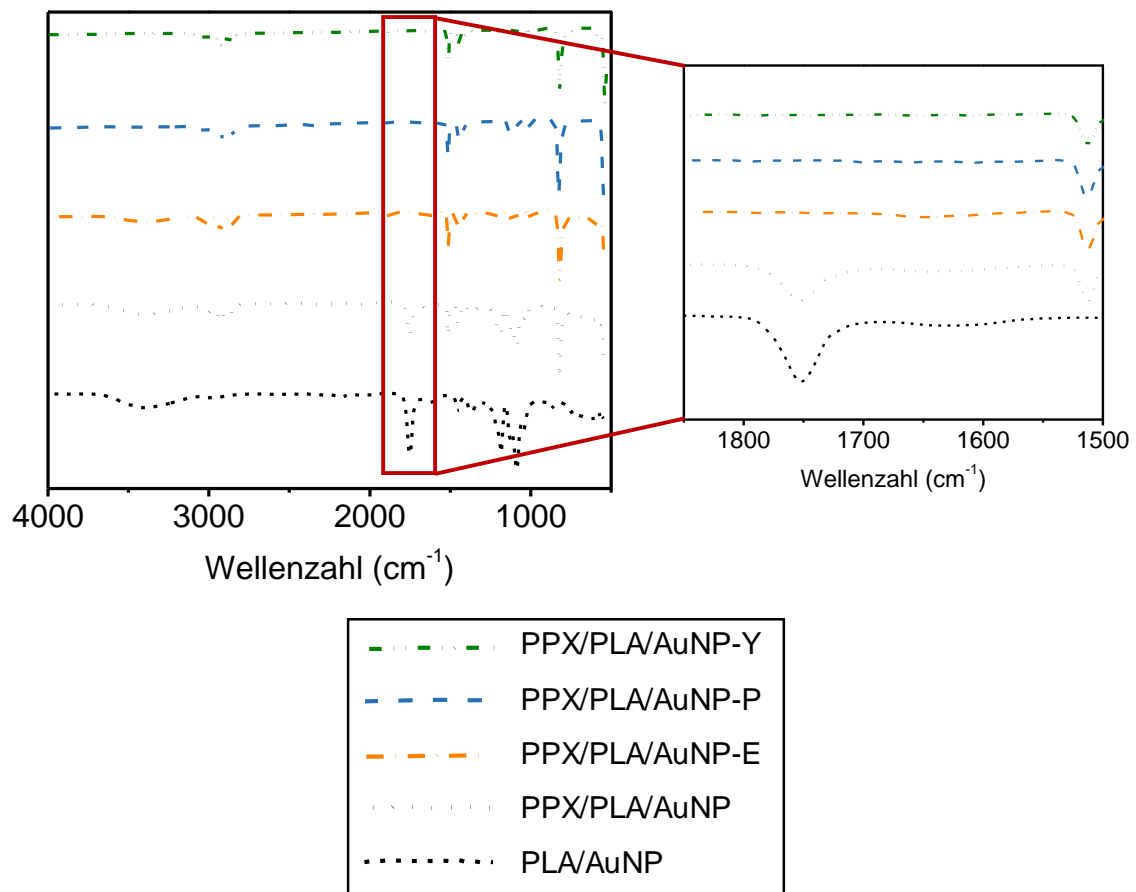


Abbildung 4-17: IR-Spektren der einzelnen Herstellungsschritte im Vergleich. Der Bereich zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  ist zur Veranschaulichung der charakteristischen Carbonyl-Bande (C=O) von PLA bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  vergrößert dargestellt. **PPX/PLA/AuNP-E**, **PPX/PLA/AuNP-P** und **PPX/PLA/AuNP-Y** zeigen keine charakteristische C=O-Bande, was auf eine vollständige Entfernung der PLA-Templatfaser hindeutet.

Um diese Aussage zu verifizieren, wurde mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühltem MCT-Detektor (engl. *mercury cadmium telluride*, MCT) die Nachweisgrenze von PLA in einer PPX-Matrix überprüft. Hierzu wurde ein lösliches Propyl-funktionalisiertes PPX für eine homogene Verteilung verwendet und ein entsprechender Anteil an PLA hinzugefügt. Es wurden Lösungen mit unterschiedlichen Anteilen an PLA hergestellt und daraus Filme gezogen. Die Filme wurden anschließend analysiert, wobei sich zeigte, dass PLA in einer PPX-Matrix bis zu einem Gewichtsanteil von 0.05 wt% detektiert werden kann (Abbildung 4-18). Somit liegt auch der PLA-Gehalt der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern unter 0.05 wt%.

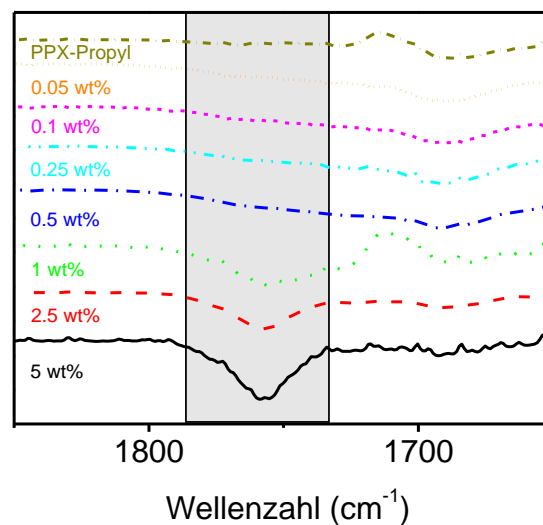


Abbildung 4-18: Zur Bestimmung der PLA-Nachweisgrenze in einer PPX-Matrix wurden Filme aus Propyl-funktionalisiertem PPX und unterschiedlichem PLA-Anteil hergestellt. Die Massenprozentangabe bezieht sich auf den PLA-Anteil. IR-Spektroskopische Untersuchungen mit MCT-Detektor zeigen eine Nachweisgrenze von 0.05 wt% PLA in der PPX-Matrix.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von **PPX/PLA/AuNP-P**, **PPX/PLA/AuNP-Y** und **PPX/PLA/AuNP-E** lieferten zusätzliche Informationen über die in der PPX-Röhre immobilisierten Nanopartikel. **PPX/PLA/AuNP-P** zeigt in REM-Aufnahmen große Bereiche zusammengelagerter Partikel. Abbildung 4-19 zeigt REM-Aufnahmen mit InLens-Detektor (A) und BSE-Detektor (B), gemessen mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, die ersten Hinweise auf die in den Nanoröhren zusammengelagerten Nanopartikel. Die heller leuchtenden

Nanopartikel sind hier zu großen Clustern zusammen gelagert, einzelne Nanopartikel sind nicht mehr zu unterscheiden. Abbildung 4-19C und D zeigen REM-Aufnahmen, gemessen mit BSE-Detektor, des Röhrenquerschnitts mit leuchtendem Röhrenkern (C) und der Röhreninnenwand einer aufgebrochenen Röhre wodurch die Zusammenlagerung der Nanopartikel nochmal verdeutlicht wird. Die aus REM-Aufnahmen (A-D) erhaltenen Informationen werden von den angefertigten TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-19E und F) untermauert. Für Abbildung 4-19F wurde **PPX/PLA/AuNP-P** in Epoxidharz eingebettet und Mikrotomschnitte mit einer Dicke von 50 nm hergestellt. Beide TEM-Aufnahmen zeigen ebenfalls größere Cluster der Nanopartikel als dunkle Stellen in der PPX-Röhre.

### Pyrolysierte PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaser

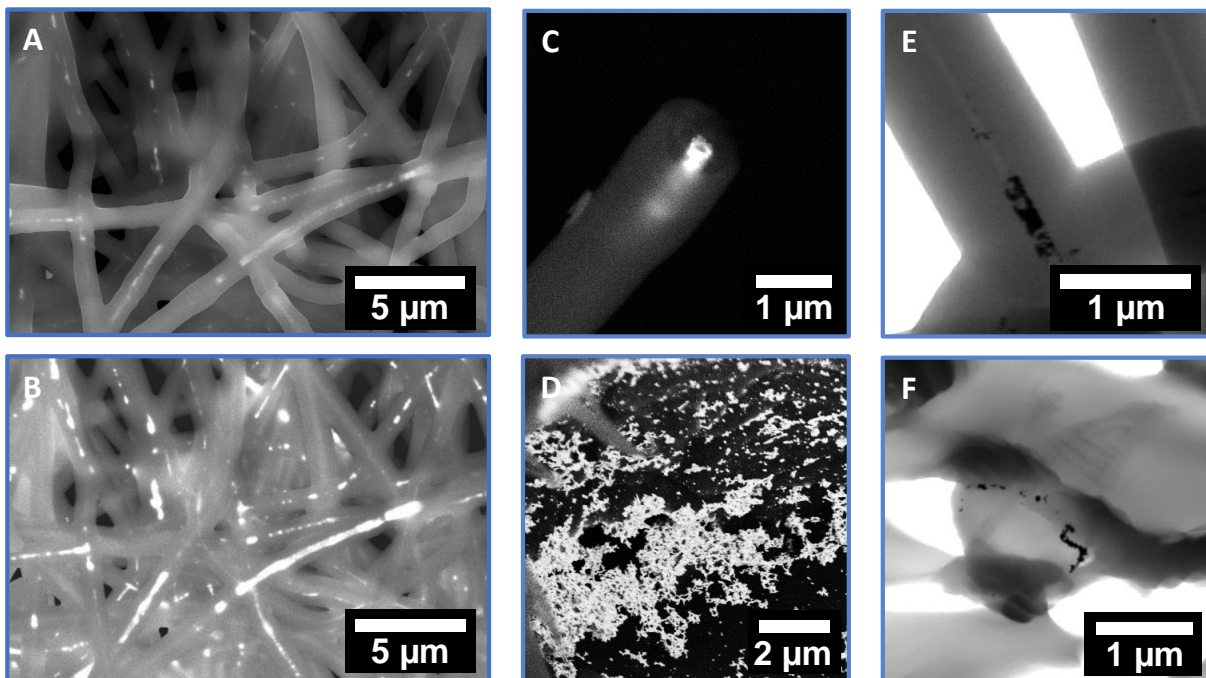


Abbildung 4-19: Elektronenmikroskopische Untersuchungen von **PPX/PLA/AuNP-P** zeigen agglomerierte Gold-Partikel. A: REM-Aufnahme gemessen mit InLens-Detektor bei 20 kV; B: REM-Aufnahme gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; C: REM-Aufnahme des Röhrenquerschnitts gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; D: REM-Aufnahme der Röhreninnenseite gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; E: TEM-Aufnahme einer einzelnen Faser; F: TEM-Aufnahme eines in Epoxidharz eingebetteten und Mikrotom-geschnittenen Faserquerschnitts.

Wird **PPX/PLA/AuNP-P** mit **PPX/PLA/AuNP-Y** verglichen, zeigt sich bereits ein Unterschied. In Abbildung 4-20A und B weisen die REM-Aufnahmen kleinere Cluster auf. Einzelne Nanopartikel sind hierbei jedoch noch nicht zu erkennen. REM-Aufnahmen des Röhrenquerschnitts und der Röhreninnenwand (Abbildung 4-20C und D) lassen ebenfalls eine Agglomeration der Nanopartikel erkennen. Auch hierbei untermauern die TEM-Aufnahmen der Röhre und des Röhrenquerschnitts (Abbildung 4-20E und F) die leichte Zusammenlagerung.

### Enzymatisch abgebaute PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaser

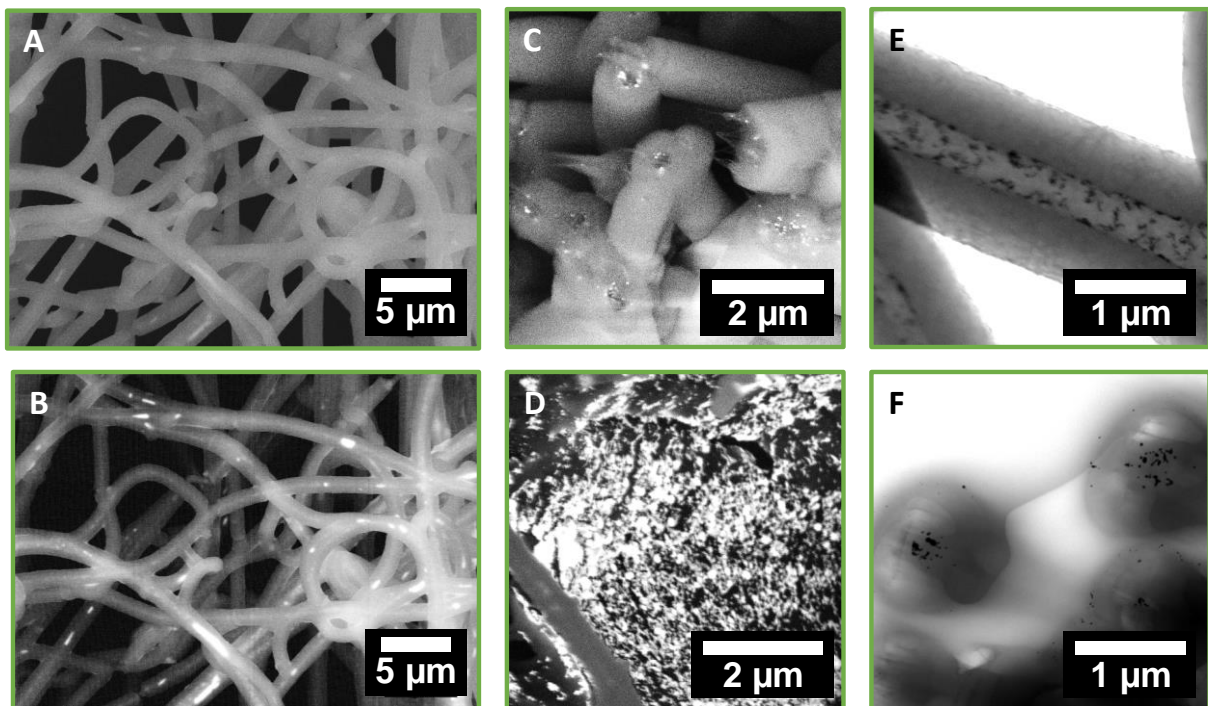


Abbildung 4-20: Elektronenmikroskopische Untersuchungen **PPX/PLA/AuNP-Y** zeigen leicht agglomerierte Gold-Partikel. A: REM-Aufnahme gemessen mit InLens-Detektor bei 20 kV; B: REM-Aufnahme gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; C: REM-Aufnahme des Röhrenquerschnitts gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; D: REM-Aufnahme der Röhreninnenseite gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; E: TEM-Aufnahme einer einzelnen Faser; F: TEM-Aufnahme eines in Epoxidharz eingebetteten und Mikrotom-geschnittenen Faserquerschnitts.

Ein deutlicher Unterschied des Zustandes der Nanopartikel wird erkennbar, wenn das Templat mit Lösungsmittel extrahiert wird (**PPX/PLA/AuNP-E**). Bereits in Abbildung 4-21A und B zeigen die REM-Aufnahmen separierte Nanopartikel, erkennbar an einzeln vorliegenden hellen Punkten. In Abbildung 4-21C zeigt die REM-Aufnahme des Röhrenquerschnitts, gemessen mittels BSE-Detektor, die einzelnen Nanopartikel im Innern der Röhre. An der

Röhreninnenwand sind die Nanopartikel mit geringen Durchmessern in feiner gleichmäßiger Verteilung sichtbar (Abbildung 4-21D). In den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-21E und F) sind sowohl in der Röhre als auch im Röhrenquerschnitt die einzelnen Nanopartikel deutlich zu erkennen.

### Extrahierte PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaser

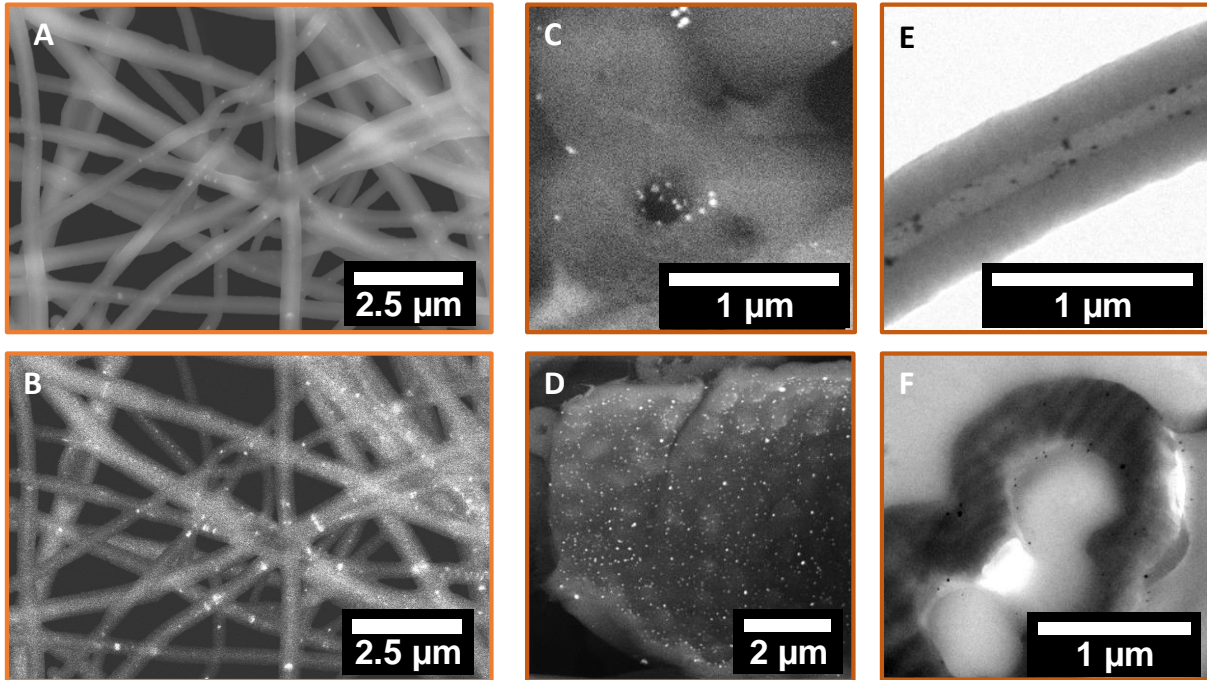


Abbildung 4-21: Elektronenmikroskopische Untersuchungen von **PPX/PLA/AuNP-E** zeigen separiert vorliegende sphärische AuNP. A: REM-Aufnahme gemessen mit InLens-Detektor bei 20 kV; B: REM-Aufnahme gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; C: REM-Aufnahme des Röhrenquerschnitts gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; D: REM-Aufnahme der Röhreninnenseite gemessen mit BSE-Detektor bei 20 kV; E: TEM-Aufnahme einer einzelnen Faser; F: TEM-Aufnahme eines in Epoxidharz eingebettet und Mikrotom-geschnittenen Faserquerschnitts.

Um die mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen gezeigte Beschaffenheit der Nanopartikel zu verdeutlichen wurden die Kompositfaservliese mittels UV-Vis Spektroskopie, gemessen in Reflexion, untersucht. Hierbei wird die Veränderung der Plasmonresonanz der Nanopartikel, ausgelöst durch die unterschiedlichen Herstellungsschritte, genauer gezeigt (Abbildung 4-22).

**PLA/AuNP**-Nanofasern als Referenz zeigen eine Plasmonbande bei 536 nm. Diese weist im Vergleich mit in Lösung dispergierten Nanopartikeln eine Rotverschiebung von 18 nm auf (Vergleich Abbildung 4-14A), was auf die gezwungene räumliche Anordnung der Nanopartikel

in der Faser und auf die Messung in Reflexion, anstatt in Transmission, zurückzuführen ist. Durch die Beschichtung mit PPX (**PPX/PLA/AuNP**) wird keine Veränderung in Lage und Form der Plasmonbande detektiert. Der Vergleich der Templatenfernungsmethoden zeigt für alle Varianten eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen. **PPX/PLA/AuNP-Y** weist eine Plasmonbande bei 557 nm auf (Abbildung 4-22, grün), was auf eine Größe von über 80 nm schließen lässt.<sup>[69,70,174]</sup> Für **PPX/PLA/AuNP-P**, mit einer Verschiebung der Plasmonbande zu 563 nm, kann in Anlehnung an die Literatur von einer Größe über 100 nm ausgegangen werden (Abbildung 4-22, blau).<sup>[69,70,174]</sup> Somit agglomerieren die Nanopartikel während des enzymatischen Abbaus und der Pyrolyse der PLA-Templatfaser. Dies wird auf die harschen Reaktionsbedingungen zurückgeführt. **PPX/PLA-AuNP-E** weist hingegen nur eine schwach verschobene Plasmonbande bei 539 nm auf (Abbildung 4-22, orange) und zeigt somit kaum eine Zusammenlagerung auf Grund des Templatenfernungsprozesses. Die erhaltenen UV-Vis-Ergebnisse unterstützen die durch Elektronenmikroskopie erhaltenen Aufnahmen in Bezug auf die Größe der Nanopartikel.

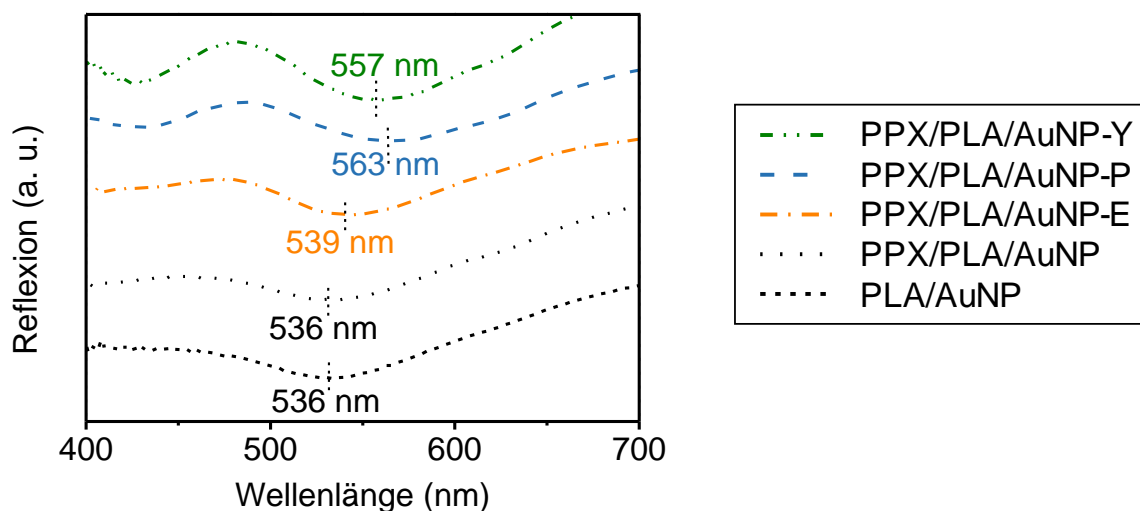


Abbildung 4-22: UV-Vis-Spektren (gemessen in Reflexion) zeigen zwischen 500 und 600 nm die charakteristische Plasmonbande von AuNP. Die Plasmonbande von **PLA/AuNP** und **PPX/PLA/AuNP** (schwarz) liegt bei 536 nm. Die Plasmonbande von **PPX/PLA/AuNP-E** (orange) liegt bei 539 nm, die Plasmonbanden von **PPX/PLA/AuNP-Y** (grün) und **PPX/PLA/AuNP-P** (blau) sind stark zu höheren Wellenlängen von 557 nm und 563 nm verschoben.

Genauere Untersuchung bezüglich Form und Größe der Nanopartikel konnte anhand von SAXS-Messungen durchgeführt werden. In Abbildung 4-23 sind die Streukurven von **PPX/PLA/AuNP-P**, **PPX/PLA/AuNP-Y** und **PPX/PLA/AuNP-E** aufgetragen. **PPX/PLA/AuNP-P** und **PPX/PLA/AuNP-Y** zeigen einen  $q^{-4}$ -Abfall der Intensität (rote Linie). Dieser Abfall ist charakteristisch für Oberflächen von Objekten, die sehr viel größer als die Auflösungsgrenze der SAXS-Messung sind.<sup>[175]</sup> Die Nanopartikel sind somit zu großen Clustern zusammen gelagert, jedoch kann keine Aussage über die Form getroffen werden. Aus der Streukurve von **PPX/PLA/AuNP-E** lässt sich eine „*pair distance distribution function*“ (PDDF) berechnen. Die Streukurve der extrahierten Kernschalefaser ist in Abbildung 4-23B mit der PDDF mit roter Fit-Kurve als Inset vergrößert dargestellt und gibt Aufschluss über die Form und die maximale Größe der Nanopartikel. Die hier vermessenen Nanopartikel liegen als separierte Kugeln in geringer Konzentration mit einem Durchmesser von ca. 15 nm vor.

Somit konnte gezeigt werden, dass **PPX/PLA/AuNP-P** und **PPX/PLA/AuNP-Y** zu größeren Zusammenschlüssen von Nanopartikel führen, wohingegen bei der Extraktion separierte sphärische Nanopartikel auf der Röhreninnenseite zurückbleiben.

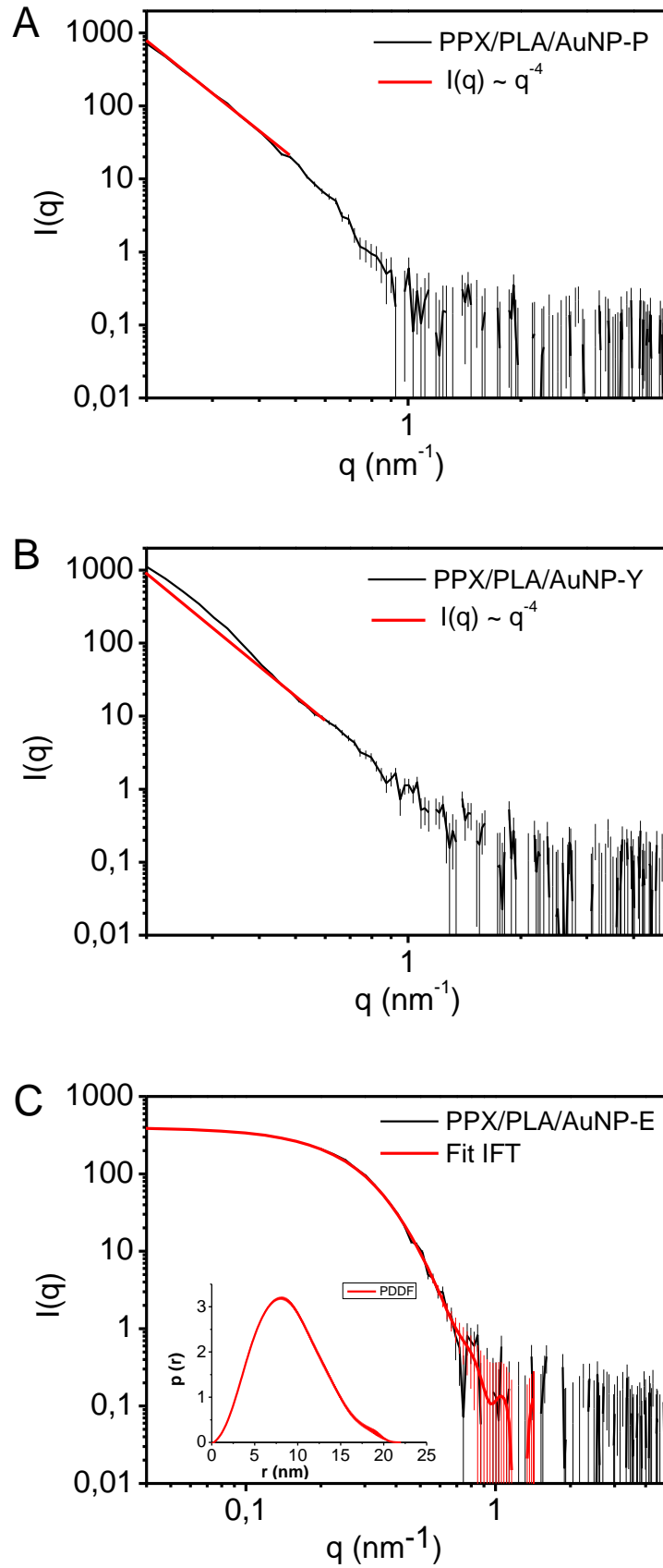


Abbildung 4-23: Streukurven aus SAXS-Messungen der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern. A, B: **PPX/PLA/AuNP-P** und **PPX/PLA/AuNP-Y** zeigen einen  $q^{-4}$ -Abfall (Fit-Gerade in rot) was für eine Zusammenlagerung der Nanopartikel spricht; C: Streukurve aus SAXS-Messung von **PPX/PLA/AuNP-E** (mit einer PDDF im Inset mit Fit-Kurve (rot)) zeigen separierte Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 15 nm.



Allerdings zeigte sich eine starke violette Verfärbung der Extraktionslösung. Die Nanopartikel, welche in der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser nicht in direktem Kontakt mit der PPX-Innenwand liegen, werden dementsprechend nicht stabilisiert und können aus der PPX-Röhre zusammen mit der PLA-Templatfaser herausgewaschen werden. Zurück bleiben die von der PPX-Wand stabilisierten Nanopartikel. Der Goldgehalt der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser wurde mittels ICP-OES der mikrowellenaufgeschlossenen Proben ermittelt, diese sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Der angegebene Goldgehalt ist bezogen auf ein Kompositivlies mit einer Masse von 250 mg (entspricht einer Fasermatte von 1 cm<sup>2</sup>). **PPX/PLA/AuNP** enthält ca. 333 µg Gold, durch die Templatentfernung mittels Pyrolyse bleibt dieser unverändert, Schwankungen sind hierbei durch die Einwaage bedingt. Für **PPX/PLA/AuNP-Y** wird ein Goldgehalt von 207 µg, **PPX/PLA/AuNP-E** weist nach der Extraktion einen Goldgehalt von 83 µg auf. Die Abnahme des Goldgehaltes um ca. 75 wt% während der Extraktion ist auf das bereits beschriebene Herauslösen der nicht durch die PPX-Wand stabilisierten Nanopartikel zurückzuführen. Bei der Templatentfernung mittels Extraktion wurde zudem der Einfluss einer unterschiedlichen PPX-Schichtdicke untersucht, auf diesen Sachverhalt wird im späteren Verlauf dieser Arbeit genauer eingegangen.

Tabelle 4-3: Der Goldgehalt der aufgeschlossenen Fasermatten wurden mittels ICP-OES bestimmt und bezieht sich auf ein Faservlies mit einer Masse von 250 mg (1 cm<sup>2</sup>). Die Bestimmung des Goldgehaltes erfolgte über Dreifachbestimmung. Der Goldgehalt der extrahierten PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern wurden in Abhängigkeit von verschiedenen PPX-Schichtdicken untersucht.

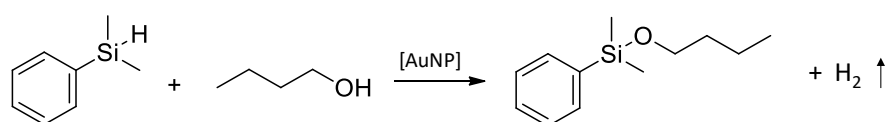
	<b>Goldgehalt [µg]</b>
<b>PPX/PLA/AuNP</b> <sup>[a]</sup>	333 ± 1.9 %
<b>PPX/PLA/AuNP-P</b> <sup>[a]</sup>	324 ± 0.6 %
<b>PPX/PLA/AuNP-Y</b> <sup>[a]</sup>	207 ± 2.4 %
<b>PPX/PLA/AuNP-E</b> <sup>[a]</sup>	83 ± 1.1 %
<b>PPX/PLA/AuNP-E-A</b> <sup>[b]</sup>	152 ± 6.6 %
<b>PPX/PLA/AuNP-E-B</b> <sup>[c]</sup>	210 ± 5.2 %

[a] PPX- Schichtdicke 460 nm, [b] PPX-Schichtdicke 1190 nm, [c] PPX-Schichtdicke 1860 nm.

#### 4.2.2. Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern

##### *Einfluss der Templatentfernungsmethode auf die katalytische Aktivität*

Im Folgenden soll der Einfluss der Templatentfernungsmethode auf die katalytische Aktivität anhand der Untersuchung einer Modellreaktion, der Alkohololyse von Dimethylphenylsilan mit 1-Butanol (Schema 4-2), quantifiziert werden.<sup>[170,176]</sup>



Schema 4-2: Bei der Alkohololyse reagieren Dimethylphenylsilan und 1-Butanol an der AuNP-Oberfläche zu 1-Butoxydimethylphenylsilan unter Abspaltung von Wasserstoff. Die Reaktion wurde als Modellreaktion verwendet, um verschiedene Katalysatorsysteme anhand ihrer Geschwindigkeitskonstanten vergleichen zu können. Die Umsatzbestimmung erfolgte über den Eduktumsatz mittels Gaschromatographie (GC) und Undecan als internen Standard.

Für alle Katalysen wurde ein Goldgehalt von 18 mmol%, bezogen auf Dimethylphenylsilan, eingestellt. Regelmäßige Probenentnahme und GC-Messung mit Undecan als internen Standard lieferten Zeit-Umsatz-Kurven von **PPX/PLA/AuNP-P**, **PPX/PLA/AuNP-Y** und **PPX/PLA/AuNP-E**, diese sind in Abbildung 4-24 aufgetragen. Hierbei zeigen sich deutliche Unterschiede. Während **PPX/PLA/AuNP-Y** und **PPX/PLA/AuNP-P** sehr langsame Umsatzgeschwindigkeiten zeigen (nach 48 h Umsatz von 90 % und 20 %), zeigt **PPX/PLA/AuNP-E** nach bereits 6 Stunden quantitativen Umsatz zum Produkt 1-Butoxydimethylphenylsilan. Dies zeigt eine Umsatz-Steigerung im Vergleich zum pyrolysierten System um das 48-fache. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den von *F. Mitschang* veröffentlichten Daten, konnte eine Reduktion des Goldgehaltes um das 350-fache (von 6.6 mol% auf 18 mmol%) und eine Umsatz-Steigerung (quantitativer Umsatz nach 6 h statt 26 h) erzielt werden.<sup>[170]</sup>

**PPX/PLA/AuNP-E** zeigt somit in der Modellreaktion die schnellsten Umsatzgeschwindigkeiten, weshalb im Folgenden die Templatenfernungsmethode der Extraktion genauer untersucht wurde.

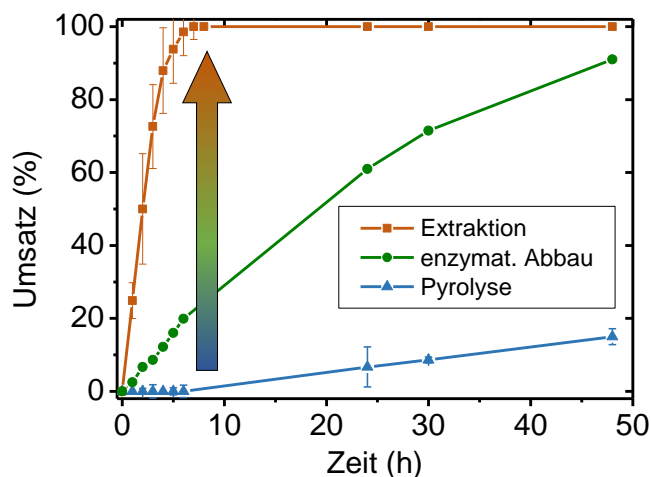


Abbildung 4-24: Zeit-Umsatz-Kurven von **PPX/PLA/AuNP-P**, **PPX/PLA/AuNP-Y** und **PPX/PLA/AuNP-E** anhand der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan mit 1-Butanol als Modellreaktion, mit einem Goldgehalt von 18 mmol% bezogen auf Dimethylphenylsilan. Die Umsatzbestimmung erfolgte über Eduktumsätze mittels Gaschromatographie und Undecan als interner Standard.

Die Umsetzung von Dimethylphenylsilan zu 1-Butoxydimethylphenylsilan ist nur unter Verwendung eines Katalysators möglich. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wurde die Katalyse mittels Gaschromatographie verfolgt. Abbildung 4-25 zeigt zusätzlich den Verlauf der Reaktion. Bei einer Zeit von 1.5 Stunden wurde das AuNP-haltige Kompositfaservlies aus der Reaktionslösung entfernt. Hierdurch stoppt die Reaktion (Zeitraum von  $t = 1.5$  h bis  $t = 3$  h, Abbildung 4-25). Wird das Kompositfaservlies wieder der Reaktion beigefügt, läuft diese wie vor der Entfernung des Katalysators weiter. Somit läuft die Reaktion nur unter Zugabe des Kompositfaservlieses als Katalysator ab. Weiterhin kann hierdurch der Teebeutel-ähnliche Charakter des Systems gezeigt werden. Durch die einfache Handhabung, genauer das Entfernen des Vlieses, kann auf umständliche Abtrennungsmethoden des Katalysators (Filtration, Zentrifugation) verzichtet werden.

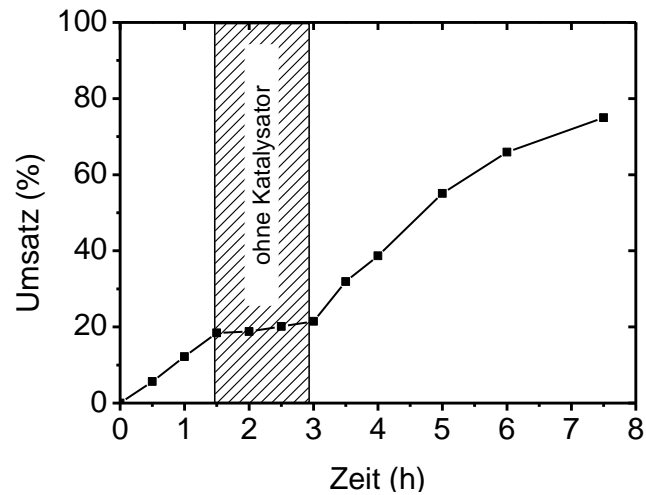


Abbildung 4-25: Alkohololyse von Dimethylphenylsilan zu 1-Butoxydimethylphenylsilan mit **PPX/PLA/AuNP-E** mit einem Goldgehalt von 18 mmol% bezogen auf Edukt, Reaktionsverfolgung mittels GC und Undecan als interner Standard. Durch die Entfernung des Katalysators stagnieren die Umsätze der Reaktion (schraffierter Bereich), bei erneuter Zugabe desselben (nach 3 h) wird die Reaktion wieder fortgesetzt.

#### *Einfluss der PPX-Schichtdicke auf die katalytische Aktivität*

Um das extrahierte System bezüglich der katalytischen Aktivität weiter zu optimieren, wurde der Einfluss der PPX-Schichtdicke untersucht. In der Literatur wird bereits beschrieben, dass PPX-Filme bis zu einer Dicke von ca. 700 nm für Eisenionen durchlässig sind, bei dickeren Schichten geht diese Durchlässigkeit stark zurück.<sup>[177]</sup> Wird dieser Kontext auf das vorhandene System übertragen, so müsste zwar bei einer dickeren PPX-Schicht die Stabilität der Nanoröhren erhöht werden, jedoch wird auf Grund der Durchlässigkeit der Moleküle während der Katalyse durch die PPX-Wand die Katalyse stark inhibiert.

Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden **PLA/AuNP**-Templatfasern zusätzlich zu der PPX-Schicht von 460 nm (**PPX/PLA/AuNP-E**) mit einer PPX-Schicht von 1190 nm (**PPX/PLA/AuNP-E-A**) und 1860 nm (**PPX/PLA/AuNP-E-B**) (Schichtdicke über DekTak und REM-Aufnahmen ermittelt) beschichtet und anschließend extrahiert. Bei der Extraktion der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern zeigte sich ein deutlicher Unterschied bezüglich des herausgelösten Goldgehaltes. Schon während der Extraktion waren Unterschiede in der

Farbintensität des Extraktes sichtbar, die genauen Goldgehalte der unterschiedlichen PPX-Schichtdicken wurde über ICP-OES ermittelt und sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Während **PPX/PLA/AuNP-E** 83 µg Gold in der Fasermatte immobilisiert, wird für **PPX/PLA/AuNP-E-A** ein Goldgehalt von 153 µg und für **PPX/PLA/AuNP-E-B** ein Goldgehalt von 210 µg erhalten. Damit ergibt sich die Schlussfolgerung, dass je dicker die PPX-Schicht ist, desto größer ist die Menge der verankerten Nanopartikel in der PPX-Röhre. Ein höherer Goldgehalt würde zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führen, jedoch steht der Goldgehalt in Konkurrenz zu der Durchlässigkeit von Molekülen durch die PPX-Röhrenwand.

Die so hergestellten extrahierten **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern wurden daher, wie im Abschnitt zuvor beschrieben, anhand der Modellreaktion (Schema 4-2) auf das katalytische Verhalten untersucht. Zeit-Umsatz-Kurven zeigen trotz des höheren Goldgehaltes eine deutliche Abnahme der Umsatzgeschwindigkeiten mit zunehmender PPX-Schicht (Abbildung 4-26, schwarz). Um die Umsatzgeschwindigkeiten besser quantifizieren zu können, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt. Für die Modellreaktion wird 1-Butanol sowohl als Edukt als auch als Lösungsmittel verwendet. Somit liegt 1-Butanol in großem Überschuss vor und kann als konstant bezüglich der Konzentration betrachtet werden. Hieraus ergibt sich für die Modellreaktion dementsprechend eine Kinetik pseudo erster Ordnung, siehe auch Kapitel 2. Durch die logarithmische Auftragung der Konzentrationsänderung des Produkts kann aus der Steigung die apparante Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden (Abbildung 4-26, blau). Durch Einbeziehung der konstanten 1-Butanol-Konzentration werden Geschwindigkeitskonstanten von  $16.3 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (**PPX/PLA/AuNP-E**),  $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (**PPX/PLA/AuNP-E-A**) und  $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (**PPX/PLA/AuNP-E-B**) ermittelt. Hieraus wird die starke Abnahme der Geschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit von der PPX-Schichtdicke deutlich. Die

Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der PPX-Schichtdicke und dem entsprechenden Goldgehalt in der extrahierten **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern (Abbildung 4-27) zeigt einen deutlichen Abfall der Geschwindigkeitskonstante bei steigendem Goldgehalt. Hieraus wird ersichtlich, dass zusätzlich zum Goldgehalt weitere Parameter die Geschwindigkeitskonstante beeinflussen.

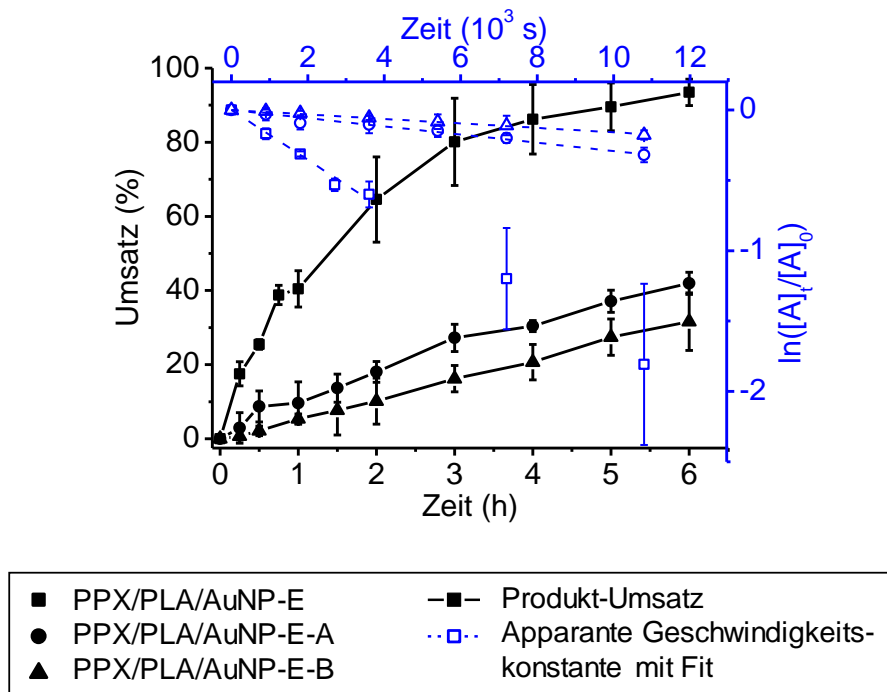


Abbildung 4-26: Zeit-Umsatz-Kurven der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan mit 1-Butanol und Umsetzung zu 1-Butoxydimethylphenylsilan in Anwesenheit des Goldkatalysators. Vergleich der katalytischen Aktivität der extrahierten **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern mit unterschiedlicher PPX-Schichtdicke. Die Produkt-Umsätze sind in schwarz dargestellt, die Geschwindigkeitskonstante wurde über Linearisierung der Anfangseduktumsätze erhalten, hier in blau dargestellt. Alle katalytischen Daten wurde über GC mit Dreifachbestimmung ermittelt.

