

Nanoglas-Verkapselung funktionaler organischer Verbindungen für optisch anisotrope Beschichtungen**

Matthias Stöter, Bernhard Biersack, Sabine Rosenfeldt, Markus J. Leitl, Hussein Kalo, Rainer Schobert, Hartmut Yersin, Geoffrey A. Ozin, Stephan Förster und Josef Breu*

Abstract: Funktionale Moleküle lassen sich mit einem neuen Verfahren zwischen zwei 1 nm dünnen Schichten verkapseln, die ähnlich wie Glas transparent und chemisch inert sind. Geordnete Wechsellagerungen von alternierenden organischen und osmotisch quellfähigen Na^+ -Zwischenschichten delaminieren spontan zu Doppelschichten bestehend aus zwei Silicatschichten, welche die organische Zwischenschicht einschließen. Die neue Technik ist geeignet, um hydrophobe, funktionale Moleküle zu maskieren und vollständig in Wasser dispergierbar zu machen. Die Doppelschichten besitzen durch die laterale Ausdehnung von 5000 nm und die Dicke von 4.5 nm ein Aspektverhältnis von >1000. Die Kombination aus strukturimmanenter Anisotropie der Silicatschichten und der aus dem begrenzten Raum zwischen den Schichten resultierenden Vorzugsorientierung eingelagelter Moleküle erlaubt es, Nanokompositfilme mit einer definierten Orientierung der eingekapselten Moleküle herzustellen, die sich in der Folge durch anisotrope optische Eigenschaften auszeichnen.

Die industrielle Anwendung funktionaler organischer Verbindungen wird häufig durch thermische und/oder oxidative Labilität eingeschränkt. Auch ihre Prozessierbarkeit ist vielfach durch eine begrenzte Wasserlöslichkeit limitiert. Bei Arzneimitteln ist oft eine Maskierung von Vorteil, und eine möglichst gezielte Wirkstofffreisetzung wird angestrebt.^[1]

[*] M. Stöter, Dr. H. Kalo, Prof. Dr. J. Breu
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: Josef.Breu@uni-bayreuth.de

Dr. B. Biersack, Prof. Dr. R. Schobert
Organische Chemie I, Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)

Dr. S. Rosenfeldt, Prof. Dr. S. Förster
Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)

M. J. Leitl, Prof. Dr. H. Yersin
Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstr. 31, 93053 Regensburg (Deutschland)

Prof. G. A. Ozin
Department of Chemistry, University of Toronto
80, St George Street, Toronto, M5S 3H6 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 840) finanziell unterstützt. Wir danken Prof. A. Fery, Physikalische Chemie II, Universität Bayreuth, für die Möglichkeit der Nutzung des AFM-Gerätes. G.A.O. ist Government of Canada Research Chair in Materials Chemistry and Nanochemistry. Er dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für die Unterstützung seiner Arbeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411137> zu finden.

Durch Verkapselung lassen sich selbst hoch reaktive S_3^- -Anionen dauerhaft stabilisieren, wie am Beispiel der Ultramarine deutlich wird. Bei Einlagerungsverbindungen kommt außerdem hinzu, dass sich die funktionale Spezies nicht länger in direktem Kontakt zum umgebenden Lösungsmittel befindet. Dadurch wird die Dispergierbarkeit einzig und allein durch die Oberflächeneigenschaften des Hybridmaterials bestimmt. Mit einem hohen Oberflächenpotential kann sogar eine stabile Dispergierung erreicht werden.^[2]

Schichtförmige Wirtverbindungen bieten von Natur aus den Vorteil einer ausgeprägten strukturimmanenten Anisotropie. Deshalb werden im Zwischenschichtraum eingelagerte organische Verbindungen durch die umgebenden Schichten ausgerichtet.^[3,4] Diese kontrollierte Molekülorientierung ist z.B. für eine effizientere Lichtabsorption in organischen Solarzellen oder für Spintronics wichtig.^[5,6] In diesem Zusammenhang wurde kürzlich von Kunz et al. über eine polarierte Lichtemission nach Einlagerung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$) in ein synthetisches Tonmineral berichtet.^[7]

Vor kurzem haben wir einen Weg zur Synthese von geordneten, funktionalen Wechsellagerungen vorgestellt, bei denen organische mit anorganischen Na^+ -Zwischenschichten streng alternieren.^[8] Überraschenderweise ist es uns nun gelungen, diese geordneten Strukturen spontan zu Doppelschichten zu delaminieren, bei denen eine zentrale organische Schicht aus orientierten, fluoreszierenden Molekülen durch zwei hochtransparente, flexible Silicatschichten eingekapselt wird. Durch das hohe Aspektverhältnis der delaminierten Doppelschichten lassen sich durch Aufstreichen auf plane Substrate Filme mit perfekter Textur herstellen, wodurch es dann zu einer pseudo-epitaxialen Orientierung der funktionalen Einheit kommt.

