# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fachgebiet Biogene Polymere

Nanostrukturierte hierarchische Materialien durch Biotemplatierung

Daniel Van Opdenbosch

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender	UnivProf. Dr. Volker Sieber
Prüfer der Dissertation	1. UnivProf. Dr. Cordt Zollfrank
	2. UnivProf. Dr. Klaus Richter
	3. UnivProf. Dr. Joachim Bill, Universität Stuttgart

Die Dissertation wurde am 03.06.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.11.2013 angenommen.

## INHALT

Vorwort	9
1 Einleitung: Verwendung von modifizierten oder replizierten biologischen Strukturen	
1.1 Geschichte der Modifikation natürlicher Strukturen	11
1.2 Aktuelle Forschung	12
1.3 Motivation und Fragestellung der eigenen Arbeiten	14
2. Nanometer-genaue Abscheidung in biologische Strukturen	
2.1 Verwendete Strukturen	
2.1.1 Holz	15
2.1.2 Weitere (Übersicht)	16
2.2 Vorbereitung des Templats	
2.2.1 Waschen	17
2.2.2 Entfernung von Bestandteilen	17
2.2.3 Funktionalisierung der Oberfläche	18
2.2.4 Einbringung von Kopplungsmitteln	19
2.3 Abscheidung von Material	19
2.4 Entfernung des Templats	21
3 Charakterisierung und Charakteristika modifizierter und abgebildeter Holzstrukturen	
3.1 Übersicht	23

## 3.2 Zusammensetzungen der erhaltenen Materialien

3.2.1 Bestimmung durch ganzheitliche geometrische Betrachtung			
3.2.2 Kondensationszustand der Präkursoren			
3.2.3 Reaktion der Präkursoren mit der Zellwand	28		
3.3 Hydrophobe Eigenschaften von Holzkompositen	30		
3.4 Strukturelle Eigenschaften von Siliziumdioxid-Holzreplika	32		
3.5 Zusammenhänge zwischen Ergebnissen der Kleinwinkelröntgenstreuung und der Transmissionselektronenmikroskopie	38		
3.6 Ausschluss der Kleinwinkelstreuung im Transmissionselektronenmikroskop	45		
3.7 Bewertung der lokalen thermischen Strukturentwicklung	50		
4 Zusammenfassung und Ausblick	61		
Eigene Arbeiten	63		
Literaturverzeichnis	65		
Danksagung	101		
Anhang A: Zusammenfassung "Silica replication of the hierarchical structur wood with nanometer precision"	e of		
Anhang B: Zusammenfassung "The pomelo peel and derived nanoscale-prec gradient silica foams"	cision		
	l		

Anhang C: Zusammenfassung "Development of the fibrillar and microfibrillar structure during biomimetic mineralization of wood

## VORWORT

Diese kumulative Dissertation basiert auf drei aufeinander aufbauenden originalen Arbeiten. Zwei davon hat der Autor der vorliegenden Arbeit federführend als Erstautor verfasst, während er bei der Dritten als Ko-Autor mitgewirkt hat. In allen dreien sind durch eigene praktische Arbeiten erlangte Ergebnisse und Erkenntnisse enthalten:

Van Opdenbosch D, Fritz-Popovski G, Paris O & Zollfrank C. Silica replication of the hierarchical structure of wood with nanometer precision. Journal of Materials Research 26(10), 1193–1202 (2011).

Van Opdenbosch D, Thielen M, Seidel R, Fritz-Popovski G, Fey T, Paris O, Speck T & Zollfrank, C. The pomelo peel and derived nanoscale-precision gradient silica foams. Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials 1, 117–122 (2012).

Fritz-Popovski G, Van Opdenbosch D, Zollfrank C, Aichmayer B & Paris O. Development of the fibrillar and microfibrillar structure during biomimetic mineralization of wood. Advanced Functional Materials 23, 1265-1272 (2013).

Zusammen mit allen weiteren Veröffentlichungen des Autors sind sie unter Eigene Arbeiten angegeben und mit Buchstabenkürzeln versehen. Alle zitierten Quellen, die nicht vom Autor stammen, sind mit Ziffernkürzeln versehen.

In dieser Arbeit werden Begriffe verwendet, die der vorherigen Eingrenzung bedürfen. Der Begriff Mineralisation oder Biomineralisation wird im Zusammenhang mit eigenen Arbeiten vermieden, da Mineralisation einen natürlichen Vorgang impliziert. Weiterhin bilden manche der in dieser Arbeit verwendeten Präkursoren keine rein anorganischen Phasen. Stattdessen wird die Abscheidung von Materialien in eine natürliche Struktur, dem Biotemplat, als Modifikation derselben bezeichnet. Das erhaltene modifizierte Material ist ein Biokomposit, oder beispielsweise ein Holzkomposit mit einer anorganischen Phase oder einer organisch substituierten Hybridphase. Eine Substitution von Oberflächengruppen wird Funktionalisierung genannt. Wenn im Laufe des Prozesses eine Entfernung der natürlichen Struktur stattfindet, um eine anorganische Replik zu erhalten, wird der Begriff Biotemplatierung verwendet. In der Natur ablaufende Prozesse der Abscheidung in natürlichen Strukturen und deren Entfernung werden dagegen als Biomineralisation und Versteinerung bezeichnet, da die überwältigende Mehrheit der durch natürliche Prozesse abgeschiedenen Materialien anorganisch ist. Pyrolyse bedeutet die Temperaturbehandlung unter Schutzgas, Kalzinierung an Luft zur Oxidation des Materials.

## 1 EINLEITUNG: VERWENDUNG VON MODIFIZIERTEN ODER REPLIZIERTEN BIOLOGI-SCHEN STRUKTUREN

#### 1.1 Geschichte der Modifikation natürlicher Strukturen

Die Verwendung von chemisch modifizierten biologischen Strukturen durch Menschen ist althergebracht und umfasst beispielsweise die Verwendung von verkohltem Holz als Speerspitzen, gegerbtem Leder als Schutz vor selbigen oder gefärbte Schurwolle als Kleidung. Beispiele künstlicher Abscheidung auf oder in natürliche Strukturen zur Verbesserung Ihrer Eigenschaften sind Teerung von Hanfseilen, Ölung von Holz und Wachsung von Stoffen [1-3]. Natürliche Abscheidungsprozesse konservieren Holzfundamente, beispielsweise in Venedig oder unter der von Kaiser Trajan gebauten Donaubrücke bei Belgrad [4,5]. Die Wände des Agate House Pueblo in der Nähe von Holbrook, Arizona bestehen aus versteinertem Holz. Der prinzipielle Mechanismus der Holzversteinerung, nämlich die Abscheidung aus Wasser [6–10], war bereits Gelehrten wie Plinius dem Älteren oder Agricola bekannt [11,12]. Die Mikrostrukturen versteinerter Hölzer [13–16] wurden durch Hooke aufgeklärt [17]. In der Natur kann die Auswahl der möglichen in Gewässern gelösten Stoffe wie Hydroxyle, Karbonate, Nitrate, Phosphate und Sulfate je nach Umweltbedingungen zur Abscheidung verschiedenster Mineralphasen führen [13,18–25], was bereits einen Einblick in die Möglichkeiten gibt, die man hat, wenn man im Labor stofflich unbeschränkt ist. Aufgrund des großen Anteils von Siliziumdioxid in der Erdkruste [26–28], sind mit Silizumdioxid versteinerte Hölzer die häufigsten [16,18]. Ebenso ist die Varianz der versteinerten organischen Strukturen groß und umfasst sowohl pflanzliche als auch tierische Strukturen [29] mit unterschiedlichen Mengen konservierter [30,31] organischer Bestandteile [24,32,33]. Ein Versteinerungsvorgang dauert in der Natur, von Ausnahmen abgesehen [34,35], Tausende von Jahren [6,10,30,36–39]. Dies ist ein Zeitraum, den man bei der künstlichen Abscheidung in natürliche Strukturen nicht benötigt. Die erste humane Abscheidung von Mineralphasen in natürliche Strukturen geschah ebenfalls mit Siliziumdioxid und wurde von Valentin beschrieben [40-42]. Verschiedene frühe Siliziumdioxid abscheidende Flüssigkeiten sind bekannt. Agricola nannte sie allgemein succo lapidescenti, Valentin seine Lösung von Kieselerde und aus Weinstein gewonnenem kohlensauren Ätzkali liquor silicis, van Helmont taufte seine Lösung von Quarz und Pottasche Steinwasser [43] und Glauber bezeichnete seine Lösung von zuvor zusammen aufgeschmolzenem Quarz und Pottasche oleum silicium [44]. Fuchs