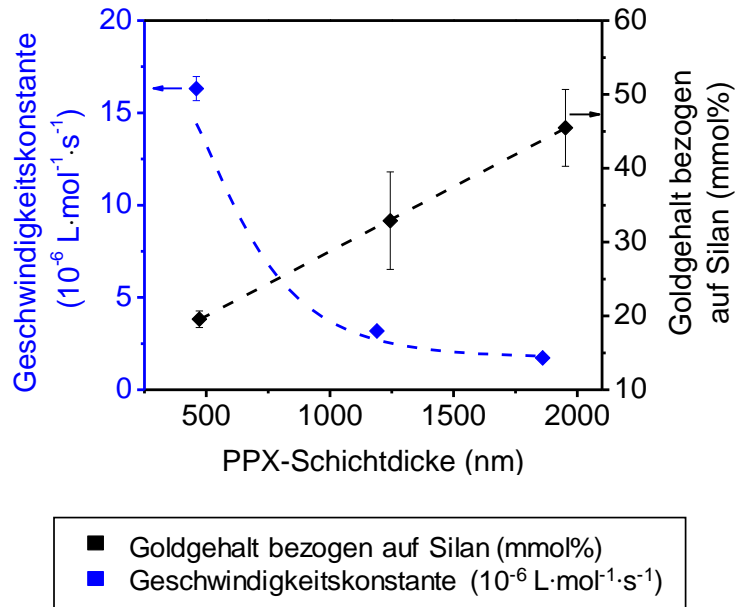


Abbildung 4-27: Auftragung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der PPX Schichtdicke (blau) zeigt einen starken Abfall der Geschwindigkeitskonstanten bei PPX-Schichtdicken über 700 nm. Im Vergleich wurde der Goldgehalt bezogen auf Dimethylphenylsilan in Abhängigkeit von der PPX-Schichtdicke aufgetragen (schwarz). Trotz steigendem Gold-Gehalt werden geringere Geschwindigkeitskonstanten bei dickeren PPX-Schichten erhalten.

#### *Einfluss der PPX-Schichtdicke auf die Permeationsraten*

Trotz des höheren Goldgehaltes ist die Umsetzung des Dimethylphenylsilans an der aktiven Goldoberfläche gehemmt. Dieser Sachverhalt wurde mit Hilfe von Permeationsmessungen genauer untersucht. Es wurden PPX-Filme mit verschiedenen Schichtdicken hergestellt und analog zu den Kernschalefasern behandelt. Zusätzlich zur Extraktion (**PPX-E1**, **PPX-E2**, **PPX-E3**, **PPX-E4**) sollte der Einfluss des enzymatischen Abbaus und der Pyrolyse auf die Diffusion des PPX-Films untersucht werden. Es konnten keine stabilen PPX-Filme erhalten werden, welche zuvor mit Enzymen behandelt wurden. Auch Filme mit einer Schichtdicke von 1.65  $\mu\text{m}$  wurden durch den enzymatischen Abbau instabil und desintegrierten wodurch eine Untersuchung dieser Filme nicht möglich war. Bei den pyrolysierten PPX-Filmen (**PPX-P**) wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet, dünne Filme waren instabil und konnten nicht als intakte Filme verwendet werden. Erst ab einer Dicke des Films von 1.65  $\mu\text{m}$  war dieser nach der Pyrolyse noch stabil, wodurch hierfür die Permeationsrate bestimmt werden konnte.

Zur Durchführung der Permeationsmessungen wurde eine Franz-Diffusionszelle verwendet. In die Donorkammer wurde Dimethylphenylsilan gefüllt, in die Rezeptorkammer 1-Butanol mit Undecan als interner Standard, der Aufbau der Franz-Zelle ist im Anhang in Abbildung 9-13 gezeigt. Die Bestimmung der durchdringenden Stoffmenge des Dimethylphenylsilans wurde über Gaschromatographie ermittelt. Hierfür wurde zunächst eine Kalibriergerade aus verschiedenen Zusammensetzung von Dimethylphenylsilan und Undecan erstellt (Anhang Abbildung 9-14), mit dem erhaltenen gerätespezifischen Faktor wurden die folgenden Permeationsraten aus dem linearen Anstieg der Anfangsumsätze ermittelt (Abbildung 4-28).

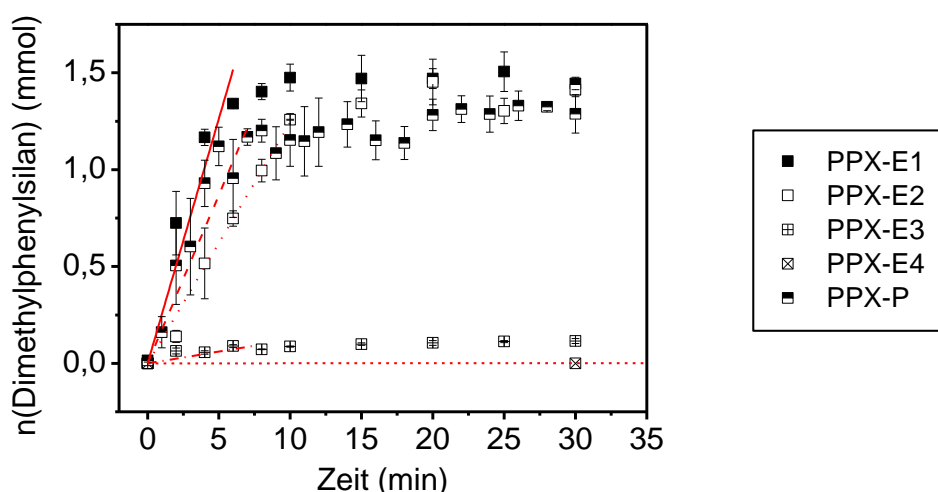


Abbildung 4-28: Zeit-abhängige Permeation von Dimethylphenylsilan durch extrahierte und pyrolysierte PPX-Filme mit unterschiedliche Schichtdicken. Umsätze wurden über die Stoffmenge des Dimethylphenylsilans anhand von Gaschromatographie und Undecan als interner Standard ermittelt.

Bei dünnen PPX Filmen (460 nm, **PPX-E1**) wurde eine Permeationsrate von  $211 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  erhalten. Wird die Dicke der PPX-Filme erhöht, sinkt die Permeationsrate stark ab. So wird für eine Schichtdicke von 850 nm (**PPX-E2**) eine Permeationsrate von  $104 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  erhalten, ab einer PPX-Schichtdicke von 1080 nm (**PPX-E3**) ist die Permeation bereits stark gehemmt (Permeationsrate  $10 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Die Permeationsrate bei noch dickeren PPX-Filmen (1650 nm, **PPX-E4**) ist kaum noch feststellbar (Permeationsrate  $0,08 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (Abbildung 4-29). Diese Ergebnisse zeigen Analogien zu den in der Literatur berichteter Hemmung der Permeation von Eisenionen bei Schichtdicken über 700 nm.<sup>[177]</sup>



**PPX-P** (Schichtdicke von 1.65  $\mu\text{m}$ ) weist hingegen im Vergleich zum extrahierten Film auf Grund des Erhitzens auf 280  $^{\circ}\text{C}$  eine Erhöhung der Permeationsrate von 144.9  $\text{mmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  auf (Abbildung 4-29). Ein ähnlicher Sachverhalt wird in der Literatur bezüglich der Permeabilität und Diffusion von Gasen beschrieben. Hierbei wurden anhand extrahierter und getemperter PPX-Filme eine Erhöhung der Permeabilität und Diffusion gezeigt, als unabhängiges Verhalten bezüglich der Kristallinität.<sup>[178]</sup>

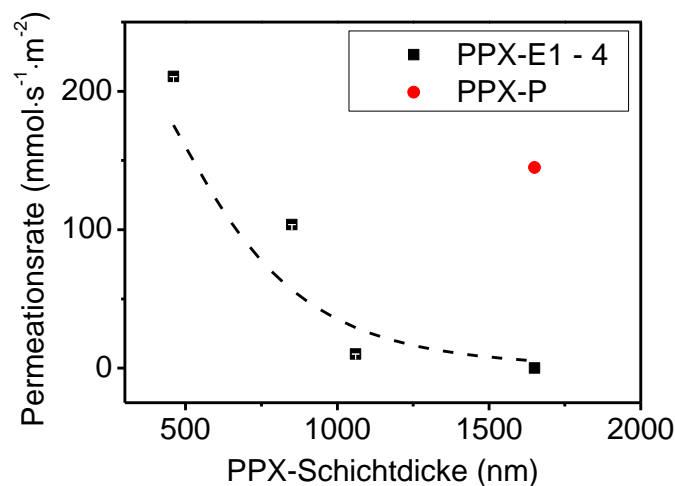


Abbildung 4-29: Abhängigkeit der aus der durchdringenden Stoffmenge pro Zeit und Fläche berechneten Permeationsraten von der PPX-Schichtdicke und deren vorheriger Behandlungsart mittels Extraktion (**PPX-E1**, **PPX-E2**, **PPX-E3**, **PPX-E4**) oder Pyrolyse (**PPX-P**).

Unter der Annahme, dass sich die Permeationsraten von **PPX-P** mit abnehmender Dicke analog zu den extrahierten PPX-Filmen verhalten, kann bei den pyrolysierten **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern von einer extrem geringen Hemmung der Permeation ausgegangen werden. Die trotz dieses Sachverhaltes sehr schlechte katalytischen Aktivität, zeigt den starken Einfluss der agglomerierten Nanopartikel auf das katalytische Verhalten.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Permeationsrate (von der jeweiligen Schichtdicke der PPX-Filme) aus Abbildung 4-27 und Abbildung 4-29 sind zur Verdeutlichung in Abbildung 4-30 noch einmal gemeinsam aufgetragen. Deutlich wird hierbei der starke Einfluss der PPX-Schichtdicke. Die Kurven der Geschwindigkeitskonstante (Abbildung 4-30,

blau) und der Permeationsrate (Abbildung 4-30, rot) zeigen sehr ähnliche Verläufe bei zunehmender PPX-Schichtdicke. Der Goldgehalt scheint hier keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante zu haben.

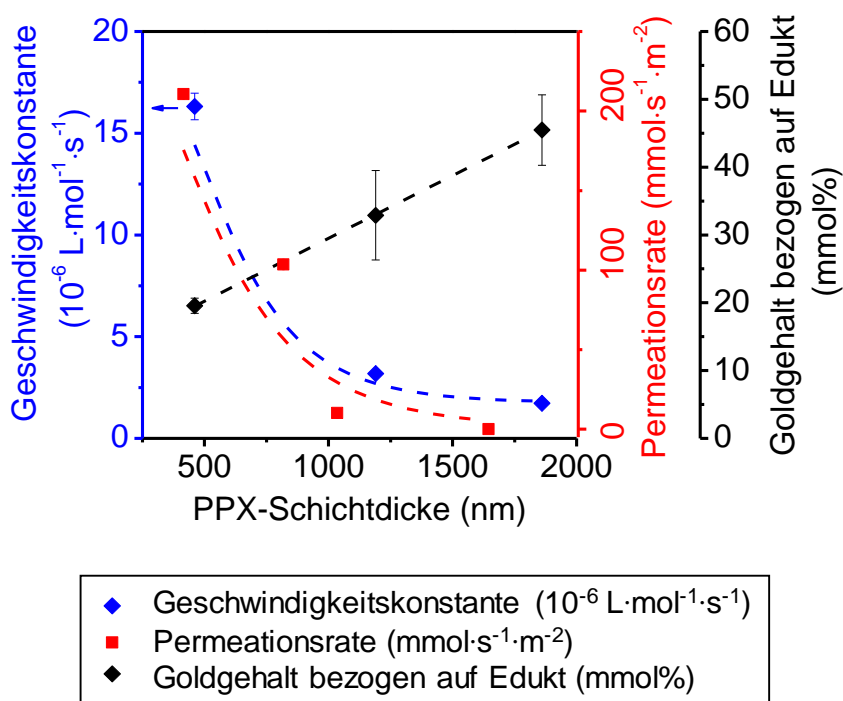


Abbildung 4-30: Auftragung der Geschwindigkeitskonstante, Permeationsrate und Goldgehalt (bezogen auf Dimethylphenylsilan) in Abhängigkeit von der PPX-Schichtdicke. Der Kurvenverlauf der Geschwindigkeitskonstanten und der Permeationsraten zeigt ab einer Schichtdicke von über 700 nm eine starke Inhibierung.

#### *Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Systeme mit freien Nanopartikeln*

Die erhaltenen Daten der katalytischen Aktivität variieren in Goldgehalt und Geschwindigkeitskonstanten. Um die Aktivität der immobilisierten Nanopartikel einordnen zu können, wurde zusätzlich die Geschwindigkeitskonstante von einem reinen Gold-Draht ermittelt (**Au-Ged**, Zeit-Umsatz-Kurve der katalytischen Umsetzung mit reinem Gold kann dem Anhang in Abbildung 9-15 entnommen werden). Zur Veranschaulichung der gesammelten Daten wurden diese in Abhängigkeit zum Goldgehalt aufgetragen (Abbildung 4-31). Der Graph wird in vier Quadranten unterteilt. In diesem Fall ist Quadrant I der bevorzugte Quadrant.

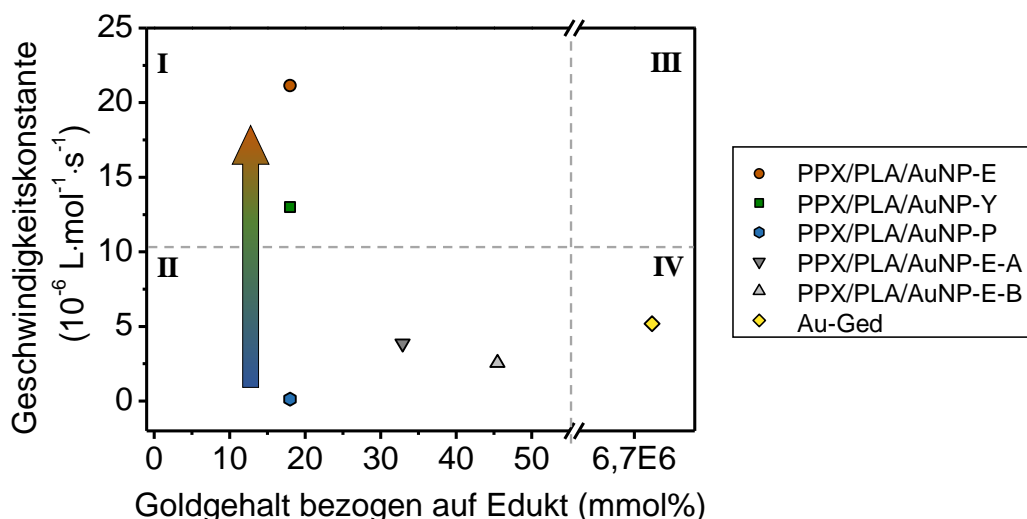


Abbildung 4-31: Auftragung der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit des Goldgehaltes (bezogen auf Dimethylphenylsilan) aller untersuchten Systeme. **PPX/PLA/AuNP-E** zeigt mit der Lage in Quadrant I die höchste Geschwindigkeitskonstante bei geringstem Goldgehalt.

Die hier vorkommenden Systeme zeigen hohe Geschwindigkeitskonstanten, für die jedoch nur ein sehr geringer Goldgehalt benötigt wird. Die Systeme, die in Quadrant II lokalisiert sind, weisen ebenfalls einen geringen Goldgehalt auf, zeigen aber auch dementsprechend geringe Geschwindigkeitskonstanten. Systeme, die in den Quadranten III und IV liegen, fallen nicht unter die Kategorie der katalytisch aktiven Materialien, da hier der benötigte Goldgehalt zu hoch ist. **PPX/PLA/AuNP-E** befindet sich in Quadrant I, **PPX/PLA/AuNP-Y** befindet sich am Übergang von Quadrant I zu II, **PPX/PLA/AuNP-P** befindet sich in Quadrant II zusammen mit **PPX/PLA/AuNP-E-A** und **PPX/PLA/AuNP-E-B**. **Au-Ged** ist auf Grund des sehr hohen Goldgehaltes und der sehr geringen Geschwindigkeitskonstante in Quadrant IV eingeordnet und daher nicht katalytisch aktiv.

#### *Wiederverwendbarkeit von **PPX/PLA/AuNP-E***

Wie in Kapitel 2 beschrieben, liegt einer der Vorteile von heterogenen Katalysatorsystemen in deren Wiederverwendbarkeit. Durch einfache Entfernung der auf Feststoffen immobilisierten Katalysatoren, können diese, wenn nötig, für den Einsatz in weiteren Reaktionen gereinigt und

regeneriert werden. Wie bereits beschrieben, läuft die verwendete Modellreaktion ohne Vorhandensein des katalytisch aktiven Kompositfaservlieses nicht ab. Das Faservlies bietet den Vorteil der einfachen Entfernung aus der Reaktion, ähnlichen einem Teebeutel, wie schon von *Mitschang et al.* beschrieben. Hierdurch wird eine einfache Abtrennung des Katalysators vom System, ohne aufwendige Filtration oder Zentrifugation, ermöglicht. Es wurde die Wiederverwendbarkeit des Katalysators untersucht, indem das gleiche Kompositfaservlies mehrmals für die Umsetzung der Modellreaktion verwendet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden wurde das Faservlies entfernt und mittels GC der Umsatz der Reaktion bestimmt. Die erhaltenen Umsätze sind in Abbildung 4-32 dargestellt. Die Wiederverwendbarkeit wurde anhand von 15 Zyklen getestet und liefert konstant Ergebnisse mit einem Umsatz von über 75 %. Somit kann **PPX/PLA/AuNP-E** in die Reaktionslösung eingetaucht, bei Bedarf entfernt und für weitere Katalysen verwendet werden.

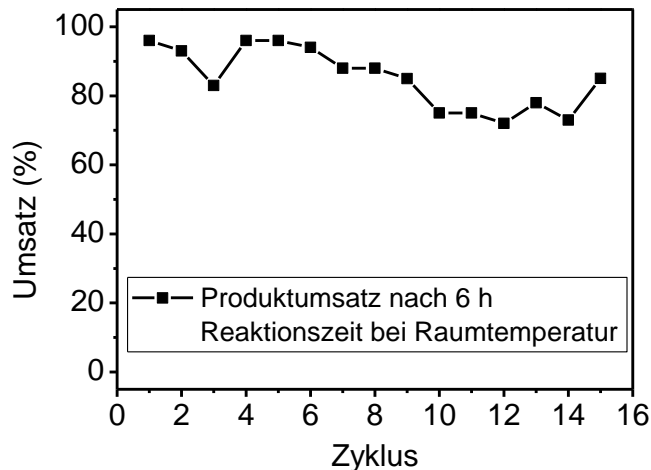


Abbildung 4-32: Überprüfung der Wiederverwendbarkeit von **PPX/PLA/AuNP-E** anhand der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan als Modellreaktion. Die Umsätze wurde nach 6 Stunden Reaktionszeit anhand der Eduktkonzentration mittels Gaschromatographie und Undecan als internen Standard ermittelt. Nach 15 Zyklen mit dem gleichen Katalysatorsystem zeigt sich weiterhin ein Umsatz von über 75 %.

*Vergleich mit freien Nanopartikeln und Berechnung der aktiven Goldoberfläche*

In der Literatur sind viele verschiedene Trägermaterialien für die Immobilisierung von AuNP als heterogener Katalysator bekannt.<sup>[30,31,34,37,38,179,180]</sup> Eine Quantifizierung der Ergebnisse untereinander ist auf Grund unterschiedlichster Reaktionsbedingungen und Herstellungsmethoden meist schwer. Bei identischen Modellreaktionen wird sich hierbei hauptsächlich auf den Goldgehalt bezogen. Ein Verweis auf dispergierte Nanopartikel wird jedoch in den seltensten Fällen gezogen. Häufig wird hier der Vergleich von homogenen Katalysatorsystemen mit stabilisierenden Liganden verglichen.<sup>[181–183]</sup> Im Folgenden wird daher ein Vergleich mit dispergierten Nanopartikeln (**AuNP-D**) gezogen, welche wie in der Literatur beschrieben, als semi-heterogene Katalysatoren fungieren.<sup>[121–124]</sup> Die für die Herstellung der Templatfaser verwendeten Nanopartikel wurden nun direkt als Katalysator der Modellreaktion hinzugefügt und den Produkt-Umsatz über einen Zeitraum von 8 Stunden ermittelt. Für den Vergleich zwischen **AuNP-D** und **PPX/PLA/AuNP-E** soll die aktive Goldoberfläche verwendet werden.

Zur Berechnung der aktiven Goldoberfläche wurde hierfür das Modell von idealen Nanokristallen, welche nicht miteinander wechselwirken, und der Radius, welcher mittels SAXS-Messungen erhalten wurde, verwendet. Die genauen Berechnungen stützen sich auf die Literatur von *Leff et al.* und kann Kapitel 9.2 im Anhang entnommen werden.<sup>[184]</sup> Wie von *Taguchi et al.* beschrieben wurde die aktive Nanopartikeloberfläche unter der Annahme berechnet, dass die, in der PPX-Röhre eingelagerten AuNP, zur Hälfte für die katalytische Umsetzung zugänglich sind.<sup>[185]</sup> Die andere Hälfte der AuNPs wird von der PPX-Röhrenwand umschlossen, weshalb eine stark inhibierte katalytische Aktivität angenommen wird, welche bei der Berechnung vernachlässigt werden kann.

Verschiedene Konzentrationen an aktiven Goldzentren auf der Nanopartikeloberfläche der dispergierten Nanopartikel wurden mit Hilfe der Modellreaktion untersucht und diese mit den

aktiven Goldzentren von **PPX/PLA/AuNP-E** verglichen. Bei den extrahierten **PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern** wurden die bereits untersuchten Materialien mit einer PPX-Schichtdicke von 460 nm in unterschiedlichen Mengen verwendet (**PPX/PLA/AuNP-E1, -E2, -E3, -E4**). In Abbildung 4-33 sind die Zeit-Umsatz-Kurven der dispergierten Nanopartikel (**AuNP-D1, -D2, -D3, -D4**) in violetten Farben und die Zeit-Umsatz-Kurven **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** in orangenen Farben dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** trotz ihres heterogenen Charakters eine sehr ähnliche katalytische Aktivität wie **AuNP-D1 – 4** aufweisen.

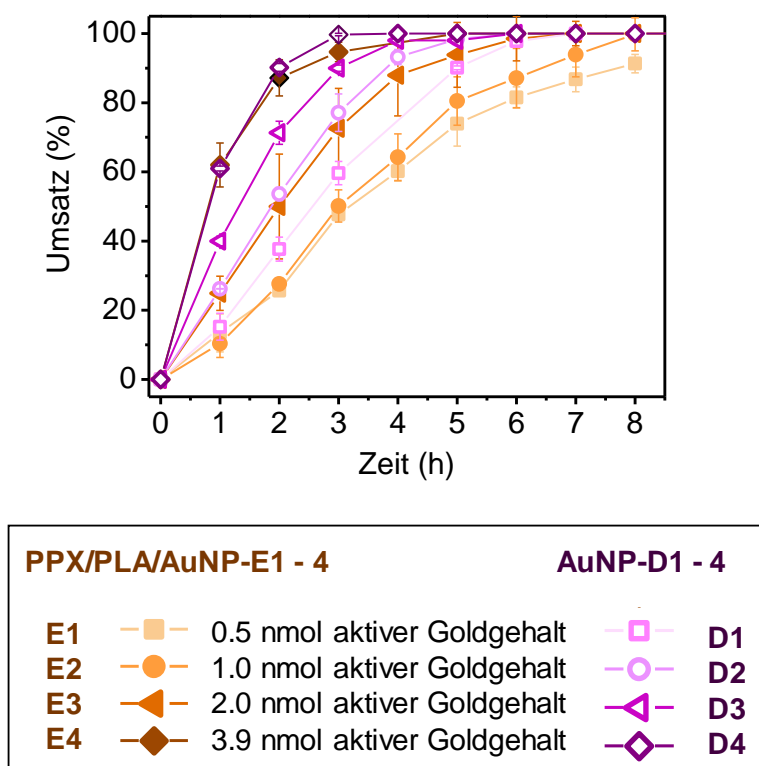


Abbildung 4-33: Zeit-Umsatz-Kurven von **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** (orange) und **AuNP-D1 – 4** (violett) anhand der Modellreaktion. Die Umsätze wurden anhand der Eduktkonzentrationen mittels Gaschromatographie und Undecan als interner Standard ermittelt. Gold-Gehalte variieren zwischen 0.5 nmol und 3.9 nmol aktivem Goldgehalt.

Um die katalytische Aktivität von **AuNP-D1 – 4** und **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** in Zahlen vergleichen zu können, wurde analog zu bisherigen Untersuchungen die Geschwindigkeitskonstante aus der logarithmischen Auftragung der Konzentrationsänderung über die Zeit ermittelt. Alle Daten wurden in Abbildung 4-34 zusammengefasst. Die

Geschwindigkeitskonstanten steigen bei steigendem Goldgehalt und liegen für **AuNP-D1 – 4** und **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** sehr nah beieinander. Alle Geschwindigkeitskonstanten sind zudem im Anhang in Tabelle 9-3 aufgelistet.

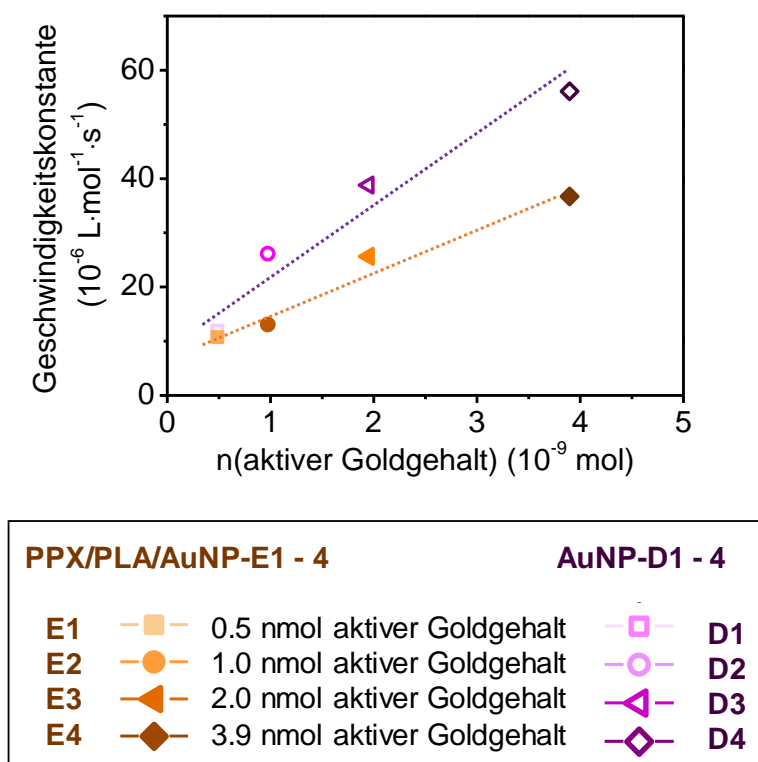


Abbildung 4-34: Durch logarithmische Auftragung der Edukt-Konzentrationsänderung wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Zeit-Umsatz-Kurven von **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** und **AuNP-D1 – 4** ermittelt und in Abhängigkeit vom aktiven Goldgehalt aufgetragen.

### Berechnung der Turnover Frequency der untersuchten Systeme

Um die erhaltenen Ergebnisse mit der Literatur vergleichen zu können, wurden die für Katalysatorsysteme typische Kenngröße, die *turnover frequency* (TOF), herangezogen. Die TOF-Werte berechnen sich hierbei aus Reaktionsumsatz und Katalysatorkonzentration, also der aktiven zugänglichen Goldoberfläche, genaue Berechnungen sind im Anhang 9.2 zu finden. Alle hierbei erhaltenen TOF-Werte sind zudem noch einmal in Tabelle 9-3 im Anhang aufgeführt. In Abbildung 4-35 sind die TOF-Werte in Abhängigkeit der aktiven Goldoberfläche aller untersuchten Systeme aufgetragen. Für **Au-Ged** (gelb) und für **PPX/PLA/AuNP-E-A** und

**PPX/PLA/AuNP-E-B** (grau) werden TOF-Werte von unter  $7\ 000\ \text{h}^{-1}$  erhalten, wodurch diese so gut wie keine katalytische Aktivität aufweisen. Als Literaturvergleich konnte hierbei die Arbeit von *Taguchi et al.* herangezogen werden, welche TOF-Werte anhand des gleichen Modellsystems ermittelt haben.<sup>[185]</sup> Diese zeigen ebenfalls gute TOF-Werte im Bereich von  $55\ 000\ \text{h}^{-1}$ . Die Auftragung von **PPX/PLA/AuNP-E1 – 4** (orange) und **AuNP-D1 – 4** (violett) zeigt, dass beide Systeme für unterschiedliche Goldgehalte sehr ähnliche TOF-Werte aufweisen. Die besten TOF-Werte mit  $71\ 600\ \text{h}^{-1}$  und  $73\ 400\ \text{h}^{-1}$  wurden für die geringste aktive Goldkonzentration von  $0.5\ \text{nmol}$  erhalten. Beide Systeme, die immobilisierten und die dispergierten Nanopartikel, liegen hierbei so nah beieinander, dass das untersuchte heterogene System gleiche Aktivitäten zeigt wie freie Nanopartikel.

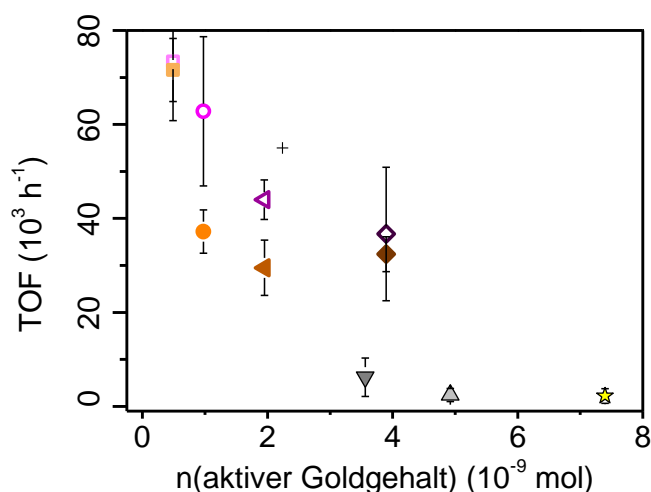


Abbildung 4-35: Auftragung der TOF-Werte in Abhängigkeit vom aktiven Goldgehalt der untersuchten Systeme. **Au-Ged**, **PPX/PLA/AuNP-E-A** und **PPX/PLA/AuNP-E-B** weisen Werte unter  $7\ 000\ \text{h}^{-1}$  auf, die höchsten TOF-Werte von ca.  $72\ 000\ \text{h}^{-1}$  werden für den geringsten aktiven Goldgehalt von  $0.5\ \text{nmol}$  erhalten.



*Anwendung des katalytisch aktiven Systems in weiteren Reaktionen*

Die bisher ermittelten katalytischen Parameter wurden alle anhand der Alkoholysen von Dimethylphenylsilan als Modellreaktion untersucht. Um die Übertragbarkeit von **PPX/PLA/AuNP-E** auf industriell wichtige Reaktionen zu zeigen, wurde das System für die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mittels Wasserstofftransfer-Reaktion gezeigt (Abbildung 4-36A).<sup>[186]</sup> 1-Phenylethanol dient in der Industrie als Edukt für die Styrol-Herstellung und wird daher in großen Mengen verwendet.<sup>[186–188]</sup> Für die extrahierten mesostrukturierten **PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern** werden für einen Goldgehalt von 0.2 mol% (57.8 nmol aktive Goldoberfläche) nach 56 h ein Umsatz von 75 % des racemischen Produkts 1-Phenylethanol erhalten, das erhaltene Produkt wurde mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie (GC-MS) verifiziert (Abbildung 4-36B, Anhang Abbildung 9-17). Obwohl hierbei bezüglich des Umsatzes noch weitere Optimierungen nötig sind, zeigen diese Ergebnisse deutlich die Übertragbarkeit auf weitere Reaktionen, welche von industriellem Interesse sein könnten.

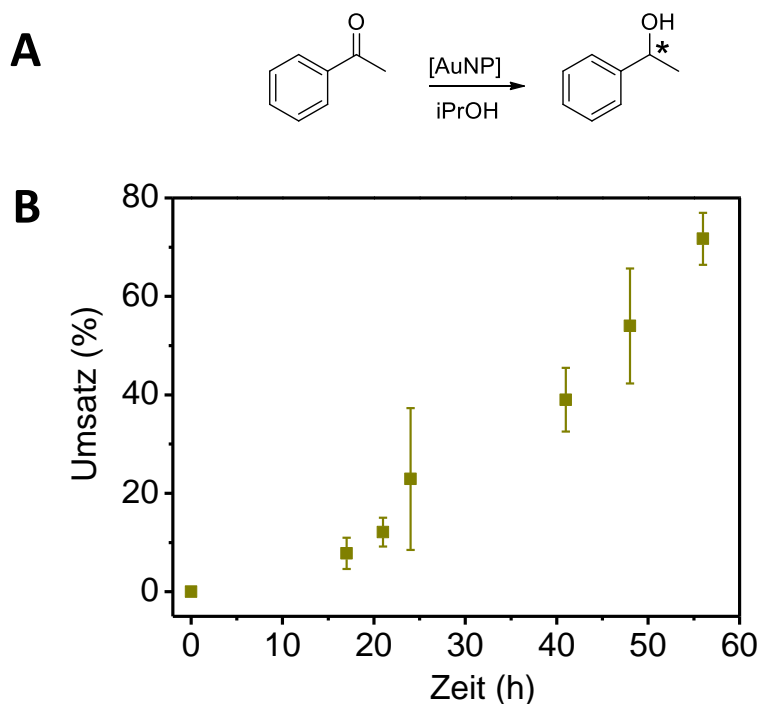


Abbildung 4-36: A: Synthese der katalysierten Wasserstofftransfer-Reaktion von Acetophenon zum racemischen Produkt 1-Phenylethanol; B: Zeit-Umsatz-Diagramm der Wasserstofftransfer-Reaktion mit **PPX/PLA/AuNP-E** mit einem Goldgehalt von 0.2 mol% bezogen auf das Edukt. Nach 56 Stunden wurde ein Umsatz von 75 % erhalten.

### 4.2.3. Fazit

In diesem Kapitel wurde ein AuNP-basiertes heterogenes Katalysatorsystem, bestehend aus PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern, gezeigt. Hergestellt wurde das System durch Elektrospinnen von PLA-stabilisierten AuNP mit hochmolekularem PLA. Die Templatfaser wurde anschließend mit PPX über chemische Gasphasenabscheidung beschichtet und die Templatfaser selektiv entfernt. Als Templatentfernungsmethoden wurden die Extraktion und der enzymatische Abbau gewählt und mit der Pyrolyse verglichen. Hierbei zeigte sich für die enzymatisch abgebaute und die pyrolysierte Kernschalefaser eine Agglomeration der eingelagerten Nanopartikel. Für die Extraktion wurden separierte sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 15 nm, bestimmt durch TEM und SAXS, erhalten. Die katalytische Aktivität wurde anhand der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan als Modellreaktion untersucht. Hierbei zeigte sich für das extrahierte System die höchsten Umsatzgeschwindigkeiten, weshalb hier genauer Untersuchungen unternommen wurden. Eine Erhöhung der PPX-Schichtdicke zeigte eine Verringerung der Umsatzgeschwindigkeiten, was auf die gehemmte Permeation der Edukte und Produkte durch die PPX-Wand zurückzuführen ist. Dieser Sachverhalt wurde anhand von Permeationsmessung von PPX-Filmen verifiziert. Der Vergleich des extrahierten Systems lieferte Geschwindigkeitskonstanten und TOF-Werte ähnlich zu denen von freien Nanopartikeln. Eine Übertragung auf industrielle Anwendungen konnte anhand der katalytischen Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol gezeigt werden.

Durch weitere Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen PPX-Schicht und der katalytischen Aktivität könnte das System weiter verbessert werden. Die Einbringung bestimmter Funktionalitäten in der PPX-Röhrenwand könnten selektive Reaktionen ermöglichen. Da die Herstellung der PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern auf bereits industriell verwendete Prozesse basiert, erschließt sich durch diese Arbeit ein weites Feld für weitere Arten von Nanopartikeln und deren Anwendung in industriellen Prozessen.

### 4.3. Hochtemperatur-stabile zwei- und dreidimensionale Polyimidfaser-Trägermaterialien für Porphyrin-stabilisierte Gold-Nanopartikel und deren Anwendung in der Katalyse<sup>3</sup>

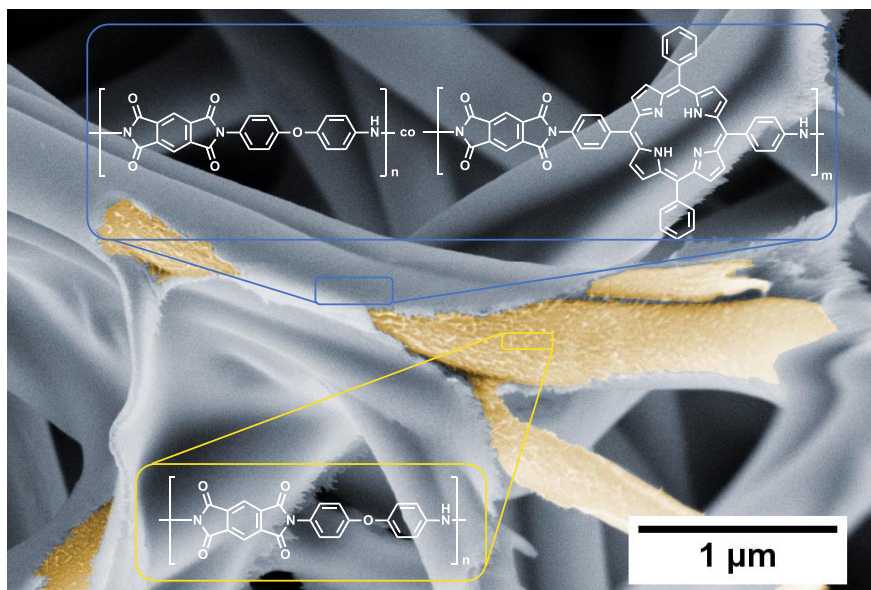


Abbildung 4-37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Polyimid/Porphyrin-Polyimid Kernschalefasern. Die Aufnahme wurde zur besseren Sichtbarkeit mit einem Bildbearbeitungsprogramm eingefärbt und die chemische Struktur der einzelnen Substanzen verdeutlicht.

In der heutigen Zeit gewinnen Nanopartikel immer mehr Einfluss in der heterogenen Katalyse. Die hierfür verwendeten Nanopartikel werden zumeist auf mesostrukturierten Oberflächen immobilisiert, um eine Agglomeration zu verhindern. In der Literatur sind viele verschiedene Ansätze zur Immobilisierung von Nanopartikeln auf Oberflächen zu finden. Sie reichen von Aluminiumoxiden und Zeolithen, über Carbonanotubes, bis hin zu Polymerfasern. Letztere werden hierbei immer häufiger bei der Immobilisierung von Nanopartikeln verwendet, da diese

<sup>3</sup> J. Kronawitt, S. Rosenfeldt, A. Schenk, A. Greiner, *to be submitted*.

Das Konzept wurde von Prof. Andres Greiner im thematischen Rahmen des Sonderforschungsbereiches 840 – Mesostrukturen erarbeitet. Die Herstellung und Charakterisierung erfolgte von Julia Kronawitt, SAXS-Messungen wurden von Dr. Sabine Rosenfeldt durchgeführt und ausgewertet. Die katalytischen Untersuchungen wurden von Julia Kronawitt mit der Hilfe von Christian Biebl durchgeführt. Diese Veröffentlichung wurde von Julia Kronawitt, mit der Unterstützung von Dr. Sabine Rosenfeldt, Prof. Anna Schenk und Prof. Andreas Greiner verfasst.

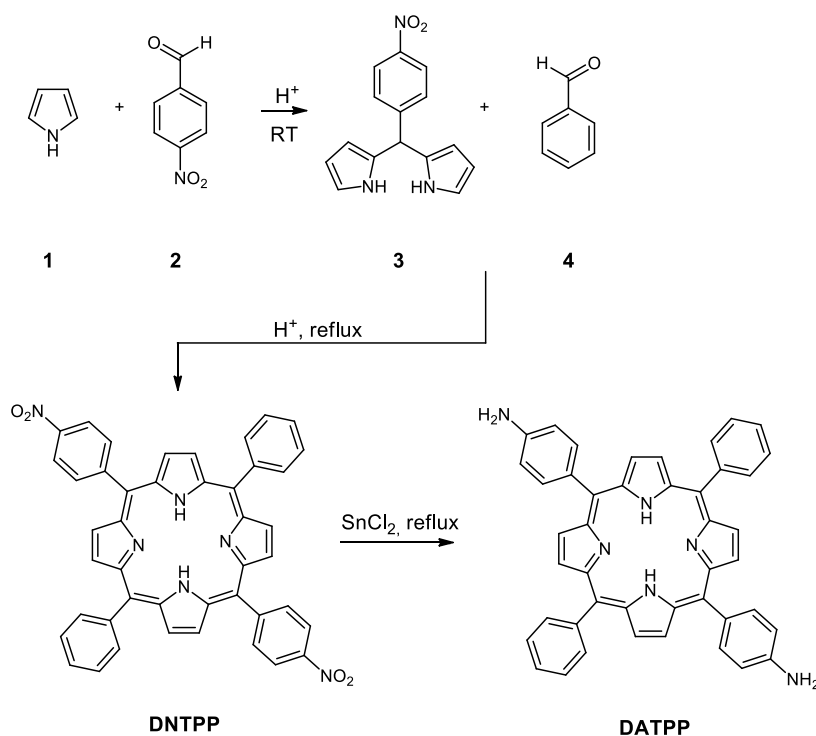
auf simple Weise herzustellen und einfach weiter verarbeitbar zu allen möglichen Formen und Strukturen sind. Die Immobilisierung verläuft meist über Nanopartikel-stabilisierende Liganden, welche an die Faseroberfläche binden, wie zum Beispiel Thiol- oder Amin-Gruppen.

Die von *Duan et al.* veröffentlichten Ergebnisse zur Immobilisierung von AuNP auf einer dreidimensionalen aus Fasern aufgebauten Schwammstruktur zeigte herausragende Ergebnisse bezüglich der katalytischen Aktivität.<sup>[117]</sup> Auf Grund der großen Poren im Schwamm soll hierbei die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren gegenüber zweidimensionalen Zentren sehr stark erhöht sein. Um die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Katalysatorsysteme und der Einfluss des Trägermaterials zu bestimmen, wird für gewöhnlich auf Standard-Katalyse-Reaktionen zurückgegriffen. Hierbei findet sich jedoch eine Vielzahl an Reaktionen, verwendeten Lösungsmitteln, Reaktionsbedingung, Goldgehalten oder Nanopartikeldurchmessern. Ein Vergleich der unterschiedlichen Katalyse-Systeme ist somit immer nur bedingt möglich.

Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit der Herstellung von Porphyrin-funktionalisierten Polyimidfasern, welche als mesoskopischen Trägermaterialien für die Immobilisierung von AuNP dienen sollen. Als stabilisierender Ligand für die AuNP soll hierbei Porphyrin verwendet werden. Durch die Einbringung des Porphyrins in die Polyimidstruktur kann eine Polyimidfaseroberfläche mit Porphyrin funktionalisiert werden. Sowohl Polyimid, als auch Porphyrin, öffnen, auf Grund ihrer hohen Temperaturstabilität, ein weiteres Anwendungsfeld für polymerbasierte Trägermaterialien. Durch die Herstellung zweidimensionaler Fasermaterialien und dreidimensionaler Schwämme und deren Anwendung in der Katalyse soll der Einfluss der Strukturierung des Trägermaterials auf die Immobilisierung der NP und deren katalytischen Eigenschaften untersucht werden.

### 4.3.1. Herstellung des Porphyrin-funktionalisierten Polyimids

Die Herstellung von Porphyrin-funktionalisiertem Polyimid erfolgte nach der Syntheseroute von *Anannarukan et al.*<sup>[189]</sup> Ausgehend von Pyrrol (**1**) und 4-Nitrobenzaldehyd (**2**) wird zunächst Meso-(4-Nitrophenyl)dipyrromethan (**3**) hergestellt, welches durch weitere Umsetzung mit Benzaldehyd (**4**) zu 5,15-Di(4-Nitrophenyl)-10,20-Diphenylporphyrin (**DNTPP**) synthetisiert wird. Die Reduktion mit Zinn(II)chlorid führt zum gewünschten Produkt 5,15-Di(4-Aminophenyl)-10,20-Diphenylporphyrin (**DATPP**). Das Reaktionsschema ist in Schema 4-3 dargestellt, die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie ist in Abbildung 4-38 aufgezeigt. Dies zeigt die für Porphyrin charakteristischen Signale der Pyrrolringe bei 8.8 – 8.9 ppm und die Signale des Phenylrings bei 3.9 ppm und 8.0 ppm. Die Anilin-Signale werden für den aromatischen Ring bei 7.0 und 8.0 ppm, sowie für die NH-Protonen bei 4.0 ppm, erhalten. Für Porphyrine sind die internen delokalisierten NH-Protonen mit einer starken Hochfeldverschiebung bei -2.75 ppm zu erkennen.