Wird Natrium-Hectorit ($[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oxt}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$) (Na-hec) aus der Schmelze synthetisiert, weist er eine nahezu perfekt homogene Schichtladungsdichte auf.^[9] Wenn dann im Zwischenschichtraum eingelagerte molekulare Kationen dichtgepackte Strukturen ausbilden, die eine vom Schichtsilicat abweichende Ladungsdichte besitzen, kommt es in der Folge zur Ausbildung geordneter Wechsellagerungen.^[8]

Wird beispielsweise die fluoreszierende Stilbazolumverbindung (*N*-Hexadecyl-4-(3,4,5-trimethoxystyryl)-pyridinium (in der Folge mit Farbstoff abgekürzt) in den in vorangegangenen Arbeiten eingehend charakterisierten Na-hec^[9] eingelegt, und zwar mit einem Anteil von genau 38% der ursprünglichen Na^+ -Ionen, wird eine perfekt geordnete Wechsellagerung ausgebildet.^[8] Diese ist aufgebaut aus einer strikt alternierenden Abfolge von hydratisierten Na^+ - und Farb-

stoff-Schichten. Die Bildung dieser eindimensional kristallinen Heterostruktur basiert auf der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen interkaliertem und in Lösung verbleibendem Anteil an Farbstoff. Einerseits sollte der Farbstoff den Zwischenschichtraum bevorzugen, wofür eine bestimmte Hydrophobie essentiell ist, andererseits ist für die Gleichgewichtseinstellung eine gewisse Löslichkeit nötig. Für den gegebenen Farbstoff wurde diese Balance durch den partiellen Austausch in einer Ethanol-Wasser-Mischung im Verhältnis von 4:1 gewährleistet. Bei anderen Farbstoffen muss die Löslichkeit entsprechend angepasst werden. In dem verwendeten Lösungsmittelgemisch bleibt die Quellung der Na^+ -Zwischenschichten auf das Zweischichthydrat beschränkt, weshalb bei der Synthese der Wechselregelung keinerlei Exfolierung beobachtet wurde.^[8] Zu unserer Überraschung haben wir nun entdeckt, dass das mikrokristalline Pulver in entionisiertem Wasser quillt (Abbildung 1). Unter

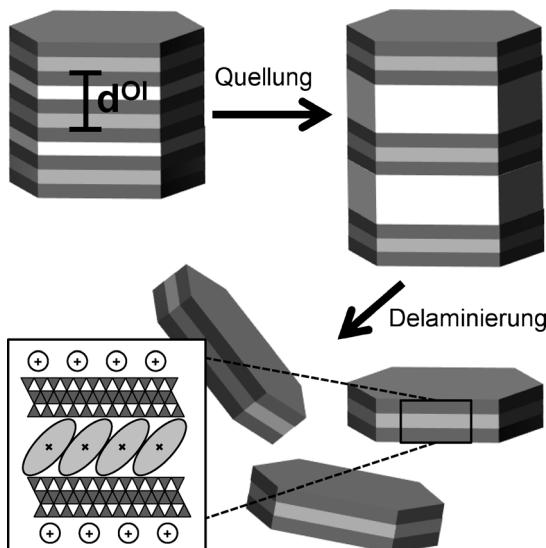


Abbildung 1. Die Delaminierung von geordnet wechselgelagerten Pulvern entlang gequollener Na^+ -Zwischenschichten (weiß) führt zu wasserdispergierbaren Doppelschichten mit eingekapselten und orientierten, hydrophoben Farbstoffzwischenschichten (grau).