schließlich münzte für seine Lösung von Quarz in Soda-Pottasche den heute noch verwendeten Begriff des Wasserglases [45]. Die erste gezielte Nachahmung von Versteinerungen verwendete 1968 Wasserglas zur Abscheidung von Siliziumdioxid und Chromsäure zur Entfernung des Holzes [46]. Dabei wurden Details der Holzstruktur wie Fasern und Hoftüpfel als Siliziumdioxid abgebildet. Eine Methode der Materialstrukturierung war geboren und wurde im Jahr darauf Biotemplatierung getauft [47]. Sie grenzt sich von den Methoden der Bioinspiration durch die tatsächliche Verwendung einer natürlichen Struktur ab. Dadurch ist sie in der Lage, Materialien mit hierarchischen Strukturen zu erstellen, die durch evolutionäre Anpassung der natürlichen Templatstrukturen entstanden sind und nicht mit sonstigen derzeitigen Methoden herzustellen sind [I,48].

### 1.2 Aktuelle Forschung

Eine Kombination mehrerer Faktoren ließ die Forschungsbemühungen im Bereich der Biotemplatierung seither stark ansteigen [F,49–56]. Die Untersuchung biologischer Strukturen zeigte, dass diese ihre beschränkte Auswahl an Atomsorten durch komplexe und hierarchische Strukturierung ausgleichen [57,58]. Unbelebte natürliche Strukturen können, auf der Basis von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Kalzium, Silizium und Phosphor verschiedenste Funktionen erfüllen. Beispiele sind Schutz [59,60], Aktuation [61,62], Stofftransport [63,64], Beutefang [65,66] und Fortbewegung [67–69]. Weiterhin spielt die optische [70–74], akustische [75] und stoffgetragene [76] Signalgebung in der Natur eine große Rolle. Frühe Biotemplatierungen zeigten bereits, dass sich natürliche Strukturen mit hoher Detailtreue replizieren lassen [42,77]. Die von Drum [46] angewandten Prozessschritte der lokalen Abscheidung und chemischen Holzentfernung wurden seitdem um Vorbehandlungsschritte erweitert, wie schematisch in Abbildung 1 gezeigt und im Zuge dieser Arbeit diskutiert.

Die ersten Veröffentlichungen, welche die neuartige Eigenschaften von biotemplatierten Strukturen zeigten, ließen diesen Forschungszweig aufblühen [78,79]. So wurden holzstrukturierte zellulare Keramiken aus Silizium/Siliziumkarbid/Graphit und Siliziumoxykarbid hergestellt, in denen die typischerweise inhärente Gefahr des katastrophalen Bruchs in Keramiken eliminiert ist [54,80–83]. Mit Holz biotemplatiertem Aluminium-, Titan- und Zirkondioxidstrukturen wurden als Filter, Katalysatorträger und hochporöse Isolationsmaterialien getestet [84–87]. Zellulare Leuchtstoffe wurden durch Holzreplikation mit den Keramiken Bariumfluorobromid, Strontiumaluminat und Europiumdotiertem Yttriumoxid hergestellt [A,88,89].



## **Biotemplatierter Werkstoff**

Biologische, chemische oder physikalische Templatentfernung

Biokomposit

Modifikation durch lokale Abscheidung von Stoffen aus der Gasphase, kolloidalen Suspensionen, Lösungen, Schlickern oder Schmelzen und Nachbehandlung



Vorbehandlung durch Waschen, selektive Entfernung von Komponenten, Funktionalisieren durch Substitution, Einbringen von Kopplungsmitteln Natürliches Material



Abbildung 1: Generelle Prozessschritte der Modifikation und Biotemplatierung von natürlichen Materialien, illustriert durch modifiziertes und biotemplatiertes Fichtenholz, nach [K].

Aber Holz war nicht das einzige verwendete Biotemplat [F,90]. Weitere in der Vergangenheit verwendete Biotemplate umfassen photonische Käferschuppen oder Schmetterlingsflügel zur Herstellung von anorganischen photonischen Kristallen im sichtbaren Wellenlängenbereich [B,91–94], Fruchtschalen zur Herstellung von keramischen Gradientenschäumen [C], Rattan [95] oder Blätter [96]. Aber auch äußerlich mikro- und nanoskopische Strukturen wie Diatomeen, Bakterien, Zellulose-Nanokristalle [F,97], und regenerierte Zellulosefilme [D,G], Viren, Desoxyribonukleinsäuren, Proteine, Peptide und Lipide wurden, wie von Zampieri et al. und Sotiropoulou zusammengefasst, zur Strukturierung von Materialien verwendet [I,53,98].

Ebenso signifikant wie die Biotemplatierung ist jedoch die Modifikation natürlicher Strukturen zur Verbesserung oder Änderung ihrer Eigenschaften wie Hydrophobizität [99–101], anti-xylophage Wirkung [102–105], Thermo- [106–108] und Photoresistenz [109] oder Färbbarkeit [110]. Ein wirtschaftlich wichtiges Beispiel ist seit dem Verbot von Asbestfasern im Konstruktionsbereich die Erforschung von Holzfaserkompositen [111–123]. Ein Weiteres ist die Erforschung von Füllermaterialien für die Herstellung von Schreib- und Spezialpapieren [119,124–128]. Im Bereich der Grundlagenforschung gibt es viele Beispiele für die Modifizierung von natürlichen Strukturen [129–131], beispielsweise zum Strukturieren von Phosphaten für künstlichen Apatit-Gewebeaufbau [132–134], als Ionentrenner [135,136] oder für katalytische Anwendungen [137,138].