Schema 4-3: Das Comonomer **DATPP** wurde über eine dreistufige Syntheseroute hergestellt. Durch die säurekatalysierte Kondensation von Pyrrol (**1**) und 4-Nitrobenzaldehyd (**2**) wird Meso-(4-Nitrobenzaldehyd)dipyrromethan (**3**) erhalten, eine weitere säurekatalytische Kondensation mit Benzaldehyd (**4**) führt zum Produkt 5,15-Di(4-Nitrophenyl)-10,20-Diphenylporphyrin (**DNTPP**). Dieses wurde durch die Reduktion mit Zinn(II)chlorid zu 5,15-Di(4-Aminophenyl)-10,20-Diphenylporphyrin (**DATPP**) reduziert.

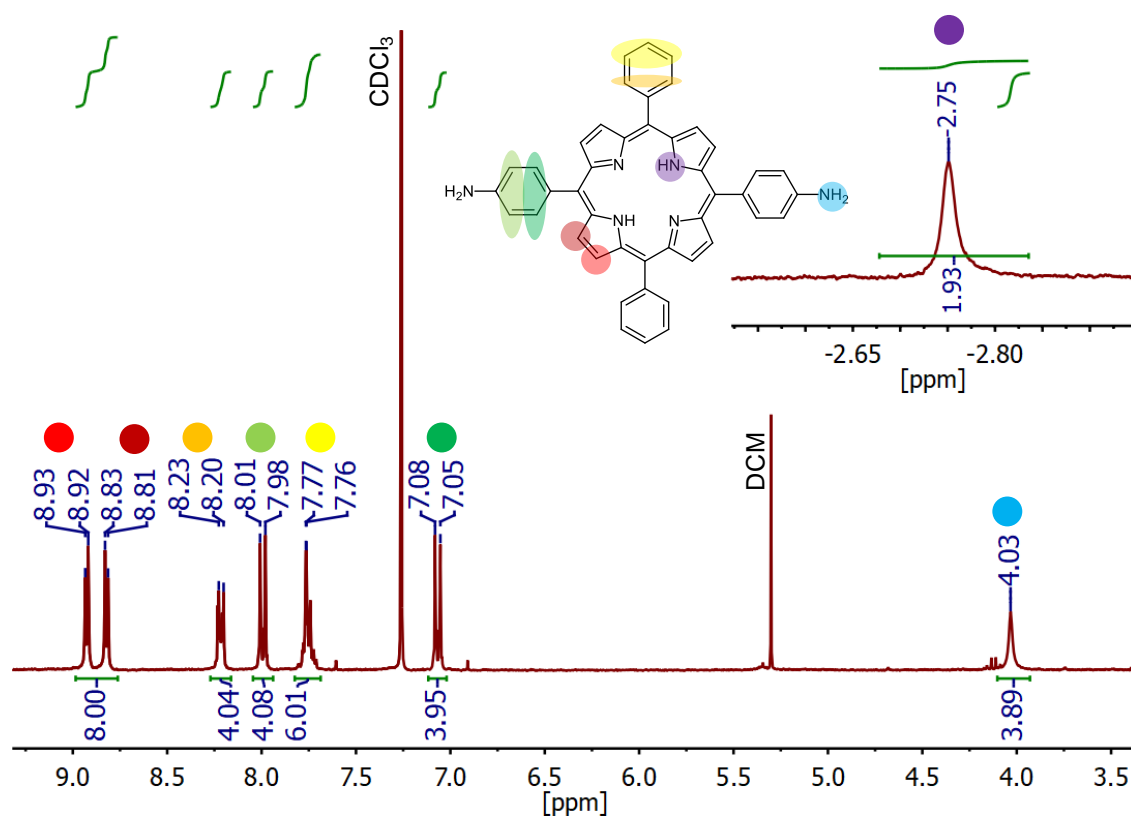


Abbildung 4-38:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt die charakteristischen Signale für **DATPP**, im Inset ist das charakteristische Signal bei -2.75 ppm der internen NH-Wasserstoffatome zu erkennen.

Die Charakterisierung mittels UV-Vis Spektroskopie zeigt die für Porphyrin charakteristischen Soret-Bande bei 425 nm und die Q-Banden bei 512 nm, 567 nm, 596 nm und 658 nm (Abbildung 4-39). Thermogravimetrische Analysen (TGA) zeigen für **DATPP** eine Abbautemperatur von  $418^\circ\text{C}$  (Abbildung 4-40).

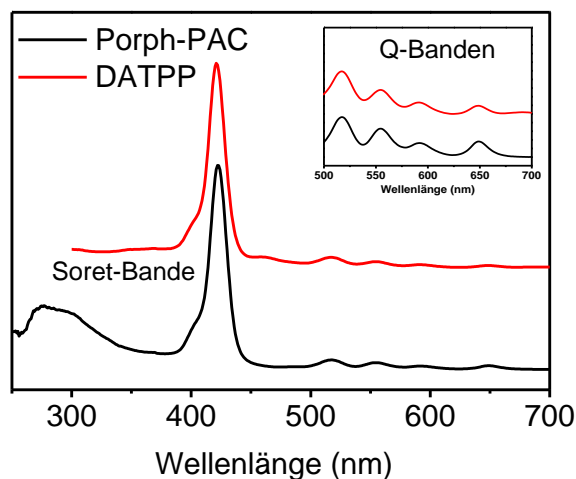


Abbildung 4-39: UV-Vis-Spektrum von **DATPP** und **Porph-PAC** gemessen in DMSO. Es sind die charakteristischen Absorptionsbanden (Soret-Bande und Q-Banden) des Porphyrinrings gezeigt. Für **DATPP** liegen diese bei 425 nm, 512 nm, 567 nm, 596 nm und 658 nm, für **Porph-PAC** liegen diese bei 422 nm, 517 nm, 555 nm, 592 nm und 649 nm.

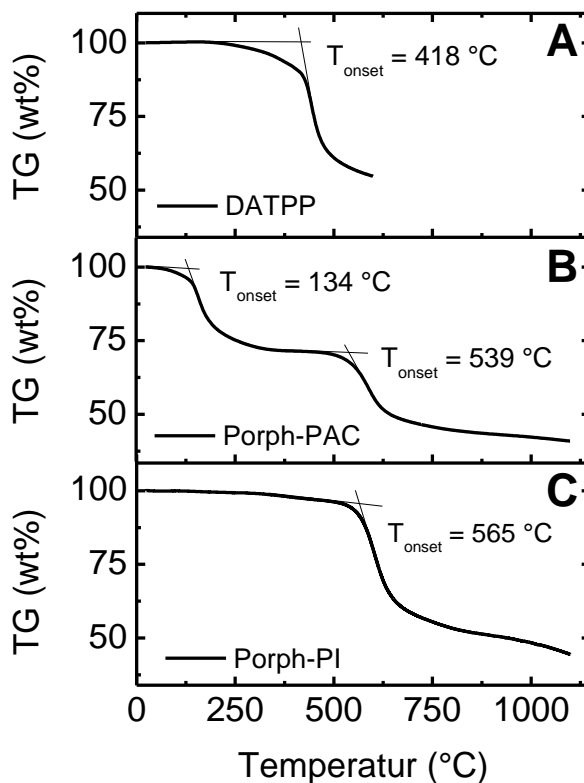
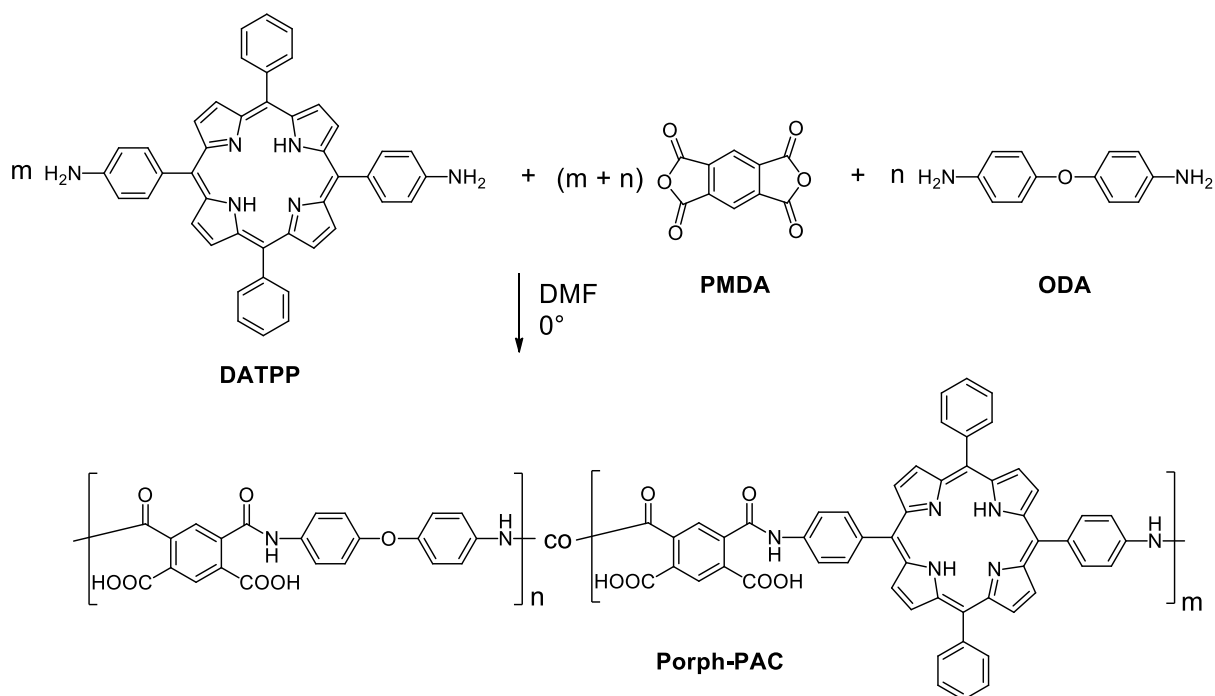


Abbildung 4-40: Thermogravimetrische Analysen unter Stickstoffstrom der hergestellten Produkte. A: **DATPP** zeigt eine Abbautemperatur bei 418°C; B: **Porph-PAC** zeigt einen zweistufigen Abbau. Bei der ersten Abbaustufe von 134°C handelt es sich um die ablaufende Imidisierungsreaktion und das Abspalten von Wasser, die zweite Abbaustufe liegt bei 539°C; C: **Porph-PI** zeigt die höchste Abbautemperatur bei 565°C. Vorhandene Restmassen sind auf den thermischen Abbau und nicht oxidativen Abbau zurück zu führen.

Durch Bifunktionalisierung des Porphyrins mit Aminogruppen kann **DATPP** mittels Polykondensation als Comonomer in Polyamidocarbonsäure (**PAC**) eingebaut werden. Als Polymer wurde das temperaturstabile aromatische Polyimid, bestehend aus den Monomeren Pyromellitsäuredianhydrid (**PMDA**) und 4,4'-Oxydianilin (**ODA**), gewählt. Die Polykondensation in Dimethylformamid (DMF) bei 0°C lieferte Porphyrin-funktionalisierte Polyamidocarbonsäure (**Porph-PAC**) (Schema 4-4) mit einem Porphyringehalt von 20 mol% (bezogen auf **PMDA**, Bestimmung mittels NMR-Spektroskopie, Abbildung 4-41). Durch den Einbau in das Polymerrückgrad verbreitern sich die Signale des Porphyrins bei 8.9 ppm, die weiteren CH-Signale sind durch das Polymerrückgrad überlagert. Die Signale der internen NH-Protonen sind von -2.75 ppm auf -2.89 ppm verschoben.



Schema 4-4: Syntheseroute der Polykondensation von Pyromellitsäuredianhydrid (**PMDA**) und 4,4'-Oxydianilin (**ODA**) mit 5,15-Di(4-Aminophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**DATPP**) als Comonomer liefert das statistische Copolymer **Porph-PAC**.

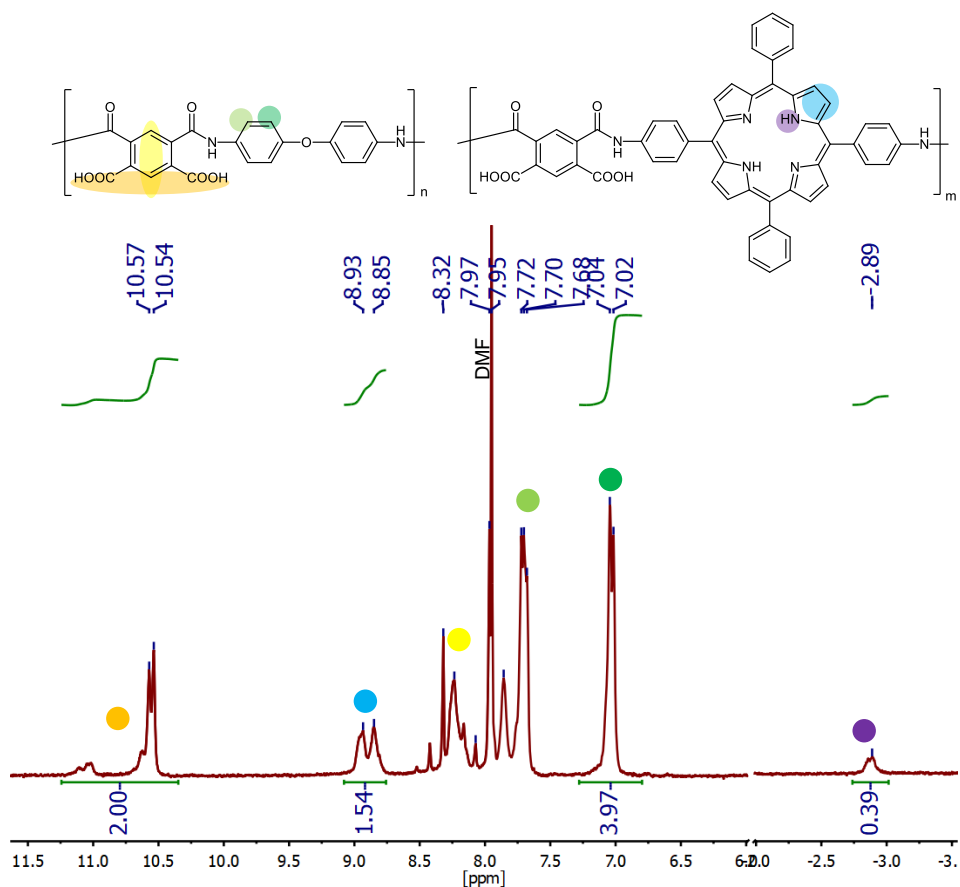


Abbildung 4-41:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO zeigt **Porph-PAC**, die abgeschirmte Säuregruppe ist als breites Signal im Tieffeld zu erkennen, die Breite ist auf die unterschiedliche chemische Umgebung zurückzuführen. Die aromatischen Wasserstoffatome sind im Bereich von 7.0 ppm bis 8.5 ppm zu erkennen. Die Wasserstoffatome des Pyrrolrings des Porphyrins liegen bei 9.0 ppm. Die für Porphyrin charakteristischen internen NH-Wasserstoffatome zeigen eine starke Hochfeld-Verschiebung bei -2.89 ppm.



Die Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie zeigte auf Grund des Einbaus in das Polymerrückgrad eine Verschiebung der Soret-Bande und der Q-Banden zu kleineren Wellenlängen (422 nm, 517 nm, 555 nm, 592 nm und 649 nm, Abbildung 4-39). Fluoreszenzspektroskopie zeigt analog zur Literatur bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm Emissionen bei 647 nm and 722 nm (Abbildung 4-42).<sup>[189,190]</sup> Durch TGA-Messungen wurde eine erste Stufe bei 134°C für **Porph-PAC** nachgewiesen. Diese Stufe zeigt keinen Abbau, sondern die Imidisierung der Säuregruppe zur Imid-Gruppe, wodurch Porphyrin-funktionalisiertes Polyimid (**Porph-PI**) erhalten wird. Hierauf wird später genauer eingegangen. Eine weitere Abbaustufe bei 539°C zeigt den thermischen Abbau des Polyimids (Abbildung 4-40).

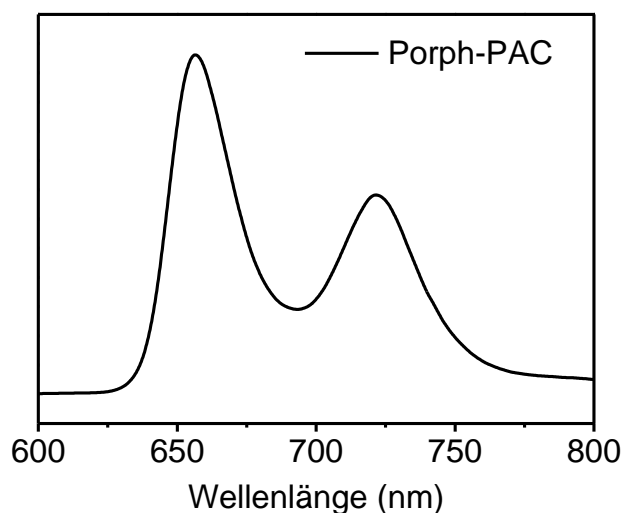


Abbildung 4-42: Fluoreszenz-Spektrum von **Porph-PAC** gemessen in DMSO bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm zeigt die charakteristischen Emissionsbanden bei 647 nm und 722 nm.

### 4.3.2. Herstellung und Charakterisierung der zweidimensionalen und dreidimensionalen Materialien

Für die Herstellung der 2D- und 3D-Materialien wurden literaturbekannte Methoden verwendet.<sup>[103,115,116,191]</sup> Hierfür wurden kommerziell erworbene elektrogesponnene Polyimidfasern (**PI**) mit einem Faserdurchmesser von  $1.10 \mu\text{m} \pm 0.69 \mu\text{m}$ , bestimmt durch REM-Bildauswertung, verwendet (Anhang Abbildung 9-18). Die Fasern wurden in einer Isopropanol-Wasser-Mischung (Isopropanol : Wasser 3:1) dispergiert und bei  $-60^\circ\text{C}$  in einem Mixer zu kurzen Fasern mit einer durchschnittlichen Länge von  $192 \mu\text{m} \pm 70 \mu\text{m}$  kurz geschnitten, die genaue Herstellung kann dem Anhang entnommen werden (Anhang Kapitel 8.3). Die Kurzschnittfaserdispersion wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  eingefroren und das überschüssige Lösungsmittel via Gefriertrocknung entfernt.

Die erhaltenen PI-Kurzschnittfasern wurden in Dioxan dispergiert und eine Lösung aus **Porph-PAC** in Dimethylsulfoxid (DMSO) hinzugefügt. Bei der Zugabe des in DMSO gelösten **Porph-PAC** in die Dioxan-Dispersion fällt das **Porph-PAC** aus und legt sich auf den kurzgeschnittenen Polyimidfasern ab. Dieser Prozess läuft ähnlich zum industriellen Nasslege-Verfahren ab, bei welchem Binder während des Prozesses ausgefällt werden und so die Faserkontaktstellen verkleben. Durch die Verwendung von vier verschiedenen Konzentrationen von **Porph-PAC** in DMSO wurden vier verschiedene Mischungsansätze von PI-Kurzschnittfasern und **Porph-PAC** hergestellt. Die verwendeten Ansätze weisen einen Porphyrin-Gehalt zwischen 0.9 wt% und 5 wt% auf und sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Als Referenz wurde ein Ansatz von PI-Kurzschnittfasern ohne **Porph-PAC** hergestellt (**PI-N0**).

Tabelle 4-4: Ansatzgrößen der hergestellten PI/Porph-PAC-Faservliese und Schwämme mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen PI und Porph-PAC.

	m(PI Fasern) [mg]	m(Porph-PAC) [mg]	PI : Porph-PAC	m(Porphyrin) [wt%]
<b>PI/Porph-PAC-N1</b> <sup>[a]</sup>	30	20	1.5 : 1	4.86
<b>PI/Porph-PAC-N2</b> <sup>[a]</sup>	30	10	3 : 1	3.04
<b>PI/Porph-PAC-N3</b> <sup>[a]</sup>	30	5	6 : 1	1.74
<b>PI/Porph-PAC-N4</b> <sup>[a]</sup>	30	2.5	12 : 1	0.93
<b>PI-N0</b> <sup>[b]</sup>	30	-	-	0
<b>PI/Porph-PAC-S1</b> <sup>[c]</sup>	30	20	1.5 : 1	4.86
<b>PI/Porph-PAC-S2</b> <sup>[c]</sup>	30	10	3 : 1	3.04
<b>PI/Porph-PAC-S3</b> <sup>[c]</sup>	30	5	6 : 1	1.74
<b>PI/Porph-PAC-S4</b> <sup>[c]</sup>	30	2.5	12 : 1	0.93

[a] PI-Fasern wurden in 80 mL Dioxan dispergiert, Porph-PAC wurde in 1 mL DMSO gelöst; [b] PI-Fasern wurden in 80 mL Dioxan dispergiert; [c] PI-Fasern wurden in 7 mL Dioxan dispergiert, Porph-PAC wurde in 1 mL DMSO gelöst.

Analog zur Herstellungsmethode nach *Jiang et al.* wurde ein dreidimensionaler Schwamm (**S**) mit Porphyrin-Funktionalität (**PI/Porph-PAC-S**) durch schrittweises Einfrieren bei -20°C in einem Ethanol-Kältebad und anschließender Gefriertrocknung hergestellt.<sup>[115,116]</sup> Durch die Herstellungsmethode nach *Langner et al.* konnten mittels Filtration der PI-Kurzschnittfaser/Porph-PAC-Dispersion zweidimensionale Faservliese (**PI/Porph-PAC-N**) hergestellt werden.<sup>[103]</sup> Die genauen Herstellungsmethoden sind im Anhang 9.3 zu finden.

Durch die Aufbringung von **Porph-PAC** auf die PI-Faseroberfläche werden **PI/Porph-PAC**-Kernschalefasern erhalten. Diese Struktur konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen werden (Abbildung 4-43). Zur besseren Darstellung wurde die REM-Aufnahme eingefärbt. Die kommerziell erworbenen kurzgeschnittenen PI-Fasern sind in gelb dargestellt, die Schale besteht aus **Porph-PAC** und ist in blau dargestellt.

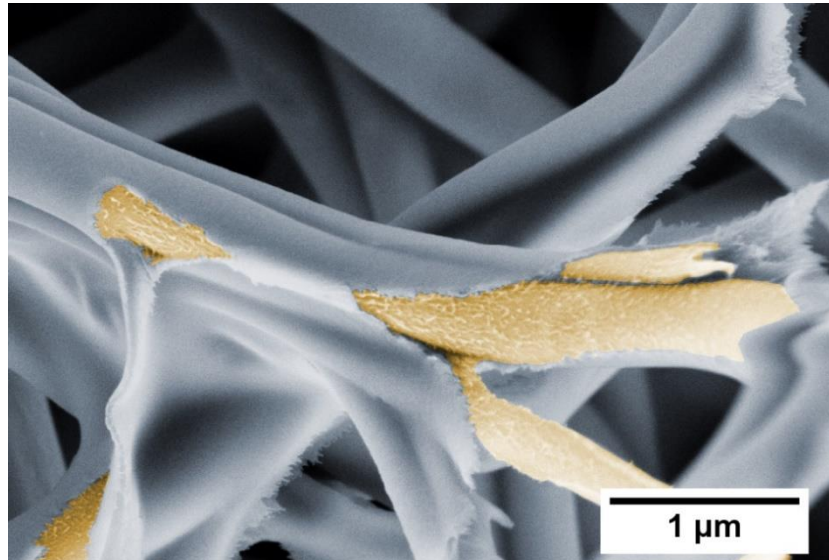
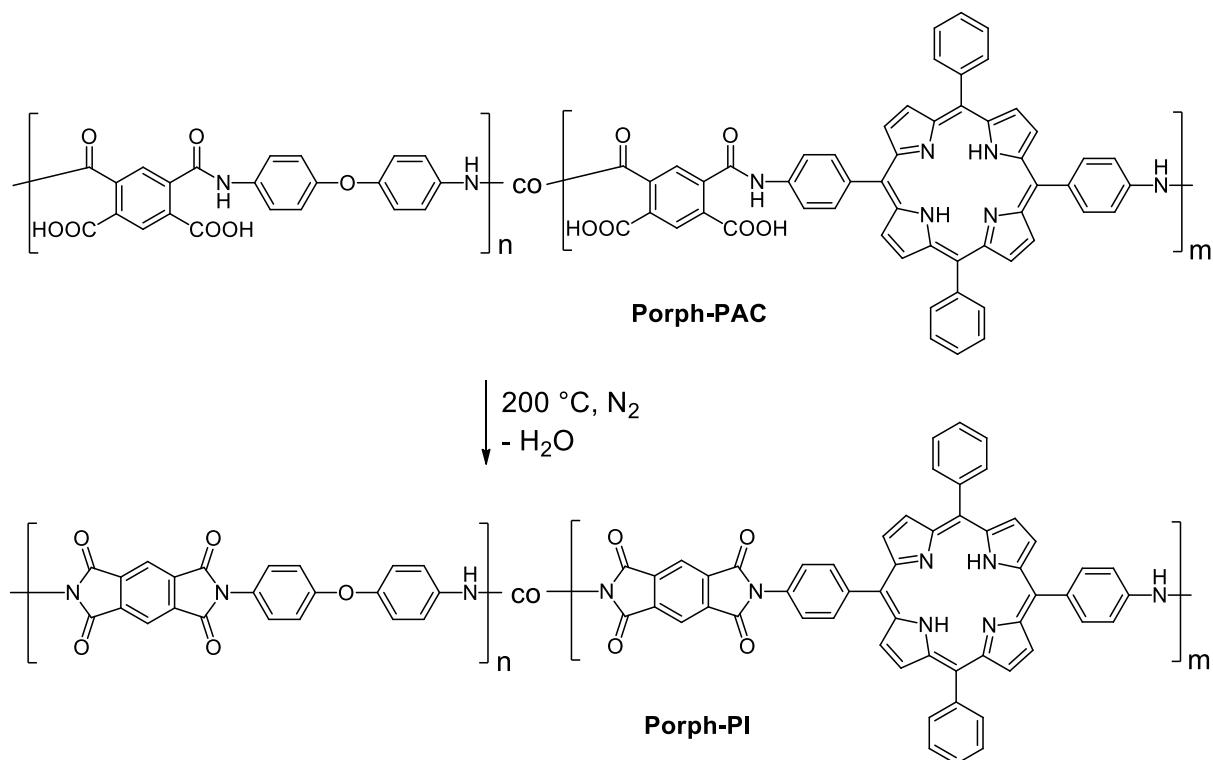


Abbildung 4-43: REM-Aufnahme der Porphyrin-funktionalisierten PI-Fasern gemessen mit SE2-Detektor bei 3 kV. Zur Verdeutlichung des Aufbaus als Kernschalefaser wurde das Bild mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogrammes eingefärbt. Die **PI-Kernfaser** ist in gelb dargestellt, die **Porph-PAC-Schale** in blau.

Durch die Imidisierung des **Porph-PACs** auf der Faseroberfläche werden die Säuregruppen zu Imid-Gruppen umgewandelt (Schema 4-5). Das **Porph-PAC**, welches als eine Art Klebstoff an den Faserkontaktstellen fungiert, verklebt beim Imidisierungsschritt diese Kontaktstellen. Hierdurch wird ein späteres desintegrieren der Fasern sowohl im festen Zustand als auch in Lösung verhindert. Um einen oxidativen Abbau des Materials zu verhindern und die freiwerdenden Produkte abzutransportieren, wurde die Imidisierung schrittweise bei 150 – 200°C unter stetem Stickstoffstrom durchgeführt. Die genaue Durchführung der Imidisierung kann dem Anhang 8.3 Abbildung 8-1 entnommen werden. Die imidisierten Materialien werden im Folgendem als **PI/Porph-PI-N**, für die Faservliese, und **PI/Porph-PI-S**, für die Schwämme, bezeichnet.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen wird die Abhängigkeit der Verklebung vom **Porph-PAC**-Gehalt sichtbar. So zeigen sich die Verklebungsstellen bei den Ansätzen mit hohem **Porph-PAC**-Gehalt (**PI/Porph-PI-N1**) als dünner Film entlang der Faserkontaktstellen, es wird eine Art Segelbildung erhalten (Abbildung 4-44). Bei geringeren **Porph-PAC**-Gehalten ist dieser Film nicht zu erkennen, die Kontaktstellen sind trotzdem fest miteinander verbunden.



Schema 4-5: Imidisierung der Porphyrin-funktionalisierten Polyamidocarbonsäure (**Porph-PAC**) zu Porphyrin-funktionalisiertem Polyimid (**Porph-PI**) bei 200°C unter Stickstoffstrom.

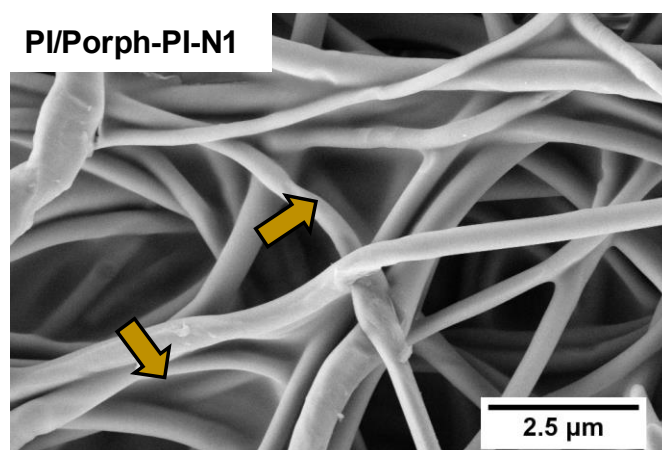


Abbildung 4-44: Durch hohe Anteile an Porph-PAC in den Faservliesen, hier gezeigt am Beispiel PI/Porph-PI-N1, werden die Faserporen überspannt, es entsteht eine ausgeprägte „Segelbildung“.

Die Imidisierung der hergestellten **PI/Porph-PI**-Kernschalematerialien wurde mittels IR-Spektroskopie überprüft. Durch die Imidisierung verschiebt sich die aromatische Carbonsäure-Schwingung bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  zur Imid-Schwingung bei  $1705\text{ cm}^{-1}$ , ein IR-Spektrum der Probe **PI/Porph-PI-N3** ist exemplarisch in Abbildung 4-45A gezeigt. Auf Grund der

dreidimensionalen Struktur des Schwammes ist die Carbonsäureschwingung des **Porph-PAC** weniger stark ausgeprägt als beim Vlies (Abbildung 4-45B). Daher ist die Imidisierung der Säuregruppe bei **PI/Porph-PI-N3** deutlicher zu erkennen, bei **PI/Porph-PI-S3** ist nur ein leichter Rückgang der Carbonsäureschwingung zu verzeichnen. Alle weiteren Spektren können dem Anhang, Abbildung 9-19 und Abbildung 9-20, entnommen werden. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen eine Abbautemperatur für **Porph-PI** bei 565°C (Abbildung 4-40C).

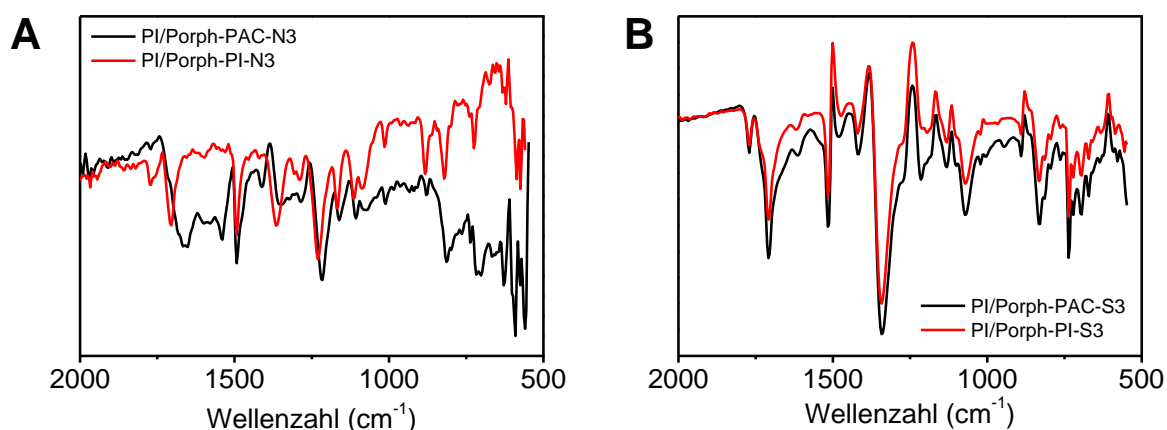


Abbildung 4-45: IR-Spektren, im Bereich von 500  $\text{cm}^{-1}$  bis 2000  $\text{cm}^{-1}$ , des Faservlieses (A) und des Schwammes (B) vor und nach der Imidisierung. Das IR-Spektrum von reinem PI wurde als Hintergrund abgezogen und die Messungen normiert. Der Bereich bei 1655  $\text{cm}^{-1}$  zeigt die charakteristische Bande der Carbonylschwingung (C=O) der Polyamidocarbonsäure, welche durch die Imidisierung verringert wird.

Eine weitere Nachweismethode der Imidisierung stellt die UV-Vis-Spektroskopie dar. Bei der Messung in Reflexion liegt eine starke Ausprägung der Säuregruppe bei 680 nm vor. Im Bereich von 500 – 700 nm sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins zu erkennen, es liegt eine teilweise Überlagerung der Porphyrin- und der Säure-Bande vor. In Abbildung 4-46 sind die UV-Vis-Spektren von **N3** vor und nach der Imidisierung beispielhaft dargestellt. Hier zeigt sich nach dem Imidisierungsprozess eine starke Verringerung der zuvor ausgeprägten Absorption der Säurebande, die Absorption der Porphyrin-Banden bleibt unverändert. Die UV-Vis-Spektren, gemessen in Reflexion, aller weiteren Proben sind im Anhang, in Abbildung 9-21 und Abbildung 9-22, dargestellt.

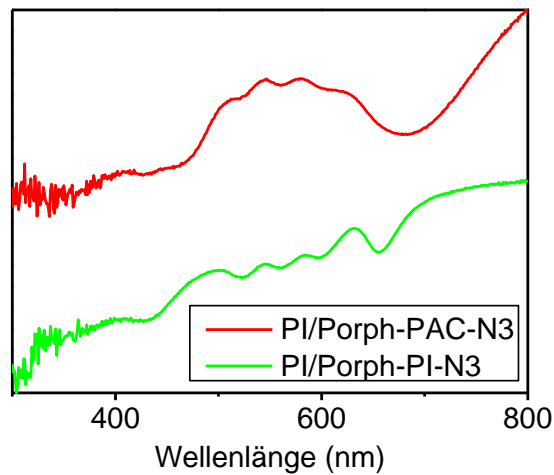


Abbildung 4-46: UV-Vis-Spektren der Faservliese, am Beispiel von Probe **N3**, wurden in Reflexion gemessen. Für **PI/Porph-PAC-N3** zeigt sich im Bereich von 680 nm die Absorptionsbande der Polyamidocarbonsäure, im Bereich von 500 nm bis 650 nm sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins erkennbar. Nach der Imidisierung zeigt das Faservliese **PI/Porph-PI-N3** weiterhin die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins, die Bande der Polyamidocarbonsäure zeigt eine starke Verringerung der Intensität.

Anhand von REM-Aufnahmen kann die Änderung der Faseroberfläche durch den Imidisierung gezeigt werden (Abbildung 4-47). An den Proben **PI/Porph-PAC-N2** und **PI/Porph-PI-N2** wird die Verklebung der Faserkontaktstellen gezeigt. Die Schwamm-Probe **PI/Porph-PAC-S2** zeigt auf der Faseroberfläche Partikelablagerung des **Porph-PAC**, welches nach der Imidisierung zu einer homogenen Oberfläche verschmilzt, gezeigt anhand der Probe **PI/Porph-PI-S2**. Die REM-Aufnahmen der anderen Ansätze sind im Anhang Abbildung 9-23 – 9-33 zu finden.

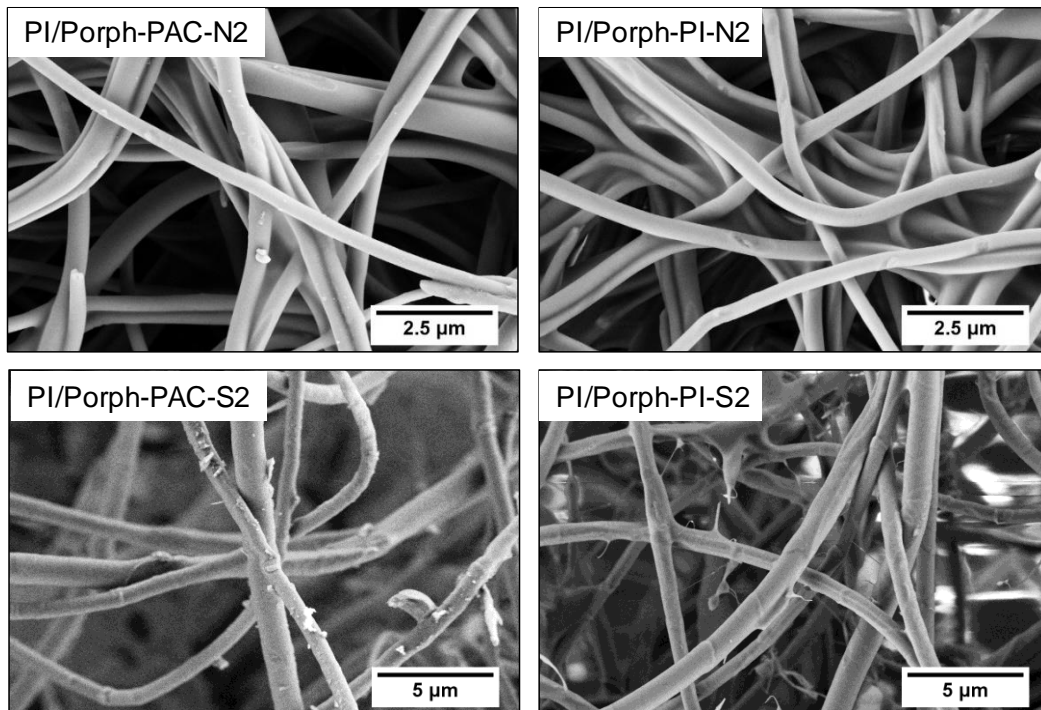


Abbildung 4-47: REM-Aufnahmen der Faservliese (N2) und Schwämme (S2) mit Porphyrin-Funktionalität. Die REM-Aufnahmen wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 5 000 beziehungsweise 2 500 gemessen, der Vergleich vor und nach der Imidisierung zeigt die Verklebung der Faserkontaktstellen

Die Porphyrin-funktionalisierte Oberfläche, mit Porphyrin als fluoreszenzaktives Molekül, kann zudem mittels Konfokal-Lasermikroskopie untersucht werden. Diese Aufnahmen zeigen sowohl vor als nach der Imidisierung die fluoreszierenden Fasern, weshalb darauf geschlossen werden kann, dass trotz der harschen Bedingungen bei der Imidisierung die Porphyrin-Funktionalität erhalten bleibt (Abbildung 4-48).

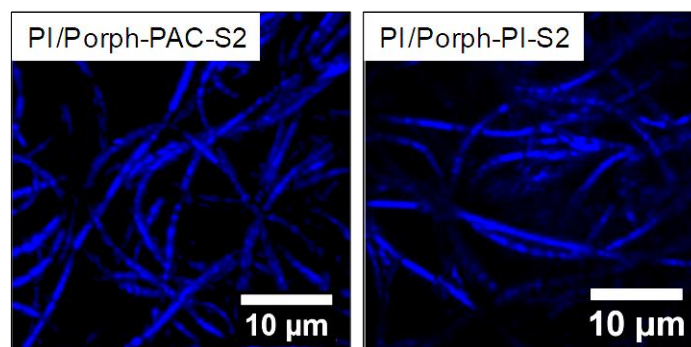


Abbildung 4-48: Aufnahme mittels Konfokal-Lasermikroskopie zeigt in blau die Porphyrin-Funktionalität auf der Faseroberfläche am Beispiel der Proben **PI/Porph-PAC-S2** und **PI/Porph-PI-S2**. Der Vergleich zeigt, dass die Porphyrin-Funktionalität auch nach der Imidisierung trotz harscher Bedingungen noch intakt ist.



### 4.3.3. Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln auf Porphyrin-funktionalisierten Faseroberflächen

Die Porphyrin-Funktionalität auf der Faseroberfläche soll eine Anlagerung von AuNP ermöglichen. Da die Porphyrin-Liganden nur eine geringe Wechselwirkung mit der Oberfläche der AuNP eingehen, erfolgte die Anlagerung mittels *in situ* Herstellung. In Dreifachbestimmung wurden 4 mg des entsprechenden Materials mit AuNP aus einer THF-Lösung beschichtet. Die Immobilisierung der AuNP auf der Faseroberfläche (**PI/Porph-PI/AuNP-S** und **PI/Porph-PI/AuNP-N**) kann anhand von REM-Aufnahmen mit BSE-Detektor gezeigt werden (Abbildung 4-49A am Beispiel **PI/Porph-PI/AuNP-N3** und **PI/Porph-PI/AuNP-S3**). Die feinverteilten hellen Punkte auf der Faseroberfläche, zeigen die separiert vorliegenden AuNP. Die Immobilisierung der AuNP wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) verifiziert (Abbildung 4-49B). Alle weiteren Aufnahmen sind im Anhang in Abbildung 9-23 – 9-35 zu finden.

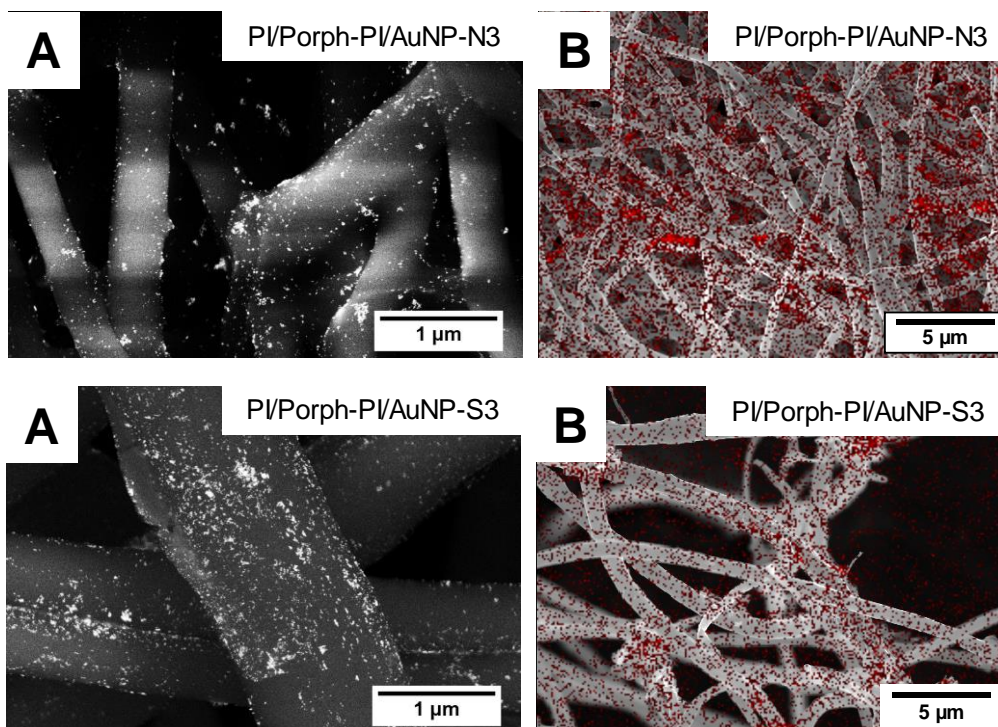


Abbildung 4-49: REM-Aufnahmen der Faservliese und Schwämme mit Porphyrin-Funktionalität (gezeigt am Beispiel **PI/Porph-PI/AuNP-N2** und **PI/Porph-PI/AuNP-S2**). A: gemessen mit BSE-Detektor bei 10 kV und einer Vergrößerung von 25 000 zeigt die AuNP als helle Punkte auf der Faseroberfläche; B: gemessen mit EDX-Detektor bei 20 kV und einer Vergrößerung von 5 000 zeigt für das spezifische Spektrum von Gold die Anlagerung auf der Faseroberfläche.

Als Referenzprobe wurde ein Faservlies (**PI/AuNP-N0**) und ein Schwamm (**PI/AuNP-S0**) ohne Porphyrin-Funktionalität auf gleiche Weise mit AuNP beschichtet. REM-Aufnahmen mit BSE-Detektor zeigen hierbei eine starke Ablagerung an Goldpartikeln an den Faserkontaktstellen (Abbildung 4-50). Diese liegen jedoch nicht wie bei den Porphyrin-funktionalisierten Proben als einzeln separierte Nanopartikel, sondern in großen Agglomeraten vor. Dies zeigt die Notwendigkeit der Porphyrin-Funktionalität für die Anlagerung von AuNP.