großem Volumenzuwachs wird ein gelbes Gel hoher Viskosität gebildet (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen), was auf eine Delaminierung der eindimensionalen Kristalle in dünnere Nanoplättchen hindeutet. Bei höheren Verdünnungen entstehen stabile Suspensionen, die eine „Schlierentextur“ aufweisen, was die gute Stabilität in Wasser belegt (Abbildung S2). Wird eine verdünnte Suspension auf einer flachen Unterlage getrocknet, bildet sich ein Film, der gegenüber Wasser eine ähnlich gute Benetzbarkeit zeigt wie Na-hec (Abbildung S3). Dies deutet darauf hin, dass der hydrophobe Farbstoff beim Quellen nicht freigesetzt wird, sondern durch die Interkalation irreversibel immobilisiert wurde. Das wird durch die Messung des Strömungspotentials der verdünnten Suspension bestätigt. Die Doppelschichten zeigen ein stark negatives Potential in der Größenordnung des Potentials von vollständig delaminierten Na-hec, was auf eine ähnliche Oberflächenladung hindeutet.

Offensichtlich reicht die Hydrationsenthalpie der Na^+ -Zwischenschichten aus, um osmotisches Quellen, bei dem der Abstand zwischen den Schichten nur vom Verhältnis Schichtsilicat/Wasser abhängt, zu gewährleisten. Während des Quellens verbleibt der Farbstoff zwischen den 1 nm dünnen Silicatschichten. Die verdünnten Suspensionen sind transparent (Abbildung S4, rechts). Die Streuung des grünen Laserstrahls und eine homogene Fluoreszenz unter UV-Licht (366 nm) deuten auf eine homogene Dispergierung der eingekapselten Farbstoffmoleküle hin (Abbildung S4, links).

Den endgültigen Beweis für die Bildung von Doppelschichten liefert die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS). Das SAXS-Streubild der geordnet wechselgelagerten Kristalle skaliert im vorderen q -Bereich ($q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$) mit q^{-4} , wie es typischerweise bei voluminösen dreidimensionalen Objekten, wie Kristallen, beobachtet wird. Dies bestätigt die mesoskopische Längenskala der eindimensionalen Kristalle (Abbildung 2d). Bei der höchstverdünnnten (2.5 Gew.-%)

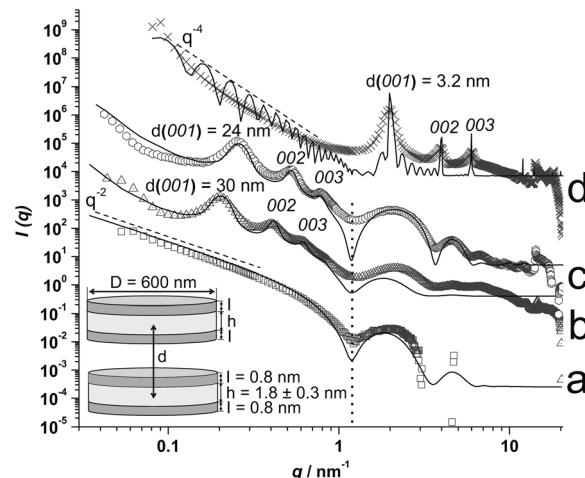


Abbildung 2. Experimentell bestimmte SAXS-Intensitäten (Symbole) von wässrigen Suspensionen mit a) 2.5 Gew.-% (Quadrat), b) 15 Gew.-% (Dreiecke), c) 20 Gew.-% (Sechsecke), sowie d) von geordnet wechselgelagertem Pulver (Kreuze). Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf berechnete Intensitäten basierend auf dem „Hamburger-Modell“ (vgl. Hintergrundinformationen). Die gepunktete Linie kennzeichnet die Position des ersten Formfaktorminimums, welches mit der Dicke der „Hamburger“ korreliert ($h+2l$). Die Skalierungsgesetze sind durch gestrichelte Linien für die Suspension mit 2.5 Gew.-% und für das geordnet wechselgelagerte Pulver angegeben.

Suspension ändert sich die Steigung zu q^{-2} , was eher bei plättchenförmigen Objekten typisch ist (Abbildung 2a). Diese Änderung des Abfallverhaltens deutet auf ein starkes Ansteigen des Aspektverhältnisses hin und ist auf eine Delaminierung unter Bildung dünnerer Plättchen beim Quellen zurückzuführen. Dies wird durch die kontinuierliche Verschiebung des durchschnittlichen Abstandes zwischen den Doppelschichten (d) (kleinere q -Werte) mit zunehmendem Wassergehalt bestätigt. Der d -Wert von 3.2 nm des geordnet wechselgelagerten Pulvers steigt bei der Suspension mit 20 Gew.-% auf 24 nm und bei derjenigen mit 15 Gew.-% auf 30 nm an. Das Verschwinden der $00l$ -Serie im zweidimensionalen SAXS-Streubild bei der höchstverdünnnten Suspen-