#### 1.3 Motivation und Fragestellung der eigenen Arbeiten

Im Falle von Holz wurde festgestellt, dass eine Abscheidung in den Zellwänden gegenüber einer Abscheidung im Zelllumen eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften der Produkte bewirkt [119,139,140]. Weiterhin bieten nur biotemplatierte Werkstoffe, in denen die gesamte hierarchische Struktur repliziert wurde, die vollen Vorzüge der komplexen, evolutionär an das natürliche Umfeld der jeweiligen Template angepassten Strukturen. Aufgrund dieser Tatsachen war eine Fragestellung der letzten Jahre die kleinste Strukturebene auf der natürliche Strukturen modifiziert oder repliziert werden können. Es gibt in der Literatur keine Hinweise darauf, dass im Falle einer natürlichen Versteinerung von Holz eine kleinere Strukturebene als die der mehrere Mikrometer großen Holzzellen repliziert wurde [16,21,141]. Es gab es jedoch mehrere Arbeiten mit dem Ziel, durch künstliche Replikation auch kleinere Ebenen abzubilden [E,142-144]. Dabei waren Schwierigkeiten der Erhalt aller hierarchischen Ebenen [143,145–147] sowie der glatten inneren Oberflächen der Strukturen [91,148–151]. Im Zuge der eigenen Arbeiten wurden natürliche Template für verschiedene Anwendungsbereiche unter Beibehaltung des in Abbildung 1 gezeigten Schemas modifiziert [J] oder biotemplatiert [A-C,E]. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Herstellung funktionaler Materialien mit neuartigen Eigenschaften und deren wirtschaftlicher Bedeutung, wird im Rahmen des vorliegenden Schriftstücks die Biotemplatierung und Modifikation von Holz und Holzfasern vorgestellt und übergreifend diskutiert. Dabei wird auf die Erkenntnisse aus den eigenen Arbeiten zurückgegriffen. Darüber hinaus wird vergleichend auf die Charakterisierung mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie eingegangen. Schließlich wird eine Methode zur Bewertung der Orientierungen von mittels Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie abgebildeten Strukturen auf der Nanometer-Ebene beschrieben.

#### 2 NANOMETER-GENAUE ABSCHEIDUNG IN BIOLOGISCHE STRUKTUREN

#### 2.1 Verwendete Strukturen

#### 2.1.1 Holz

Es handelt sich bei der komplexen und hierarchischen Holzstruktur um eine Anordnung von vornehmlich parallel zur Stammachse ausgerichteten Zellen, welche belastungsangepasste anisotrope mechanische und Stofftransport-Eigenschaften aufweisen [152–158]. Übergeordnete Hierarchieebenen des Baumes sind die Stammbestandteile (von innen nach außen) Mark, Holz mit Jahresringen, Kambium, Bast und Borke. In Nadelhölzern sind die Zellen des Holzes im Gegensatz zu Laubhölzern nicht differenziert und heißen Tracheiden [152,159]. Die Wände dieser Röhren sind die jeweils doppelte Zellwand der angrenzenden Holzzellen und bestehen aus der Mittellamelle, der Primärzellwand, der Sekundärwand mit den Schichten S1, S2, und in manchen Laubhölzern S3, sowie der Tertiärwand [160–164]. Manche Pflanzenarten beinhalten weiterhin Zellen mit einer stark schwellbaren G-Schicht [165]. Diese Schichten sind Komposite aus Zellulosefasern, die über Hemizellulosen an eine Ligninmatrix gebunden sind [166–168]. Die drei Hauptkomponenten von Holz sind, neben Extraktstoffen und anorganischen Bestandteilen, Zellulose, Hemizellulose, beides Vielfachzucker, und Lignin, ein komplexer, phenolischer Heteropolyether [161,169–171]. Diese erfüllen unterschiedliche mechanische Aufgaben [62,172–180]. Die voluminöseste und für die mechanischen Eigenschaften signifikanteste Zellwandschicht S2 besteht aus einer parallelen Anordnung von 10 nm bis 20 nm dicken Fibrillen, umgeben von Hemizellulosen und Lignin [160,181–184]. Diese sind unter dem Mikrofibrillenwinkel [173–175,185,186] helikal um die Holzzelle gewunden und bestehen ihrerseits aus den 2 nm bis 4 nm dicken Zellulose-Elementarfibrillen, umgeben von teilkristalliner Zellulose und Hemizellulosen [182,187-190]. Die fibrillären Zwischenräume von ~1 nm sind für niedermolekulare Stoffe zugänglich [152]. Holz ist bei der Aufnahme von Stoffen in die Zellwand selektiv und lässt sich durch Wasser besonders stark Quellen, was in der Anwendung Probleme erzeugt [103,165,191,192]. Zellulose und Hemizellulose unterscheiden sich in ihren typischen Polymerisationsgraden  $(n \cdot 10^3 \text{ und})$  $n \cdot 10^2$ ) [193–196], haben jedoch ähnliche hydrophile Eigenschaften [120,130,197,198], welche die Zellwand bei Hydrierung anschwellen lassen [62,199,200]. Zellulose kann im Gegensatz zur sterisch verhinderten Hemizellulose aufgrund seiner linearen Ketten über Wasserstoffbrückenbindungen kristallisieren, liegt jedoch in Holz zum Teil auch in amorpher Form vor [187,201-205]. Lignin ist ein Makromolekül mit einer Molmasse von mehr als 10<sup>3</sup> und trotz seiner großen Zahl an Hydroxylgruppen, aufgrund der aromatischen Bestandteile, hydrophober als Zellulose [206,207]. Es lässt sich leichter als die Vielfachzucker oxidieren, was eine selektive Entfernung ermöglicht [161,208]. Fichtenholz (Picea abies) hat gegenüber Kiefernholz (Pinus sylvestris) einen jeweils reduzierten Extraktstoff- und Ligninanteil, was die organische Extraktion und Delignifikation erleichtert und es daher zur Biotemplatierung empfiehlt [E,209-211]. Fichtenholzstücke und -dünnschnitte wurden daher, und aufgrund ihrer einheitlichen Struktur, in eigenen Arbeiten vornehmlich zur Biotemplatierung herangezogen [H,E]. Holz wird durch aggressive chemische Umgebungen [152,212,213], UV-Bestrahlung [109] sowie thermische Belastung zerstört, was die Verwendung als Konstruktionsmaterial einschränkt und eine Voroder, unter Umständen kontinuierliche, Nachbehandlung notwendig macht [214,215]. Die Monterey-Kiefer (Pinus radiata) hat lange Fasern mit hoher Festigkeit, was sie als Faserfüllstoff empfiehlt [216-218]. Durch das Kraft-Verfahren [155,219] vereinzelte Pinus radiata Fasern wurden daher zur Modifikation mit hydrophoben Phenylsilikaten zur Verringerung der durch Wasser erzeugten Quellung herangezogen [J]. Wenn im Bezug auf eigene Arbeiten die Begriffe Holz oder Fichtenholz verwendet werden, ist daher stets Picea abies gemeint. Kiefernholz ist entsprechend Pinus sylvestris und Fasern sind Pinus radiata.

#### 2.1.2 Weitere (Übersicht)

Analog zur Holzstruktur wurden die Schalen der Pomelo-Frucht (*Citrus maxima*) [220] biotemplatiert um hierarchisch strukturierte Nanometer-genaue keramische Schäume mit Gradientenstruktur auf der Mikrometer-Ebene zu erhalten [C]. Photonische Kristalle, gewonnen vom Elytron des Rüsselkäfers *Entimus imperialis* [221] wurden zu anorganischen und daher temperatur- und säureresistenten photonischen Kristallen mit modifizierbarer Bandlücke umgewandelt [B,I]. Beide Beispiele erzeugten Strukturen, die aufgrund ihrer Komplexität und Größenskala mit keiner anderen bekannten Methode herzustellen sind.

#### 2.2 Vorbereitung des Templats

#### 2.2.1 Waschen

Holz enthält in seinem nativen Zustand Stoffe, welche die spätere Abscheidung anderer Stoffe negativ beeinflussen. Wasser lässt sich im Falle von Holz aufgrund seiner hohen Hydrophilie [130,198] schwierig komplett ausschließen, ist aber, wie im folgenden diskutiert, in einem bestimmten Maße erwünscht. Organische Extraktstoffe [172,209–211,222] dagegen können durch Extraktion mit Aceton [223,224] Ethanol/Toluol-Mischungen [E,225,226], oder Hexan [227] im Soxhlet-Apparat leicht entfernt werden [228]. Vereinzelte Holzfasern aus dem Kraft-Prozess brauchen aufgrund der im Rahmen des Verfah-[219] bereits erfolgten Extraktentfernung keiner weiteren rens Extraktion [189,195,229,230]. Im Falle von nicht verholzten und stark wasserhaltigen Templaten ist ein schrittweises Austauschen des Wassers gegen Alkohol und überkritische Trocknung oder Lagerung in Alkohol notwendig, um eine Zerstörung der Struktur durch Trocknungsspannungen zu vermeiden [C,231].