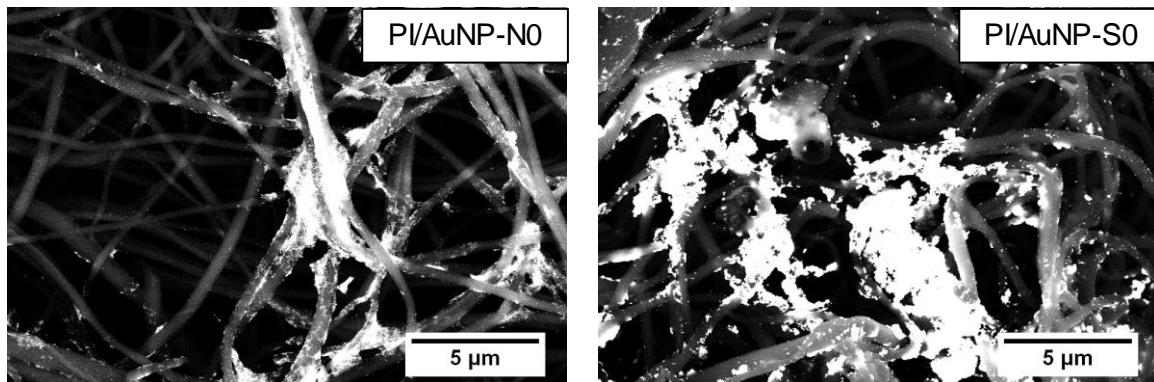


Abbildung 4-50: REM-Aufnahmen der Faservliese und der Schwämme ohne Porphyrin-Funktionalität, **PI/AuNP-N0** und **PI/AuNP-S0** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 5 000 gemessen, hierbei werden die Materialunterschiede von Polymer und Goldpartikel deutlich. Die Probe zeigt eine starke Zusammenlagerung der Partikel auf der Oberfläche, separierte Nanopartikel sind nicht detektierbar.

Der Goldgehalt aller Proben wurden mittels ICP-OES Messungen der überstehenden Lösung gemessen. Obwohl die Reaktionsbedingungen sowohl für Schwämme als auch für die Faservliese identisch waren, zeigen die Faservliese eine inhomogene Goldbeschichtung. So zeigt beispielsweise die Dreifachbestimmung der Probe **PI/Porph-PI/AuNP-N3** Goldgehalte von  $112 \pm 41 \mu\text{g}$ , wohingegen die Probe **PI/Porph-PI/AuNP-S3** Goldgehalte von  $65 \pm 25 \mu\text{g}$  zeigt. Die inhomogene Beschichtung wird der unterschiedlich starken Diffusion der AuNP-Präkursoren in die Faservliese zugeschrieben. Auf diesen Sachverhalt wird später noch genauer eingegangen.

Abbildung 4-51 zeigt die Abhängigkeit des Porph-PAC-Gehaltes vom entsprechenden Goldgehalt, welcher mittels ICP-OES bestimmt wurde. Die Faservliese und Schwämme zeigen

mit zunehmendem Porph-PAC-Gehalt entgegengesetztes Verhalten bezüglich des Goldgehaltes. Während die Schwämme mit hohem Porph-PAC-Gehalt einen hohen Goldgehalt aufweisen, zeigen die Faservliese mit hohem Porph-PAC-Gehalt niedrige Goldgehalte. Zur Verdeutlichung wurden die Goldgehalte der für die späteren Katalysen verwendeten Proben in Abbildung 4-51 aufgetragen. Für das Faservlies mit dem geringsten Porph-PAC-Gehalt **PI/Porph-PI/AuNP-N4** wurde ein Goldgehalt von 153  $\mu\text{g}$  ermittelt, für das PI-Faservlies ohne Porphyrin-Funktionalität **PI/AuNP-N0** wurde ein höherer Goldgehalt von 175  $\mu\text{g}$  erhalten. Jedoch liegen die Nanopartikel, wie anhand der REM-Aufnahme in Abbildung 4-50 zu erkennen ist, agglomeriert vor.

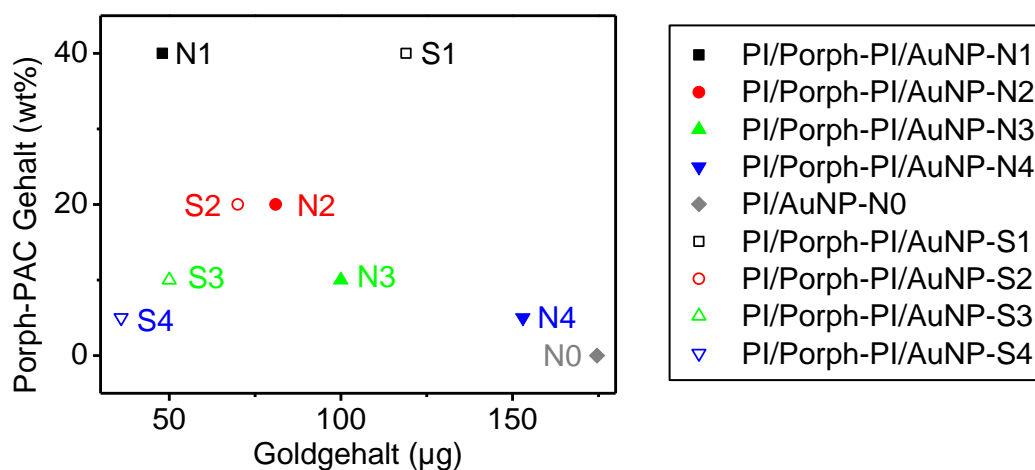


Abbildung 4-51: Die Auftragung des Porphyrin-Gehaltes in Abhängigkeit vom Goldgehalt zeigt für die Faservliese und die Schwämme unterschiedliches Verhalten. Die Faservliese zeigen bei hohen Porphyrin-Gehalten geringe Goldgehalte, die Schwämme wiederum zeigen gegenteiliges Verhalten.

Das unterschiedliche Verhalten der Beschichtung des Goldgehaltes zwischen den Faservliesen und Schwämmen wird auf die Zugänglichkeit des Inneren des Materials zurückgeführt. Wie zuvor beschrieben, zeigen die Faservliese mit hohem Porph-PAC-Gehalt (**PI/Porph-PI-N1**) ein überspannen der Faserporen, wodurch die Diffusion der Goldsäure-Präkursoren in das Innere gehemmt ist. Bei geringerem Porph-PAC-Gehalt werden die Poren zugänglicher und die

Nanopartikel-Präkursoren dringen gleichmäßiger in das Faservlies ein. Bei den Schwämmen sind die Poren durch die vorgegebene dreidimensionale Geometrie des Materials auch bei hohem Porph-PAC-Gehalt zugänglich.

Zur Bestimmung der Form und Größe der immobilisierten AuNP wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie, gemessen in Reflexion, die Plasmonbande der AuNP untersucht. Jedoch wird die, für AuNP charakteristische, lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz (*localized surface plasmon resonance*, LSPR) zwischen 500 nm und 600 nm von den Q-Banden der Porphyrin-Funktionalität überlagert. Zur Verdeutlichung ist ein UV-Vis-Spektrum am Beispiel der Probe **PI/Porph-PI/AuNP-N3** in Abbildung 4-52 dargestellt, alle weiteren Spektren können dem Anhang Abbildung 9-36 entnommen werden.

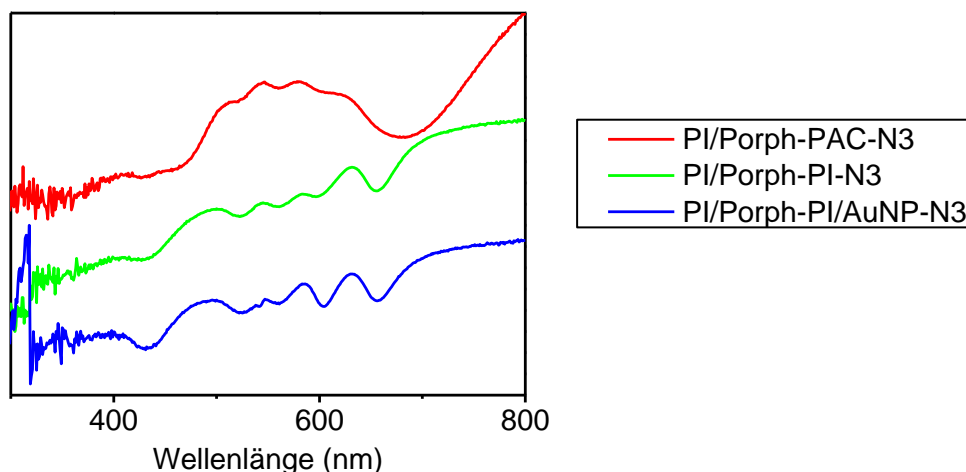


Abbildung 4-52: UV-Vis-Spektren der Faservliese, am Beispiel von Probe **N3**, wurden in Reflexion gemessen. Für **PI/Porph-PAC-N3** zeigt sich im Bereich von 680 nm die Absorptionsbande der Polyamidocarbonsäure, im Bereich von 500 nm bis 650 nm sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins erkennbar. Nach der Imidisierung zeigt das Faservliese **PI/Porph-PI-N3** weiterhin die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins, die Bande der Polyamidocarbonsäure zeigt eine starke Verringerung der Intensität. Nach der Anlagerung der AuNP auf die Porphyrin-funktionalisierte Faseroberfläche (**PI/Porph-PI/AuNP-N3**) ist die Absorptionsbande des Porphyrins weiterhin zu erkennen, die charakteristische Bande der AuNP im Bereich von 520 nm – 600 nm wird von der Absorptionsbande des Porphyrins überlagert.

Es wurden daher genauere Untersuchungen bezüglich der Nanopartikelgröße mittels SAXS Messungen durchgeführt. Die SAXS-Kurven in Abbildung 4-53 zeigen den Verlauf nach Abzug des mesostrukturierten Hintergrundes. Die Intensität des charakteristischen SAXS-Kurvenverlaufs nimmt für die Schwämme mit abnehmenden Porphyrin- und Gold-Gehalt ab.

Die Proben **PI/Porph-PI/AuNP-S1 – 3** zeigen im Kurvenverlauf ein lokales Minimum bei  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (Abbildung 4-53, gestrichelte Linie). Dieser Kurvenverlauf stimmt mit einem Fit für sphärische Partikel mit einem Radius von  $4.3 \text{ nm} \pm 15 \%$ , unter der Annahme einer Gauss-Verteilung, überein (türkis). Die Probe **PI/Porph-PI/AuNP-S4** zeigt auf Grund des sehr geringen Goldgehaltes einen sehr abgeschwächten Verlauf. Der deutlichste Kurvenverlauf wird für **PI/Porph-PI/AuNP-S2** erhalten. Die 2D-Spektren (Inset) zeigen isotropes Verhalten für alle Schwämme, wodurch die gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel über die komplette Probe sichtbar wird (Abbildung 4-53A).

SAXS-Messungen der Faservliese (**PI/Porph-PI/AuNP-N**, Abbildung 4-53B) zeigen nach Abzug des mesostrukturierten Hintergrundes einen Kurvenverlauf ähnlich dem der Schwämme. Es wird ebenfalls bei  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (gestrichelte Linie) ein lokales Minimum erhalten, welches für eine Nanopartikelgröße von  $4.3 \text{ nm}$  spricht, jedoch muss von einer breiteren Gauss-Verteilung ausgegangen werden (Vergleich Fit für Partikel mit einem Radius von  $4.3 \text{ nm} \pm 30 \%$ , türkis). Der charakteristische Kurvenverlauf wird am deutlichsten anhand von Probe **PI/Porph-PI/AuNP-N2**. Das 2D-Spektrum zeigt auf Grund seiner elliptischen Form ein anisotropes Verhalten der Probe. Die Anisotropie wird auf eine inhomogene Beschichtung mit Nanopartikeln zurückgeführt, da bei hohen Porph-PAC-Gehalten die Nanopartikel nicht innerhalb der Probe lokalisiert sind.

Die Null-Probe ohne Porphyrin-Funktionalität (**PI/AuNP-S0**, Abbildung 4-53A und **PI/AuNP-N0**, Abbildung 4-53B) zeigt keine Ablagerung von Partikeln innerhalb der Auflösungsgrenze.

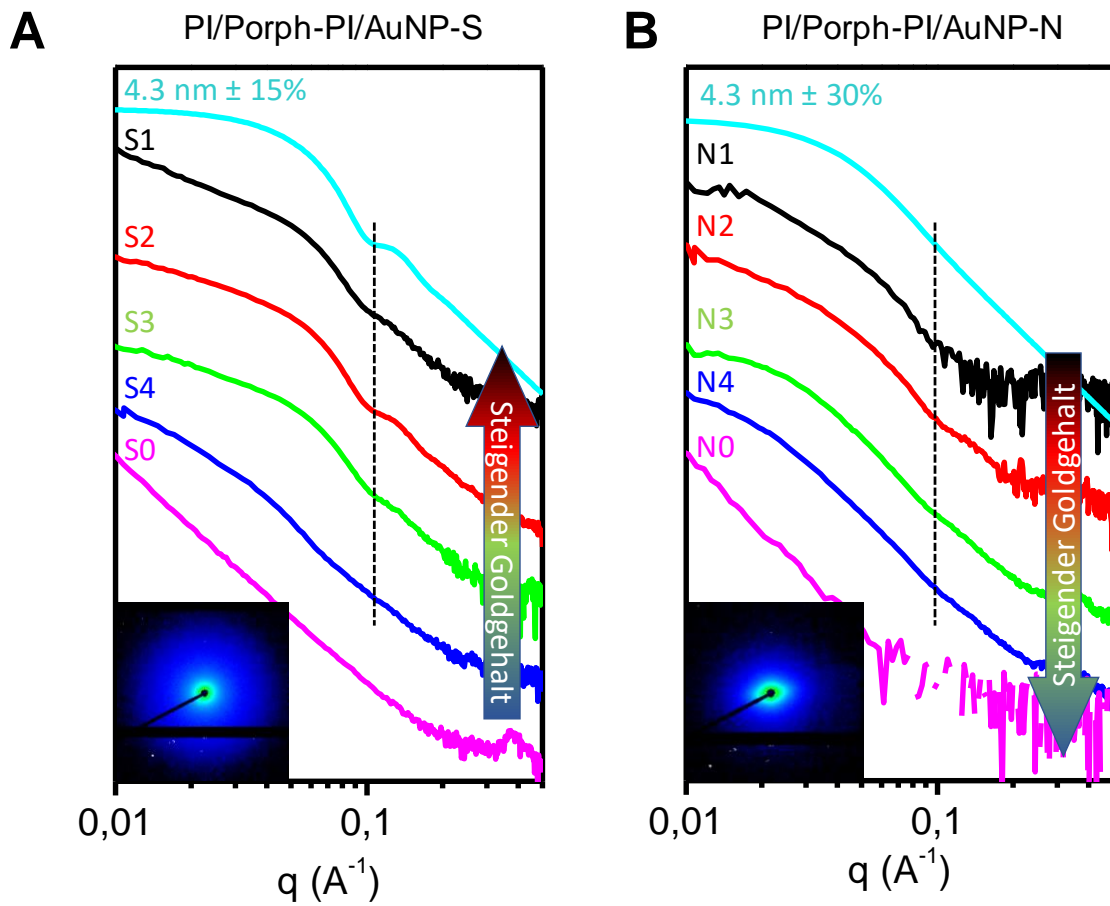
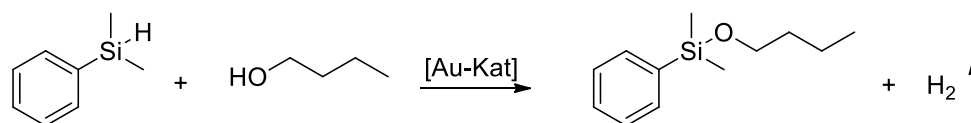


Abbildung 4-53: SAXS-Messungen der mit AuNP funktionalisierten Faservliese und Schwämme. In türkis sind die berechneten idealen Kurven für Nanopartikel mit einem Radius von  $4.3 \text{ nm} \pm 15 \%$  (für die Schwämme) beziehungsweise  $4.3 \text{ nm} \pm 30 \%$  (für die Faservliese) unter der Annahme einer Gauss-Verteilung gezeigt. Die, auf Schwämmen immobilisierten AuNPs zeigen mit steigendem Goldgehalt eine deutlichere Ausprägung des charakteristischen lokalen Minimas bei  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Im Inset ist das 2D-Spektrum exemplarisch dargestellt, welches ein isotropes Verhalten zeigt. Die AuNPs, welche auf Faservliesen immobilisiert wurden, zeigen eine geringere Ausprägung des charakteristischen lokalen Minimas, hierbei liegt eine breitere Nanopartikelverteilung vor. Das exemplarische 2D-Spektrum im Inset zeigt ein anisotropes Verhalten.

#### 4.3.4. Katalytische Untersuchungen der mit Gold-Nanopartikeln beschichteten 2D- und 3D-Materialien

Das unterschiedliche Verhalten der Immobilisierung der AuNP und die erhaltenen SAXS-Messungen zeigen den starken Einfluss der Struktur auf das Verhalten des Materials. Im Folgenden soll das katalytische Verhalten der 2D-Strukturen im Vergleich zu den 3D-Strukturen gezeigt werden. Um die Aktivität der Nanopartikel einzuordnen, wurde die Alkoholyse von Dimethylphenylsilan in 1-Butanol als Modellreaktion gewählt (Schema 4-5). Die Umsatzbestimmung erfolgte mittels GC-Messungen zu den entsprechenden Zeitpunkten, als interner Standard wurde Undecan verwendet.



Schema 4-5: Katalytische Umsetzung von Dimethylphenylsilan mit 1-Butanol in Anwesenheit von AuNP als Katalysator. Die Alkoholyse wurde als Modellreaktion für die im folgenden untersuchten Katalysen verwendet. Die Umsetzung führt zum Produkt 1-Butoxydimethylphenylsilan. Bei der Umsatzbestimmung mittels Gaschromatographie wurde Undecan als interner Standard verwendet.

Katalytische Untersuchungen wurden anhand der Modellreaktion mit den hergestellten Materialien durchgeführt. Die Zeit-Umsatz-Kurven sind in Abbildung 4-54 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass, sowohl für die Schwämme als auch für die Faservliese, die Umsatzgeschwindigkeiten mit steigendem Gold-Gehalt ansteigen. Die Probe **PI/Porph-PI/AuNP-N4** mit einem Goldgehalt von 153  $\mu\text{g}$  zeigt einen quantitativen Umsatz nach 90 Minuten, die Probe **PI/Porph-PI/AuNP-S1** mit einem Goldgehalt von 119  $\mu\text{g}$  zeigt einen quantitativen Umsatz nach 75 Minuten. Die Probe **PI/AuNP-N0** ohne Porphyrin-Funktionalität mit einem Goldgehalt von 175  $\mu\text{g}$  zeigt wie erwartet nur einen geringen Umsatz von 3% nach drei Stunden Reaktionszeit und erst nach 24 Stunden quantitativen Umsatz. Dieses Verhalten untermauert die anhand von REM-Aufnahmen und SAXS-Messungen getroffene Annahme des Vorliegens von Gold-Clustern. Die Proben zeigten alle ein vernachlässigbares

Auswaschen des Goldgehaltes unter 1 wt% (ermittelt durch IPC-OES-Messungen der überstehenden Katalyse-Lösungen).

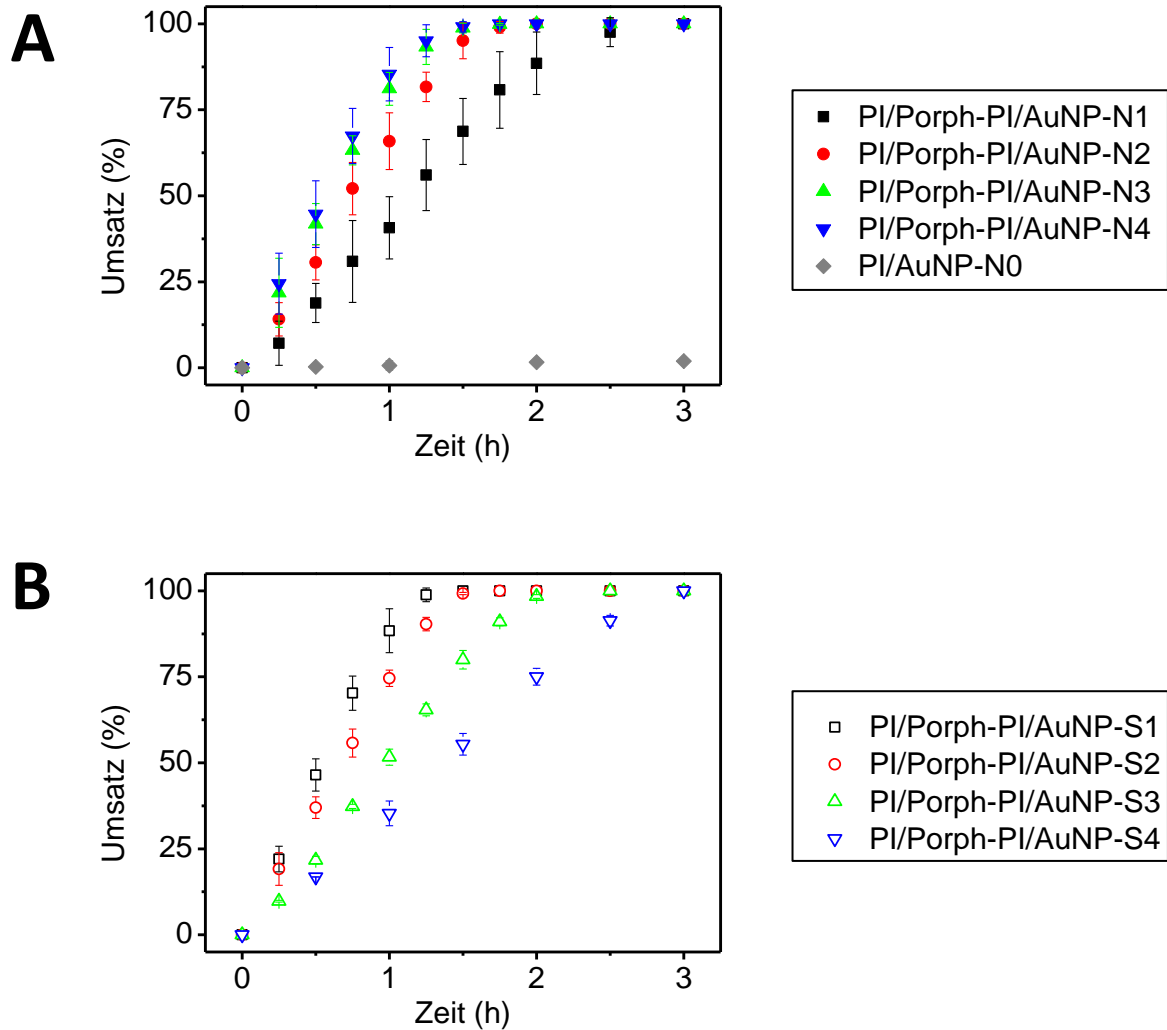


Abbildung 4-54: Katalytische Untersuchungen der hergestellten Materialien anhand der Modellreaktion Auftragung des Produktumsatzes in Abhängigkeit von der Zeit zeigen für die AuNP-funktionalisierten Faservliese und Schwämme zunehmende Umsatzgeschwindigkeiten bei zunehmendem Goldgehalt. Die Vlies-Probe ohne Porphyrin-Funktionalität, **PI/AuNP-N0**, zeigt nach drei Stunden Reaktionszeit einen Umsatz von 3 %. Für die Schwamm-Probe ohne Porphyrin-Funktionalität **PI/AuNP-S0** konnte keine Umsätze ermittelt werden, da die Fasern bei der Katalyse zu stark desintegrierten.

Die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Systemen wurden analog zu Kapitel 2 anhand von logarithmischer Auftragung der Konzentrationsänderung der Anfangsumsätze des Edukts berechnet. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen, wie erwartet, für steigende Goldgehalte höhere Werte (Abbildung 4-55). Bei Goldgehalten unter 50  $\mu\text{g}$  Gold



werden Geschwindigkeitskonstanten von etwa  $12 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  erhalten. Bei zunehmenden Goldgehalten wird ein Plateau bei ca.  $50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  erreicht, welches auf eine maximal mögliche Beladung mit AuNP hindeutet. Die katalytischen Untersuchungen der Vliese zeigen zudem eine stärkere Schwankung der Ergebnisse bei der Dreifachbestimmung als die Schwämme, was die bereits durch SAXS-Messungen gezeigte inhomogene Beschichtung der Faservliese mit Nanopartikeln vermuten lässt. Die Probe **PI/AuNP-N0** ohne Porphyrin-Funktionalität zeigt eine Geschwindigkeitskonstante die gegen  $0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  verläuft, dieses Verhalten ist den agglomerierten Nanopartikel zuzuschreiben. Alle ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 9-4 im Anhang zusammengefasst.

Ein Vergleich bezüglich der 2D- und 3D-Struktur anhand des katalytischen Materials kann auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens zwischen Porphyringehalt und Goldgehalt der Faservliese und Schwämme nicht getroffen werden. Anhand der Proben **PI/Porph-PI/AuNP-N2** und **PI/Porph-PI/AuNP-S2** kann jedoch auf Grund des gleichen Porphyringehaltes (3.0 wt%) und des ähnlichen Goldgehaltes (81  $\mu\text{g}$  Gold für **PI/Porph-PI/AuNP-N2** und 70  $\mu\text{g}$  Gold für **PI/Porph-PI/AuNP-S2**) ein Vergleich gezogen werden. Für den Schwamm als 3D-Material kann eine Geschwindigkeitskonstante von  $27 \pm 3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  erhalten werden. Im Vergleich dazu zeigt das Faservlies als 2D-Material eine Geschwindigkeitskonstante von  $37 \pm 17 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Da der Schwamm und das Faservlies etwa gleiche Goldgehalte zeigen, kann die deutlich höhere Geschwindigkeitskonstante des Faservlieses auf die Zugänglichkeit der Nanopartikel zurückgeführt werden. Beim Faservlies werden die Nanopartikel hauptsächlich auf der Außenseite abgeschieden, nur wenige Nanopartikel lagern sich innerhalb des Faservlieses ab. Für den Schwamm wiederum wird eine gleichmäßige Beschichtung der Nanopartikel über die gesamte Probe erhalten, die Zugänglichkeit der Goldpartikel als Katalysezentren wird durch die Diffusion durch die Porenstruktur verzögert.

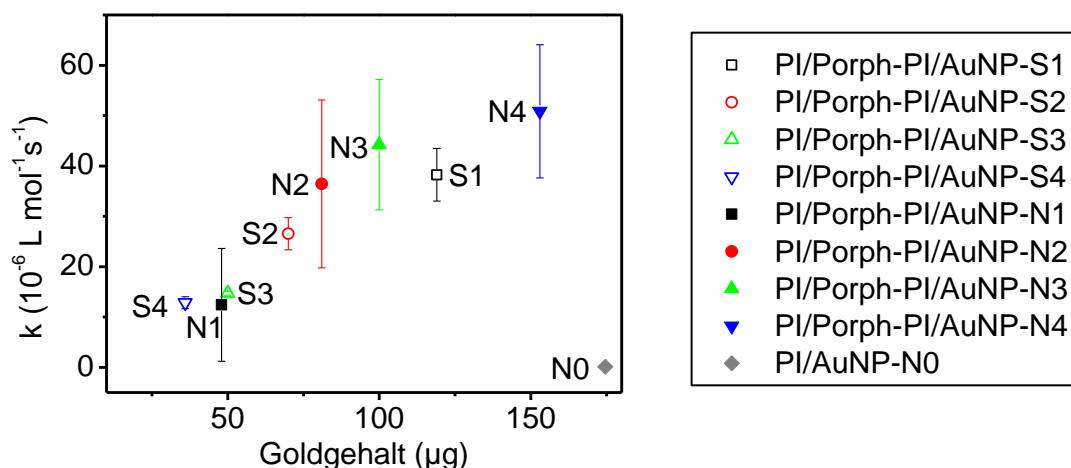


Abbildung 4-55: Die Auftragung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Goldgehalt zeigt eine Zunahme der Geschwindigkeitskonstante mit steigendem Goldgehalt für die funktionalisierten Trägermaterialien. Die Probe ohne Porphyrin-Funktionalität zeigt eine Geschwindigkeitskonstante gegen 0 bei hohem Goldgehalt, was auf agglomerierte Nanopartikel ohne katalytisch aktive Oberfläche schließen lässt.

Als charakteristische Größe der katalysierten Reaktion wird die *turnover frequency* (TOF) der einzelnen Ansätze berechnet. Die Werte wurden analog zur Literatur anhand von Umsatzgeschwindigkeiten und aktiver Goldoberfläche von sphärischen Partikeln berechnet, die genaue Berechnung kann dem Anhang 9.2 entnommen werden.<sup>[157,184]</sup> Die berechneten TOF-Werte wurden in Abhängigkeit vom Goldgehalt aufgetragen (Abbildung 4-56). Beide Systeme zeigen zunächst eine Zunahme der TOF-Werte mit steigendem Goldgehalt, bei weiterer Erhöhung des Goldgehaltes verringern sich diese wieder. Die Proben **PI/Porph-PI/AuNP-S2** und **PI/Porph-PI/AuNP-N2** zeigen die höchsten TOF-Werte mit  $3\,500 \text{ h}^{-1}$  bzw.  $2\,400 \text{ h}^{-1}$ . Diese Proben zeigten bereits in den SAXS-Messungen den deutlichsten Kurvenverlauf (Vergleich Abbildung 4-54). Aus diesen Ergebnissen kann die Annahme getroffen werden, dass die Proben mit einem Porphyringehalt von 3 wt% den höchsten Gehalt an sphärischen Nanopartikeln mit einem Radius von 4.3 nm aufweisen. Die anderen Proben (**PI/Porph-PI/AuNP-S1**, **-S3**, **-S4** und **PI/Porph-PI/AuNP-N1**, **-N3**, **-N4**) zeigen geringere TOF-Werte und schwächere Kurvenverläufe in den SAXS-Messungen. Die Vermutung liegt nahe, dass

hierbei ein höherer prozentualer Anteil an Gold-Clustern vorliegt. Eine Aussage über die Diffusion von Edukten und Produkten bei der Katalyse in Abhängigkeit von der zweidimensionalen und der dreidimensionalen Struktur des Materials kann aus diesen Ergebnissen nicht getroffen werden.

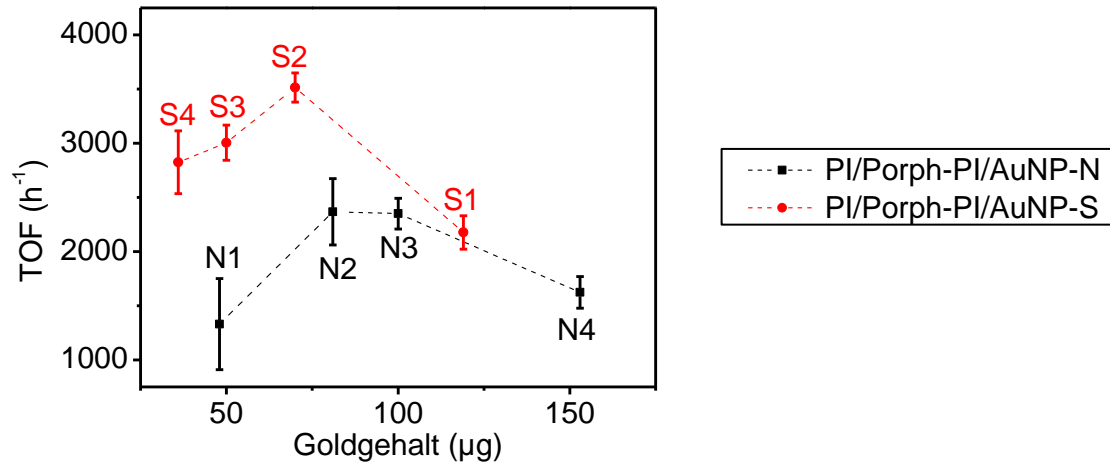


Abbildung 4-56: Die Auftragung der TOF-Werte in Abhängigkeit des Goldgehaltes zeigt mit zunehmendem Goldgehalt zunächst einen Anstieg der TOF-Werte, welche anschließend wieder absinken. Die höchsten TOF-Werte wurden für die Proben **PI/Porph-PI/AuNP-N2** und **PI/Porph-PI/AuNP-S2** erhalten.

#### 4.3.5. Fazit

In diesem Kapitel wurden zweidimensionale Faservliese und dreidimensionale Schwämme mit einer Porphyrin-funktionalisierten Oberfläche hergestellt. Diese Funktionalisierung wurde für die Stabilisierung und Immobilisierung von AuNP auf der Faseroberfläche verwendet. Durch den Vergleich der zweidimensionalen und dreidimensionalen Struktur konnten die Vorteile und Nachteile der jeweiligen Systeme deutlich gemacht werden. Das Faservlies, als zweidimensionales Material, zeigt eine Inhibierung der Anlagerung von AuNP innerhalb des Materials. REM-Aufnahmen und SAXS-Messungen zeigen, dass die Immobilisierung überwiegend auf der Außenseite des Materials stattfindet. Der Schwamm, als dreidimensionales Material, zeigt eine homogene Verteilung der AuNP sowohl auf der Innen- als auch auf der Außenseite, wodurch eine homogene Beschichtung mit AuNP über den kompletten Schwamm erhalten wird.

Ein Vergleich des katalytischen Verhaltens kann anhand der Proben **PI/Porph-PI/AuNP-S2** und **PI/Porph-PI/AuNP-N2**, welche einen gleichen Porphyringehalt und sehr ähnliche Goldgehalte aufweisen, gezogen werden. Hierbei zeigt das Faservlies eine höhere Geschwindigkeitskonstante, da die AuNP auf der Außenseite des Faservlieses eine bessere Zugänglichkeit für die Eduktumsetzung aufweist. Die höchsten TOF-Werte und die ausgeprägtesten SAXS-Kurven wurden ebenfalls für die Proben mit 3 wt% Porphyringehalt erhalten (**PI/Porph-PI/AuNP-S2** und **PI/Porph-PI/AuNP-N2**). Somit konnte erfolgreich die Funktionalisierung von PI-Fasern mit Porphyrin, die zwei- und dreidimensionale Strukturierung von diesen Materialien und zum ersten Mal die Stabilisierung von AuNP durch eine Porphyrin-funktionalisierte Oberfläche gezeigt werden.

## 5. Zusammenfassung

In den letzten Jahren ist das Interesse von Gold als Katalysatormetall stetig angestiegen. Ein großer Fokus wird hierbei auf die Verwendung von Gold-Nanopartikeln gelegt, welche auf Grund ihrer aktiven Oberfläche eine gute katalytische Aktivität aufweisen. Durch die Immobilisierung von AuNP auf mesostrukturierten Trägermaterialien können diese als heterogene Katalysatoren verwendet werden. Der Einsatz von polymerbasierten Templaten bietet hierbei Vorteile in deren einfacher Prozessierbarkeit und Strukturierung, verglichen mit anorganischen Templaten. Der Fokus dieser Arbeit wurde daher auf die Immobilisierung von stabilisierten Gold-Nanopartikeln mittels polymerbasierter Trägermaterialien gelegt. Die heterogenen Katalysatorsysteme wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität anhand von Modellreaktionen untersucht.

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Stabilisierung von AuNP mit Hilfe von Polymerkapseln. Durch einen Sprühtrocknungsprozess mit Polyvinylalkohol (PVA) und einer AuNP-Dispersion konnten Polymerkapseln, mit auf der Innenseite immobilisierten AuNP erhalten werden, ohne dabei zu agglomerieren. Durch Extrusionsversuche mit Polycaprolacton konnte die Prozessierbarkeit und Stabilität der Kapseln auch bei hohen Temperaturen gezeigt werden. Eine nachträgliche Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche mit anderen Liganden mittels Ligandenaustausch-Reaktion war, auf Grund der starken Koordination von PVA an die Nanopartikeloberfläche, nicht erfolgreich. Daher wurde auf Polyvinylpyrrolidon (PVP) als schwach koordinierenden Liganden zur Herstellung der Polymerkapseln zurückgegriffen, wonach ein Ligandenaustausch gegen Thiol-funktionalisiertes Polystyrol erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die Bindungs-Stärke der Polymerkapsel (PVA, PVP) an die Nanopartikeloberfläche konnte mit asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierungsmessungen bewiesen werden. Katalysierten Modellreaktionen, die Nitrophenolreduktion und

die Alkoholyse von Dimethylphenylsilan, zeigten, trotz Sprühtrocknungsprozess und Ligandenaustausch, eine aktive Nanopartikel-Oberfläche. Die AuNP-haltigen Kapseln wiesen selbst nach zwei Jahren Lagerung keine Agglomeration der Partikel auf und bieten daher eine neue Möglichkeit der Langzeitstabilisierung von Nanopartikeln.

Der zweite Teil baut auf Arbeiten von Dr. Fabian Mitschang, auf. Dieser stellte, mittels „*tubes-by-fiber-template*“-Prozess und Pyrolyse als Templatentfernungsmethode, Poly-*para*-Xylylen-Nanoröhren (PPX) mit immobilisierten Gold-Partikeln auf der Röhreninnenseite her. Jedoch zeigt sich durch die harschen Reaktionsbedingungen der Pyrolyse eine Zusammenlagerung der ursprünglichen Nanopartikel zu großen Clustern. In dieser Arbeit wurden daher Polylactidestabilisierte (PLA) Gold-Nanopartikel hergestellt, charakterisiert und diese mit PLA zu Kompositfasern elektrogenesponnen. Die Beschichtung mit PPX lieferte Kernschalefasern. Bei der Templatentfernung von PLA wurden Extraktion und enzymatischer Abbau betrachtet und diese mit der Pyrolyse-Methode verglichen. Die elektronenmikroskopische und röntgenspektroskopische Charakterisierung der AuNP-haltigen PPX-Röhren zeigte das Vorliegen von agglomerierten Nanopartikel für das pyrolysierte und enzymatisch abgebaute System. Das extrahierte System lieferte separierte sphärische Nanopartikel in gleichmäßiger Verteilung auf der Röhreninnenwand. Die untersuchten Systeme wurden anhand einer Modellreaktion, der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan, auf deren katalytisches Verhalten untersucht. Das extrahierte System zeigte im Vergleich zum pyrolysierten System eine 48-fache Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit und eine Reduktion des Goldgehaltes um das 350-fache. Auf Grund der herausragenden Ergebnisse der Extraktion, wurde dieses System genauer untersucht. Eine Erhöhung der PPX-Schichtdicke zeigte eine starke Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten. Dieser Sachverhalt ist auf die Edukt-Permeation durch die PPX-Röhrenwand zurückzuführen, was mit Permeationsmessungen bewiesen wurde. Das Faservlies, als mesostrukturiertes System liefert eine einfache Abtrennungsmethode aus dem

Reaktionsgemisch ohne aufwendige Zwischenschritte. Auch nach 15 Zyklen zeigt das System eine Wiederverwendbarkeit für katalytische Reaktionen. Ein Vergleich des extrahierten Systems mit freien Nanopartikeln bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten und TOF-Werte zeigt eine vergleichbare Aktivität von freien Nanopartikeln mit dem entwickelten heterogenen System. Auch die Anwendbarkeit für industriell wichtige Reaktionen wurde untersucht und es konnte die hervorragende Übertragbarkeit des Systems auf industrielle Prozesse gezeigt werden.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von hochtemperaturstabilen AuNP-haltigen Polymerträgermaterialien. Durch den Einbau von temperaturstabilen Porphyrin-Gruppen als Comonomer in die Polyimid-Vorstufe Polyamidocarbonsäure, wurde eine spätere Anlagerung von AuNP auf die Porphyrin-haltige Faseroberfläche ermöglicht. Die Herstellung der Kompositmaterialien erfolgte über die Verwendung von Polyimid-Kurzschnittfasern und deren Beschichtung mit synthetisierter Porphyrin-funktionalisierter Polyamidocarbonsäure. Hierdurch wurden Kernschalefasern mit einem Polyimid-Kern und einer Porphyrin-funktionalisierten Außenhülle erhalten. Aus den Materialien wurden zweidimensionale Faservliese und dreidimensionale Faserschwämme hergestellt, um den Struktur-Einfluss auf die Anlagerung der Nanopartikel zu untersuchen. Die Imidisierung bei 200°C von Polyamidocarbonsäure zu Polyimid führt gleichzeitig zur Verklebung der Faserkontaktstellen. Hierdurch wird eine spätere Desintegration der Fasern in Lösung verhindert. Die AuNP-haltigen Porphyrin-funktionalisierten Materialien wurden röntgenspektroskopisch charakterisiert. Es zeigte sich, dass es bei hohen Anteilen der Polyamidocarbonsäure im Faservlies zu Verklebungen der Poren kommt. Beim Schwamm ist dies, auf Grund der größeren Poren nicht der Fall. Durch die Verklebung der Poren im Faservlies ist die Anlagerung der AuNP an die Faseroberfläche gehemmt, Nanopartikel lagern sich hauptsächlich auf der Außenseite ab. Im Schwamm hingegen wird eine homogene

Beschichtung über die komplette Probe erhalten, dies konnte ebenfalls röntgenspektroskopisch gezeigt werden. Die Aktivität der AuNP wurde anhand einer Modellreaktion, der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan, gezeigt. Somit wurde ein temperaturstabiles System, basierend auf Polyimid-Fasern und Porphyrin- stabilisierten AuNP, entwickelt.



## 6. Summary

In recent years, the interest in gold as a catalyst has steadily increased. The use of gold nanoparticles (AuNP) in catalytic reactions is of major focus. Immobilizing AuNPs on mesostructured substrates facilitates easy usage as heterogeneous catalysts. Polymer-based templates offers advantages in terms of processability and structuring compared to inorganic templates. The immobilization of stabilized AuNPs using polymer-based templates was therefore the focus of this work. The heterogeneous catalyst systems were investigated with regard to their catalytic activity by means of model reactions, the nitrophenol reduction and alcoholysis of dimethylphenylsilane.

The first part of this work focused on the stabilization of AuNP using polymer capsules. By spray drying process of polyvinyl alcohol (PVA) and AuNP dispersion polymer capsules with stable AuNPs on the capsule inside were obtained. Processability and stability of the capsules even at high temperature were shown by extrusion. Subsequent functionalization of the nanoparticle surface with other ligands by means of a ligand exchange reaction was unsuccessful due to the strong interaction of PVA with the AuNP surface. Therefore, polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a weakly coordinating ligand to produce the polymer capsules, whereafter, a ligand exchange against thiol-functionalized polystyrene could be successfully carried out. The ligand binding strength (PVA, PVP) to the nanoparticle surface was proven via asymmetric flow-field-flow fractionation. Catalyzed model reactions showed an unchanged activity of the nanoparticle surface despite the spray drying process and ligand exchange. The capsules, containing AuNPs, showed no aggregation even after two years of storage and therefore provided a new possibility for long-term stabilization of nanoparticles.

The second part of this work is based on the findings of Dr. Fabian Mitschang. Using the tubes-by-fiber-template process and pyrolysis as template removal method, poly-*para*-xylylene

nanotubes (PPX) with immobilized gold particles on the inside of the tube were synthesized. However, as a result of the harsh reaction conditions during pyrolysis, the original AuNPs coalesce to larger clusters. In this work polylactide (PLA) stabilized AuNPs were produced, characterized and electrospun with PLA to composite fibers. Core/shell fibers were obtained by coating with PPX. Extraction and enzymatic degradation of PLA were studied and compared with pyrolysis. The electron microscopic and X-ray spectroscopic characterization of the composites showed the presence of agglomerated nanoparticles for the pyrolyzed and enzymatically degraded systems. For the extracted system, single spherical nanoparticles with uniform distribution on the inner wall of the tube were found. The systems investigated were examined for their catalytic behavior using a model reaction. Compared to the pyrolyzed system, the extracted system showed a 48-fold increase in conversion rate and a 350-fold reduction in gold content. Due to the outstanding results of the extraction, this system was investigated in more detail. An increase of the PPX layer thickness leads to a strong reduction of the rate constants. This is due to the educt permeation through the PPX layer, which was proven by permeation measurements. The mesostructuring of the catalytic system as a nonwoven result in a simple separation method from the reaction mixture without complex intermediate steps. Reusability of the system in catalytic reactions even after 15 cycles could be shown. Comparison of the extracted system with free nanoparticles in terms of rate constants and TOF values shows a comparable catalytic activity. The applicability for industrially important reactions was also investigated and the excellent transferability of the system to industrial processes could be demonstrated.

The third part of this work focused on the development of high temperature stable AuNP-containing polymer substrates. By introducing temperature-stable porphyrin groups as comonomers into polyimide precursor (Porph-PAC), it was possible to subsequently deposit AuNPs. The composite materials were produced by using Porph-PAC coated polyimide short

cut fibers. This process resulted in core/sheath fibers with polyimide core and porphyrin-functionalized sheath. With two-dimensional nonwovens and three-dimensional sponges, the structural influence on the deposition of the AuNPs was investigated. Conversion of Porph-PAC to polyimide by imidization at 200°C bonded the fiber overlaps of the materials to prevent subsequent disintegration. The AuNPs containing materials were characterized by X-ray spectroscopy. High proportions of Porph-PAC in the nonwoven lead to clogging of the pores, with sponges this was not the case due to the larger pore structure. The clogging of the pores in the nonwoven resulted in inhomogeneous deposition of the AuNP. In the sponge, on the other hand, a homogeneous coating is obtained, which could be shown by X-ray spectroscopy. The activity of the AuNPs was shown using a model reaction. Therefore, a temperature stable system based on polyimide fibers and porphyrin stabilized AuNPs was developed.