sion mit 2.5 Gew.-% deutet auf einen Verlust der Positions-korrelation hin (Abbildungen S5 und S6). Bei diesem Grad der Quellung sind die Doppelschichten weit genug ($> 60 \text{ nm}$) entfernt, um eine im SAXS isotrop erscheinende Plättchen-verteilung zu realisieren. Es fällt auf, dass das erste Formfaktorminimum bei $q = 1.2 \text{ nm}^{-1}$ für alle Suspensionen unterschiedlicher Konzentration identisch ist. Dieser Wert entspricht einer Plättchendicke von 3.4 nm, was für eine Delaminierung zu Doppelschichten spricht. Dies wird durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) einer hochverdünnten delaminierten Suspension bestätigt. Die im AFM gemessene Höhe der Doppelschichten von 4.5 nm (Abbildung 3) ent-

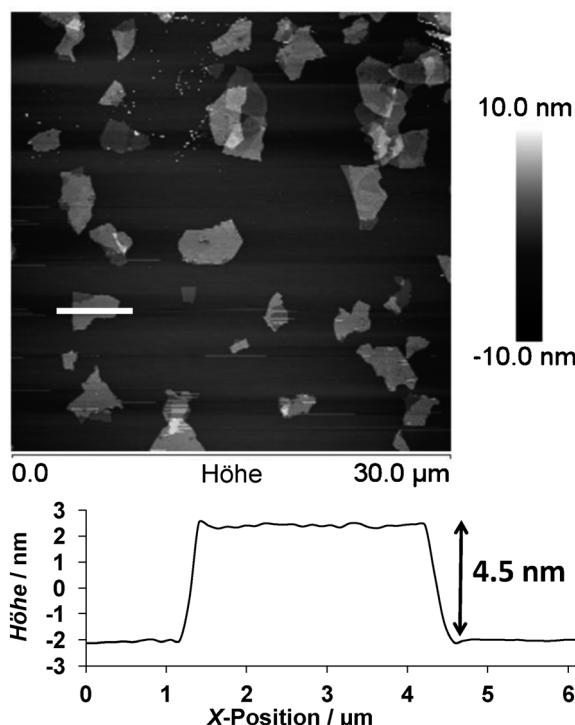


Abbildung 3. AFM-Aufnahme einer verdünnten, wässrigen Suspension (0.01 mg mL^{-1}) nach Eintrocknen auf einem Silicium-Wafer verdeutlicht das Vorliegen von Doppelschichten mit einer Höhe von 4.5 nm. Das Höhenprofil eines Plättchens (weißer Balken) ist darunter angegeben.

spricht sehr gut der Summe von zwei hydratisierten Silicatschichten mit einer eingekapselten Farbstoffsicht. Die Van-der-Waals-Dicke einer Silicatschicht beträgt 0.96 nm.^[9] Die Dicke der Farbstoffzwischenschicht kann aus dem Pulverdiffraktogramm (PXRD) eines Filmes von getrockneten Doppelschichten bei 0 % relativer Luftfeuchte (r.h.) entnommen werden (Abbildung S7) und beträgt ca. 1.6 nm ($3.52 \text{ nm} - 2 \times 0.96 \text{ nm}$). Da die AFM-Messung unter Umgebungsbedingungen, d. h. ca. 50 % r.h. durchgeführt wurde, sind die Na^+ -Kationen auf beiden Seiten oktaedrisch von Wasser koordiniert (je 0.54 nm^[10] auf beiden Seiten), wodurch sich eine zu erwartende Höhe für eine Doppelschicht von 4.6 nm ($2 \times 0.96 \text{ nm} + 1.6 \text{ nm} + 2 \times 0.54 \text{ nm}$) ergibt.