#### 2.2.2 Entfernung von Bestandteilen

Um die maximale Effektivität einer Modifikation oder den maximalen Detailgrad einer Biotemplatierung zu erlangen, ist es vor einer Abscheidung meist notwendig, Komponenten des Templats zu entfernen [E,J,119,139,140,169,205,208,232]. Dies eröffnet zusätzliche Porenräume, in welche Material abgeschieden werden kann [H,161]. Im Falle von Holz wurde dies in eigenen Arbeiten durch eine oxidative Entfernung des Lignins erreicht. Dabei zeigte mit Essigsäure stabilisiertes Natriumchlorit [169,208,233], gegenüber Titandioxid-katalysiertem Wasserstoffperoxid [234], durch den Massenverlust und das Aussehen der Proben bestimmte, konstantere und kontrollierbarere Ergebnisse. Dennoch war eine Überwachung des Prozesses zu allen Zeiten sinnvoll, um die Zersetzung anderer Holzbestandteile und die strukturelle Auflösung des Templats entlang der stark lignifizierten Mittellamellen zu verhindern [169,170,172,235,236]. Zur Bestimmung der ablaufenden Prozesse müssen Menge und Art der entfernten und eingebrachten Materialien bestimmt werden. In eigenen Arbeiten wurde hierbei eine Kombination aus konsequentem Verfolgen der Probenmassen und -dimensionen, der Stegdichten und spezifischen Oberflächen angewandt. Aufgrund des Massenverlustes wurde der typische Ligninverlust auf 10 % der gesamten Holzmasse, oder ein Drittel des ursprünglichen Ligningehalts bestimmt [E]. Genauer wird der Ligningehalt eines Materials jedoch nach Tappi Standard T 236 auf Basis der Mäule-Farbreaktion, der Oxidation von Lignin mit Kaliumpermanganat bestimmt [237–239]. Die in der Literatur berichtete maximale Ligninentfernung war 65 % des ursprünglichen Ligningehalts [169]. Ein erfolgreich delignifiziertes Holz zeichnet sich durch seine helle Farbe aufgrund der Entfernung der absorbierenden Farbzentren des Lignins [229] aus. Daher wird in der Literatur auch der Begriff Bleichen verwendet [211,229]. Weitere Möglichkeiten, selektiv Holzkomponenten zu entfernen, umfassen die Entfernung von Zellulose oder Lignin durch Rot- oder Weissfäule [240-245] sowie den Einsatz der Enzyme Zellulase und Lignase [246–248]. Die erfolgreiche Eröffnung von Porenräumen durch die Delignifikation der Holztemplate wurde in eigenen Arbeiten aufgrund des Massenverlusts von etwa 8 % und eine anisotrope Volumenschrumpfung von insgesamt 5.5 % an ofengetrockneten Proben bestimmt [E]. Die Menge an entferntem Lignin gibt auch einen ersten Hinweis auf die Menge an Material, die ohne weitere Quellung der Zellwände in diese eingebracht werden kann. Template, aus denen selektiv Komponenten entfernt wurden, müssen feucht gelagert werden um einen Kollaps der nun porösen Zellwände zu verhindern [249]. Um Fäule vorzubeugen, geschah dies in eigenen Arbeiten in Ethanol.

#### 2.2.3 Funktionalisierung der Oberfläche

Die Oberflächeneigenschaften von Holz, die sich beispielsweise in Hydrophilie [250– 252] und negativen dynamischen Oberflächen-(ζ-)Potentialen [253,254] äußern, werden von den Hydroxylgruppen der Holzbestandteile bestimmt. Diese können durch Substitution dieser Gruppen dramatisch verändert werden [104,255–264]. Bei der Abscheidung von Stoffen in die Holzstruktur wird üblicherweise eine Reaktion mit, oder sonstige Ankopplung an, den Hydroxylgruppen des Holzes oder zuvor eingebrachten Funktionalitäten angestrebt [265,266]. Im Falle der verbreiteten Verwendung von Maleinsäureanhydrid [E,82,262,267–269] beruht die permanente Holzausdehnung auf der Quellung der Zellwände durch das Lösungsmittel Dimethylacetamid [225,262] und die Stabilisierung des Zustands durch die Veresterung von Hydroxylgruppen mit Maleinsäureanhydrid [270]. Die so eingebrachten Karbonsäurefunktionalitäten können weitere Reaktionen, wie die Veresterung mit Epoxiden oder die Hydrolyse von Alkoxiden, ermöglichen oder beschleunigen [265]. Sie führen durch die folglich erhöhte Materialabscheidung zu verringerter Schrumpfung [E] und mechanisch stabileren Produkten. Eine erfolgreiche Maleinsäureanhydrid-Funktionalisierung wurde durch Massenzunahmen von 6 % und Volumenzunahmen von 13 % an überkritisch getrockneten Proben gekennzeichnet. Das Holz wurde dadurch unter Wiederherstellung seiner ursprünglichen Masse über seine ursprüngliche Größe hinaus gequollen. Dies führte zur Öffnung größerer Porenräume, in welche im Folgenden erhöhte Mengen an Material abgeschieden werden konnten.

## 2.2.4 Einbringung von Kopplungsmitteln

Eine weitere, in der Literatur häufig angewandte Methode, um die Menge oder die Lokalisierung der abgeschiedenen Phase zu verbessern, ist die vorherige Einbringung von tensidischen Kopplungsmitteln in die Zellwand [140,271–276]. Diese zeigen in einer Vielzahl von Versuchen höhere Abscheidungsraten oder verbesserte Eigenschaften der Produkte [113,272,275,277] und sind daher eine einfach anzuwendende Methode, um die Einbringung von Stoffen in biologische Strukturen zu verbessern.