## 7. Ausblick

Die im ersten Teil dieser Arbeit hergestellt sprühgetrockneten Polymerpartikel mit eingelagerten Nanopartikeln zeigten eine herausragende Lagerstabilität. Da diese Partikel auch nach mehr als zwei Jahren in ihrer ursprünglichen Form vorlagen eignen sich diese hervorragend für den chemischen Vertrieb von Nanopartikel, da die Mindesthaltbarkeit der Nanopartikel durch die polymere Schutzhülle drastisch erhöht wird. Auch bleibt die Qualität, Form und Größe der Nanopartikel kontinuierlich gleich, wodurch sie sich auch für die Verwendung von langjährigen Forschungsprojekten eignen. Eine weitere Anwendung der Partikel liegt in der weiteren Verarbeitbarkeit. Wie gezeigt werden konnte sind die Partikel auch unter harschen Bedingungen stabil und konnten mittels Extrusion verarbeitet werden.

Die in PPX-Röhren immobilisierten Nanopartikel zeigten hervorragende katalytische Eigenschaften, nahe zu denen von freien Nanopartikeln. Daher eignet sich dieses System hervorragend für katalytische Anwendungen. Auf Grund des Herstellungsprozesses ist nicht nur die Immobilisierung von AuNP möglich, sondern auch eine Vielzahl an weiteren Metall-Nanopartikeln können eingelagert werden. Durch eine Einbringung einer Funktionalität in die PPX-Röhren könnte der Weg für selektiv ablaufende katalytische Reaktionen geebnet werden. Eine Weiterentwicklung des Systems mit der Verwendung von orientierten Templatfasern könnte die Verwendung als Mikro- oder Nano-Rohrbündelreaktor ermöglichen.

Die Porphyrin-funktionalisierten Polyimid-Materialien eignen sich nicht nur zur Anwendung in der Katalyse. Durch die besonderen Eigenschaften des delokalisierten  $\pi$ -Systems des Porphyrinrings können hierbei andere Metalle oder Metallionen eingelagert werden und als Sensoren verwendet werden. Auf Grund der natürlichen Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Porphyrin-Derivaten finden diese bereits Anwendung in LEDs, im medizinischen Bereich und der Wasseraufbereitung. Die Porphyrin-haltigen Polyimid-Faservliese bieten hierbei eine weitere Möglichkeit zur Verwendung von Porphyrin-funktionalisierten Materialien.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. Methoden

#### *NMR-Spektroskopie (NMR)*

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300A aufgenommen. Die Proben wurde in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und darauf referenziert ( $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{DMSO-d}_6) = 2.50 \text{ ppm}$ ). Zur Auswertung wurde die Software MestReNova Version 6.1.0 verwendet.

#### *Infrarot-Spektroskopie (IR)*

FTIR-Spektren wurden mit einem Digilab FT-IR Spektrometer der Excalibur Serie, ausgestattet mit einer ATR-Einheit (ZnSe-Kristall), aufgenommen. Für die PLLA-Nachweisgrenze wurde ein mit flüssig Stickstoff gekühlter MCT Detektor verwendet. Die Daten wurden mit der Software WinIRPro V 3.3.1.014 ausgewertet.

#### *UV-Vis Spektroskopie (UV-Vis)*

UV-Vis-Spektren wurden an einem Zwei-Strahlen Photometer der Firma JASCO, mit einer Halogenlampe als Lichtquelle, in Quarzglas-Küvetten aufgenommen.

#### *UV-Vis-Spektroskopie gemessen in Reflexion (UV-Vis Reflexion)*

UV-Vis-Messungen in Reflexion wurden an einem Cary 5000 der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Es wurde ein Photomultiplier als Detektor und eine UMA-Einheit (engl. *universal measurement accessory*) verwendet, für den UV-Bereich wurde eine Deuteriumlampe, für den sichtbaren Bereich eine Wolfram-Halogenlampe verwendet.

### *Gaschromatographie (GC)*

Die GC-Messungen der Katalysen wurden an einem GC-2010 plus der Firma Shimadzu durchgeführt, welches mit einer Kapillarsäule (ZB-5ms, Zebron, 30 m x 0.25 mm x 25.0 µm, Temperaturbereich -60°C – 325 / 350°C) ausgestattet war. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 50°C bis 300°C mit einer Heizrate von 15 K/min und einer anschließenden Isothermen von 5 min bei 300°C gemessen.

### *Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS)*

GC-MS-Messungen wurden mit einem 789B GC System, gekoppelt mit dem 5977A Massendetektor (Quadrupol), der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Bei der Kapillarsäule von Agilent handelte es sich um eine DB-5ms (30 m x 0.25 mm x 25.0 µm) welche mit Helium als Trägergas (1 mL/min) verwendet wurde. Proben wurden in einem Temperaturbereich von 50°C – 300°C mit einer Heizrate von 15 K/min und einer Injektionstemperatur von 300°C gemessen.

### *Elektrospinnen*

Elektrospinn-Prozesse wurden an einer eigens gebauten Elektrospinn-Anlage (ELSA 0815) durchgeführt. Zwischen Kanüle (Durchmesser 0.6 mm) und Kollektor wurde eine Spannung von +17 kV, beziehungsweise -2 kV angelegt, der Abstand betrug ca. 15 cm. Der Kollektor wurde mit Backpapier oder Alufolie umwickelt und für eine gleichmäßige Ablagerung der Nanofaser mittels eines Motors gedreht. Während des Spinnprozesses wurde auf eine Temperatur von 22°C und ca. 45% Luftfeuchte geachtet. Das erhaltenen Faservlies wurde über Nacht bei 40°C unter Vakuum getrocknet.

### *PPX-Beschichtung*

Die PPX-Beschichtung wurde mittels chemische Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*) mit einem Labcoater<sup>®</sup>1 (Parylenee Deposition Unit Model PDS 2010,

Specialty Coating Systems Inc., Indianapolis) durchgeführt. [2.2]Paracyclophane wurde bei 150°C unter Vakuum (< 30 mbar) verdampft, bei 650°C dimerisiert und bei Raumtemperatur auf das Substrat abgeschieden. Für eine vollständige Abscheidung wurde die Verdampfungstemperatur schrittweise auf 180°C erhöht. Zur späteren Schichtdickenbestimmung wurde ein Glasobjektträger der Probenkammer beigelegt.

#### *Profilometrie (Dektak)*

Zur Schichtdickenbestimmung der abgeschiedenen PPX-Schicht wurde der Glasobjektträger, welcher der PPX-Probenkammer beigelegt wurde, mit einem Skalpell angeritzt. Diesen Höhenunterschied wurde mit einem Veeco Dektak 150 im Valleys-Modus mit einer Rate von 400 µm/30 s und einer Genauigkeit von 6.5 µm vermessen.

#### *Probenvorbereitung Rasterelektronenmikroskopie*

Probenfragmente wurden auf einen Standard-Probenhalter mit einem leitfähigen Klebepad (Plano) aufgebracht, bei Bedarf wurde die Probe zusätzlich mit Aluminiumklebeband fixiert. Für Messungen von Querschnitten der Proben wurden diese zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren, gebrochen und in einen für die Vermessung von Querschnittproben speziellen Probenhalter senkrecht mittels Drehschraube eingespannt.

Die Standard-Proben wurden mit Platin an einem Cressington HR208 Sputter Coater und einem Cressington mtm20 Schichtdickenmesser bedampft (1.3 – 2.0 nm). Schwammproben und Proben für EDX-Messungen wurden mit Kohle mit einem EM ACE600 der Firma Leica bedampft (ca. 20 nm).

#### *Rasterelektronenmikroskopie (REM)*

Die Proben wurden wie oben beschrieben präpariert und an einem (i) LEO 1530 mit Schottky-Feldemissions-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 3-10kV (engl. *field emission gun* FEG) ausgestattet mit einem InLens- Sekundärelektronen- (SE2), Rückstreuelektronen-

Detektor (BSE), EDS UltraDry SDD Thermo Fisher Noran; (ii) Zeiss Ultra Plus bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV mit einem InLens SE Detektor und einen InLens BSE Detektor; (iii) FEI Wuanta FEG 250 mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV mit ETD und konzentrischem BSE-Detektor.

### *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

TEM-Messungen wurden an einem ZEISS EM922 Omega mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. AuNP-Dispersionen wurden nach Verdünnung und auftropfen auf ein kohlenstoffbedampftes Kupfergrid (Carbon Support Films, 300 Maschenweite, Quantafoil, zuvor mit Argonplasma behandelt) vermessen. Fasern wurden entweder direkt auf das Kupfergrid gesponnen oder in ein faltbares Grid als sehr dünne Schicht eingelegt. Die Proben für die Vermessung des Querschnitts wurden zunächst in Epoxidharz eingebettet und mittels Mikrotomie in 50 nm dicke Filme geschnitten.

### *Pyrolyseofen*

Pyrolyse der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern wurden an dem Ofen Pyrolus AT in einem Quarzglas-Pyrolyse Rohr bei 280°C unter Vakuum (0.02 mbar) durchgeführt.

### *Sprühtrocknung*

Für den Sprühtrocknungsprozess der **PVA@AuNP**- beziehungsweise **PVP@AuNP**-Dispersionen wurde ein Mini Spray Dryer B-290 der Firma Büchi verwendet. Beim Sprühtrocknungsprozess wurde eine Inlet-Temperatur von 150°C und eine Pumpenrate von 10%. Der Aspirator wurde auf 100% eingestellt.

### *Dynamische Lichtstreuung (DLS)*

DLS-Messungen wurden an einem LS Spectrometer der Firma LS Instruments AG durchgeführt. Es wurde ein Helium-Neon-Laser (max. 35 mW, konstante Ausgabe bei 632.8 nm) verwendet, das gestreute Licht wurde mit zwei PAD Detektoren in pseudo-cross



Korrelation bei einem Winkel von 90° detektiert. Die Proben wurden zuvor in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln gelöst bzw. dispergiert, mit einem Spritzenfilter (0.22 µm) filtriert und in ein staubfreies NMR-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 5 mm gegeben.

#### *Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung (AF4)*

AF4-Messungen wurden an einem AF2000 FFF mit einem Smart Stream Splitter der Firma Postnova durchgeführt. Die Dicke des Kanals betrug 350 µm. Es wurde eine NovaRC 10 kDa Membran verwendet. Die Proben wurden mittels UV-Detektor mit einem Absorptionsmaximum bei 525 nm und zusätzlich mit MALS- und Online Zetasizer DLS-Detektor analysiert. Die Proben wurden in einer Konzentration von 1 – 5 mg/mL in Wasser gelöst bzw. dispergiert und mit einer Flussrate von 0.5 mL/min gemessen.

#### *Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)*

ICP-OES-Messungen wurden an einem Avio 200 der Firma Perkin Elmer in radial betrachtetem Plasma und gespülten Polychromator-Konfiguration durchgeführt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Atomspektroskopiestandards (Perkin Elmer Pure, Gold 1000 mg/L in 10% HCl) mit Konzentrationen von 0.1, 1, 10 und 50 mg/mL. Die Messung wurde mit einer Emissionswellenlänge von 267.594 nm durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte durch Lösen der Proben in 0.5 mL Königswasser und Verdünnung mit 9.5 mL MilliQ-Wasser. Feststoffproben wurden zuvor durch Mikrowellenaufschluss (MultiwaveGO der Firma AntonPaar) in Königswasser zersetzt und anschließend auf eine Konzentration von 5% Königswasser mit MilliQ-Wasser verdünnt.

#### *Thermogravimetrische Analyse (TGA)*

TGA-Messungen wurden in Aluminiumoxid- (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder Aluminiumtiegel (Al) mit einem Durchmesser von 8 mm an dem Gerät TGA 209 Libra F1 der Firma Netzsch durchgeführt. 5 – 10 mg Probe wurden in den entsprechenden Tiegel eingewogen und unter Stickstoff oder

synthetischer Luft als Trägergas mit einem Fluss von 50 mL/min in einem Temperaturbereich von 20 – 1100°C beziehungsweise 20 – 600°C und einer Heizrate von 10 – 20 K/min vermessen.

#### *Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)*

DSC Messungen wurden in Aluminiumtiegel (Al, 40 µL, 5 – 10 mg Probe) mit Stickstoff als Trägergas an einem DSC 821e von Mettler Toledo bzw. DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch in einem Temperaturbereich von -100 – 600°C und Heizraten zwischen 10 – 40 K/min vermessen.

#### *Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)*

SAXS-Messungen wurden an einem Double Ganesha AIR der Firma SAXSLAB durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde ein Labor-basiertes System einer rotierenden Anode (Kupfer, MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Japan), ausgestattet mit einem mikro-fokussiertem Strahl bei  $\lambda = 0.154$  nm, verwendet. Die Daten wurden mithilfe eines örtlich sensitiven Detektors (PILATUS 300K, Dectris) erhalten. Zirkulär gemittelte Daten wurden auf den einfallenden Strahl, Probendicke und Messzeit normalisiert

#### *Konfokal-Lasermikroskopie*

Konfokal-Laser-Raster-Mikroskop-Aufnahmen wurden mit einem TCS SP8 (DMI 6000, HvD) der Firma Leica aufgenommen. Das Gerät war ausgestattet mit einem Argon-Laser (Anregungswellenlänge von 488 nm).

#### *Fluoreszenz-Spektroskopie*

Fluoreszenz-Spektren wurden mit einem RF-5301 PC der Firma Shimadzu aufgenommen. Die Proben wurden in DMSO gelöst und bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm vermessen.

### *Ubbelohde Viskosimeter*

Die Viskosität wurde mit einem Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter 53110 Nr. I ( $K = 0.01$ ,  $\varnothing = 0.63$  mm, Messbereich:  $1.2 - 6$  mm<sup>2</sup>/s) gemessen. Es wurde eine Lösung in DMSO mit einer Konzentration von 5 mg/mL hergestellt und diese bei 20°C vermessen.

### *Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)*

Das Molekulargewicht der untersuchten Polymere wurde mittels GPC-Analyse in Hexafluoroisopropanol (HFIP), Chloroform (CHCl<sub>3</sub>) oder Dimethylformamid (DMF) als Laufmittel und zwei SDV-Trennkolonnen mit einem Partikel Durchmesser von 5 µm (Polystyrol) und einer Kalibrierung mittels Polystyrol-Standardmaterial (PSS) verwendet. Signale wurden mittels RI-Detektor und Dioden-Array-Detektor (DAD) erhalten. Proben mit einer Konzentration von 2 mg/mL wurden mit einer Flussrate von 0.5 mL/min bei 20°C vermessen, die Daten wurden mithilfe der Software WinGPC7 ausgewertet.

## 8.2. Materialien

Alle Chemikalien wurden wie erhalten verwendet, falls nicht anders angegeben.  $\text{CHCl}_3$ , DMF, THF wurden nach standardisierter Vorgehensweise getrocknet.<sup>[192]</sup> Gold(III)säure Trihydrat (99.99%), 2-Hydroxyethyldisulfid, 1-Butanol 99.9% wasserfrei, versiegelt unter Argonatmosphäre, Pyromellitsäuredianhydrid und 4,4'-Oxydianilin wurden von Alfa Aesar erworben. Polylactide Ingeo 6400 D ( $M_w = 200\,000\text{ g/mol}$ ) von Nature Works, Super-Hydrid ( $\text{LiEt}_3\text{BH}$ , 1 M in THF), (*S,S*)-Lactid (in Essigsäure umkristallisiert), 4-Dimethylaminopyridin, Acetophenon, *o*-Xylol, 4-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehyd, Selektid ( $\text{Li}^s\text{Bu}_3\text{BH}$ , 1M in THF), Natriumcitrat ( $\text{Na}_3\text{Ct} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Polyvinylalkohol (PVA, hydrolysiert,  $M_w = 13\,000 - 23\,000\text{ Da}$ ), Polyvinylpyrrolidon (PVP, Kollidon 17 PF,  $M_w = 7\,000 - 11\,000\text{ Da}$ ), Tetraoctylammoniumbromid (TOAB), Nitrophenol und Undecan wurden von Sigma Aldrich erworben. Von Perstop UK Limited wurde Polycaprolacton (Capa 6800<sup>TM</sup>), von Specialty Coating Systems wurde [2.2]Paracyclophan und von Jiangxi Xiancai Nanofibers Technology Co., Ltd., China wurden Polyimid-Nanofasern erworben. Pyrrol und Dimethylphenylsilan wurden von TCI und Zinn(II)chlorid von Merck erhalten. Tri(hydroxymethan)aminomethane (99.3%) wurde von Roth (99.3%) und Esterase (EL-01 Suspension, 20.4 mg/mL) wurde von ASA Spezialenzyme erworben.

Thiol-funktionalisiertes Polystyrol (PSSH) wurde mittels sequenzieller anionischer Blockcopolymerisation erhalten ( $M_w = 21\,200$ , PDI = 1.04, 2 Thiolgruppen pro Molekül, Bestimmung mittels GPC and Maldi-TOF;  $T_g = 101^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{deg}5\%} = 350^\circ\text{C}$ ).

### 8.3. Darstellungsmethoden

#### 8.3.1. Darstellung der sprühgetrockneten Polymerstabilisierten Gold-Nanopartikel

##### *Herstellung der PVA@AuNP- beziehungsweise PVP@AuNP-Dispersion*

Die typische Syntheseroute wird am Beispiel von Ansatz 1 beschrieben (siehe Tabelle 4-1). 300 mg (0.51 mmol, 1.0 eq)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurden in 200 mL Reinstwasser gelöst und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Eine Lösung aus 1.29 g Natriumcitrat ( $\text{Na}_3\text{Ct} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 5.76 eq, 5 wt%) in Reinstwasser wurde separat auf 60°C erhitzt und bei 60°C schnell der Goldsäure-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erhitzt, währenddessen war eine Farbänderung von gelb über farblos zu dunkelrot zu beobachten. Die Mischung siedete für weitere 30 Minuten und 5 g des entsprechenden Polymers (PVA, PVP) wurde unter Rühren hinzugefügt. Das Wasser wurde bis zu einer Konzentration von 25 g/L eingedampft (ca. 200 mL). Die Dispersion wurde anschließend direkt für den Sprühtrocknungsprozess verwendet.

##### *Sprühtrocknungsprozess*

Die hergestellte **PVA@AuNP-** beziehungsweise **PVP@AuNP-**Dispersion wurde bei einer Inlet-Temperatur von 150°C und einer Pumpenrate von 10% versprüht und getrocknet. Der Aspirator wurde auf 100% eingestellt. Das gesammelte **PVA@AuNP-**Pulver wurde unter Umgebungsbedingungen gelagert, das **PVP@AuNP-**Pulver wurde unter Schutzgas gelagert.

##### *Ligandenaustausch*

Thiol-funktionalisiertes Polystyrol (**PSSH**, 2  $\mu\text{mol}$ ,  $M_w = 22\ 000$ ) wurde in 15 mL entgastem Toluol gelöst. Parallel wurden 71.1  $\mu\text{mol}$  des sprühgetrockneten AuNP-Pulvers in 15 mL

entgastem Reinstwasser gelöst. Die beiden Lösungen wurden in einem Schnappdeckelglas vereinigt und eine Spatelspitze Tetraoctylammoniumbromid als Phasentransferreagens hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 25 Minuten mit Ultraschall behandelt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei erfolgreichem Ligandenaustausch wurde **PSSH@AuNP** zur Abtrennung in kaltem Methanol (5°C) ausgefällt.

### 8.3.2. Herstellung der PPX/PLA/AuNP-Kernschalefasern

#### *Polymerisation von PLLA-SS-PLLA*<sup>[171]</sup>

10.3 g (71.5 mmol, 26.5 eq) (*S,S*)-Lactid, 330 mg (2.7 mmol, 1 eq) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), 7.5 mL trockenes Chloroform und 208 mg (1.3 mmol, 0.5 eq) 2-Hydroxyethyl-disulfid wurden in einem trockenen 50 mL Schlenkkolben gegeben und bei 60°C für 5 h unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurden 30 mL Chloroform hinzugegeben und das Produkt aus kaltem Methanol (5°C) ausgefällt. Nach dem Trocknen des Polymers bei vermindertem Druck und 40°C wurden 9.09 g (87%) weißer Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 1.50 – 1.59 (m, 186H, CH<sub>3</sub>), 2.68 (s, br, 2H, OH), 2.89 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.34 – 4.39 (m, 6H, CH, CH<sub>2</sub>), 5.15 – 5.19 (m, 62H, CH);

IR (in cm<sup>-1</sup>): 3390 (w, OH), 1760 (s, C=O), 2994, 2945 (m, CH)

GPC (HFIP): M<sub>n</sub> = 9000, M<sub>w</sub> = 10200, PDI = 1.13;

DSC: T<sub>g</sub> = 53 °C, T<sub>m</sub> = 145 °C;

TGA: T<sub>deg</sub> = 185 °C.

#### *PLA-stabilisierte Gold-Nanopartikel (PLLA-SH@AuNP)*

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 500 mg (50.0 μmol, 4 eq) Bis-Poly(L-lactid)disulfid (**PLLA-SS-PLLA**) und 49.2 mg (12.5 μmol, 1 eq) Gold(III)säure in 13 mL trockenem THF gelöst. 2 mL Lithiumtriethylborhydrid (1 M in THF) wurde tropfenweise hinzugefügt. Die Farbe der Lösung veränderte sich von gelb zu dunkel-violett, was auf die Bildung von AuNP hindeutet. Die Lösung wurde aus kaltem Hexan (5°C) gefällt und es wurden 557 mg PLA-stabilisierte AuNP (**PLLA-SH@AuNP**) als violetter Feststoff erhalten.

TEM: Nanopartikel-Durchmesser: 2.2 nm – 23.7 nm, Gitteraufspaltung: 2.39 Å, [111]-Fläche von kubisch flächenzentrierten (fcc) Gold; <sup>[172,173]</sup>

SAXS: Nanopartikel-Durchmesser: 15 nm ± 2.1 nm;

GPC (DMF):  $M_n = 4\,000$ ,  $M_w = 20\,000$ , PDI = 5.3;

UV-Vis:  $\lambda_{max} = 518$  nm entspricht Nanopartikel-Durchmesser < 20 nm; <sup>[174]</sup>

TGA: Goldgehalt: 13 wt%.

#### *Herstellung der PLA-AuNP-Kompositfaservlies via Elektrospinnen*

Es wurde eine Lösung aus 3.3 wt% hochmolekularem kommerziellen PLLA ( $M_n = 85\,000$ ,  $M_w = 176\,000$ , PDI = 2.0), 6.6 wt% der synthetisierten AuNP und 0.25 wt% Tetraoctylammoniumbromid in Chloroform hergestellt. Die viskose Lösung wurde in eine Spritze mit einem Kanülen-Außendurchmesser von 0.6 mm gefüllt. Zwischen Kanüle und dem mit Backpapier umwickelten Kollektor wurde eine Spannung von 17 kV angelegt, mittels Spritzenpumpe wurde ein Fluss von 1.7 mL/h eingestellt.

REM: Faserdurchmesser: 223 ± 79 nm;

UV-Vis Reflexion:  $\lambda_{max} = 536$  nm;

TGA: Goldgehalt: 10 wt%

ICP-OES (bezogen auf ein Faservlies mit ca. 250 mg (1 cm<sup>2</sup>)): Goldgehalt: 333 µg ± 1.9 %.

#### *Chemische Gasphasenabscheidung von PPX*

Das PLA/AuNP-Kompositfaservlies wurde gleichmäßig mit PPX mittels chemischer Gasphasenabscheidung beschichtet. Hierzu wurden 850 mg [2.2]Paracyclophan bei einem Druck von < 30 mbar und 150°C verdampft, die Spaltung des Dimers erfolgte im Pyrolyseofen bei 650°C, die Abscheidung erfolgte unterhalb von 30°C. Für eine vollständige Beschichtung wurde die Verdampfungstemperatur schrittweise auf 180°C erhöht.



Bestimmung PPX-Schichtdicke: Dektak:  $d = 461 \text{ nm}$ ;  
REM:  $d = 517 \pm 94 \text{ nm}$ .

*Pyrolyse der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser*

Die **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern wurden bei  $280^\circ\text{C}$  unter Vakuum für 4 h analog zur Literatur getempert.<sup>[170]</sup>

Die komplette Entfernung der PLA-Templatfaser wurde mittels FT-IR-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 9-19 – 9-22).

ICP-OES (bezogen auf ein Faservlies mit ca.  $250 \text{ mg}$  ( $1 \text{ cm}^2$ )): Goldgehalt:  $324 \mu\text{g} \pm 0.6 \%$ .

*Extraktion der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser*

Ein  $1 \text{ cm}^2$  großes Stück der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaservlies (ca.  $3 \text{ mg}$ ) wurden mit  $5 \text{ mL}$  Chloroform für 2 h im ersten Zyklus und 16 h im zweiten Zyklus extrahiert.

Die komplette Entfernung der PLA-Templatfaser wurde mittels FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen. Etwa 75 wt% des Goldgehaltes wurde gemeinsam mit der PLA-Templatfaser extrahiert.

ICP-OES (bezogen auf ein Faservlies mit ca.  $250 \text{ mg}$  ( $1 \text{ cm}^2$ )): Goldgehalt:  $207 \mu\text{g} \pm 2.4 \%$ .

*Enzymatischer Abbau der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaser*

Zunächst wurde eine Pufferlösung aus  $121 \text{ g}$  ( $1 \text{ mol}$ ) Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (**TRIS**) in  $800 \text{ mL}$  Reinstwasser hergestellt und diese mit konzentrierter Salzsäure auf  $\text{pH} = 9$  eingestellt und die Lösung mit Reinstwasser auf  $1 \text{ L}$  aufgefüllt. Für den enzymatischen Abbau wurden das **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefaservlies (ca.  $3 \text{ mg}$ ) in  $4 \text{ mL}$  der hergestellten Pufferlösung gegeben.  $0.25 \text{ mL}$  Esterase (EL-01 Suspension,  $20.4 \text{ mg/mL}$ ) wurden

hinzugegeben und für 16 h geschüttelt. Anschließend wurde die PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaser mit Wasser gewaschen.

ICP-OES (bezogen auf ein Faservlies mit ca. 250 mg (1 cm<sup>2</sup>)): Goldgehalt: **-E**: 83 µg ± 1.1 %;

**-E-A**: 152 µg ± 6.6 %, **-E-B**: 210 µg ± 5.2 %

### 8.3.3. Herstellung der Porphyrin-funktionalisierten zwei- und dreidimensionalen PI/Porph-PI/AuNP-Materialien

#### *Meso*-(4-Nitrophenyl)dipyrromethan (**3**)<sup>[189]</sup>

In einen trockenen Schlenkkolben wurden 5 g (33.1 mmol, 1 eq) Benzaldehyd und 58 mL Pyrrol mit Argon für 15 min entgast, anschließend wurden 0.25 mL (3.31 mmol, 0.1 eq) Trifluoressigsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde für weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 mL einer 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung gequenched, die organische Phase mit Ethylacetat extrahiert, zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die noch vorhandenen Pyrrolreste im Hochvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan (DCM) gelöst und schrittweise Cyclohexan (CH) hinzugefügt (Verhältnis ca. DCM:CH 2:1). DCM wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt fiel als grüner Feststoff aus. Ausbeute: 90%. (7.96 g, 29.8 mmol).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 8.17 (m, 2H, CH), 7.99 (s, br, 2H, NH), 7.37 (m, 2H; CH), 6.75 (td,  $J = 1.5$  Hz,  $J = 2.7$  Hz, 2H, CH), 6.18 (dd,  $J = 2.7$  Hz,  $J = 6.0$  Hz, 2H, CH), 5.87 (m, 2H, CH), 5.59 (s, 1H, CH).

IR (in cm<sup>-1</sup>): 3390 (NH), 3353 (NH), 1512 (C-NO<sub>2</sub>), 1348 (NO<sub>2</sub>)

#### *5,15-Di*(4-Nitrophenyl)-*10,20-diphenylporphyrin* (**DNTPP**)<sup>[189]</sup>

In einen 100 mL Kolben wurden 0.5 g (1.87 mmol, 1 eq) *Meso*-(4-Nitrophenyl)dipyrromethan (**3**) und 204 µL (2 mmol, 1.1 eq) Benzaldehyd (**4**) in 35 mL Propionsäure für 3 h refluxiert. Die Propionsäure wurde anschließend im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in DCM gelöst, mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung neutralisiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt

wurde säulenchromatographisch (Silikagel CH:DCM (65:35)) aufgereinigt. Ausbeute: 20% (137 mg, 0.19 mmol).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  in ppm: 8.92 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, CH), 8.76 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, CH), 8.65 (dt,  $J = 8.65$  Hz, 4H, CH), 8.40 (dt,  $J = 8.4$  Hz, 4H, CH), 8.20 (m, 4H, CH), 7.80 (m, 6H, CH), -2.81 (s, 2H, interne NH).

IR (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3315 (NH), 1517 (C-NO<sub>2</sub>), 1343 (C-NO<sub>2</sub>)

*5,15-Di(4-Aminophenyl)-10,20-diphenylporphyrin (DATPP)*<sup>[189]</sup>

137 mg (189  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) **DNTPP** wurden in konzentrierter Salzsäure in einem ausgeheizten Dreihalskolben gelöst und 20 min mit Argon entgast. 220 mg (1.15 mmol, 6 eq) wasserfreies Zinn(II)chlorid wurden der Reaktion hinzugefügt und zwei Stunden bei 65°C refluxiert. Zu der Reaktion wurde das doppelte Volumen Wasser hinzugefügt und mit einer Natriumhydroxid-Lösung (6 M) neutralisiert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum bei 40°C für 16 Stunden getrocknet. Der Rückstand wurde mittels Soxhlet extrahiert (500 mL Chloroform) bis das Extrakt farblos ist. Das Lösungsmittel des Extrakts wurde am Rotationsverdampfer entfernt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silika, DCM:MeOH (100:1)). Ausbeute: 60%. (72.8 mg, 113  $\mu\text{mol}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 9.01-8.73 (dd,  $J = 4.8$  Hz,  $J = 31.5$  Hz, 8H, CH), 8.21 (m, 4H, CH), 7.99 (dt,  $J = 8.4$  Hz, 4H, CH), 7.76 (m, 6H, CH) 7.07 (dt,  $J = 8.4$  Hz, 4H, CH), 4.03 (s, br, 4H, NH<sub>2</sub>), -2.75 (s, br, 2H, interne NH);

UV-Vis (DMSO): Soret-Bande: 425 nm, Q-Banden: 512 nm, 567 nm, 596 nm, 658 nm;

TGA:  $T_{\text{onset}}(\text{Abbau}) = 418$  °C

IR (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3370 (NH), 3326 (NH), 1515 (NH<sub>2</sub>)

*Porphyrin-funktionalisierte Polyamidocarbonsäure (Porph-PAC)*

In einem 50 mL Schlenkkolben wurde 483 mg (0.75 mmol, 1 eq) **DATPP** und 601 mg (3 mmol, 4 eq) 4,4'-Oxydianilin (**ODA**) in 9 mL trockenem DMF (getrocknet über Molsieb 3 Å) gelöst und auf 0°C gekühlt. Pyromellitsäuredianhydrid (**PMDA**) (818 mg, 3.75 mmol, 5 eq) und 15 mL trockenes DMF wurden hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0°C und anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die viskose Lösung wurde mit DMF verdünnt und aus kaltem Methanol gefällt. Der Porphyringehalt wurde NMR-spektroskopisch mit 20 mol% ermittelt.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ in ppm): 11.11-11.02 (m, COOH), 10.63-10.54 (m, CH), 8.93-8.85 (d, *J* = 25.2 Hz, CH), 8.52-7.68 (m, CH), 7.03 (d, *J* = 8.4 Hz, CH), -2,89 (s, br, interne NH);

IR: (cm<sup>-1</sup>): 1655 (COOH), 1492 (NH), 1219 (CO), 813, 702 (C=CH)

UV-Vis (DMSO): Soret-Bande: 422 nm, Q-Bande: 517 nm, 555 nm, 592 nm, 649 nm;

Fluoreszenzspektroskopie (DMSO, Anregungswellenlänge: 550 nm): 647 nm, 722 nm;

TGA: T<sub>onset</sub>(Imidisierung) = 134 °C, T<sub>onset</sub>(Abbau) = 539 °C;

Viskosität (DMSO, c = 5 mg/mL): 2.486 ± 0.002 mm<sup>2</sup>/s.

*Polyimid-Kurzschnittfasern*

Zur Herstellung der Kurzschnittfasern wurden 20 g kommerziell erworbene elektrogesponnene PI-Fasern (*Jiangxi Xiancai Nanofibers Technology co., Ltd., China*) zusammen mit 1.5 L Isopropanol und 0.5 L Wasser in einem Mixer bei 3 500 rpm und einer Temperatur von -60°C (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) gemixt, bis in Isopropanol-Wasser-Mischung eine stabile Dispersion erhalten wurde. Die Länge wurde lichtmikroskopisch überprüft.

REM: Faserdurchmesser: 1.10 µm ± 0.69 µm, Faserlänge: 192 µm ± 70 µm

*Herstellung der 2D-Materialien mittels Nasslegeverfahren (PI/Porph-PAC-N)*

Zur Herstellung der **PI/Porph-PAC**-Faservliese wurden 30 mg der kommerziellen PI-Kurzschnittfasern in 80 mL Dioxan dispergiert und Porphyrin-funktionalisierte Polyamidocarbonsäure (**Porph-PAC**), gelöst in 1 mL DMSO, hinzugefügt. Die entsprechenden Mengen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Eine Glasfritte mit einer Fläche von 60 cm<sup>2</sup> wurden mit vier Lagen Filterpapier und einem Metallnetz (Maschengröße 325) ausgestattet, um eine homogene Filtration zu gewährleisten. Die Faserdispersion wurde in den Filter gegeben und langsam bei Normaldruck filtriert. Das erhaltene Faservlies wurde im Vakuumofen bei 40°C über Nacht getrocknet. Die unfunktionalisierte PI-Probe (**PI-N0**) wurde aus 30 mg PI-Kurzschnittfaser in 80 mL Dioxan ohne die Zugabe von **Porph-PAC** hergestellt.

*Herstellung der 3D-Materialien über Gefriertrocknung (PI/Porph-PAC-S)*

Zur Herstellung der **PI/Porph-PAC-S** wurden 30 mg der kommerziellen PI-Kurzschnittfasern in 7 mL Dioxan dispergiert und Porphyrin-funktionalisierte Polyamidocarbonsäure (**Porph-PAC**), gelöst in 1 mL DMSO, hinzugefügt. Die entsprechenden Mengen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Die Faserdispersion wurde in ein zylindrisches Glas gegeben und schrittweise bei -20°C im Ethanol-Kältebad eingefroren. Das Lösungsmittel wurde über Nacht am Gefriertrockner entfernt.

*Imidisierung (PI/Porph-PI)*

Die Imidisierung wurde in einem Ofen, welcher zuvor mit Stickstoff gespült wurde, mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt:

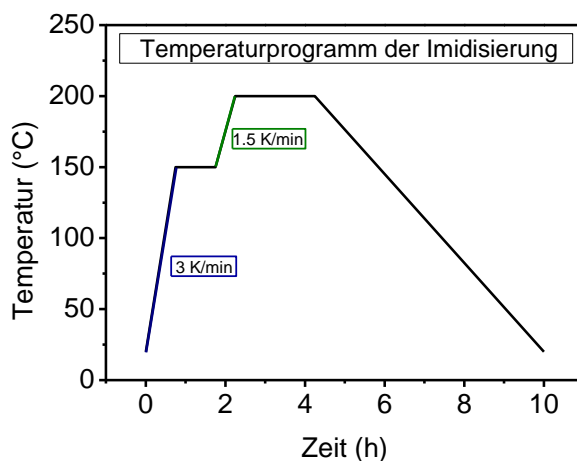


Abbildung 8-1: Temperaturprogramm der Imidisierung unter stetem Stickstoffstrom. Zunächst wurde mit einer Heizrate von 3 K/min von Raumtemperatur auf 150°C geheizt und bei 150°C für eine Stunde gehalten. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C mit einer Heizrate von 1,5 K/min erhöht und bei 200°C für zwei Stunden gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### *Immobilisierung der Gold-Nanopartikel (PI/Porph-PI/AuNP)*

Trockenes THF (2,5 mL) und 12,3 µL (12,3 µmol) L-Selektrid (1 M in THF) wurden zu 4 mg der entsprechenden Probe (siehe Tabelle 4-4) in ein Schnappdeckelglas gegeben. Eine Gold(III)säure-Stammlösung (9,6 mg, 0,24 µmol, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> in 37,5 mL trockenem THF, 6,4 µM) wurde separat hergestellt und 2,5 mL zu den vorbereiteten Proben hinzugefügt. Das Gemisch wurde mit Argon überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur und 350 rpm geschüttelt. Die Proben wurden anschließend mit THF gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

### 8.3.4. Untersuchung des katalytischen Verhaltens von Goldnanopartikel-haltigen Materialien anhand von Modellreaktionen

#### *Reduktion von Nitrophenol als AuNP-katalysierte Modellreaktion* <sup>[166]</sup>

Die AuNP-katalysierte Reduktion von *p*-Nitrophenol zu *p*-Aminophenol wurde mittels *in situ* UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. 1.0 mL einer wässrigen *p*-Nitrophenol-Lösung (0.15 mM, 0.15  $\mu$ mol, 1.0 eq) und 1.0 mL einer frisch hergestellten Natriumborhydrid-Lösung (7.5 mM, 7.5  $\mu$ mol, 50 eq) wurden in eine Quarzglas-Küvette gegeben. Direkt vor der ersten Messung wurde 1.0 mL der entsprechenden Nanopartikel-Lösung (siehe Tabelle 4-1) (28.3  $\mu$ g Au) zugegeben. Die Reaktion wurde bei 25°C mit 300 rpm gerührt und zu den entsprechenden Zeitpunkten ein UV-Vis-Spektrum im Bereich von 400 nm bis 800 nm aufgenommen. Jeder Polymerstabilisierte AuNP-Ansatz wurde mittels Dreifachbestimmung auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht.

#### *Alkoholyse von Dimethylphenylsilan als AuNP-katalysierte Modellreaktion* <sup>[170,176]</sup>

In einem 8 mL Schraubdeckelglas wurden 4 g (54 mmol) wasserfreies 1-Butanol eingewogen und 36.9  $\mu$ L (234.8  $\mu$ mol) Dimethylphenylsilan und 50  $\mu$ L Undecan als interner Standard hinzugefügt. Die Lösung wurde mit Argon überschichtet und für 10 min geschüttelt. Für die Bestimmung mittels GC wurde eine Nullprobe der Lösung entnommen (10  $\mu$ L). Zu der Lösung wurde die entsprechende Probe hinzugegeben und bei 600 rpm und 20°C geschüttelt. Zu entsprechenden Intervallen wurden 10  $\mu$ L der Reaktionslösung entnommen und mit 1 mL Aceton p. a. verdünnt und gaschromatographisch untersucht. Für die Wiederverwendbarkeitstest wurde die Kompositvliese nach Beendigung der Katalyse mit Aceton p. a. gewaschen. Alle Experimente wurden mittels Dreifachbestimmung auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht.



### *Wasserstofftransferreaktion von Acetophenon* <sup>[186]</sup>

58.4  $\mu\text{L}$  (50  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) Acetophenon, 22.8  $\mu\text{L}$  (25  $\mu\text{mol}$ , 0.5 eq) *o*-Xylol als interner GC-Standard und 10 mL Isopropanol p. a. wurden in einen trockenen Schlenkkolben gegeben und für 5 min gerührt. 16.8 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 6 eq) KOH und **PPX/PLA/AuNP** (0.2 mol% Goldgehalt bezogen auf Acetophenon) wurden hinzugefügt und die Reaktion bei 82°C gestartet. In entsprechenden Intervallen wurden 50  $\mu\text{L}$  des Reaktionsvolumen entnommen und mit 1 mL Isopropanol p. a. für die quantitative Analyse des Umsatzes von Acetophenon mittels GC-Messung verdünnt. Alle Experimente wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Es wurde 1-Phenylethanol als racemisch Gemisch, bestimmt mittels chirale HPLC, erhalten.

## 9. Anhang

### 9.1. Redispergierbare Gold-Nanopartikel/Polymer-Komposit-Pulver für die Verwendung in Ligandenaustausch-Reaktionen

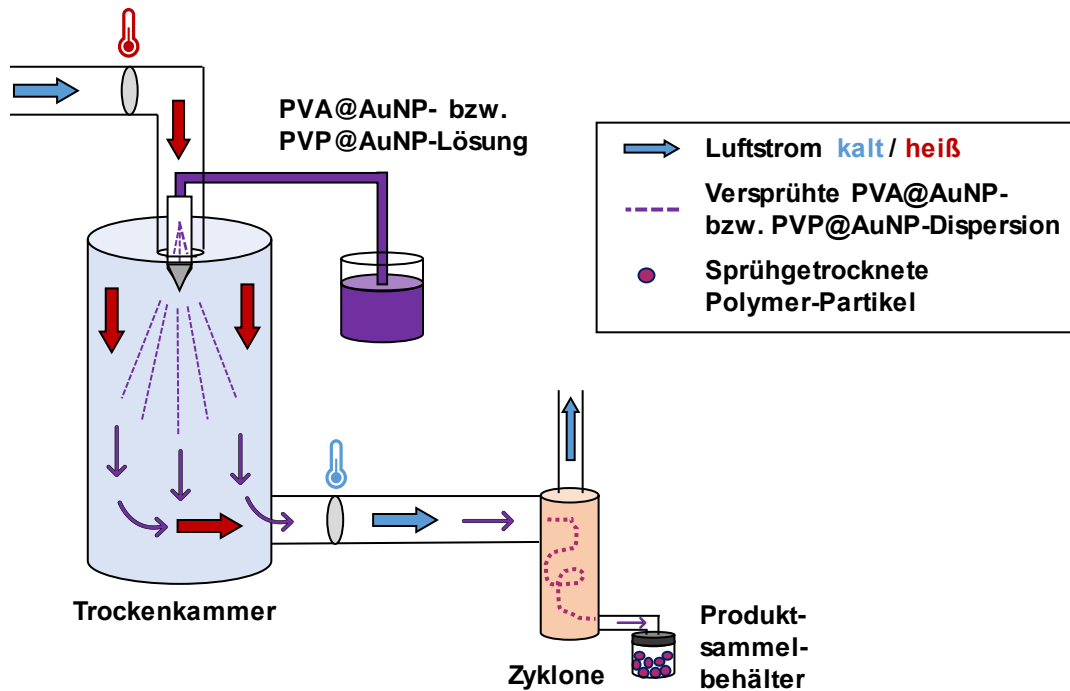


Abbildung 9-1: Schematische Darstellung des Sprühtrocknungsprozesses, die NP-Dispersion wird bei 150°C versprüht, in der Trocknungskammer getrocknet und im Produktbehälter als trockenes violettes Pulver aufgefangen.

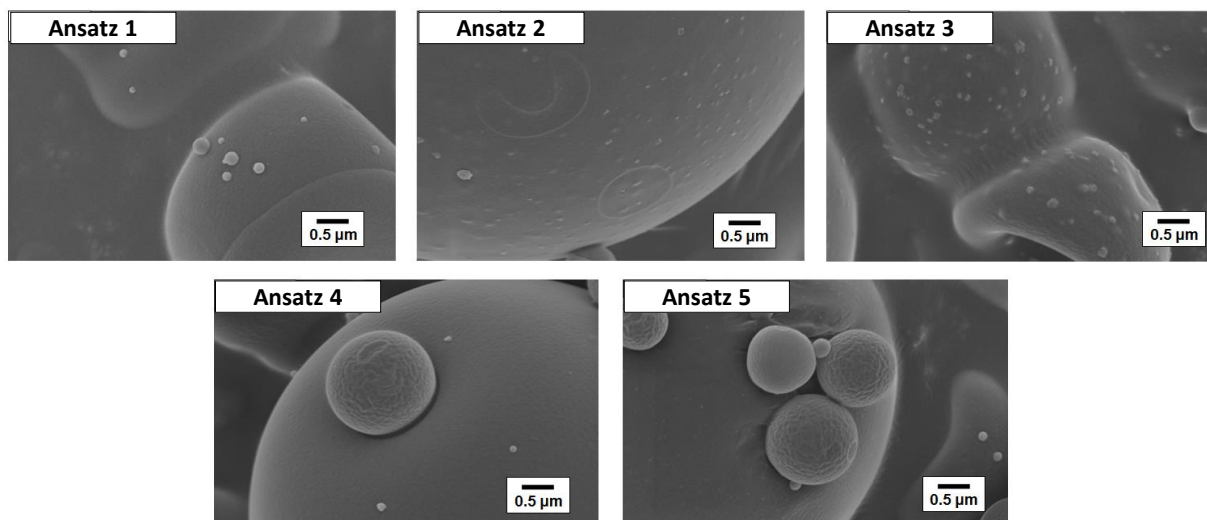


Abbildung 9-2: REM-Aufnahmen der PVA@AuNP-Kapseln, die Oberfläche der Kapseln zeigen auf Grund von überschüssigen Na<sub>3</sub>Ct-Ablagerungen eine raue Strukturierung. Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.