Die Verkapselung zwischen zwei Silicatschichten ermöglicht nicht nur die Dispergierung des hydrophoben Farbstoffs

in Wasser, sondern beeinflusst auch signifikant die optischen Eigenschaften des Luminophors im festen Zustand. Der interkalierte Farbstoff zeigt im Vergleich zum Farbstoffbromidsalz keine zusätzlichen Absorptions- und Emissionsbänder (Abbildungen S8 und S9), welche meist mit der Bildung von J-Typ-Dimeren erklärt werden.^[4] Zwar ist durch die Einlagerung im Zwischenschichtraum eine Änderung in der räumlichen Struktur zu erwarten, aber es überrascht, dass dies mit einer Zunahme der Quantenausbeute (QA) einhergeht: Die QA steigt gegenüber dem Farbstoffbromidsalz von 3 % beim geordnet wechselgelagerten Pulver auf 11 % und bei den delaminierten Doppelschichten auf 7 % an. Eine ähnliche Steigerung der QA wurde nach Mikroverkapselung eines vergleichbaren Stilbazoliumfarbstoffs in Mizellen beobachtet, in denen Torsionsbewegungen behindert werden und damit die strahlungslose Relaxation vom Anregungs- in den Grundzustand eingeschränkt wird.^[11] Auf ähnliche Weise könnte die Verkapselung des Farbstoffs zwischen den Silicatschichten wirken: Eine sterische Einschränkung von Strukturänderungen, die zwischen den unterschiedlichen Anregungszuständen auftreten, könnte den Anstieg der QA nach der Verkapselung erklären.

Wenn von einer Suspension delaminierter Doppelschichten Filme gerakelt werden, führt das hohe Aspektverhältnis der Doppelschichten von über 1000 (Durchmesser ca. 5000 nm, Dicke 4.5 nm, Abbildung 3) unweigerlich zur Texturierung. Dies zeigte bereits die gut ausgeprägte $00l$ -Serie im PXRD (Abbildung S7). Um die Qualität der Textur zu beurteilen, werden zweidimensionale SAXS-Streubilder verwendet (Abbildung 4).

In Transmissionsgeometrie ist nur ein kontinuierlicher Ring der hk -Bande sichtbar, welcher durch eine zufällige, statistisch-isotrope räumliche Verteilung der in der Filmoberfläche parallel übereinander liegenden Doppelschichten hervorgerufen wird (Abbildung 4, oben und Abbildung S10). In paralleler Geometrie ist hauptsächlich eine einzige $00l$ -Serie, die entlang einer bestimmten reziproken Richtung verläuft, zu erkennen, was die anisotrope (texturierte) Stapelung der Doppelschichten rechtwinklig zur Filmoberfläche beweist (Abbildung 4, unten und Abbildung S10). Aus der Kohärenzlänge in azimuthaler Richtung und dem d -Wert lässt sich eine Winkelabweichung von etwa 2° abschätzen, was einer praktisch perfekten Texturierung entspricht (Näheres dazu in den Hintergrundinformationen).

Die Doppelschichten können sehr einfach in jede beliebige Polymermatrix eingebracht werden. Für stark hydrophobe Matrizen müssten die externen Na^+ -Ionen gegen geeignete organische Kationen ausgetauscht werden. Als Beweis für die prinzipielle Machbarkeit wurde ein Nanokompositfilm mit 50 Gew.-% anorganischem Feststoffgehalt mittels Rakeln einer wässrigeren Suspension von delaminierten Doppelschichten in Polyvinylalkohol (PVOH) hergestellt. Im SAXS-Streubild ist eine stark anisotrope Struktur zu erkennen, die eine effiziente Texturierung auch in der Polymermatrix nahelegt (Abbildung S11). In TEM- und REM-Aufnahmen eines Querschnitts des Nanokompositfilms sind eine schichtförmige Struktur und einzelne Doppelschichten zu erkennen (Abbildung S12 und S13). Die gute Textur wird ferner durch eine signifikante Verbesserung der O_2 -Gasbar-