## 2.3 Abscheidung von Material

Um Stoffe in poröse Strukturen einzubringen, müssen diese in einer mobilen Phase in die Struktur hinein transportiert werden. Die Kondensation der Stoffe darf dabei nicht unmittelbar bei Kontakt mit dem Templat geschehen, was Techniken wie chemische und physikalische Gasabscheidung oder galvanische Abscheidung, außer im Falle von zweidimensionalen Strukturen [278], ausschließt. Dennoch kann man aus der Gasphase Stoffe in poröse Strukturen einbringen [80,279–282]. Im Falle einer Flüssiginfiltration kann man aus einer Schmelze [B,282,283] oder einer Lösung von Präkursormolekülen abscheiden [E,284]. Das Einbringen einer großen Menge an Material mittels Schmelze resultiert in einer kompletten Füllung der Poren und, nach Entfernung des Templats, einem negativen Abbild der Struktur [B,285]. Je nach Zielmaterial kann eine Schmelzinfiltration eine Schutzgasatmosphäre und ein Holztemplat, das zuvor unter Schutzgas verkohlt wurde [286–289], voraussetzen. Im Gegenzug kann man mit dieser Methode große Mengen an homogenem Material abscheiden [290]. Ein selten verwendetes Verfahren ist die Infiltration von Schlickern, da diese zur reinen Lumenabscheidung partikulärer Phasen führt. In Kombination mit Schmelzinfiltration erhält man so beispielsweise eine zweiphasige Lumenfüllung [L]. Bei der Infiltration von Lösungen unterscheidet man zwischen Salzen [A,88,89,232,291], hydrolysier- und kondensierbaren Monomeren [C,E,J,292,293] und prähydrolysierten Oligomeren [139,294-296]. Typischerweise sind monomerische Präkursormoleküle nicht größer als 1 nm und können daher, im Gegensatz zu Oligomeren [292,294,296], in die Holzzellwand eindringen [E,H,259]. Die relativen Massenzunahmen während der Abscheidung liegen im Falle einer reinen Abscheidung in der Zellwand typischerweise zwischen 5 % und 20 %, können aber im Falle einer Lumenabscheidung durch prähydrolysierte Präkursoren höher sein [108,139,292,297]. Ob eine Lumen- oder Zellwandabscheidung vorliegt, kann bereits durch die Präsenz von kondensiertem Material im Reaktionsgefäß außerhalb der Probe festgestellt werden. Dieses ist charakteristisch für eine Kondensation der Präkursoren außerhalb der Zellwände. Alkohole sind geeignete Lösungsmittel für die Infiltration von monomerischen Alkoxiden [298-300]. Sie sind hydrophil genug, um die Zellwand zu benetzen [301] und hydrolysieren den Präkursor nicht vorzeitig. In den weit verbreiteten Metallalkoxid-Präkursoren sind die Hydrolyse unter Alkoholabgabe und die Kondensation unter Wasserabgabe die Schritte der Materialbildung [293]. Kondensation unter Alkoholabgabe geschieht in den typischen Alkoxid-Präkursoren, jedoch bei deutlich verringerter Reaktionsrate [302]. In der Zellwand eingelagertes Wasser fungiert bei der Abscheidung von monomerischen Alkoxiden als lokales Hydrolyseagens [E,77]. Durch vorherige Maleinsäureanhydrid-Funktionalisierung konnte die Materialausbeute bei zweimaliger Abscheidung von Siliziumdioxid durch TEOS verdoppelt werden. Dies kann sowohl auf den geschaffenen zusätzlichen Porenraum als auf die Hydrolyse beschleunigende Wirkung der durch Maleinsäureanhydrid eingebrachten Säurefunktionalität zurückgeführt werden [E,262,267,268,293]. Unter den Silizium-Alkoxiden ist TEOS aufgrund seiner Fähigkeit, vier Bindungen einzugehen und somit direkt zu einem anorganischen Material zu kondensieren, sowie der Abgabe von Ethanol anstelle giftigerer Alkohole bei der Kondensation, der meistverwendete Präkursor [51,105,139,213,279,302,303]. Er ist komplett mit Ethanol mischbar, kann somit in jeder beliebiger Konzentration, auch pur, verwendet werden und ersetzte rasch die zuvor verwendeten Wasserglas-Lösungen [42,46]. Alternativ zu TEOS-Lösungen und -Kolloiden wurden in der Vergangenheit Alkylalkoxysilane [139,266,296,304], oder Mischungen derselben mit TEOS verwendet [213,305]. Kondensiert man organisch substituierte Alkoxide, erhält man typischerweise hydrophobe organisch modifizierte Keramiken [139,306-309]. Substituierte Alkoxysilane wie die, in eigenen Arbeiten verwendeten, Aryl substituierten Phenyltrimethoxy- (PTMOS) oder Phenyltriethoxysilane (PTEOS) [307-313], bergen noch weiteres Potential, die wasserabweisenden Eigenschaften von Holz zu verbessern [J]. Sie haben gegenüber mit Alkanen substituierten Alkoxiden den Vorteil einer höheren Reaktivität [307,310,311]. Generell sind Präkursoren, die amorphe Phasen bilden, für eine nanoskalige Replikation der Struktur vorteilhaft, auch wenn es Beispiele für die Abbildung mit kristallinen Materialien auf der 10 nm Ebene gibt [151]. Durch Infiltration unter Vakuum wird Luft aus den Templaten entfernt und so eine Füllung der Poren sichergestellt [314]. Die Behandlung biologischer Strukturen kann bei Abscheidung aus der Flüssigphase durch Trocknung der Proben und somit der Entfernung des Transportmediums gestoppt werden [C,E,42,315,316]. Hierbei können die Proben entweder in der Behandlungslösung eingetrocknet [C,E,J] oder vorher entnommen werden [108,292,294]. Eine Verdunkelung der Probe nach der Behandlung deutet auf eine erfolgreiche Maleinsäureanhydrid-Behandlung oder die Schädigung des Holzes durch UV-Strahlung, thermische Belastung, Säuren oder Organismen hin [317–319]. Je nach Zweck der Abscheidung kann nun in einem weiteren Schritt das Templat entfernt werden.

#### 2.4 Entfernung des Templats

Die Templatentfernung unter Beibehalt der Struktur der abgeschiedenen Phase wird durch den Umstand erschwert, dass typische Biokomposite zu mehr als 50 Ma% aus organischem Material bestehen [C,E,J,46,108,139,142,292]. Eine biologische Entfernung des Holzes, beispielsweise durch Fäule [240–242,244,245] ist eine schonende, aber zeitaufwändige [31] Variante und kann durch die zuvor geschehene Einbringung der Mineralphase weiter verlangsamt werden [102,277,320]. So findet man selbst in Jahrtausende alten, natürlich versteinerten Hölzern noch zum Teil große Reste organischer Materie [24,32,33,42]. Die chemische Entfernung von Holz erfordert generell eine starke Säure, welche wiederum die abgeschiedene Phase nicht angreifen darf [46]. Die Verbrennung organischer Materialien verläuft in zwei Schritten, nämlich der Verkohlung unter Verlust von Wasser sowie Kohlen- und Stickstoffoxiden und der anschließenden Verbrennung des verbleibenden Kohlenstoffs [214,287,321,322]. Diese Schritte treten üblicherweise bei 330 °C und 470 °C auf, können aber durch eingebrachte Phasen verschoben werden [J,323]. Ein angepasstes Heizprogramm kann die Organik entfernen und gleichzeitig die Struktur der abgeschiedenen Phase unter Beibehalt der kleinsten Strukturebene und der äußeren Form des Materials erhalten, solange eine materialabhängige Maximaltemperatur nicht überschritten wird [C,E,J,143]. Im Zuge der thermischen Holzentfernung geschehen in mit Alkoxid-Präkursoren behandelten Hölzern drei Dinge. Zum einen wird das natürliche Templat durch Verkohlung und Verbrennung entfernt. Zum anderen werden organische Substituenten der Alkoxide oxidativ entfernt. Schließlich werden unvollständig kondensierte Präkursoren unter Wasserabgabe weiter kondensiert. Dies kann durch die Differenz zwischen der eingebrachten Materialmenge und den erhaltenen Aschen sowie mittels Kernspinresonanzspektroskopie bestimmt werden [J]. Dabei zeigte sich, dass selbst nach der Kalzinierung bei 500 °C noch ein signifikanter Anteil an Hydroxylgruppen in dem erhaltenen Material vorhanden ist. Ebenso ist das Einhalten der Kalzinierzeit von 2 h bei 500 °C notwendig, um reine Siliziumdioxid-Proben zu erhalten. In den meisten Fällen ist die Funktion der Probe direkt an die erhaltenen Strukturgrößen gekoppelt, welche daher durch Kontrolle der Schrumpfung während der Templatentfernung eingestellt werden müssen [B,48]. Um im Falle der Siliziumdioxid-Replika von Holz die Reinheit der Produkte zu bestimmen, wurde die Probenmasse mit einer Präzisionswaage bestimmt, das Produkt in Flusssäure aufgelöst und der Rückstand mittels Plasmaflamme vergast, ionisiert und per Massenspektrometrie analysiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Produkte, abgesehen von einem Anteil von 0.4 Ma% - etwa dem natürlichen Aschegehalt von Holz, aus reinem Siliziumdioxid bestehen.