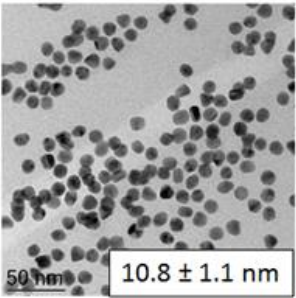
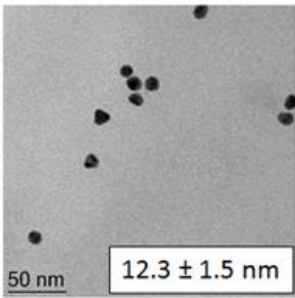

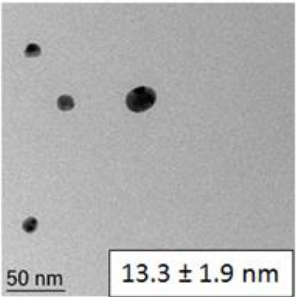
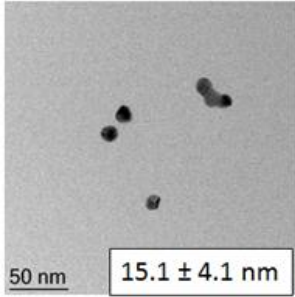

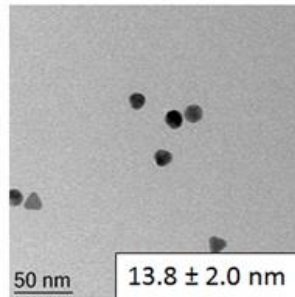

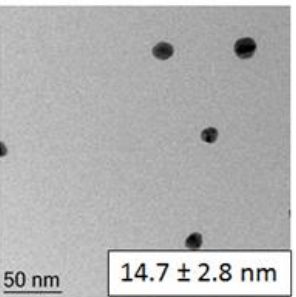
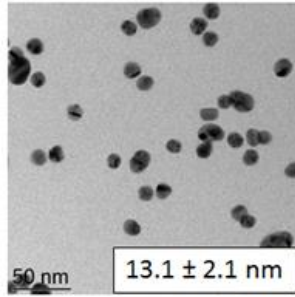

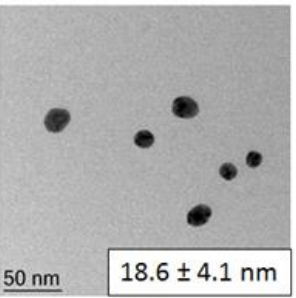
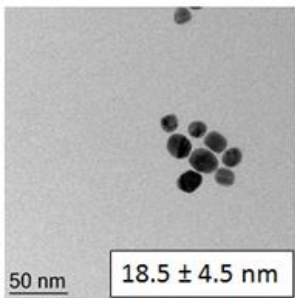
	Aufnahme	AuNP vor Sprühtrocknung	AuNP nach Sprühtrocknung
Ansatz 1			
Ansatz 2			
Ansatz 3		Agglomerate	
Ansatz 4			
Ansatz 5			

Abbildung 9-3: Aufnahmen des AuNP-Pulvers und TEM-Aufnahmen der AuNP-Dispersionen vor und nach dem Sprühtrocknungsprozess. Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.

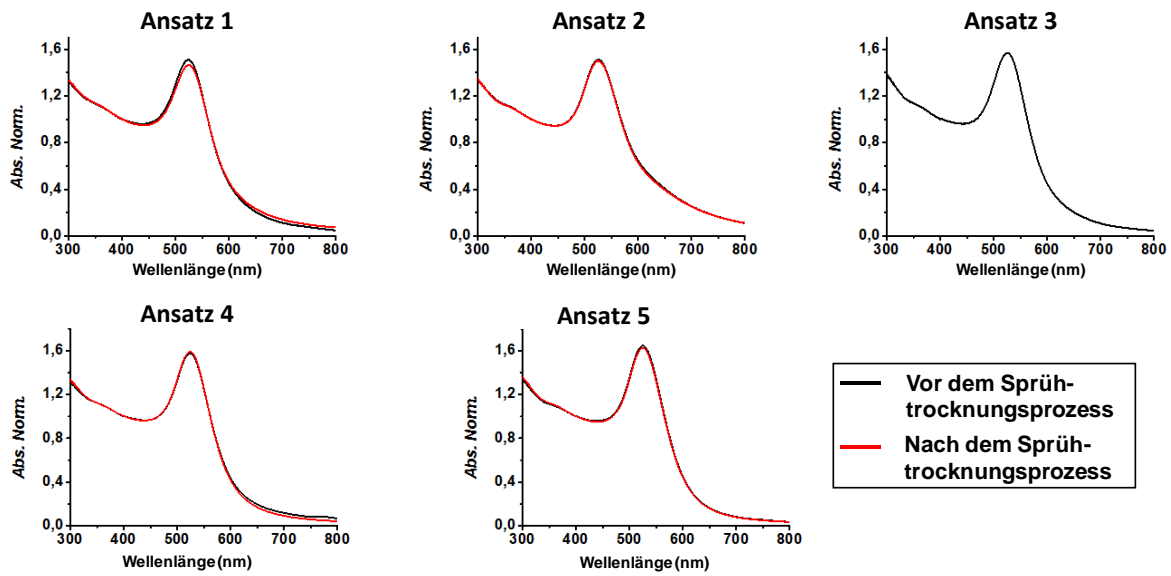


Abbildung 9-4: UV-Vis-Spektren der **PVA@AuNP**-Dispersionen vor (schwarz) und nach (rot) dem Sprüh-trocknungsprozess. Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.

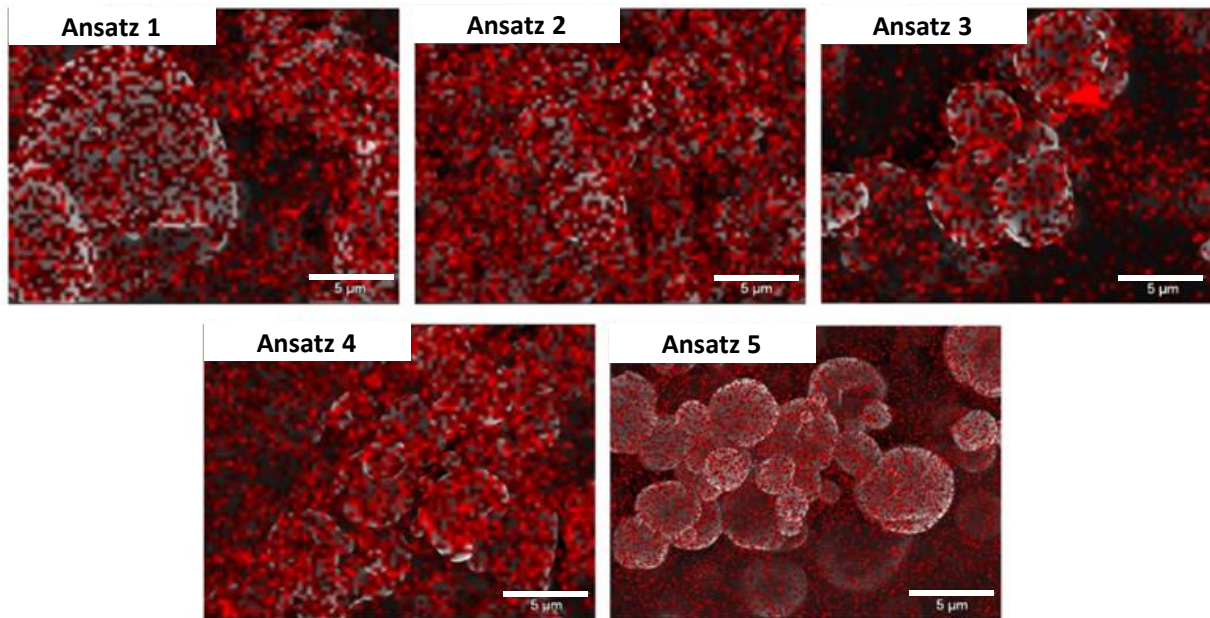


Abbildung 9-5: REM-Aufnahmen mit EDX-Messung zeigt gleichmäßige Goldverteilung (rot) auf den **PVA@AuNP**-Kapseln (Maßstab: 5 μm). Die gezeigten Aufnahmen sind Vorarbeiten von Dr. Ziyin Fan, die Daten sind zur vollständigen Übersicht der Analysen dargestellt.

*Berechnung des Gold-Gehaltes des sprühgetrockneten AuNP-haltigen Kompositmaterials*

Der Goldgehalt wurde basierend auf UV-Vis-Messungen berechnet. Für jeden Ansatz des AuNP-haltigen Kompositmaterials wurde eine Lösung des Pulvers in Reinstwasser mit einer Konzentration von 1 g/L hergestellt. Für jede Messung wurde 1.1 mL der AuNP-Dispersion (entspricht 1.1 mg des AuNP-Pulvers) verwendet und mittels Dreifachbestimmung die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft. Analog zu den Studien von *D. G. Fernig* die Anzahl an Nanopartikel pro Volumen  $\frac{N(Au)}{NP}$  wie folgt berechnet.<sup>[174]</sup>

$$N(AuNP) = \frac{A_{450} \times 10^{14}}{d^2 \left[ -0.295 + 1.36 \exp \left( - \left( \frac{d - 96.8}{78.2} \right)^2 \right) \right]}$$

$A_{450}$ : Absorption bei einer Wellenlänge von 450 nm

$d$ : AuNP-Durchmesser

Unter der Annahme, dass die AuNP als sphärische Nanopartikel mit einer kubischflächenzentrierten (fcc) Anordnung vorliegen, kann die durchschnittliche Anzahl an Goldatomen pro Nanopartikel  $N(Au)/NP$  wie folgt berechnet werden.<sup>[57]</sup>

$$\frac{N(Au)}{NP} = \frac{\pi \rho d^3}{6M} = 30.89602 \cdot d^3 \quad \text{Gleichung 9-1}$$

$\rho$ : Dichte für (fcc)-Gold = 19.3 g/cm<sup>3</sup>

$M$ : Atommasse von Gold = 196.97 g/mol

Der Goldgehalt der gemessenen Proben wurde wie folgt berechnet:

$$m(\text{Au}) = \frac{N(\text{AuNP}) \cdot \frac{N(\text{Au})}{NP}}{N_A} \cdot M \quad \text{Gleichung 9-2}$$

$N_A$ : Avogadro-Konstante ( $6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Der Massenprozentanteil an Gold  $\omega(\text{Au})$  wurde wie folgt erhalten:

$$\omega(\text{Au}) = \frac{m(\text{Au})}{1.1 \text{ mg}} \times 100\% \quad \text{Gleichung 9-3}$$

Tabelle 9-1: Gold-Gehalt des **PVA@AuNP**-Pulvers ermittelt aus UV-Vis-Spektroskopie, ICP-OES-Messungen und EDX-Messungen.

	Ansatz	$\omega(\text{Au})$ (UV-Vis)	$\omega(\text{Au})$ (ICP-OES)	$\omega(\text{Au})$ (EDX)
		/ wt%	/ wt%	/ wt%
<b>PVA@AuNP</b>	<b>1</b>	$2.2 \pm 0.2$	$2.3 \pm 1.3$	2.5
	<b>2</b>	$3.7 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.5$	4.0
	<b>3</b>	$1.5 \pm 0.2$	$1.7 \pm 1.0$	1.1
	<b>4</b>	$2.3 \pm 0.1$	$2.5 \pm 1.5$	3.8
	<b>5</b>	$2.5 \pm 0.1$	$2.7 \pm 0.6$	2.7

*Asymmetrischer-Fluss-Feldflussfraktionierung (AF4)*

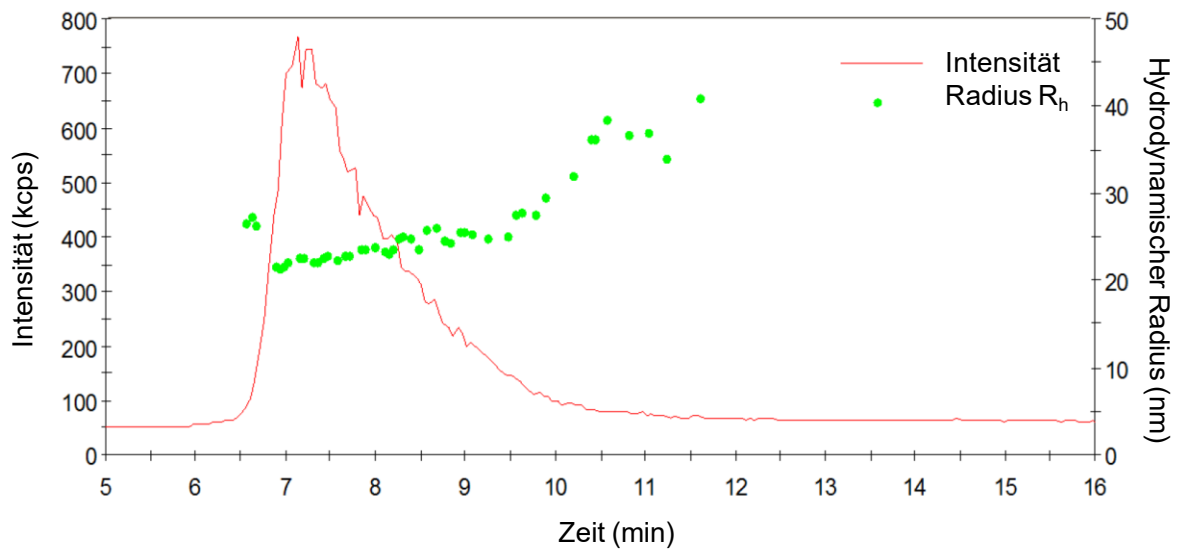


Abbildung 9-6: AF4-Messung mit Online-Zeta Sizer DLS Detektor von **PVA@AuNP-3**: Retentionszeit: 6.5 – 10.6 min, Hydrodynamischer Radius:  $23 \pm 2\%$  nm.

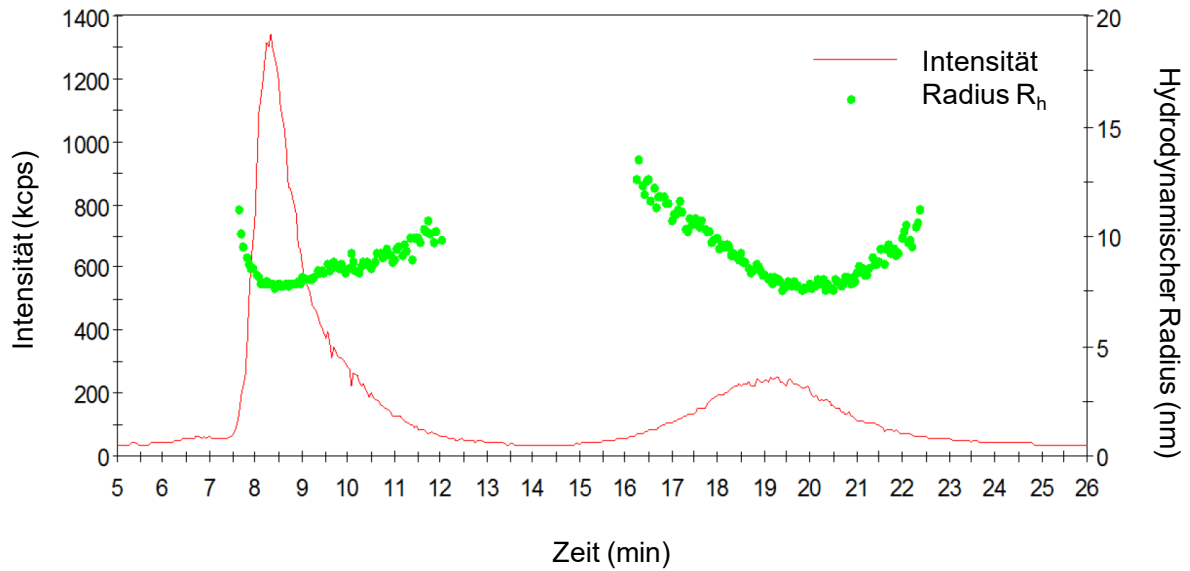


Abbildung 9-7: AF4-Messung mit Online-Zeta Sizer DLS Detektor von **PVP@AuNP-3**: Retentionszeit 1: 7.6 – 12.0 min, Hydrodynamischer Radius 1:  $8 \pm 1\%$  nm, Retentionszeit 2: 16.22 – 22.2 min, Hydrodynamischer Radius 2:  $10 \pm 6\%$  nm

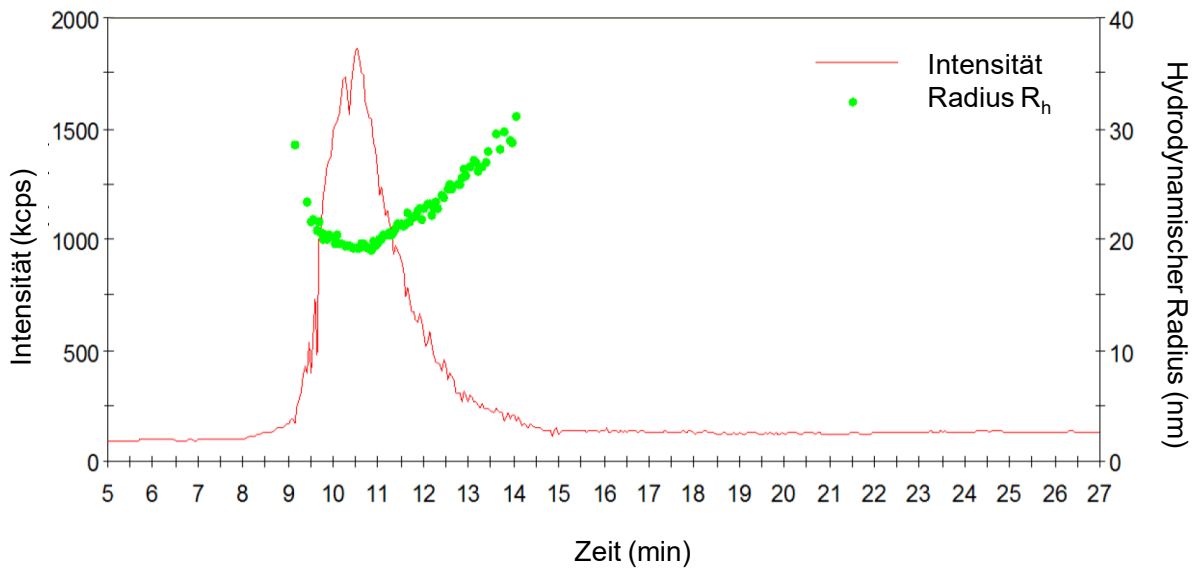


Abbildung 9-8: AF4-Messung mit Online-Zeta Sizer DLS Detektor von **PSSH@AuNP-3**: Retentionszeit: 9.1 – 16.0 min, Hydrodynamischer Radius:  $22 \pm 2\%$  nm.

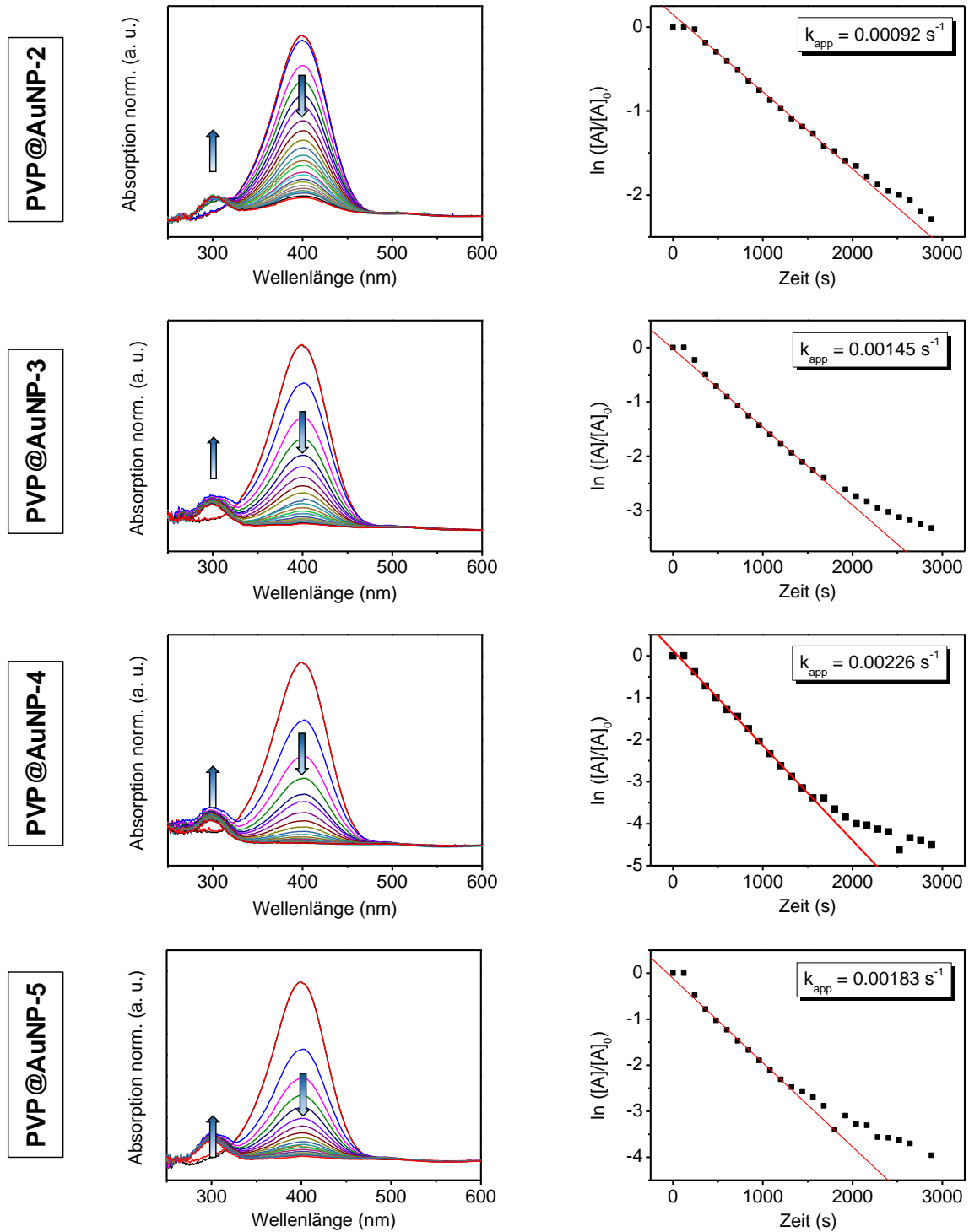


Abbildung 9-9: Katalytische Untersuchung der sprühgetrockneten **PVP@AuNP** anhand der Reduktion von *p*-Nitrophenol in Wasser mit Natriumborhydrid als Modellreaktion. Die Umsätze wurden anhand von *in situ* UV-Vis Messungen ermittelt. Anhand der logarithmischen Auftragung der Konzentrationsänderung des Edukts *p*-Nitrophenol wurde die apparante Geschwindigkeitskonstante aller Ansätze ermittelt.



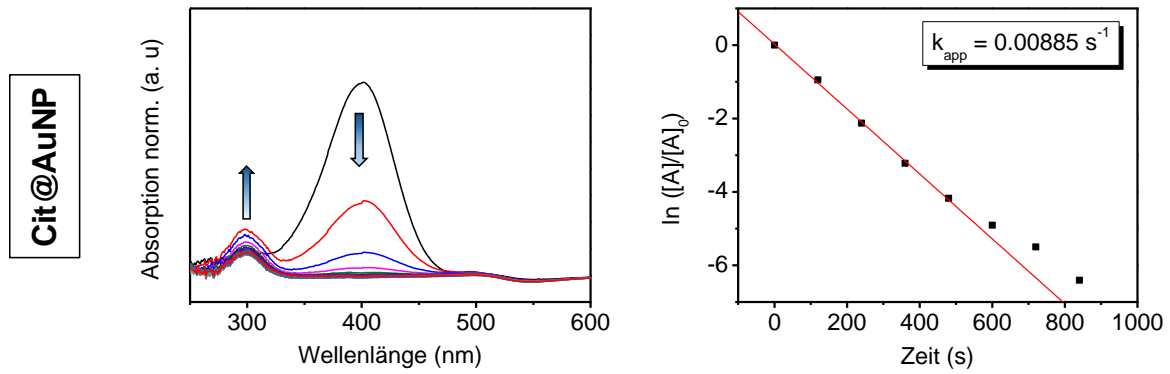


Abbildung 9-10: Katalytische Untersuchung der Reduktion *p*-Nitrophenol in Wasser mit Citrat-stabilisierten Gold-Nanopartikel (Cit@AuNP) als Vergleich zu den PVP-stabilisierten Partikel. Durch logarithmische Auftragung der Konzentrationsänderung des Eduktes *p*-Nitrophenol kann die apparante Geschwindigkeitskonstante berechnet werden, auf Grund der besseren Zugänglichkeit der Nanopartikeloberfläche liegt diese höher als die apparante Geschwindigkeitskonstante der PVP-stabilisierten Partikel.

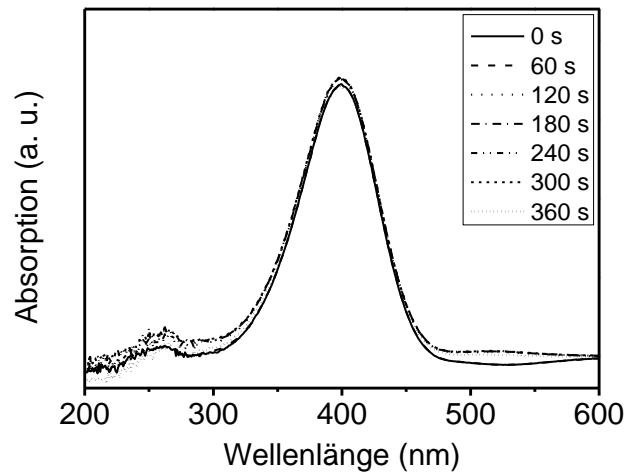


Abbildung 9-11: Untersuchung der Reduktion von *p*-Nitrophenol in Wasser als Modellreaktion ohne Katalysator. Die *in situ* UV-Vis-Messungen zeigen keine Umsetzung des Eduktes.

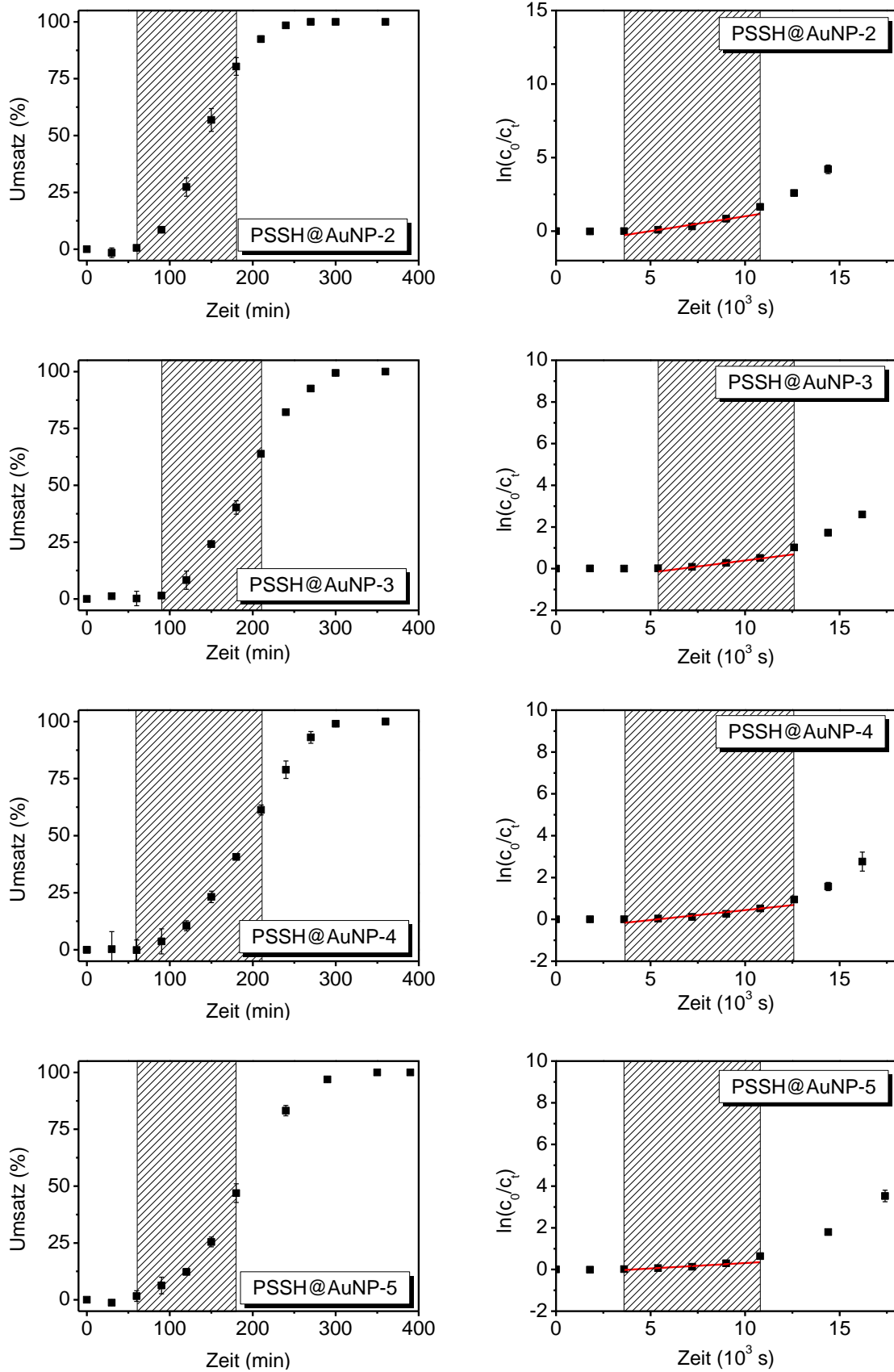


Abbildung 9-12: Katalytische Untersuchung der PSSH@AuNP-Partikel nach dem Ligandenaustausch anhand der Alkoholyse von Dimethylphenylsilan als Modellreaktion. Die Umsätze wurden mittels GC-Messungen ermittelt und anhand der logarithmischen Auftragung der Konzentrationsänderung des Edukts Dimethylphenylsilan die apparante Geschwindigkeitskonstante aller Ansätze ermittelt. Auf Grund der Induktionszeit von 90 Minuten, wurde diese vernachlässigt und die apparante Geschwindigkeitskonstante über den Zeitraum des schraffierten Bereichs ermittelt.

Berechnung der Turnover-Frequency-Werte (TOF)

$$r_p = \frac{dc_p}{dt} \quad \text{Gleichung 9-4}$$

$$TOF = \frac{r_p}{c_{Kat}} \quad \text{Gleichung 9-5}$$

$r_p$ : Produktumsatz pro Stunde

$c_p$ : Produktkonzentration

$t$ : Zeit in Stunden

TOF: Turnover-Frequency

$c_{Kat}$ : Katalysatorkonzentration

Tabelle 9-2: Übersicht aller katalytischen Daten. Apparante Geschwindigkeitskonstanten wurden anhand der logarithmischen Auftragung der Konzentrationsänderung des Eduktes ermittelt (Abbildung 9-9, 9-10 und 9-12). Die Umsätze pro Stunde wurden über den konstanten Anstieg des Umsatzes ermittelt (Induktionszeiten wurden nicht mit einbezogen). Turnover-Frequency-Werte (TOF) wurden analog zur Literatur anhand von Gleichung 4 und 5 berechnet. <sup>[157,184]</sup>

	$k_{app}$ [ $10^{-3} s^{-1}$ ]	$k$ [ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]	Umsatz pro Stunde [%/h]	TOF [ $h^{-1}$ ]
<b>PVP@AuNP 2</b>	1.44	0.58	557	70
<b>PVP@AuNP 3</b>	1.45	0.58	591	100
<b>PVP@AuNP 4</b>	2.26	0.90	770	110
<b>PVP@AuNP 5</b>	1.83	0.73	813	150
<b>Cit@AuNP</b>	8.85	3.54	1321	290
<b>PSSH@AuNP 2</b>	0.201	$1.87 \cdot 10^{-5}$	53	27400
<b>PSSH@AuNP 3</b>	0.115	$1.07 \cdot 10^{-5}$	32	22400
<b>PSSH@AuNP 4</b>	0.095	$0.89 \cdot 10^{-5}$	30	19900
<b>PSSH@AuNP 5</b>	0.052	$0.48 \cdot 10^{-5}$	35	29000

## 9.2. Mesostrukturierte Polymer-Trägermaterialien mit nicht-agglomerierten Gold-Nanopartikeln als hoch effizientes, stabiles und wiederverwendbares Katalysatorsystem

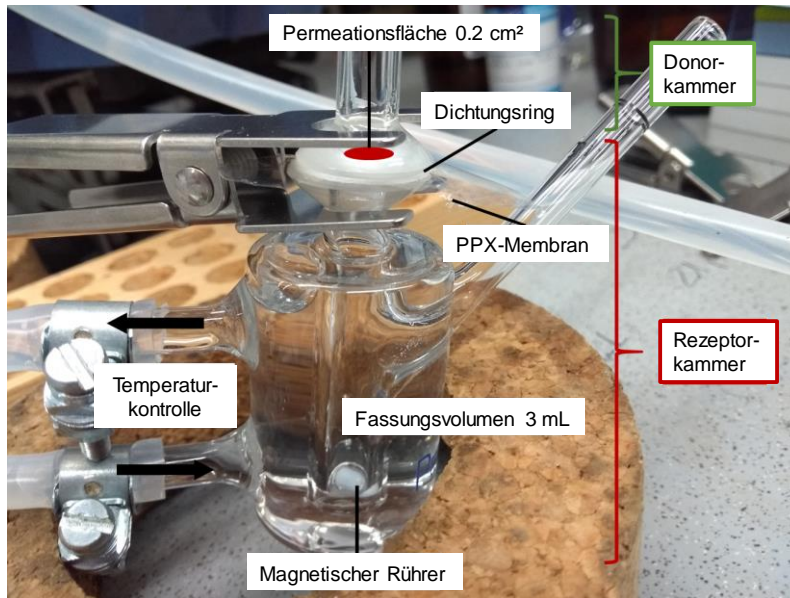


Abbildung 9-13: Aufbau einer Franz-Diffusionszelle mit einem PPX-Film als Diffusionsmembran mit einer Fläche von 0.2 cm<sup>2</sup> und eine Rezeptorkammer mit 3 mL Fassungsvermögen. Die Zelle ist doppelwandig zur Temperaturkontrolle, die Rezeptorlösung wird über einen Magnetrührer gerührt.

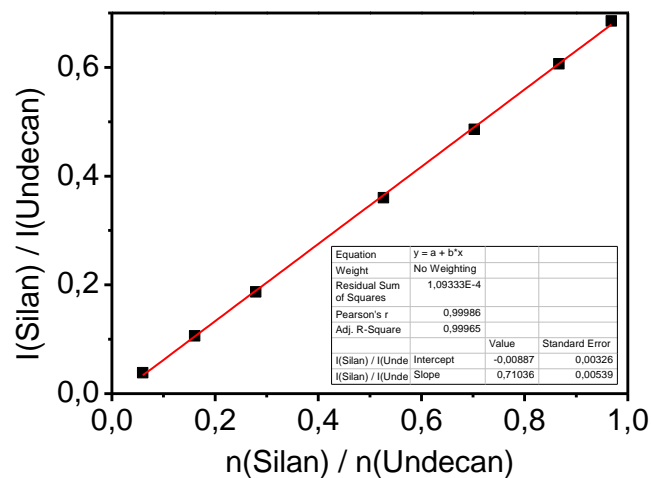


Abbildung 9-14: Kalibriergerade von Undecan und Dimethylphenylsilan mittels Gaschromatographie für die Quantifizierung der Stoffmenge von Dimethylphenylsilan der Diffusionsmessungen.

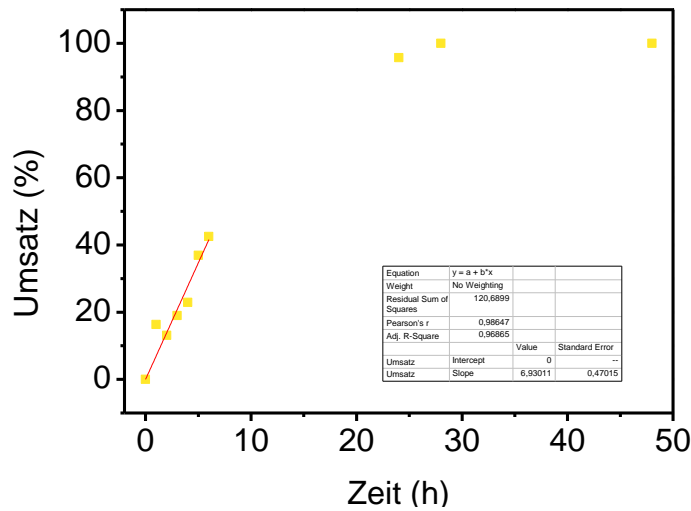


Abbildung 9-15: Auftragung des Produkturnsatzes über die Zeit der Alkoholysen von Dimethylphenylsilan als Modelreaktion. Gediegenes Gold als Katalysator zeigt quantitativen Umsatz nach 30 Stunden.

### Berechnung der aktiven Goldoberfläche

Anzahl der Goldatome auf der Oberfläche eines Nanopartikels <sup>[184]</sup>

$$N(\text{Oberfläche}) = \frac{4\pi}{3V_{\text{Au}}} \cdot (r^3 - (r - 2.38\text{\AA})^3) \quad \text{Gleichung 9-6}$$

Radius AuNP (aus SAXS-Messungen):  $r = 7.5 \text{ nm}$

Volumen Goldatom:  $V_{\text{Au}} = 17 \text{ \AA}^3$  <sup>[184]</sup>

Anzahl der Goldatome auf der Nanopartikeloberfläche von freien Nanopartikeln (**AuNP-D**):

$$N(\text{Oberfläche NP}) = N(\text{Oberfläche})$$

Anzahl der Goldatome auf der Nanopartikeloberfläche der **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern:

$$N(\text{Oberfläche Kernschalefaser}) = \frac{N(\text{Oberfläche})}{2}$$

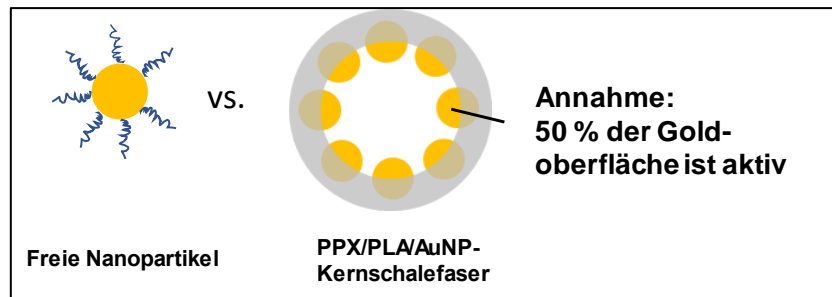


Abbildung 9-16: Schematische Darstellung von freien Nanopartikel stabilisiert mit Polymer-Ligand im Vergleich zu PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaser mit AuNP immobilisiert in der Innenwand der PPX-Röhre. Die folgenden Berechnungen wurden unter der Annahme einer katalytisch zugänglichen Goldoberfläche **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern von 50% durchgeführt.

$$n(\text{Oberfläche}) = \frac{N(\text{Oberfläche})}{N_A} \quad \text{Gleichung 9-7}$$

## Anhang

Tabelle 9-3: Übersicht aller katalytisch untersuchten **PPX/PLA/AuNP**-Kernschalefasern zeigt den Goldgehalt bezogen auf Dimethylphenylsilan, den aktiven Goldgehalt, die Geschwindigkeitskonstanten und die Turnover-Frequency-Werte.<sup>[157,184]</sup>

	<b>Goldgehalt bezogen auf Dimethylphenylsilan [mmol%]<sup>[a]</sup></b>	<b>Aktiver Goldgehalt [10<sup>-9</sup> mol]<sup>[b]</sup></b>	<b>Geschwindigkeits- konstante [10<sup>-6</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]<sup>[c]</sup></b>	<b>TOF [10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>]<sup>[d]</sup></b>
<b>PPX/PLA/AuNP-P</b>				
	18.0 <sup>[e]</sup>	–	0.13 ± 0.02	–
<b>PPX/PLA/AuNP-Y</b>				
	18.0 <sup>[e]</sup>	–	13.0 ± 1.9	–
<b>PPX/PLA/AuNP-E</b>				
<b>E4</b>	36.0 <sup>[e]</sup>	3.90	36.70 ± 3.91	32.4 ± 3.7
<b>E3</b>	18.0 <sup>[e]</sup>	1.95	25.64 ± 3.96	29.5 ± 5.9
	13.5 <sup>[e]</sup>	1.46	21.14 ± 2.16	30.2 ± 5.3
<b>E2</b>	9.0 <sup>[e]</sup>	0.97	13.08 ± 3.28	37.2 ± 4.6
<b>E1</b>	4.5 <sup>[e]</sup>	0.49	10.75 ± 3.24	71.6 ± 6.7
<b>E-A</b>	32.9 <sup>[f]</sup>	3.56	3.86 ± 1.43	6.2 ± 4.1
<b>E-B</b>	45.47 <sup>[g]</sup>	4.92	2.56 ± 0.72	2.4 ± 1.4
<b>AuNP-D</b>				
<b>D4</b>	18.0	3.90	56.11 ± 5.61	36.7 ± 6.3
	13.5	2.92	43.17 ± 4.03	33.8 ± 14.2
<b>D3</b>	9.0	1.95	38.81 ± 0.86	44.0 ± 4.2
<b>D2</b>	4.5	0.97	26.14 ± 5.16	62.8 ± 15.9
<b>D1</b>	2.25	0.45	11.93 ± 1.58	73.4 ± 12.6
<b>Au-Ged</b>				
	6.729·10 <sup>6</sup>	7.39	5.18 ± 0.81	2.2 ± 1.4
<b>Literatur<sup>[157]</sup></b>				
	–	2.24	–	55.0

[a] Goldgehalt bezogen auf Dimethylphenylsilan wurde mittels ICP-OES über Dreifachbestimmung ermittelt; [b] Goldgehalt der aktiven Oberfläche wurde anhand von Gleichung 6 und 7 berechnet; [c] Geschwindigkeitskonstante wurde mittels logarithmischer Auftragung der Konzentrationsänderung des Edukts über die Zeit ermittelt; [d] TOF-Werte wurden anhand von Gleichung 4 und 5 berechnet; [e] Verwendung des PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaservlieses mit einer PPX-Schichtdicke von 460 nm; [f] Verwendung des PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaservlieses mit einer PPX-Schichtdicke von 1190 nm; [g] Verwendung des PPX/PLA/AuNP-Kernschalefaservlieses mit einer PPX-Schichtdicke von 1860 nm.

## GC-MS-Messungen

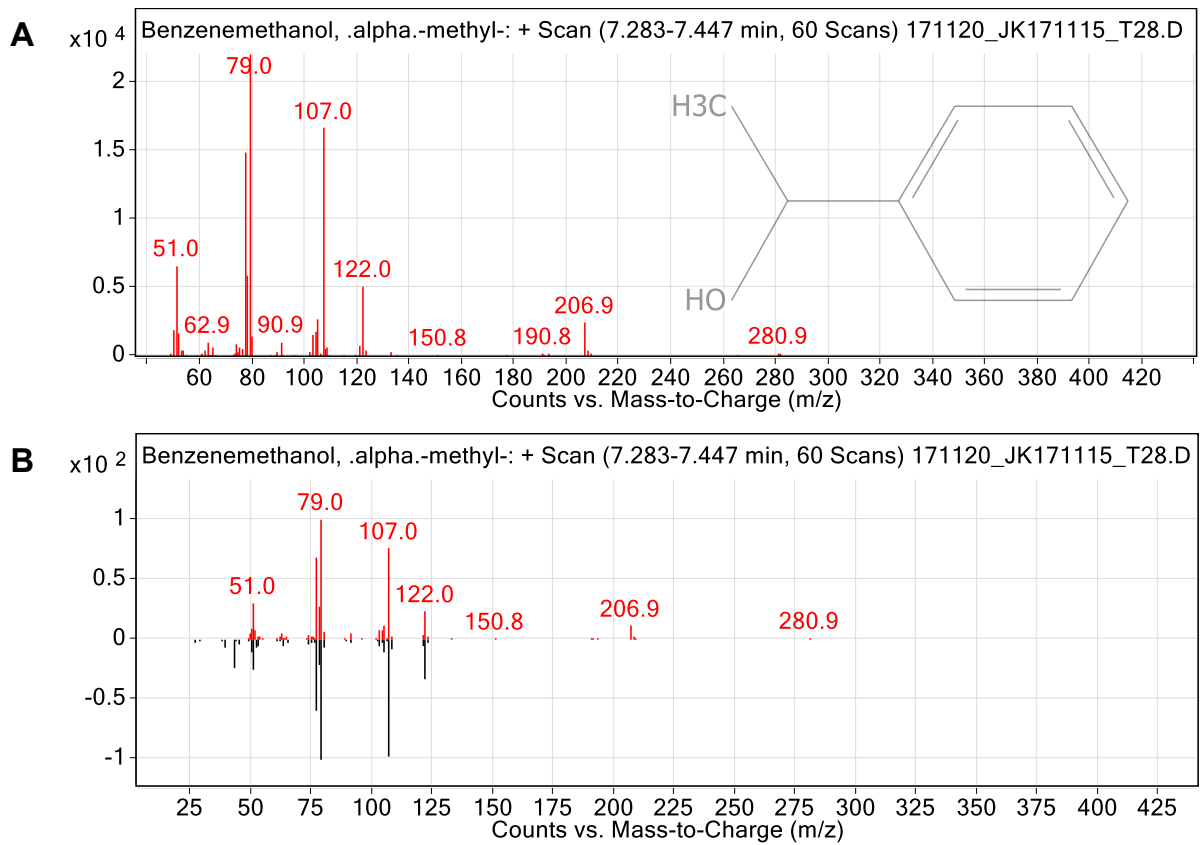


Abbildung 9-17: A: Gemessenes Massenspektrum des synthetisierten Produktes erhalten aus GC-MS-Messung; B: Massenspektrum von 1-Phenylethanol als Reinsubstanz. Durch den Vergleich des synthetisierten Produktes und 1-Phenylethanol kann das synthetisierte Produkt als 1-Phenylethanol identifiziert werden.