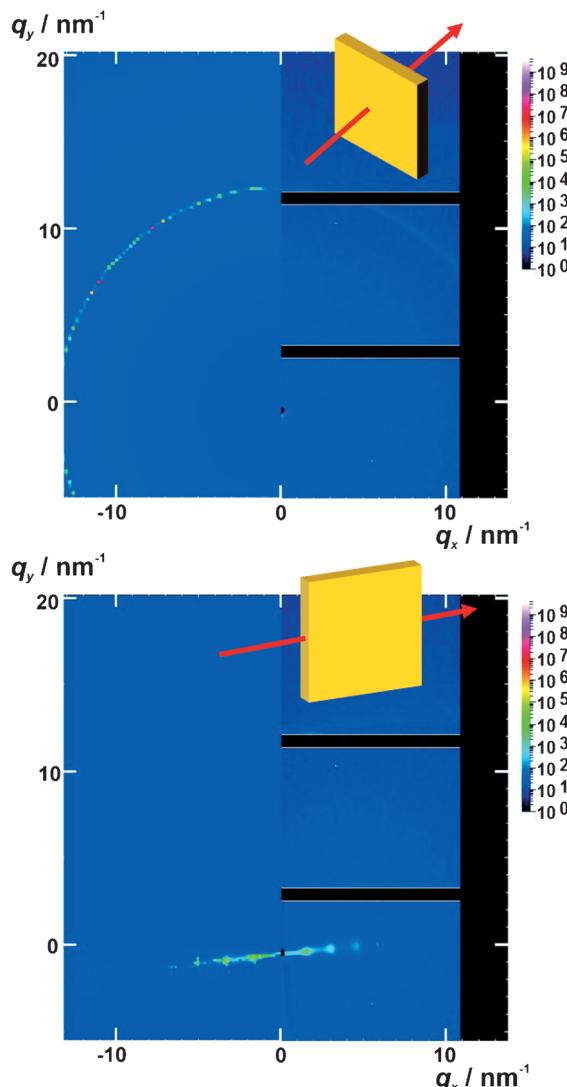


Abbildung 4. Gemessene (rechts) und berechnete (links) zweidimensionale SAXS-Streubilder eines texturierten Films von eingetrockneten Doppelschichten in Transmissions- (oben) und Parallelgeometrie (unten).

riere belegt: Die O₂-Transmissionsrate des Nanokompositfilms ist um einen Faktor 4 kleiner als die des ungefüllten PVOH-Films (Tabelle S1). In der thermischen Analyse an Luft wurde eine Stabilisierung des eingekapselten Farbstoffs im Vergleich zum Farbstoffbromidsalz von 100°C festgestellt (Abbildung S14). Für den Nanokompositfilm steigt die Zersetzungstemperatur gegenüber dem PVOH-Film um ca. 30°C an (Abbildung S15).

Wie bereits in den Veränderungen des UV/Vis-Spektrums deutlich wurde – und kürzlich für einen Schichtsilicatkristall mit [Ru(bpy)₃]²⁺ gezeigt wurde –,^[7] führt die Oberflächenrauhigkeit der Silicatschichten zu einer Ausrichtung der eingelagerten Moleküle. Daher ist in gut texturierten Filmen von eingetrockneten Doppelschichten eine optische Anisotropie bezüglich der Absorption und Emission von polarisiertem Licht zu erwarten.^[4, 12]

x- und y-polarisierte UV/Vis-Absorptionsspektren der texturierten Filme aus eingetrockneten Doppelschichten und

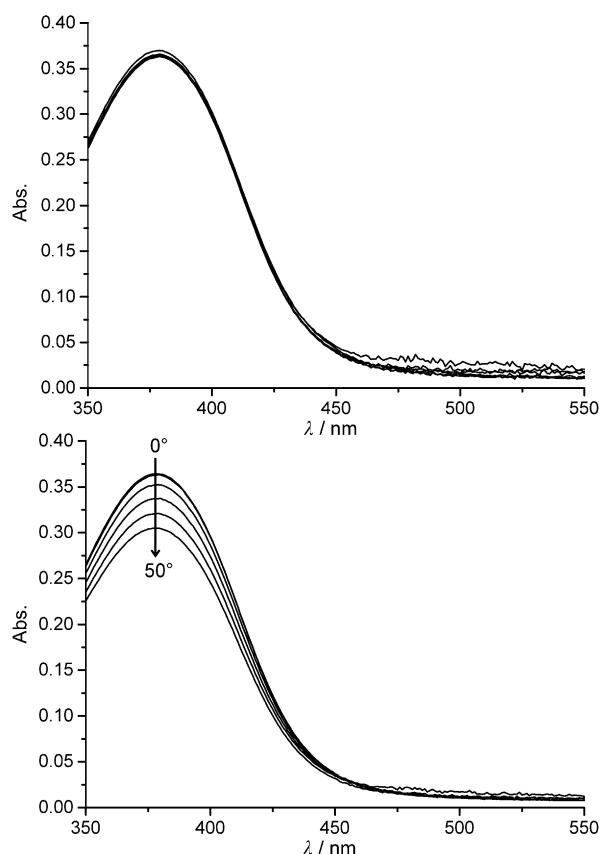


Abbildung 5. Korrigierte y- (oben) und x-polarisierte (unten) Absorptionsspektren eines texturierten Filmes aus getrockneten Doppelschichten. Beide Reihen an Spektren wurden für unterschiedliche δ-Winkel durch Drehung des Filmes entlang der y-Achse in 10°-Schritten (Pfeilrichtung) erhalten. Die bei den x-polarisierten Spektren auftretende Änderung beweist die Ausrichtung der eingekapselten Farbstoffe.