## 3 CHARAKTERISIERUNG UND CHARAKTERISTIKA MODIFIZIERTER UND ABGEBIL-DETER HOLZSTRUKTUREN

## 3.1 Übersicht

Die im Zuge dieser Arbeit angewandten Charakterisierungsmethoden von Holz, modifiziertem Holz und Holzreplikaten sind in Tabelle 1 geordnet nach gesamtem zeitlichem Präparations-, Mess- und Auswerteaufwand sowie der Komplexität des Versuchsaufbaus. Dabei zeigt sich, wie im Folgenden diskutiert, dass selbst aus Messungen, die einen geringen Aufwand erfordern, bereits Rückschlüsse auf die wichtigsten Materialeigenschaften gezogen werden können. Im Folgenden werden Prozesse während der Probenherstellung und Charakteristika der erhaltenen Materialien methodenübergreifend diskutiert. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf strukturellen Details der Template und der erhaltenen Materialien. In diesem Zusammenhang werden in Abschnitt 3.5 die beiden in diesen Arbeiten hauptsächlich verwendeten Methoden der Kleinwinkelröntgenstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie miteinander verglichen. In Abschnitt 3.6 wird ein technischer Aspekt der Transmissionselektronenmikroskopie diskutiert. In Abschnitt 3.7 wird schließlich eine Methode für die Bewertung der Orientierungen von mittels Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie abgebildeten Strukturen vorgestellt. Alle nicht direkt diskutierten Methoden und Ergebnisse wurden bereits in der Literatur ausgeführt [A-L].

Tabelle 1:	Methoden	zur	Charakterisierung	von	Biokompositen	und	biotemplatierten
	Materialen und deren Vorstufen.						

Methode	Ermitteltes Charakteristikum		
Massenbestimmung	Gesamtmasse		
	Probenfeuchte		
	Massenzunahme durch Stoffabscheidung		
	Kondensationszustand des Präkursors		
	Brutto- und Netto-Präkursorausbeute		
	Antiabsorptionseffizienz des Materials		
Geometrische Betrachtung	Quellung und Schwindung bei verschiedenen Prozess- schritten		
	Antischrumpfeffizienz des Materials		
	Zusammen mit Masse: Geometrische Dichte		
Heliumpyknometrie	Holzsorte		
	Grad der Delignifikation		
	Füllgrad der abgeschiedenen Phase		
	Phase des erhaltenen Materials		
	Zusammen mit geometrischer Dichte: Porosität		
Stickstoff-	Spezifische Oberfläche		
Adsorptionsmessung	Zusammen mit Strukturmodell: Detail der Replikation		
Fotografie	Replikationsdetail auf der Meter-Ebene		
Lichtmikroskopie	Replikationsdetail auf der Mikrometer-Ebene		
ζ-Potentialmessung	Polarität der Oberflächengruppen		
	Dispersionsfähigkeit des Materials		
Thermogravimetrische Analy-	Chemische Zusammensetzung der Probe		
se	Temperaturbeständigkeit der Komponenten		
Differential-Thermoanalyse	Art der ablaufenden Prozesse		
	Zusammensetzung der entfernten Stoffe und Produkte		
Atomemissionsspektrometrie	Chemische Zusammensetzung von Materialien		
Infrarot-Spektroskopie	Enthaltene Bindungsarten		
Pulverdiffraktometrie	Kristallinität und Phase von abgeschiedenen Materialien		
Kontaktwinkelmessung	Hydrophilie		
	Zusammen mit Berechnungsgrundlage: Grenzflächenener- gien		
Rasterelektronenmikroskopie	Replikationsdetail auf der Mikrometer-Ebene		
Energiedispersive Röntgen- analyse	Verteilung der Atomsorten		
Röntgen-	Bindungszustand der abgeschiedenen Stoffe		
Photoelektronenspektroskopie			
Kernspinresonanzspektrosko-	Zusammensetzung der Probe		
pie	Bindungszustand der abgeschiedenen Stoffe		
Impedanzanalyse	Bindungszustand polarer Gruppen		
Kleinwinkelröntgenstreuung	Strukturgrößen auf der Nanometer-Ebene		
Transmissionselektronenmik-	Replikationsdetail auf der Mikro- und Nanometer-Ebene		
roskopie	Kristallinität und Phase von abgeschiedenen Materialien		

#### 3.2 Zusammensetzungen der erhaltenen Materialien

#### 3.2.1 Bestimmung durch ganzheitliche geometrische Betrachtung

Durch vorherige Kenntnis der Dichte des konkret verwendeten Holzes lassen sich mit Hilfe der geometrischen Dichte der Probenmasse und der Bestimmung der Stegdichte mittels Pyknometrie [324] genaue Aussagen über eingebrachte Stoffe machen [325–327]. Durch vorherige Kenntnis der Dichte der eingebrachten Stoffe kann man die abgeschiedene Menge verifizieren. Umgekehrt kann Kenntnis um die abgeschiedene Menge helfen, die Phase des abgeschiedenen Materials zu bestimmen. Zusammen mit der geometrischen Dichte einer Probe kann deren Porosität bestimmt werden. Beispielsweise hatte das verwendete Fichtenholz mit einem Wassergehalt von 3 % eine geometrische Dichte von  $0.50 \text{ g/cm}^3$ , eine Stegdichte von 1.49 g/cm<sup>3</sup> und somit eine Porosität von 66.4 %. Nach der Entfernung des Lignins mit einem Massenverlust von 10 % hatten die Stücke eine geometrische Dichte von 0.45 g/cm<sup>3</sup>, eine Stegdichte von 1.50 g/cm<sup>3</sup> und dementsprechend eine Porosität von 70.0 %. Hieraus könnte man bei vollständiger Delignifizierung bereits die Dichte von Zellulose ablesen und auf die Dichte des entfernten Lignins, und etwaig gleichzeitig entfernten Hemizellulosen von 1.40 g/cm<sup>3</sup> schließen. Die Erhöhung der Porosität zeigt, korrigiert für die Volumenänderung der Probe, die Eröffnung eines gesamten zusätzlichen Volumens von 2.7 % an. Nur auf die Zellwände, die lediglich 34 % des Holzvolumens ausmachen, bezogen bedeutet dies eine Porositätserhöhung von 7.9 %. Die Abscheidung von Siliziumdioxid mit einer Massenzunahme von 15 % in die Holztemplate erhöhte die geometrische Dichte der Proben auf 0.50 g/cm<sup>3</sup>, die Stegdichte auf 1.60 g/cm<sup>3</sup> und verringert dadurch die Porosität auf 68.8 %. Wird diese, im Vergleich zum ursprünglichen, nicht delignifizierten Holz, erhöhte Porosität für die Volumenzunahme von 4 % während der Abscheidung korrigiert, erhält man mit 64.8 % wieder etwa die ursprüngliche Porosität von Holz. Dies weist auf eine Füllung der durch die Delignifikation eröffneten Porenräume hin. Die Dichte der abgeschiedenen Phase wurde aus der Gewichtszunahme und erhöhten Stegdichte der Probe auf 2.16 g/cm<sup>3</sup> bestimmt. Nach dem Ausbrennen des Holzes erhielt man erwartungsgemäß Siliziumdioxid mit einer Stegdichte von 2.26 g/cm<sup>3</sup> [328,329]. Die Diskrepanz zwischen den Dichten der abgeschiedenen und kalzinierten Phasen zeigt im Falle von TEOS ein nicht vollständig kondensiertes, hydroxylreiches Siliziumoxid-Netzwerk an [330] und kann bei organisch modifizierten Siloxanen verwendet werden, um die Menge der Substituenten zu bestimmen [331]. Kenntnis über die Arbeit von Yamame et al. und die Tatsache, dass komplett hydrolysiertes, aber unkondensiertes TEOS, also Kieselsäure Si(OH)<sub>4</sub>, 4.34 Ma% Wasserstoff enthält, lässt nun durch Vergleich der Stegdichten die grobe Abschätzung des durchschnittlichen Kondensationsgrades zu. In dem Beispiel ergibt sich ein Grad von  $Q^{3.5}_{0}$  [332]. Dies entspricht einer Stöchiometrie von SiO<sub>1.75</sub>(OH)<sub>0.5</sub> und damit einem unvollständigen Kondensationszustand der Präkursoren der, wie im Folgenden diskutiert, mit weiteren Messmethoden verifiziert wurde [J].