### 9.3. Hochtemperatur-stabile zwei- und dreidimensionale Polyimidfaser-Trägermaterialien für Porphyrin-stabilisierte Gold-Nanopartikel und deren Anwendung in der Katalyse

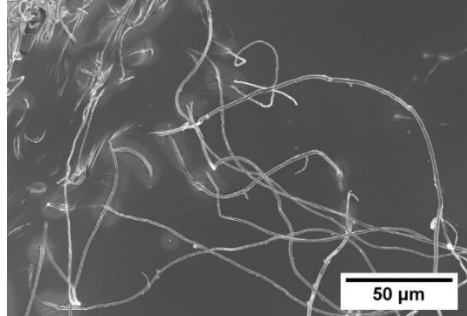


Abbildung 9-18: REM-Aufnahme der PI-Kurzchnittfasern gemessen mit SE2-Detektor bei 3 kV und einer Vergrößerung von 500. Die Vermessung der Fasern ergab einen durchschnittlichen Faserdurchmesser von  $1.10 \mu\text{m} \pm 0.69 \mu\text{m}$  mit einer Länge von  $192 \mu\text{m} \pm 70 \mu\text{m}$ .

### Porphyrin-funktionalisierte Faservliese

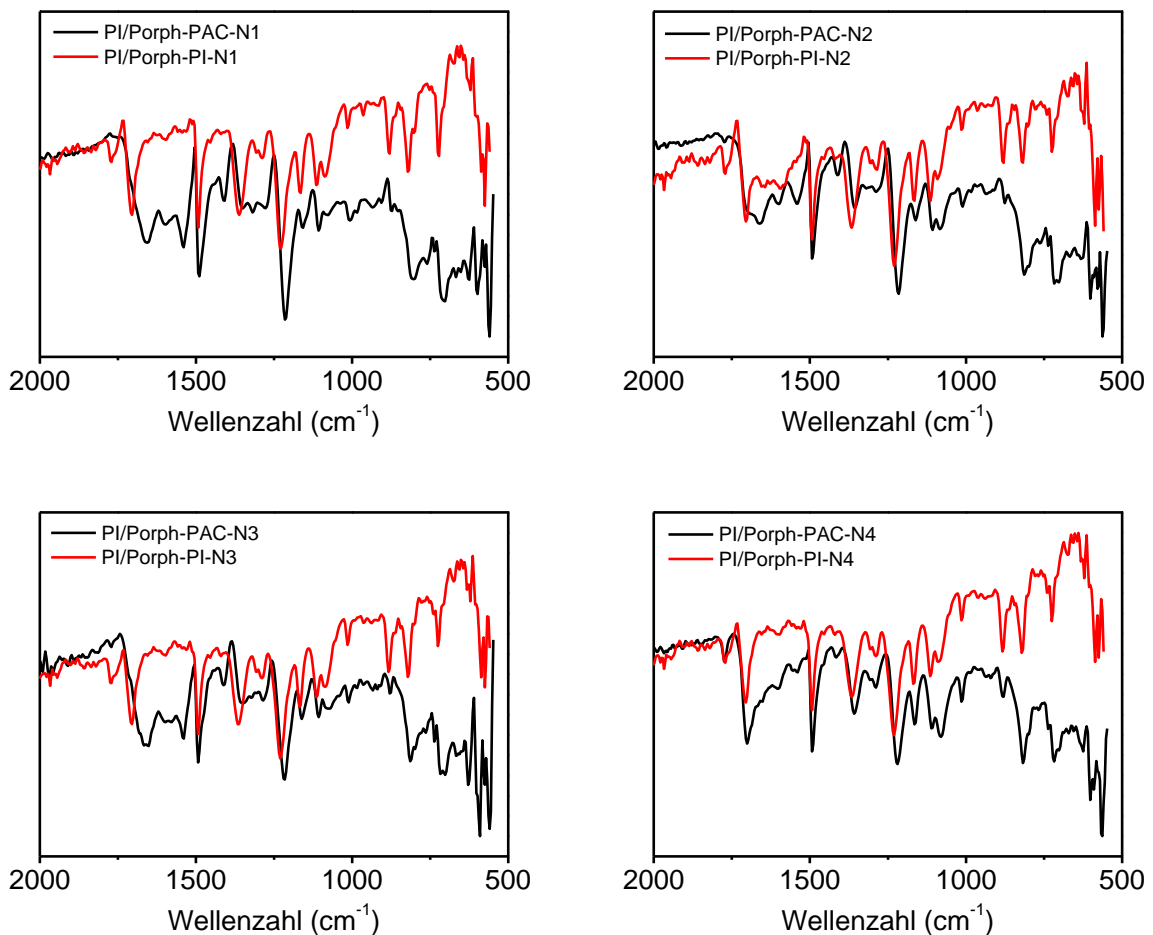


Abbildung 9-19: IR-Spektren der Faservliese vor (**PI/Porph-PAC-N**) und nach der Imidisierung (**PI/Porph-PI-N**) im Bereich von  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , das IR-Spektrum von reinem PI wurde als Hintergrund abgezogen und die Messungen normiert. Der Bereich bei  $1750 \text{ cm}^{-1}$  zeigt die charakteristische Bande der Carbonylschwingung (C=O) der Polyamidocarbonsäure, welche nach der Imidisierung verschoben ist.

## Porphyrin-funktionalisierte Schwämme

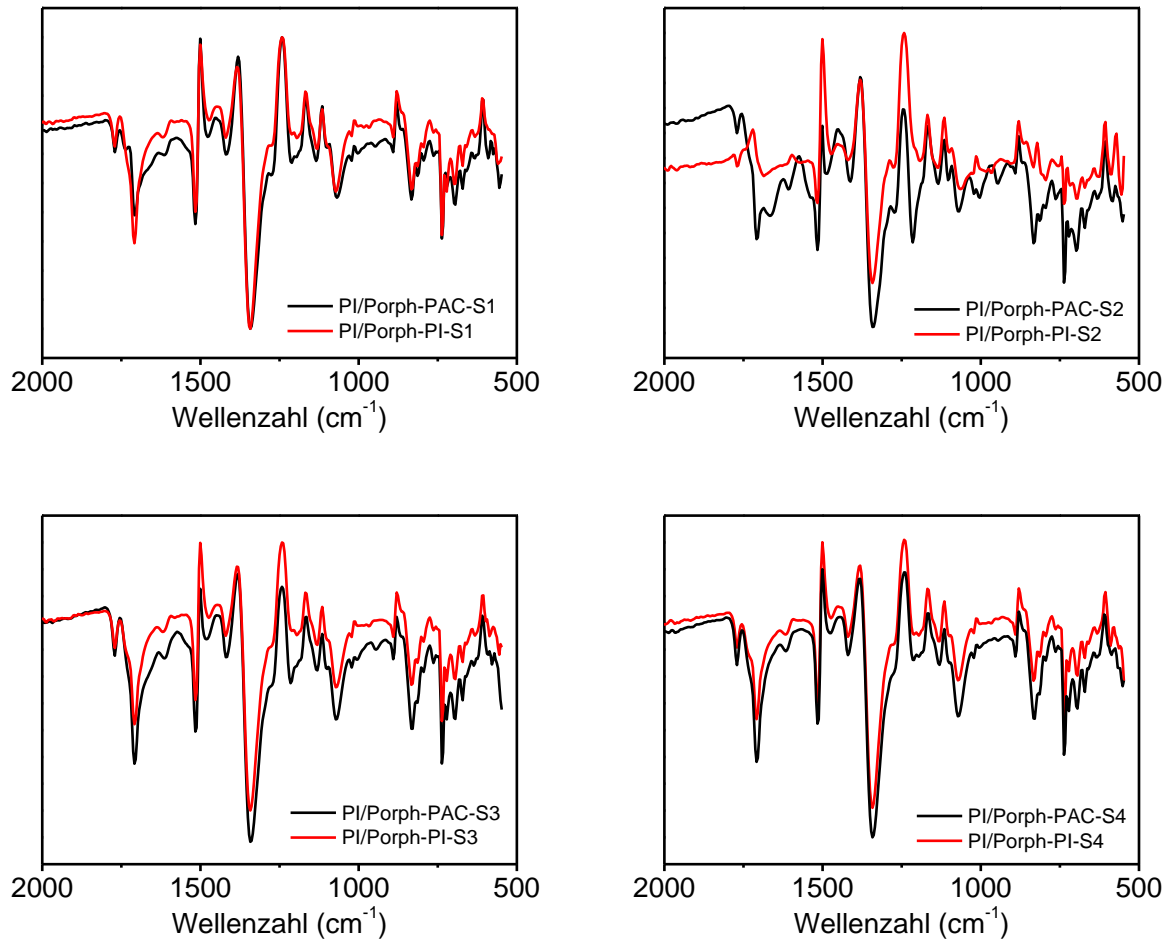


Abbildung 9-20: IR-Spektren der Schwämme vor (**PI/Porph-PAC-S**) und nach der Imidisierung (**PI/Porph-PI-S**) im Bereich von 500 cm<sup>-1</sup> und 2000 cm<sup>-1</sup>, das IR-Spektrum von reinem PI wurde als Hintergrund abgezogen und die Messungen normiert. Der Bereich bei 1750 cm<sup>-1</sup> zeigt die charakteristische Bande der Carbonylschwingung (C=O) der Polyamidocarbonsäure, welche nach der Imidisierung verschoben ist.

## Porphyrin-funktionalisierte Faservliese

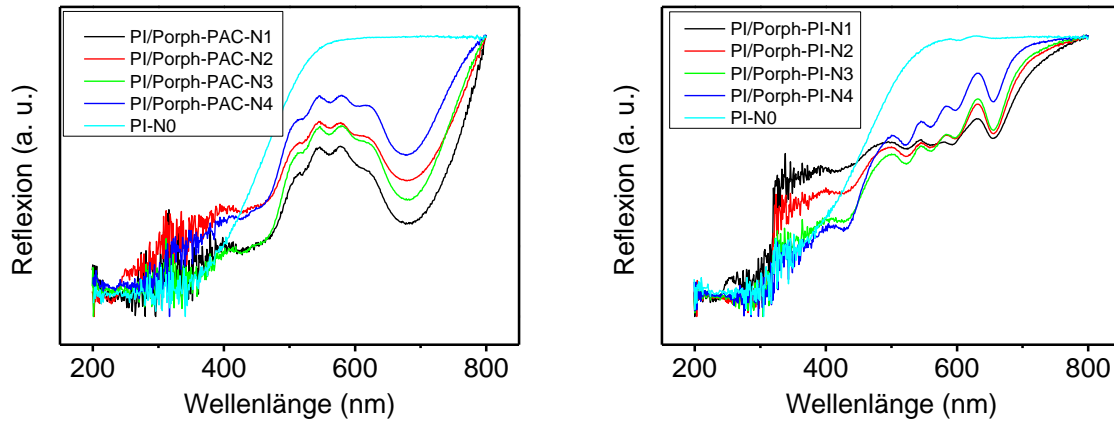


Abbildung 9-21: UV-Vis-Spektren der Faservliese wurden in Reflektion gemessen. Für **PI/Porph-PAC-N** zeigt sich im Bereich von 680 nm die Absorptionsbande der Polyamidocarbonsäure, im Bereich von 500 nm bis 650 nm sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins erkennbar. Nach der Imidisierung zeigen die Faservliese **PI/Porph-PI-N** weiterhin die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins, die Bande der Polyamidocarbonsäure zeigt eine starke Verringerung der Intensität.

## Porphyrin-funktionalisierte Schwämme

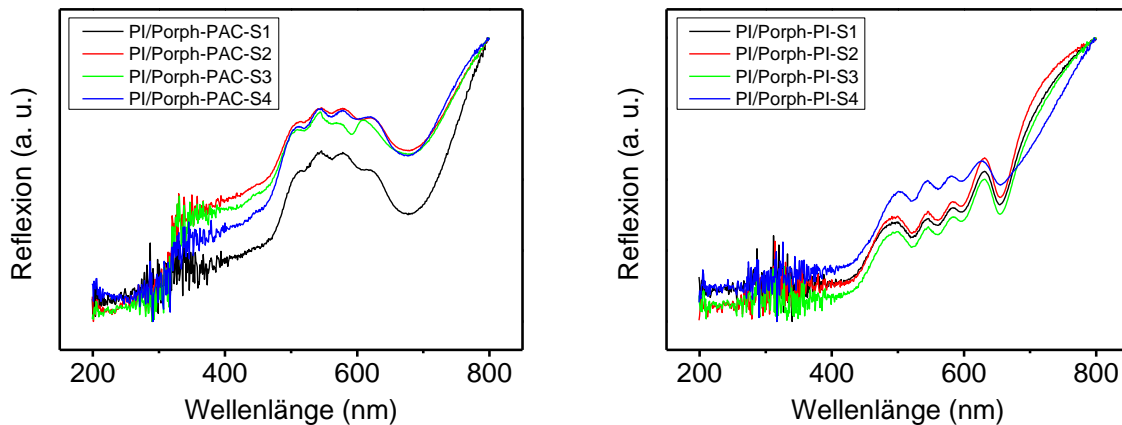


Abbildung 9-22: UV-Vis-Spektren der Schwämme wurden in Reflektion gemessen. Für **PI/Porph-PAC-S** zeigt sich im Bereich von 680 nm die Absorptionsbande der Polyamidocarbonsäure, im Bereich von 500 nm bis 650 nm sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins erkennbar. Nach der Imidisierung zeigen die Schwämme **PI/Porph-PI-S** weiterhin die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins, die Bande der Polyamidocarbonsäure zeigt eine starke Verringerung der Intensität.

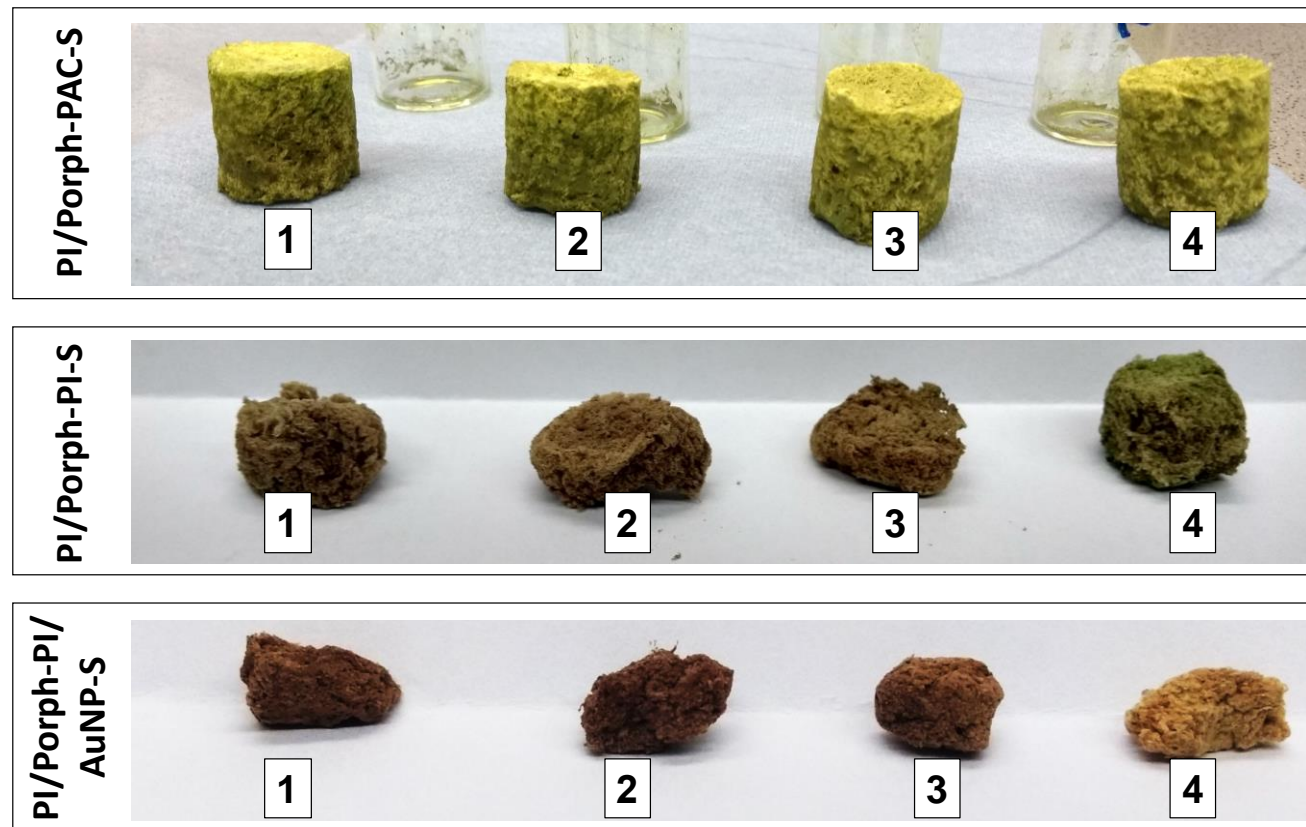


Abbildung 9-23: Foto der Porphyrin-funktionalisierten Schwämme (S1, S2, S3, S4). Vor der Imidisierung zeigen die Schwämme (PI/Porph-PAC-S) auf Grund des sauren Charakters der Polyamidocarbonsäure eine für Porphyrin im sauren Milieu charakteristische grünliche Farbe. Die Intensität der Farbe nimmt mit steigendem Porphyrin-Gehalt zu. Die imidierten Schwämme (PI/Porph-PI-S) zeigen eine bräunliche Färbung, beim Imidisierungsprozess wird durch den Ringschluss die Säuregruppe in eine Imidgruppe umgewandelt und das saure Milieu verschwindet. Durch die Funktionalisierung mit AuNP (PI/Porph-PI/AuNP-S) wird eine für AuNP charakteristische Rot-Färbung erhalten. Diese ist auf Grund der starken bräunlichen Färbung des Grundmaterials nur schwach erkennbar.

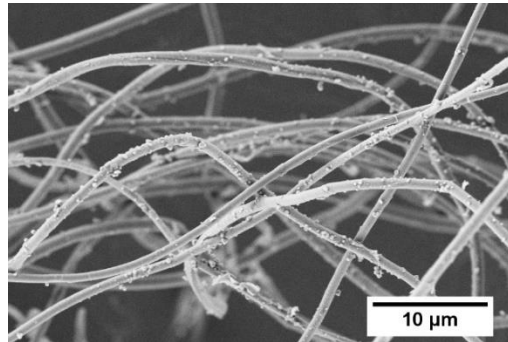
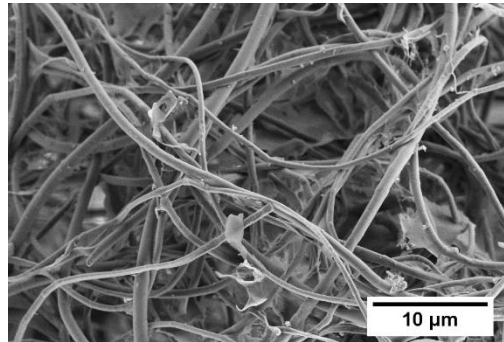
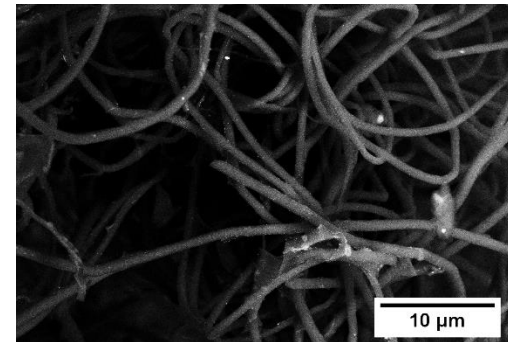
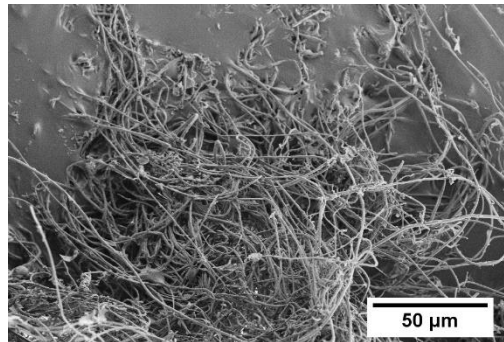
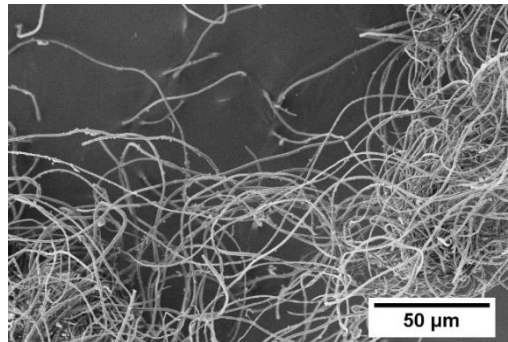
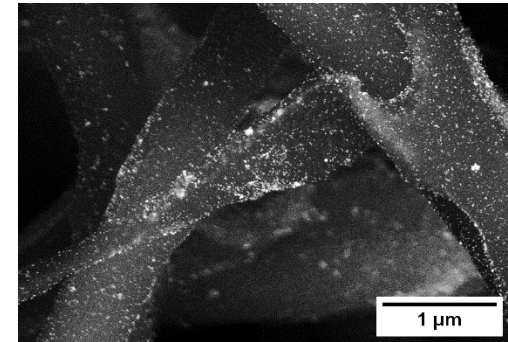
**PI/Porph-PAC-S1****PI/Porph-PI-S1****PI/Porph-PI/AuNP-S1**

Abbildung 9-24: REM-Aufnahmen der Schwämme mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-S1** und **PI/Porph-PI-S1** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 500 und 2 500 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-S1** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 25 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

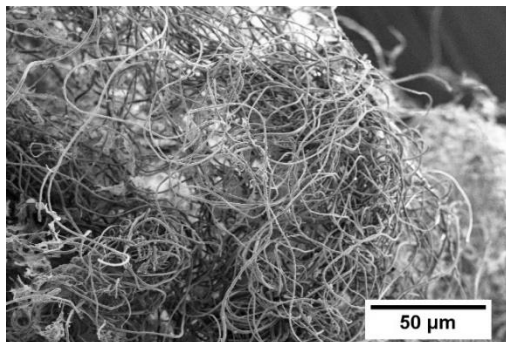
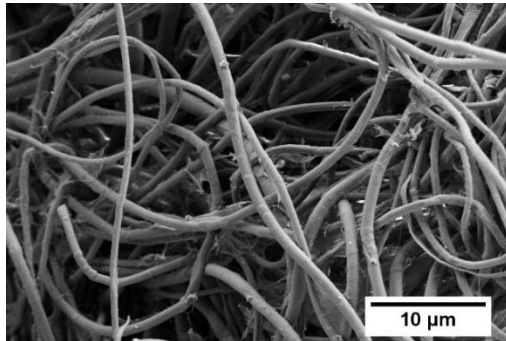
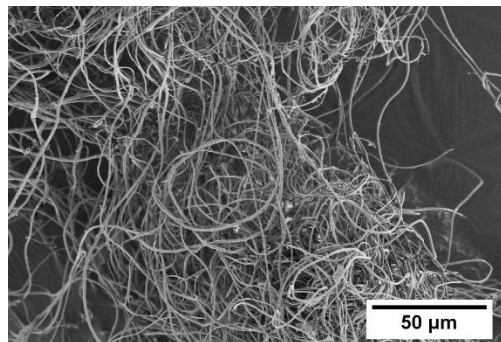
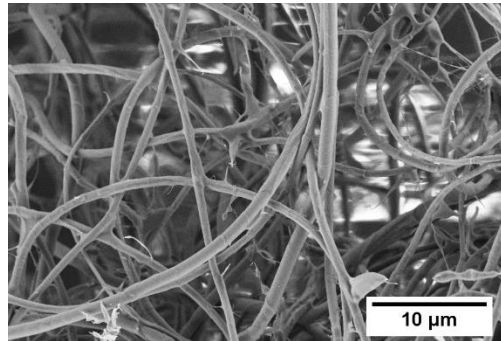
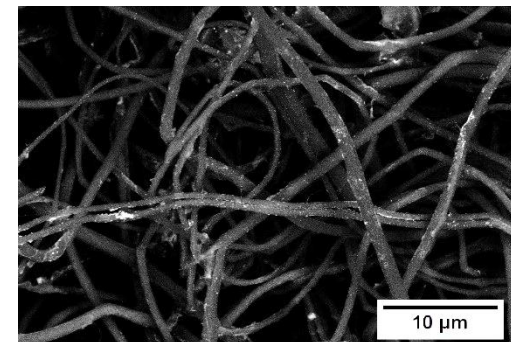
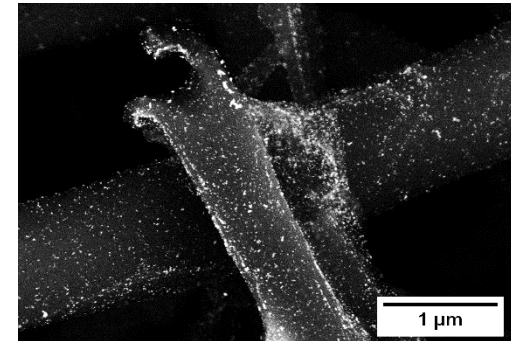
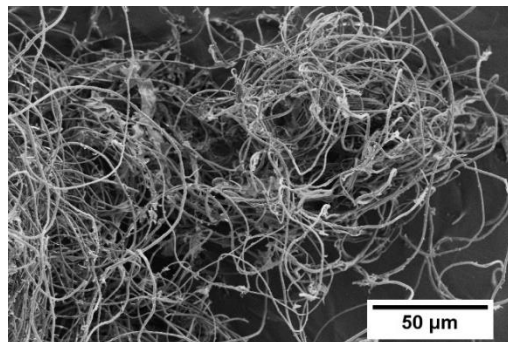
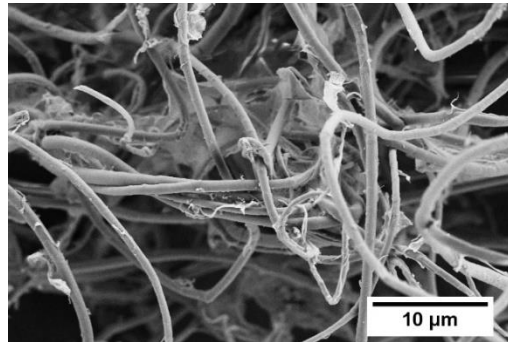
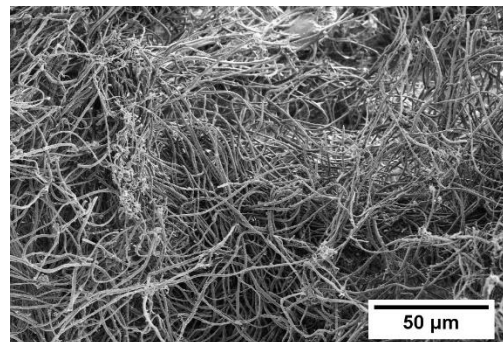
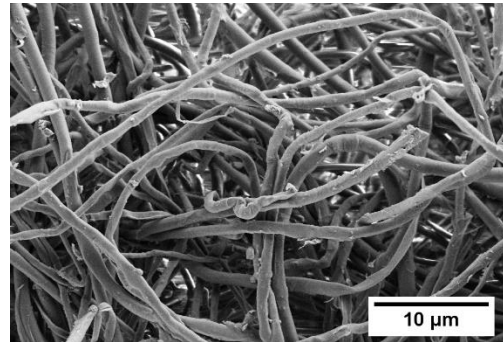
**PI/Porph-PAC-S2****PI/Porph-PI-S2****PI/Porph-PI/AuNP-S2**

Abbildung 9-25: REM-Aufnahmen der Schwämme mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-S2** und **PI/Porph-PI-S2** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 500 und 2 500 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-S2** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 25 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

**PI/Porph-PAC-S3**



**PI/Porph-PI-S3**



**PI/Porph-PI/AuNP-S3**

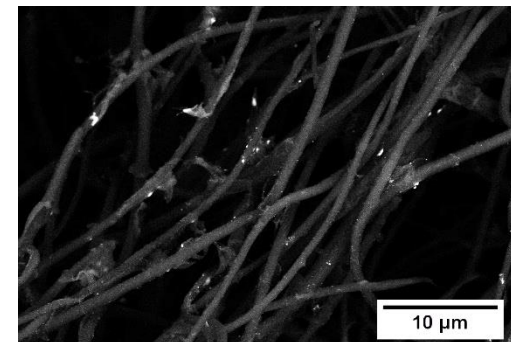
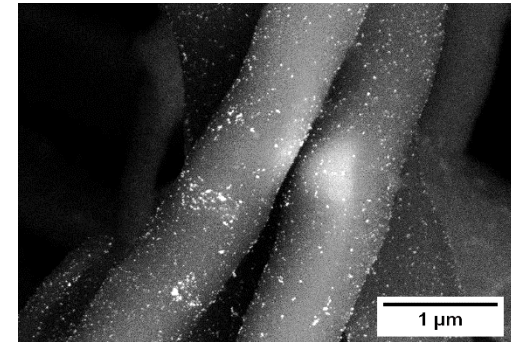
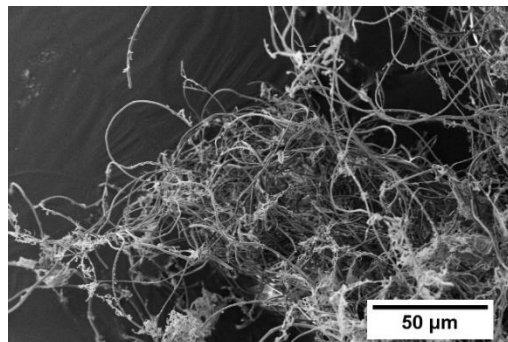
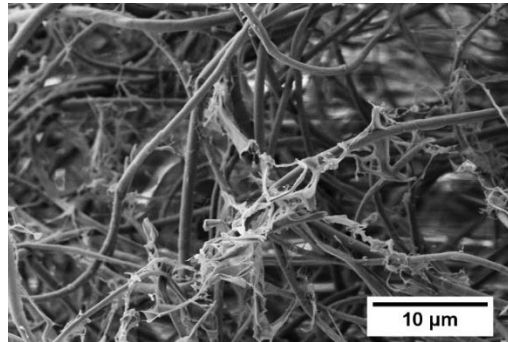
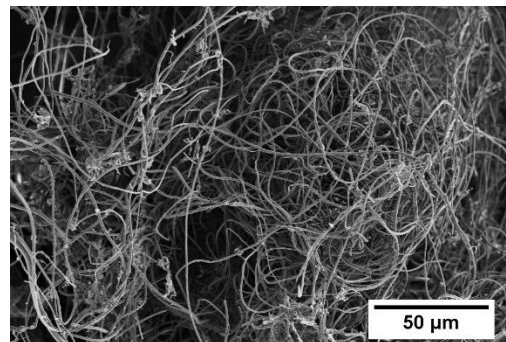
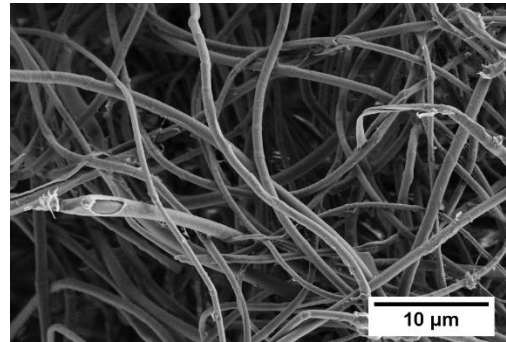


Abbildung 9-26: REM-Aufnahmen der Schwämme mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-S3** und **PI/Porph-PI-S3** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 500 und 2 500 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-S3** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 25 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

**PI/Porph-PAC-S4**



**PI/Porph-PI-S4**



**PI/Porph-PI/AuNP-S4**

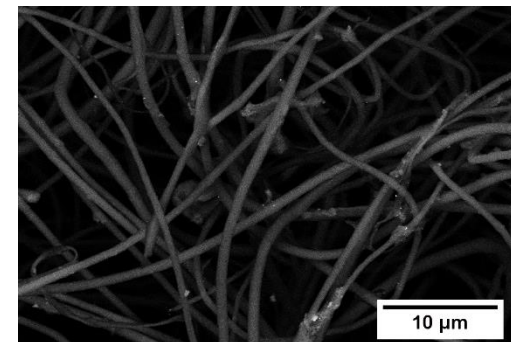
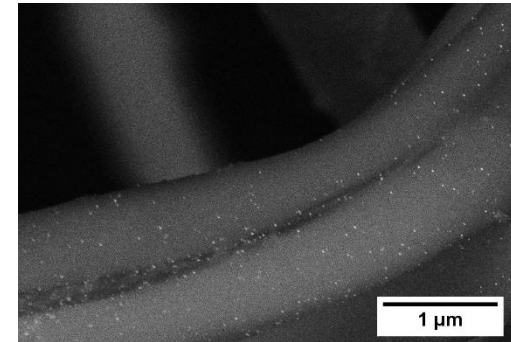


Abbildung 9-27: REM-Aufnahmen der Schwämme mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-S4** und **PI/Porph-PI-S4** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 500 und 2 500 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-S4** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 25 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.



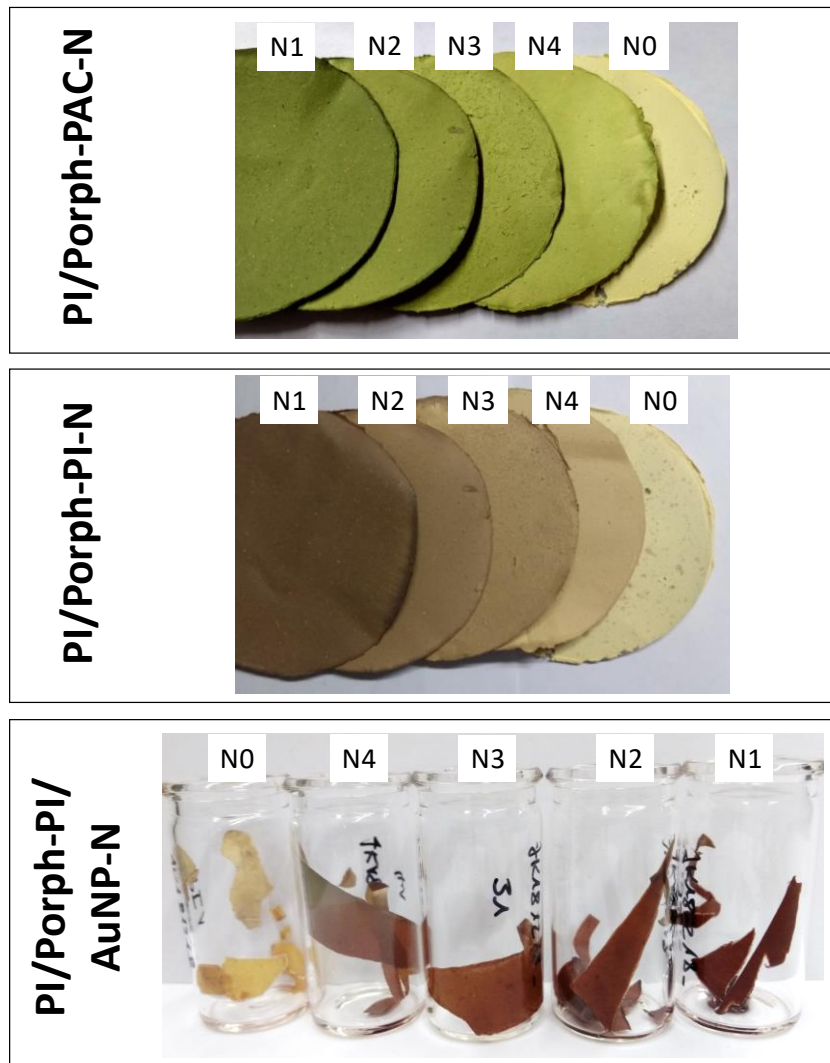


Abbildung 9-28: Foto der Porphyrin-funktionalisierten Faservliese (N1, N2, N3, N4) und des unfunktionalisierten Faservlieses (N0). Vor der Imidisierung zeigen die Faservliese (PI/Porph-PAC-N) auf Grund des sauren Charakters der Polyamidocarbonsäure eine für Porphyrin im sauren Milieu charakteristische grüne Farbe. Die Intensität der Farbe nimmt mit steigendem Porphyrin-Gehalt zu. Die imidisierten Faservliese (PI/Porph-PI-N) zeigen eine bräunliche Färbung, da beim Imidisierungsprozess die Säuregruppe durch den Ringschluss in eine Imidgruppe umgewandelt und das saure Milieu verschwindet. Durch die Funktionalisierung mit AuNP (PI/Porph-PI/AuNP-N) wird eine für AuNP charakteristische Rot-Färbung erhalten. Diese ist auf Grund der starken bräunlichen Färbung des Grundmaterials nur schwach erkennbar.

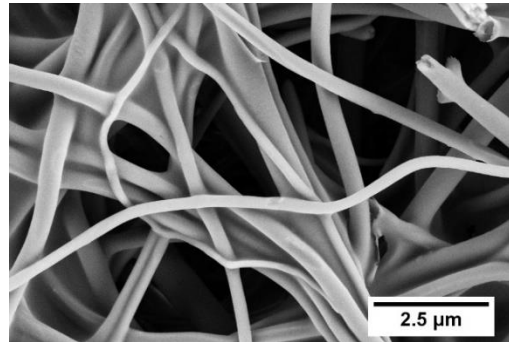
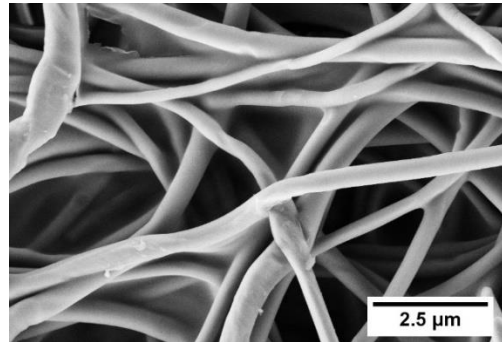
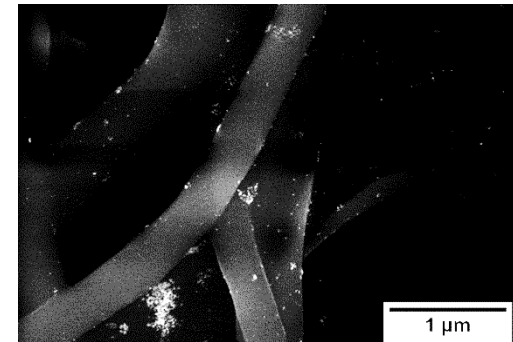
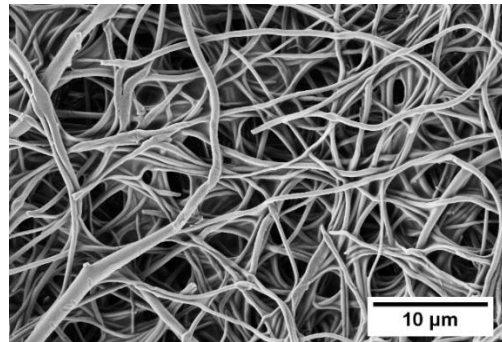
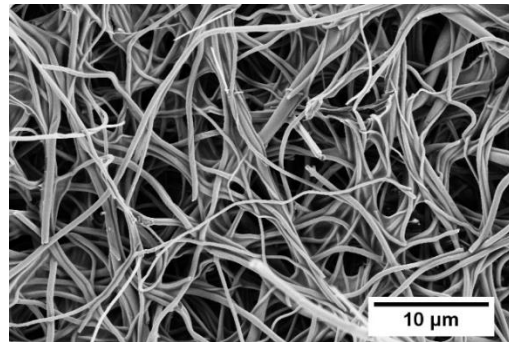
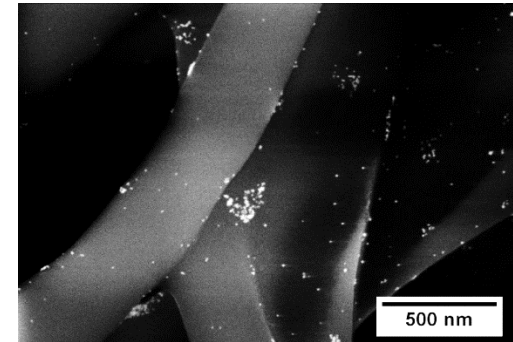
**PI/Porph-PAC-N1****PI/Porph-PI-N1****PI/Porph-PI/AuNP-N1**

Abbildung 9-29: REM-Aufnahmen der Faservliese mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-N1** und **PI/Porph-PI-N1** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 10 000 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-N1** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 25 000 und 50 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

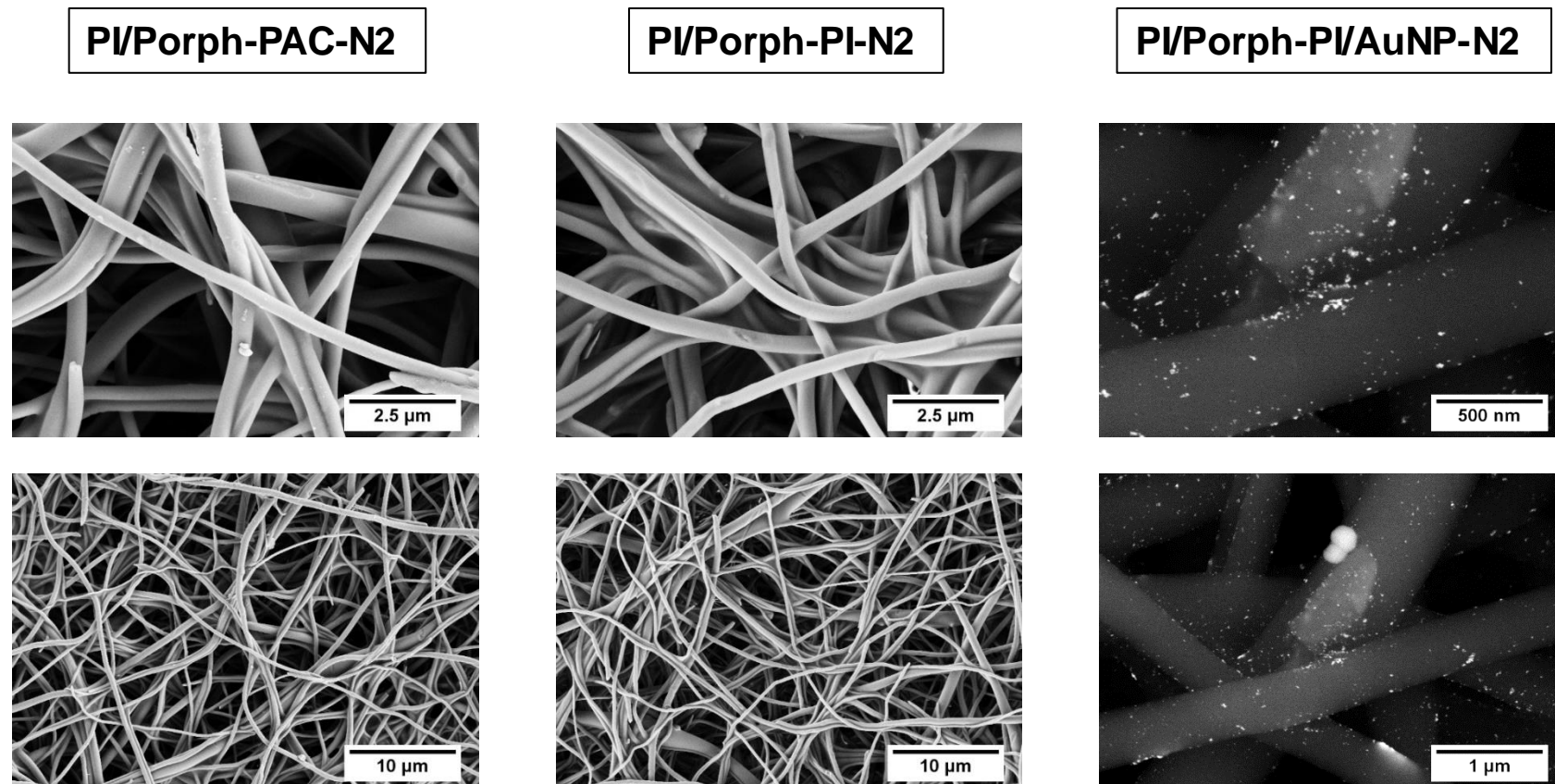


Abbildung 9-30: REM-Aufnahmen der Faservliese mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-N2** und **PI/Porph-PI-N2** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 10 000 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-N2** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 25 000 und 50 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