dem Nanokompositfilm sind in Abbildung 5 und Abbildung S17 gezeigt. Die y-polarisierten UV/Vis-Spektren zeigen keine Änderung mit ansteigendem δ-Winkel, was auf eine statisch-isotrope Orientierung der Übergangsmomente innerhalb der Filmoberfläche (xy-Ebene) hindeutet. Bei den x-polarisierten UV/Vis-Spektren tritt dagegen eine lineare Verringerung der Absorption mit zunehmendem δ-Winkel auf. Diese optische Anisotropie wird durch eine Ausordnung der Übergangsmomente entlang der z-Richtung hervorgerufen (vgl. Abbildung S18 und weitere Hintergrundinformationen). Ähnliche Ergebnisse wurden für den Nanokompositfilm erhalten (Abbildung S19).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein allgemeines Verfahren zur Synthese von schichtförmigen Nano-hybridmaterialien vorgestellt wurde, bei dem ein funktionales organisches Kation zwischen zwei transparenten, 1 nm dünne Silicatschichten eingekapselt wird. Die Verkapselung ermöglicht die Dispersion von hydrophoben organischen Verbindungen in wässrigen Medien, was sich als vorteilhaft für medizinische Anwendungen, z.B. in der photodynamischen Therapie oder der gezielten Wirkstofffreisetzung herausstellen könnte. Zusätzlich wird durch die strukturimmameante Anisotropie des Schichtsilicats und der in Folge definierten Orientierung des eingelagerten Gastmoleküls die

Herstellung von polymerbasierten Nanobeschichtungen mit anisotropen physikalischen Eigenschaften möglich. Unser Konzept sollte sich auf andere quellfähige anorganische Schichtmaterialien, wie beispielsweise Titanate^[13] und Niobate^[14] übertragen lassen, soweit eine zur Bildung der geordneten Wechsellegerung notwendige, absolut homogene Ladungsdichte vorliegt.

Stichwörter: Delaminierung ·

Organisch-anorganische Nanokomposite ·

Schichtförmige Materialien · Verkapselung · Wirtverbindungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4963–4967
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5047–5051

- [1] Y. Chen, H. R. Chen, J. L. Shi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3144–3176.
- [2] L. Li, L. Harnau, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 051504.
- [3] S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir* **2013**, *29*, 2108–2119.
- [4] V. Martínez Martínez, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, I. L. Arbeloa, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4134–4141.

- [5] O. Guskova, C. Schünemann, K. J. Eichhorn, K. Walzer, M. Levichkova, S. Grundmann, J. U. Sommer, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17285–17293.
- [6] M. A. Niño, I. A. Kowalik, F. J. Luque, D. Arvanitis, R. Miranda, J. J. de Miguel, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7474–7479.
- [7] D. A. Kunz, M. J. Leitl, L. Schade, J. Schmid, B. Bojer, U. T. Schwarz, G. A. Ozin, H. Yersin, J. Breu, *Small* **2015**, *11*, 792–796.
- [8] M. Stöter, B. Biersack, N. Reimer, M. Herling, N. Stock, R. Schobert, J. Breu, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5412–5419.
- [9] M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir* **2013**, *29*, 1280–1285.
- [10] H. Kalo, W. Milius, J. Breu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8452–8459.
- [11] L. F. M. Ismail, *J. Lumin.* **2012**, *132*, 2512–2520.
- [12] V. Martínez, S. Salleres, J. Banuelos, F. L. Arbeloa, *J. Fluoresc.* **2006**, *16*, 233–240.
- [13] F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama, T. Sasaki, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1632.
- [14] M. M. Fang, C. H. Kim, G. B. Saupe, H. N. Kim, C. C. Waraksa, T. Miwa, A. Fujishima, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1526–1532.

Eingegangen am 17. November 2014

Online veröffentlicht am 20. Februar 2015