#### 3.2.2 Kondensationszustand der Präkursoren

Da die Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden schrittweise und parallel verläuft [293], erwartet man nach der Trocknung noch nicht vollständig kondensierte, oder gar hydrolysierte, abgeschiedene Materialien [J]. Der stöchiometrische Unterschied zwischen der Gewichtszunahme und den Massen der nach Kalzinierung erhaltenen Proben gibt aufgrund der Wasserabgabe der Präkursoren während der Trocknung bereits Auskunft über deren Kondensationszustand. Die beste Vergleich- und Reproduzierbarkeit wird hierbei durch eine Veraschung nach Tappi Standard T 413 erreicht. Diese verwendet jedoch höhere Temperaturen und Heizraten als das in eigenen Arbeiten zur schonenden Templatentfernung verwendete Heizprogramm. Die erreichten Aschenwerte zeigten deutlich, dass die verwendeten Alkoxid-Präkursoren nach Abschluss der Behandlung durch Trocknung bei 105 °C nicht vollständig kondensiert waren [J]. Dies wurde durch weitere Untersuchungen mittels Röntgen-Photoelektronen- und Kerspinresonanzspektroskopie bestätigt. Letztere ist sensitiv für das chemische Umfeld von Atomen mit ungeraden Spinquantenzahlen und wird verwendet, um die Liganden von Silizium in Präkursoren und kondensierten Materialien zu bestimmen [J,264,266,302,312,333-341]. Durch Kohlenstoff-Kernspinresonanzspektroskopie an modifiziertem Holz [226,342] konnten die Kristallinität der Zellulose, die Präsenz von Lignin und abgeschiedenen Phasen, sowie deren Hydrolyse- und Kondensationsgrad bestimmt werden. Es zeigte sich bei jedem Prozessschritt eine Abnahme der Kristallinität der Zellulose durch Quellung und Rekristallisation [226,343–346]. Ebenso konnte die Entfernung von Lignin durch sowohl die Natriumchlorit-Behandlung als auch das Kraft-Verfahren nachgewiesen werden [226,347,348]. Erstere erwies sich dabei als selektiver und entfernte die Hemizellulosen nicht komplett [J,349] Die Siliziumatome der eingebrachten Präkursoren hatten nach der Trocknung bei 105 °C noch bis zu zwei, nach Kalzinierung bei 500 °C jedoch höchstens ein freies, das heißt

nicht an ein weiteres Siliziumatom gebundenes, Sauerstoffatom [J,350–354]. Im Falle von TEOS behandelten Proben konnte dies durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie [355–358] verifiziert und quantifiziert werden. Wenn sich die dabei detektierten Energien der Photoelektronen überlagern, muss das resultierende Gesamtsignal durch Anpassung von Lorentz-Verteilungskurven entfaltet werden, Abbildung 2. Durch Integration der Signale kann dann der relative Anteil der Atome in den verschiedenen Bindungszuständen bestimmt werden, Tabelle 2 [359,360].



Abbildung 2: Durch Lorentzverteilungen entfaltete Summenkurve von Siliziumemittierten Photoelektronen dreier unterschiedlichen Energien.

Tabelle 2: In mit Siliziumdioxid mineralisierten Holzproben ermittelte Photoelektrone-nenergien und entsprechende Bindungszustände der jeweiligen Atome.

Atomorbitale	Energie	Bindungszustand	Relativer Anteil (%)
Si 2p	100.1	SiO <sub>1</sub> (OH) <sub>2</sub>	19.2
Si 2p	100.9	SiO <sub>1.5</sub> (OH)	46.0
Si 2p	101.7	SiO <sub>2</sub>	34.8
C 1s	283.1	Holz C1 (C-C)	28.5
C 1s	284.7	Holz C2 (C-O)	62.0
C 1s	285.9	Holz C3 (O-C-O)	9.5
01	531.3	O-C, O-Si	100.0

Die gefundenen Bindungszustände von Silizium-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen in durch TEOS abgeschiedenem Siliziumdioxid waren in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Kernspinresonanz-Spektroskopie [J] und der Literatur [361–366]. Das Signal des C4 (C=O) Atoms der Zellulose, welches mit schwacher Intensität bei 289 eV erwartet würde, konnte jedoch durch Anpassung von Lorentzverteilungen nicht aufgelöst werden, auch wenn die erhaltene Kurve bei dieser Energie eine leichte Schulter zeigt [366,367]. Es wurden ferner, und den Erwartungen entsprechend, nur Sauerstoffatome in Einfachbindungen gefunden [223]. In Übereinstimmung mit Ergebnissen, die an Silan behandeltem Zellstoff gefunden wurden, waren die Siliziumsignale zu niedrigeren Energien verschoben [368].

#### 3.2.3 Reaktion der Präkursoren mit der Zellwand

Die systematische Reaktion von Holzkomponenten mit eingebrachten Siloxanen [139,266,315,335] ist schwierig nachzuweisen [295] und zu erreichen [264]. Zur Bestimmung der Reaktion von Präkursoren mit Holzkomponenten stehen die Methoden Infrarot-, Kernspinresonanz- und Impedanzspektroskopie zur Verfügung. Die Untersuchung der Entfernung und Einbringung von Material mit infrarotspektroskopischer Analyse wird durch die in Holz bereits vorhandenen Bindungsarten erschwert [369]. Kovalente Bindungen mit eingebrachten Phasen können dann nachgewiesen werden, wenn sich neue Bindungsarten, beispielsweise Esterbindungen zwischen den Behandlungsmitteln und Holz ausbilden [370]. Die Einbringung von Siliziumdioxid erzeugt jedoch Absorptionsbanden bei Wellenzahlen die sich mit denen der Absorptionsbanden im Holz überlappen, Tabelle 3 [360,371–377]. Dieser Umstand erschwert den Nachweis von Stoffen, und noch mehr deren Reaktion mit Holzbestandteilen. Dennoch konnte in der Literatur beispielsweise die Einbringung und Reaktion von Silanen mit Komponenten der Zellwand durch die Ausbildung von charakteristischen O-SiR und C-Si(OR) Schwingungsabsorptionsbanden nachgewiesen werden [378]. Die Infrarotanalyse wurde im Umkehrschluss auch zum Nachweis der vollständigen Entfernung von Komponenten wie Lignin durch Abnahme der Absorptionsbanden der aromatischen Ringöffnungsschwingungen bei 1510 cm<sup>-1</sup> [335,379] oder eingesetzten Lösungsmittel aus Strukturen eingesetzt, Abbildung 3 [D].