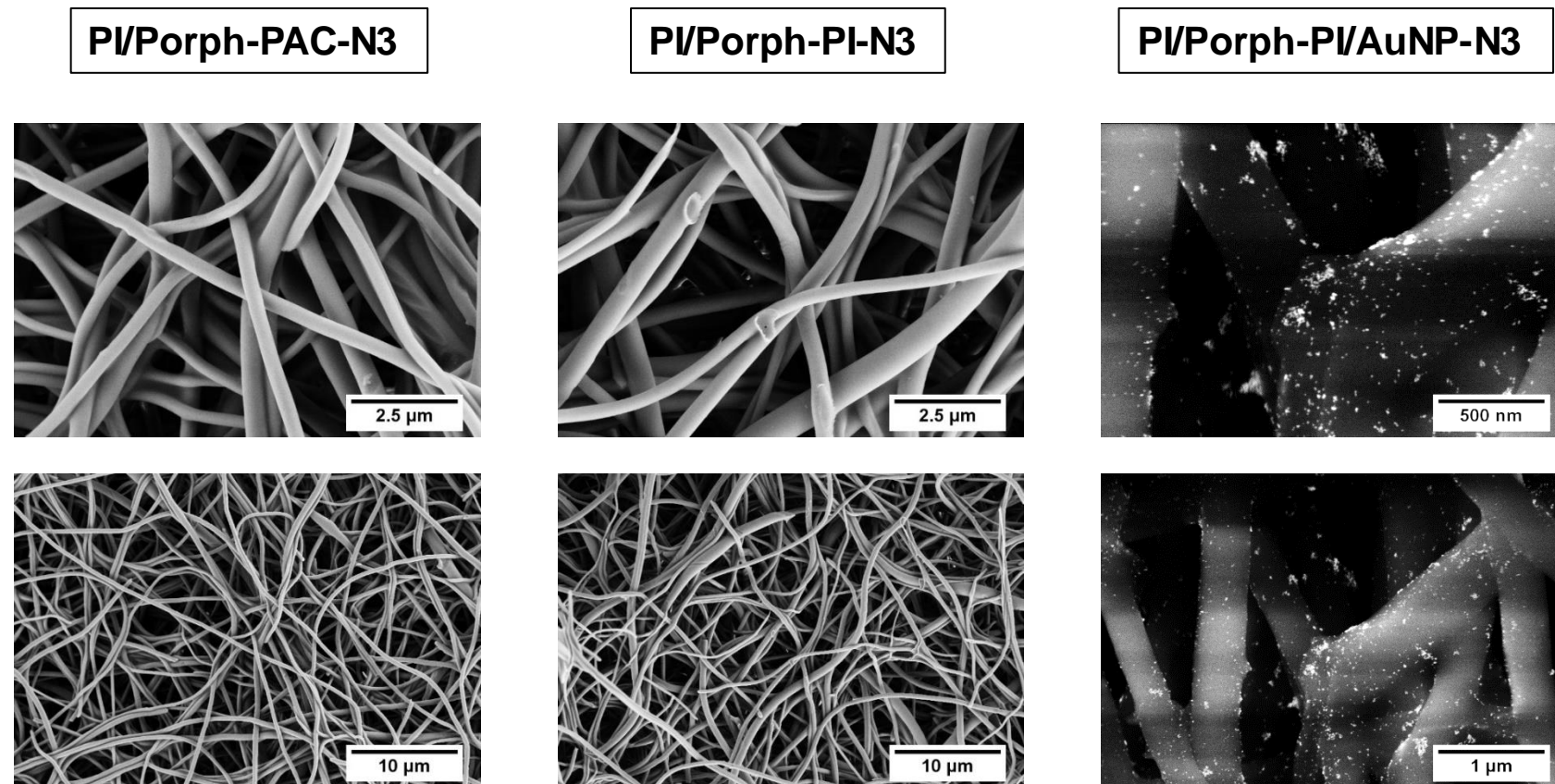


Abbildung 9-31: REM-Aufnahmen der Faservliese mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-N3** und **PI/Porph-PI-N3** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 10 000 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-N3** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 25 000 und 50 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

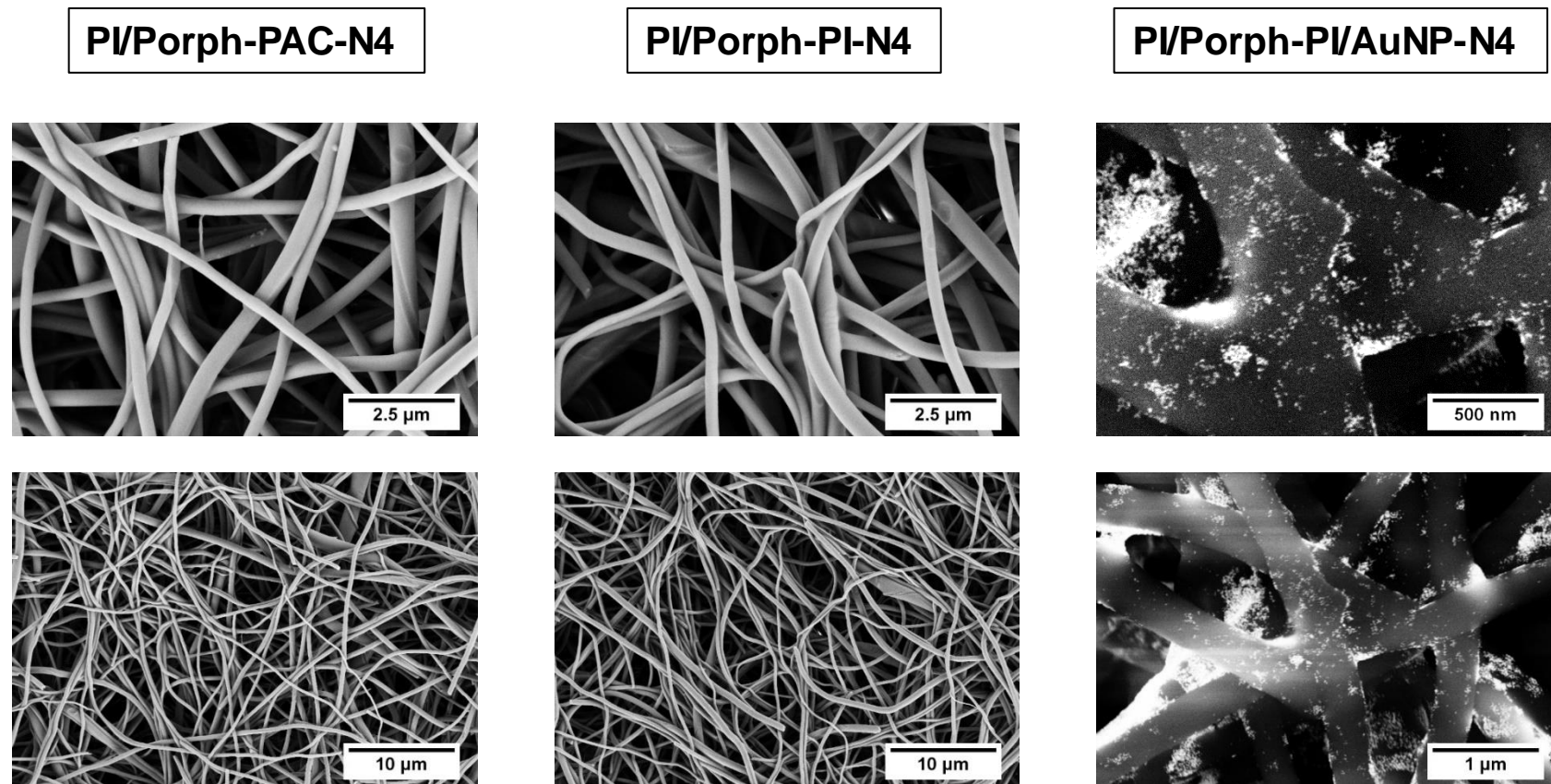


Abbildung 9-32: REM-Aufnahmen der Faservliese mit Porphyrin-Funktionalität, **PI/Porph-PAC-N4** und **PI/Porph-PI-N4** wurden bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 10 000 gemessen, **PI/Porph-PI/AuNP-N4** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 25 000 und 50 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

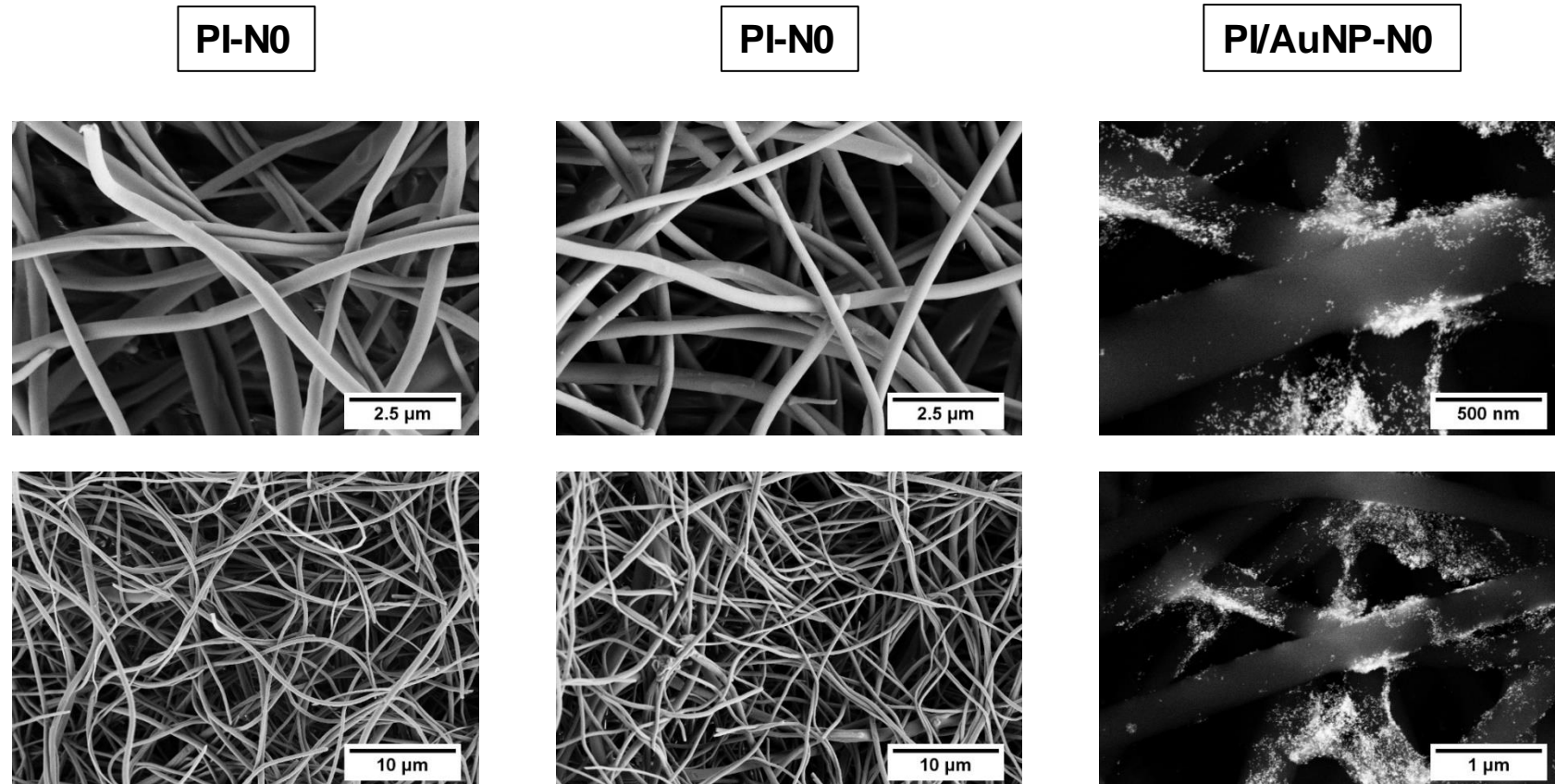


Abbildung 9-33: REM-Aufnahmen der Faservliese ohne Porphyrin-Funktionalität, **PI-N0** wurde bei 3 kV mit SE2-Detektor bei einer Vergrößerung von 2 500 und 10 000 gemessen, **PI/AuNP-N0** wurde bei 10 kV mit BSE-Detektor bei einer Vergrößerung von 25 000 und 50 000 gemessen. Hierbei werden die Materialunterschiede zwischen Polymer und Goldpartikel deutlich.

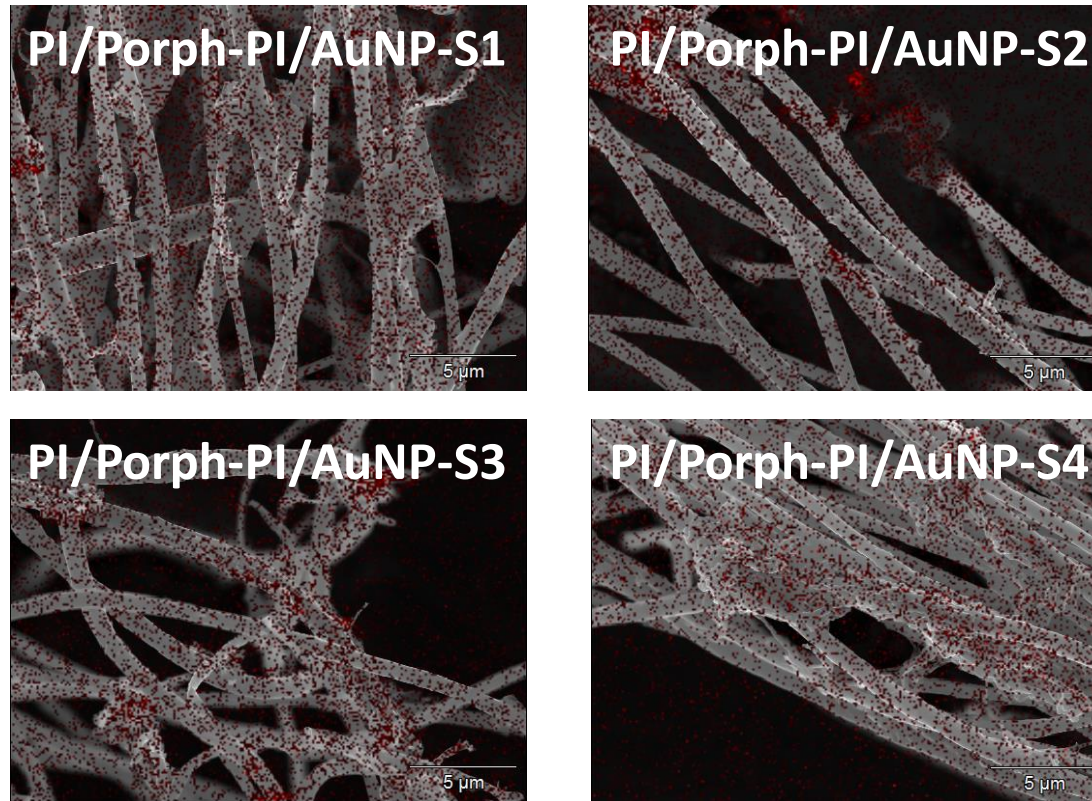


Abbildung 9-34: REM-Aufnahmen mit EDX-Messung bei 20 kV und einer Vergrößerung von 5 000 zeigen die Anlagerung von Gold auf der Faseroberfläche der Porphyrin-funktionalisierten Schwämme.

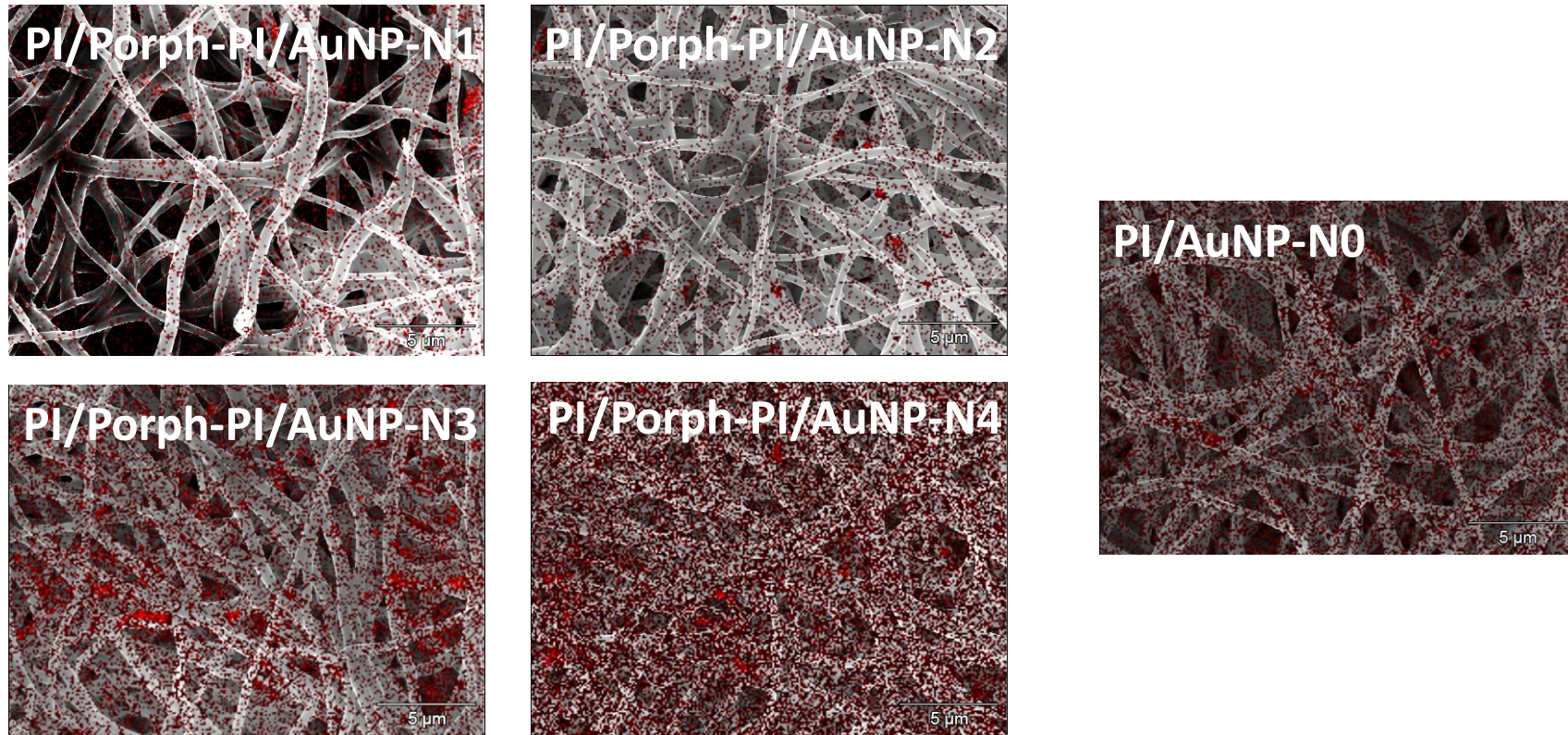


Abbildung 9-35: REM-Aufnahmen mit EDX-Messung bei 20 kV und einer Vergrößerung von 5 000 zeigen die Anlagerung von Gold auf der Faseroberfläche der Porphyrin-funktionalisierten Faservliese und des unfunktionalisierten Faservlieses.



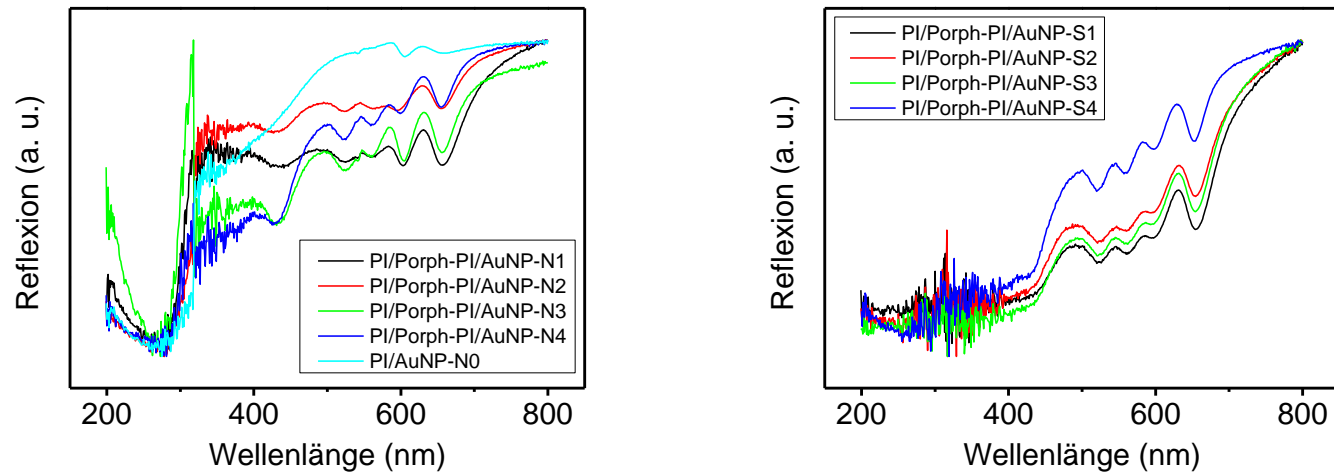


Abbildung 9-36: UV-Vis-Spektren der mit AuNP beladenen Faservliese (**PI/Porph-PI/AuNP-N**) und Schwämme (**PI/Porph-PI/AuNP-S**), gemessen in Reflexion. Im Bereich von 500 nm bis 650 nm sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Porphyrins erkennbar. Die charakteristische Bande für AuNP im Bereich von 520 nm – 600 nm wird von den Absorptionsbanden des Porphyrins überlagert.

Tabelle 9-4: Übersicht der durch katalytische Untersuchungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und TOF-Werte in Abhängigkeit vom Goldgehalt.

	<b>Goldgehalt<sup>[a]</sup></b>	<b>Geschwindigkeitskonstante<sup>[b]</sup></b>	<b>TOF<sup>[c]</sup> [h<sup>-1</sup>]</b>
	<b>[µg]</b>	<b>[10<sup>-6</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]</b>	
<b>PI/Porph-PI/AuNP-S1</b>	119	38.2 ± 5.2	2180 ± 150
<b>PI/Porph-PI/AuNP-S2</b>	70	26.5 ± 3.2	3520 ± 130
<b>PI/Porph-PI/AuNP-S3</b>	50	14.7 ± 0.4	3000 ± 160
<b>PI/Porph-PI/AuNP-S4</b>	36	12.9 ± 1.2	2820 ± 290
<b>PI/Porph-PI/AuNP-N1</b>	48	12.4 ± 11.2	1330 ± 420
<b>PI/Porph-PI/AuNP-N2</b>	81	36.4 ± 16.7	2370 ± 310
<b>PI/Porph-PI/AuNP-N3</b>	100	44.2 ± 12.9	2350 ± 140
<b>PI/Porph-PI/AuNP-N4</b>	153	50.9 ± 13.2	1620 ± 150
<b>PI-N0</b>	175	0.14 ± 0.01	-

[a] Goldgehalt einer 4 mg schweren Probe, ermittelt über ICP-OES; [b] Geschwindigkeitskonstanten wurden mittels logarithmischer Auftragung der Konzentrationsänderung des Eduktes über die Zeit ermittelt; [c] TOF-Werte wurden analog zur Literatur nach Gleichung 4 und 5 berechnet.

## 10. Literaturverzeichnis

- [1] P. Präve, U. Faust, W. Sittig, D. A. Sukatsch, *Handbuch Der Biotechnologie*, **1994**.
- [2] F. Schüth, *Chemie Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [3] G. Ertl, T. Gloyna, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2003**, *217*, 1207–1219.
- [4] G. Ertl, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 6724–6730.
- [5] B. A. Averill, J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Santen, R. A., van Leeuwen, *Catalysis: An Integrated Approach*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [6] G. B. Kauffman, *Chem. Educ.* **1999**, *4*, 186–197.
- [7] L. H. Gade, P. Hofmann, *Molecular Catalysts: Structure and Functional Design*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2014**.
- [8] W. N. Lipscomb, *Annu. Rev. Biochem.* **1983**, *52*, 17–34.
- [9] G. M. Whitesides, C.-H. Wong, *Angew. Chemie* **1985**, *97*, 617–638.
- [10] A. Listorti, J. Durrant, J. Barber, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 929–930.
- [11] J. J. Concepcion, R. L. House, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 15560–15564.
- [12] R. Noyori, *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 83–98.
- [13] R. Noyori, *Angew. Chemie* **2002**, *114*, 2108–2123.
- [14] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258–1266.
- [15] D. Stoltzenberg, *Chemie unserer Zeit* **1999**, *33*, 359–364.
- [16] V. Smil, *Nature* **1999**, *400*, 415.
- [17] K. Klier, in *Adv. Catal. Vol. 31*, **1982**, pp. 243–310.
- [18] R. M. Agny, C. G. Takoudis, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 50–55.
- [19] D. Schenk, *Chemie Mit Chemikalienkunde: Anorganischer Und Organischer Teil*, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, **1960**.
- [20] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **1995**.

- [21] A. O. Jaeger, *Ind. Eng. Chem.* **1929**, *21*, 627–632.
- [22] J. N. Armor, *Catal. Today* **2011**, *163*, 3–9.
- [23] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- [24] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405–408.
- [25] B. Perks, *Chem. World* **2010**, 48–50.
- [26] Y. L. Nong, N. N. Qiao, T. H. Deng, Z. N. Pan, Y. Liang, *Catal. Commun.* **2017**, *100*, 139–143.
- [27] S. N. Lanin, A. A. Bannykh, A. E. Vinogradov, N. V. Kovaleva, K. S. Lanina, S. A. Nikolaev, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2016**, *90*, 1427–1433.
- [28] C. H. Huang, H. Y. Lin, Y. Tzeng, C. H. Fan, C. Y. Liu, C. Y. Li, C. W. Huang, N. K. Chen, H. C. Chui, *Sensors Actuators, A Phys.* **2012**, *180*, 49–54.
- [29] P. Pinkhasove, H. Chen, M. W. G. M. Verhoeven, S. Sukhishvili, H. Du, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17954–17961.
- [30] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. MacQuarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481–494.
- [31] D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701.
- [32] F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, M. Yus, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3208–3214.
- [33] N. M. Mahmoodi, M. Arami, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 4754–4764.
- [34] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- [35] F. Mitschang, B. K. Dettlaff, J. P. Lindner, A. Studer, A. Greiner, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8784–8789.
- [36] J. A. M. Hepperle, F. Mitschang, A. K. Bier, B. K. Dettlaff, A. Greiner, A. Studer, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25976–25981.
- [37] J.-P. Lindner, C. Röben, A. Studer, M. Stasiak, R. Ronge, A. Greiner, H.-J. Wendorff, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 8874–8877.
- [38] Z. Sun, J. Zeng, H. Hou, H. Wickel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2005**, *130*, 15–19.

- [39] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 5576–5582.
- [40] U. Kreibig, *Phys. unserer Zeit* **2008**, *39*, 281–287.
- [41] M. Sametband, I. Shweky, U. Banin, D. Mandler, J. Almog, *Chem. Commun.* **2007**, 1142–1144.
- [42] V. Srivastava, D. Gusain, Y. C. Sharma, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 9803–9808.
- [43] X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319–326.
- [44] B. Ballarin, A. Mignani, F. Mogavero, S. Gabbanini, M. Morigi, *Appl. Clay Sci.* **2015**, *114*, 303–308.
- [45] P. Somasundaran, S. Chakraborty, Q. Qiang, J. Wang, R. Zhang, *J. Cosmet. Sci.* **2004**, S1–S17.
- [46] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5793–5805.
- [47] L. Guo, Y. Xu, A. R. Ferhan, G. Chen, D. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12338–12345.
- [48] L. Polavarapu, K. K. Manga, K. Yu, P. K. Ang, H. D. Cao, J. Balapanuru, K. P. Loh, Q. H. Xu, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2268–2274.
- [49] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10343–10345.
- [50] T. K. Indira, P. K. Lakshmi, *Int. Journal Pharm. Sci. Nanotechnol.* **2010**, *3*, 1035–1042.
- [51] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams, *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth Heinemann, Oxford, **1995**.
- [52] H. Kang, J. T. Buchman, R. S. Rodriguez, H. L. Ring, J. He, K. C. Bantz, C. L. Haynes, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 664–699.
- [53] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840–13851.
- [54] K. A. Flanagan, J. A. Sullivan, H. Müller-Bunz, *Langmuir* **2007**, *23*, 12508–12520.
- [55] T. K. Sau, A. L. Rogach, *Platin. Met. Rev.* **2013**, *57*, 123–126.
- [56] T. K. Sau, A. L. Rogach, in *Complex-Shaped Met. Nanoparticles Bottom-Up Synth.*

- Appl.*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, pp. 7–90.
- [57] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2007**, *58*, 3–7.
- [58] B. Gao, M. J. Rozin, R. A. Tao, *Nanoscale* **2013**, 5677–5691.
- [59] R. B. Grubbs, *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 197–215.
- [60] J. Kao, K. Thorkelsson, P. Bai, B. J. Rancatore, T. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2654–2678.
- [61] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hiller, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [62] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13939–13948.
- [63] B. V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317–3328.
- [64] M. S. Köhn Serrano, T. A. F. König, J. S. Haataja, T. I. Löbbling, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Fery, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 215–220.
- [65] M. R. Dewi, G. Laufersky, T. Nann, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34217–34220.
- [66] P. Prielcel, H. A. Salami, R. H. Padilla, Z. Zhong, J. A. Lopez-Sanchez, *Chinese J. Catal.* **2016**, *37*, 1619–1650.
- [67] D. Le Corre, J. Bras, A. Dufresne, *Biomacromolecules* **2010**, 1139–1153.
- [68] P. Buffat, J. P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287–2298.
- [69] D. M. P. Mingos, *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles I*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Oxford, **2014**.
- [70] D. M. P. Mingos, *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Oxford, **2014**.
- [71] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223–2253.
- [72] S. Agarwal, M. Burgard, A. Greiner, J. Wendorff, *Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers*, Walter De Gruyter, Berlin/Boston, **2016**.
- [73] J. H. Wendorff, S. Agarwal, A. Greiner, *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2012**.

- [74] G. Taylor, P. R. S. L. A, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1964**, 280, 383–397.
- [75] R. Dersch, A. Greiner, M. Steinhart, J. H. Wendorff, *Chemie Unserer Zeit* **2005**, 39, 26–35.
- [76] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 219, 107–171.
- [77] Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1929–1932.
- [78] A. Holzmeister, M. Rudisile, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 4859–4867.
- [79] A. Holzmeister, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 49, 148–153.
- [80] M. Graeser, E. Pippel, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2007**, 40, 6032–6039.
- [81] M. Gensheimer, A. Brandis-Heep, S. Agarwal, R. K. Thauer, A. Greiner, *Macromol. Biosci.* **2011**, 11, 333–337.
- [82] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 276–282.
- [83] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 70–72.
- [84] D. Hussain, F. Loyal, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51, 3989–3997.
- [85] M. Thieme, S. Agarwal, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 1335–1344.
- [86] J. Sun, K. Bubel, F. Chen, T. Kissel, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 2077–2083.
- [87] S. H. Jiang, G. G. Duan, H. Q. Hou, A. Greiner, S. Agarwal, *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, 4, 4366–4372.
- [88] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2002**, 35, 2429–2431.

- [89] M. Bognitzki, H. Q. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637–640.
- [90] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 5770–5805.
- [91] A. Bayu, D. Nandiyanto, K. Okuyama, *Adv. Powder Technol.* **2011**, *22*, 1–19.
- [92] F. Iskandar, L. Gradon, K. Okuyama, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *265*, 296–303.
- [93] D. Sen, S. Mazumder, J. S. Melo, A. Khan, S. Bhattacharya, S. F. D’Souza, *Langmuir* **2009**, *25*, 6690–6695.
- [94] P. Tewa-Tagne, S. Briançon, H. Fessi, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2007**, *30*, 124–35.
- [95] R. S. Langer, D. A. Tirrel, in *Polym. Sci. A Compr. Ref.*, Elsevier, **2012**.
- [96] J. E. McGrath, M. A. Hickner, R. Höfer, in *Polym. Sci. A Compr. Ref.*, Elsevier, **2012**, pp. 1–3.
- [97] T. Kemala, E. Budianto, B. Soegiyono, *Arab. J. Chem.* **2012**, *5*, 103–108.
- [98] E. Sanchez, A. Moreno, M. Vicent, M. D. Salvador, V. Bonache, E. Klyatskina, I. Santacruz, R. Moreno, *Surf. Coatings Technol.* **2010**, *205*, 987–992.
- [99] S. J. Russel, *Handbook of Nonwovens*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, **2007**.
- [100] I. M. Hutten, *Handbook of Nonwoven Filter Media*, Elsevier, Oxford, **2007**.
- [101] D. B. Purchas, K. Sutherland, *Handbook of Filter Media*, Elsevier, Oxford, **2002**.
- [102] M. Latifi, H. V. Tafreshi, B. Pourdeyhimi, *Text. Res. J.* **2008**, *78*, 518–523.
- [103] M. Langner, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 351–355.
- [104] M. Allendorf, *Electrochem Soc. Interface* **1998**, *1*, 36–39.
- [105] M. D. Allendorf, *Electrochem. Soc. Interface* **2001**, 34–38.
- [106] A. Greiner, S. Mang, O. Schäfer, P. Simon, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 1–15.
- [107] P. Simon, S. Mang, A. Hasenhindl, W. Gronski, A. Greiner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8775–8780.
- [108] K. Smalara, A. Giełdoń, M. Bobrowski, J. Rybicki, C. Czaplewski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4296–4303.



- [109] C. Schmidt, V. Stumpflen, J. H. Wendorff, A. Hasenhindl, W. Gronski, M. Ishaque, A. Greiner, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 232–235.
- [110] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **2003**, *4*, 3027–3039.
- [111] S. Jiang, S. Agarwal, A. Greiner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 15520–15538.
- [112] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.
- [113] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45.
- [114] S. P. Leys, A. Hill, *The Physiology and Molecular Biology of Sponge Tissues*, Elsevier Ltd., **2012**.
- [115] S. Jiang, B. Uch, S. Agarwal, A. Greiner, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9*, 32308–32315.
- [116] S. Jiang, S. Reich, B. Uch, P. Hu, S. Agarwal, A. Greiner, *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9*, 34286–34293.
- [117] G. Duan, M. Koehn-Serrano, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1–6.
- [118] G. Emig, *Chemie unserer Zeit* **1987**, *21*, 128–137.
- [119] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2013**.
- [120] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [121] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chemie* **2005**, *117*, 8062–8083.
- [122] L. Djakovitch, M. Wagner, C. G. Hartung, M. Beller, K. Koehler, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *219*, 121–130.
- [123] J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3215–3216.
- [124] J. A. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *73*, 1319–1324.
- [125] W. Siecke, *Angew* **1936**, *49*, 475–478.
- [126] G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzger, *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, **1995**.

- [127] D. E. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. P. Knops-Gerrits, P. R. F., P. A. Jacobs, *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 157–184.
- [128] R. Jothiramalingam, M. K. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6162–6172.
- [129] H. L. Xie, Y. X. Fan, C. H. Zhou, Z. X. Du, E. Z. Min, Z. H. Ge, X. N. Li, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2008**, *22*, 25–39.
- [130] W. Luo, S. Zafeiratos, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2432–2442.
- [131] A. K. Santra, D. W. Goodman, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, R31–R62.
- [132] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987–4043.
- [133] A. Srivastav, V. C. Srivastava, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 1133–1140.
- [134] R. T. Yang, A. J. Hernández-Maldonado, F. H. Yang, *Science* **2003**, *301*, 79–81.
- [135] H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, B. C. H. Krutzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2327–2334.
- [136] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy* **2006**, *31*, 425–451.
- [137] R. Trane, S. Dahl, M. S. Skjøth-Rasmussen, A. D. Jensen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6447–6472.
- [138] R. J. Baxter, P. Hu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4379–4381.
- [139] J. Shan, H. Tenhu, *Chem. Comm.* **2007**, 4580–4598.
- [140] S. Chakraborty, S. W. Bishnoi, V. H. Pérez-Luna, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5947–5955.
- [141] I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper, M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16398–16399.
- [142] M. R. Ivanov, H. R. Bednar, A. J. Haes, *ACS Nano* **2009**, *3*, 386–394.
- [143] M. P. Busson, B. Rolly, B. Stout, N. Bonod, E. Larquet, A. Polman, S. Bidault, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5060–5065.
- [144] V. J. Gandubert, R. B. Lennox, *Langmuir* **2005**, *21*, 6532–6539.
- [145] R. Sharma, G. P. Holland, V. C. Solomon, H. Zimmermann, S. Schiffenhaus, S. A. Amin, D. A. Buttry, J. L. Yarger, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16387–16393.

- [146] G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2172–2183.
- [147] C.-T. Kuo, J.-Y. Yu, M.-J. Huang, C. Chen, *Langmuir* **2010**, *26*, 6149–6153.
- [148] J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann, R. Kraehnert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1296–1301.
- [149] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42*, 449–452.
- [150] H. Wu, Z. Liu, X. Wang, B. Zhao, J. Zhang, C. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 142–148.
- [151] D. S. Jung, T. H. Hwang, S. Bin Park, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2092–2097.
- [152] K. Elkharraz, A. Dashevsky, R. Bodmeier, *J. Microencapsul.* **2003**, *20*, 661–673.
- [153] N. Bock, M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, T. R. Dargaville, *Polymers (Basel)*. **2011**, *3*, 131–149.
- [154] P. Tewa-Tagne, S. Briançon, H. Fessi, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2007**, *30*, 124–135.
- [155] Y. Takashima, R. Saito, A. Nakajima, M. Oda, A. Kimura, T. Kanazawa, H. Okada, *Int. J. Pharm.* **2007**, *343*, 262–269.
- [156] H. Y. Huang, Y. T. Shieh, C. M. Shih, Y. K. Twu, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 906–910.
- [157] T. Taguchi, K. Isozaki, K. Miki, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6462–6467.
- [158] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232–1261.
- [159] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 1242–1266.
- [160] M. Stratakis, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4469–4506.
- [161] G. Chen, I. Roy, C. Yang, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2826–2885.
- [162] G. Haran, L. Chuntunov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5539–5580.
- [163] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75–87.
- [164] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2129–2132.

- [165] P. A. Sermon, P. B. Wells, D. A. Buchanan, G. Webb, G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2004**, 444–445.
- [166] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577–5587.
- [167] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. MacQuarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481–494.
- [168] F. Mitschang, B. K. Dettlaff, J.-P. P. Lindner, A. Studer, A. Greiner, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8784–8789.
- [169] J. A. M. Hepperle, F. Mitschang, A. K. Bier, B. K. Dettlaff, A. Greiner, A. Studer, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25976–25981.
- [170] F. Mitschang, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Greiner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 4972–4975.
- [171] X. Hou, Q. Li, L. Jia, Y. Li, Y. Zhu, A. Cao, *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 551–562.
- [172] G. M. Kim, A. Wutzler, H. J. Radusch, G. H. Michler, P. Simon, R. A. Sperling, W. J. Parak, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4949–4957.
- [173] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690–1693.
- [174] Y. Chen, N. Li, Y. Yang, Y. Liu, C. Chemistry, S. H. Yun, S. Y. Jeong, I. C. Kwon, K. Choi, K. Kim, et al., *Anal. Chem.* **2014**, *79*, 4215–4221.
- [175] P. Wagener, A. Ibrahimkuty, Shyjumon, Menzel, A. Plech, S. Barcikowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3068–3074.
- [176] P. Raffa, C. Evangelisti, G. Vitulli, P. Salvadori, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3221–3224.
- [177] P. Hanefeld, F. Sittner, W. Ensinger, A. Greiner, *e-Polymers* **2006**, 1–6.
- [178] Y.-S. Yeh, J. James, H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1990**, *28*, 545–568.
- [179] F. Mitschang, B. K. Dettlaff, J.-P. Lindner, A. Studer, A. Greiner, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8784–8789.
- [180] J. A. M. Hepperle, F. Mitschang, A. K. Bier, B. K. Dettlaff, A. Greiner, A. Studer, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25976–25981.

- [181] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, T. Pal, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4596–4605.
- [182] M. García-Mota, N. Cabello, F. Maseras, A. M. Echavarren, J. Pérez-Ramírez, N. Lopez, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1624–1629.
- [183] X. Zhang, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, *J. Catal.* **2009**, *265*, 155–160.
- [184] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036–7041.
- [185] T. Taguchi, K. Isozaki, K. Miki, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6462–6467.
- [186] F.-Z. Su, L. He, J. Ni, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Commun.* **2008**, 3531–3533.
- [187] J. P. Lange, V. Otten, *J. Catal.* **2006**, *238*, 6–12.
- [188] J. P. Lange, C. M. A. M. Mesters, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *210*, 247–255.
- [189] W. Anannarukan, S. Tantayanon, D. Zhang, E. A. Alemán, D. A. Modarelli, F. W. Harris, *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 4936–4945.
- [190] Y. Lv, J. Wu, L. Wan, Z. Xu, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 10609–10615.
- [191] S. Reich, M. Burgard, M. Langner, S. Jiang, X. Wang, S. Agarwal, B. Ding, J. Yu, A. Greiner, *npj Flex. Electron.* **2018**, 1–6.
- [192] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.

## 11. Danksagung

Mein großer Dank geht an Prof. Dr. Andreas Greiner, der mir es als mein Doktorvater diese Arbeit ermöglichte. Für die wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen, die das Thema zu dem machen konnten, zu dem es geworden ist. Prof. Dr. Seema Agarwal möchte ich ebenfalls für ihre besondere Herangehensweise an Problemstellungen und die Unterstützung bei Publikationen danken. Beiden möchte ich für die Möglichkeit der Etablierung neuer Ideen für Analytik und den hierfür nötigen finanziellen Beitrag danken. Dr. Holger Schmalz danke ich für das stets offene Ohr und die neuen Ideen die er zu dieser Arbeit beigetragen hat. Weiterhin möchte ich der Deutschen Forschungsgesellschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 840, Mesostrukturen, für die finanzielle Unterstützung mit dem Projekt B8 (Mesoskopisch strukturierte funktionale Kompositvliese für Anwendungen in der Separation und Katalyse) danken. Prof. Dr. Andreas Greiner, Prof. Dr. Birgit Weber und Prof. Dr. Peter Strohrigel danke ich für das Mentorat während meiner Promotion im Rahmen des BayNat-Programmes.

Bei Dr. Ziyin Fan möchte ich mich für die Vorarbeiten zum Thema der Sprühgetrockneten Partikeln bedanken, welche diesen Teil der Promotion ins Rollen gebracht haben. Für eine Arbeit in diesem Umfang sind viele Unterstützungen mit Analytik und Methoden nötig. Daher möchte ich dem BPI, im besonderen Martina Heider, für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen danken. Für ihre immerwährende Unterstützung und gute Laune bei REM-, EDX- und STEM-Messungen und für die kleinen Tipps, welche die Bilder noch schöner machten. Carmen Kunert danke ich für die TEM-Messungen und die Anfertigung von Mikrotomschnitten. Matthias Burgard möchte ich für die Unterstützung bei REM-Aufnahmen, GC- und GC/MS-Messungen danken und die vielen Diskussionen die zu neuen Denkansätzen führten. Dr. Martin Dulle, Dr. Sabine Rosenfeldt und Prof. Dr. Anna Schenk danke ich für Durchführungen von SAXS-Messungen. Christian Hils und Dr. Judith Schöbel möchte ich für

## Danksagung

---

die Hilfe bei ICP-OES-Messungen und TEM-Aufnahmen danken. Mein Dank geht auch an Michael Mader für Konfokal-Lasermikroskop-Aufnahmen, Martin Pretscher für GC/MS-Messungen, Dr. Tobias Moss für die Unterstützung bei PPX-Beschichtungen und Dektak-Messungen und Dr. Thomas Lunkenbein für HR-TEM-Aufnahmen. Bianca Uch und Rika Schneider danke ich für GPC- und AF4-Messungen und für die tolle Zeit und die gute Laune im „Uschi-Labor“.

Meinen Freunden danke ich, dass diese auch in schwierigen und stressigen Zeiten mich stets mit Aufmunterungen und einer Schulter zum Anlehnen unterstützt haben. Aber vor allem für die schönen Zeiten abseits der Arbeit, die ich mit Ihnen erleben durfte.

Meinen Schwestern danke ich für jedes Lachen, das mich den Weg über begleitet hat. Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, die mich meinen ganzen Lebensweg unterstützt haben und mir das ermöglicht haben, was ich heute erreicht habe. Für ihre fürsorgliche Art, ihre Unterstützung und ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten.

## 12. (Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

*Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG).*

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.*

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.*

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.*

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.*

.....

Ort, Datum, Unterschrift