Abbildung 3: Infrarot-Absorptionsspektren von (a) nativem, (b) delignifiziertem und (c) mit aus TEOS abgeschiedenem Siliziumdioxid mineralisiertem Kiefernholz mit prominenten, möglicherweise überlagerten Absorptionsbanden von (l) Lignin, (s) Siliziumdioxid und Zellulose.

Tabelle 3: Gemessene Frequenzen der sich überlappenden Absorptionsbanden von Sili-<br/>ziumdioxid und der Holzbestandteile mit Zuordnung zur Art der Atomschwin-<br/>gung. Nicht als Lignin gekennzeichnete Holzschwingungen stammen von den<br/>Polysaccharid-Bestandteilen.

Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Siliziumdioxid	Holz
1263	Si-O-C, O-Si-C	Lignin C-O Ringöffnung
1157	Si-O-R	Lignin C-H, C-O
1140		Lignin C-H, C-O
1090	Si-O-Si	Lignin C-O
1052	Si-O-Si	Lignin C-H, C-O
1030		Lignin C-H, C-O
950	Si-OH	С-Н
909	Si-OH	С-О-С, С-Н

Die Technik Kernspinresonanzspektroskopie ist in der Lage, Änderungen von Liganden der untersuchten Atomsorte zu detektieren [312,336,340]. Im Falle von Siliziumatomen in

Festkörpern wird dies jedoch durch mehrere Umstände erschwert. Zum einen ist das durch Polarisationsrelaxation erhaltene Signal aufgrund des geringen stöchiometrischen Anteils des Isotops <sup>29</sup>Si sehr schwach [373]. Weiterhin wird erwartet, dass die Anzahl der Siliziumatome, die über eine Etherbrücke mit Kohlenstoffatomen des natürlichen Templats verbunden sind, gegenüber der Gesamtzahl der in Holz/Siliziumdioxid-Kompositen eingebrachten Siliziumatome gering ist. Dies zeigt die folgende Modellrechnung. Die Oberflächendichte von Hydroxylgruppen in Zellulose beträgt 10<sup>-5</sup> mol/m<sup>2</sup> [380]. Bei einer Templatoberfläche von 3 m<sup>2</sup>/g und einer Materialausbeute von 10 Ma% standen daher pro Gramm erhaltenen Siliziumdioxid,  $1.67 \cdot 10^{-2}$  mol entsprechend, im natürlichen Templat 3.10<sup>-4</sup> mol, oder nur 1.8 % der Menge des Siliziumdioxids an Hydroxylgruppen zur Reaktion zur Verfügung. In der Literatur wurden oft bereits mit Kohlenstoffatomen etherifizierte Siliziumatome eingebracht und die von diesen Präkursoren erhaltenen Signale untersucht, was eine klare Identifikation von weiteren Etherifizierungsreaktionen erschwert [J,266,347]. Daher wurden in eigenen Arbeiten Proben auch mittels Impedanzspektroskopie untersucht [J]. Diese basiert auf der Relaxationsgeschwindigkeit polarer chemischer Gruppen in einem elektrischen Feld [381–385]. Verschiedene charakteristische Parameter wie der maximale dielektrische Verlustfaktor  $\varepsilon_r^{"max}$ , die Dipolmoment- und Relaxationszeit-Verteilungsfaktoren ( $\varepsilon_0$ - $\varepsilon_\infty$ ) und  $\beta$  sowie die generalisierte Relaxationszeit  $\tau_0$  geben Auskunft über die Relaxationsprozesse in den Proben [386,387]. Diese können im Falle von Holz aufgrund von eingelagertem Wasser [388-390] oder eingebrachter Phasen verändert sein [J,295]. Die Abnahme von  $\varepsilon_{r'max}$ , die Abnahmen von  $(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})$  und  $\beta$  sowie die Zunahme von  $\tau_0$  deuten auf eine Reaktion der eingebrachten Materialien mit den Hydroxyl-, genauer den schnell relaxierenden Methylol-Gruppen der Template hin [295,387,388,390-396]. Die Impedanzspektroskopie ist somit die Methode der Wahl, wenn in natürliche Strukturen eingebrachte Stoffe mit deren Gruppen keine von bereits Bestehenden unterscheidbaren, und so per Infrarot- oder Kernspinresonanzspektroskopie detektierbaren Bindungen eingehen.

#### 3.3 Hydrophobe Eigenschaften von Holzkompositen

Die Abscheidung von Stoffen in natürliche Materialien ist ein Schritt zur Herstellung biotemplatierter Strukturen. Die dabei erzeugten Strukturen sind auch ohne den Schritt der Kalzinierung bereits nanostrukturierte hierarchische Materialien. Durch eine solche Holzbehandlung kann man Materialien mit neuen Eigenschaften erschaffen. Für die Anwendung wichtige Eigenschaften sind die Wasserabweisung und, damit zusammenhängend, die Quellresistenz des Holzes. Einen ersten Hinweis auf diese Eigenschaften gibt die Gleichgewichtsfeuchte der Proben. Diese wird nach Tappi Standard T 550 vergleichend an unmodifizierten und modifizierten Proben bestimmt, die zuvor einen definierten Zeitraum bei gleicher konstanter Temperatur und Luftfeuchte lagerten. Dabei zeigte sich in eigenen Versuchen keine signifikante Änderung durch die Behandlung mit TEOS, durch die Behandlung mit PTMOS und PTEOS dagegen eine Reduktion auf 25 % der nativen Gleichgewichtsfeuchte. Über die Änderung von Probenmasse und -volumen bei der Immersion in Wasser werden Antiabsorptions- und Antischrumpfeffizienz als Maße für die spezifische Wasseraufnahme von Biokompositen bestimmt [192,275,397]. Diese kann erstens durch die Einbringung von hydrophoben Stoffen erhöht werden [J,99-101,192,398–400]. Die Hydroxylgruppen in der Holzzellwand sind im Zusammenspiel mit der strukturellen Anordnung der weiteren Komponenten für die stark hygroskopischen Eigenschaften von Holz verantwortlich [140,401]. Daher ist zweitens eine Reaktion dieser Gruppen mit einem Funktionalisierungsmittel ebenfalls effizient, um die Hydrophobizität von Holz zu erhöhen [104,255,256]. Drittens gibt es die Methode, durch Einbringen eines Stoffes mit hoher Massenzunahme die Zugänglichkeit der Struktur zu verringern und so eine Wasseraufnahme zu unterbinden [192,397,402–404]. In den eigens hergestellten Biokompositen wurde eine Kombination aller Mechanismen angewandt, um in einem einfachen Imprägnierschritt die wasserabweisenden Eigenschaften von Kiefernholz zu verbessern [J]. So konnte in nativem Holz durch Behandlung mit PTMOS eine Antischrumpfeffizienz von 41 % erreicht werden. Diese liegt über der von Alkyl substituierten Alkoxiden [139] und wird lediglich von komplexeren Behandlungsrouten [104,255–260,405–407] oder solchen mit hohen Massenzunahmen [192,397,402–404] übertroffen. Die Benetzung von Stoffen ist abhängig von der Kontaktlinie, dem Umriss der Grenzfläche, zwischen zwei Stoffen [408]. Dabei ist die Bestimmung der Geometrie der Kontaktlinie eines auf eine horizontale Fläche aufgebrachten Flüssigkeitstropfens an der Dreiphasengrenze mit Luft über den Kontaktwinkel üblich. Im Falle der Holzbehandlung zur Verbesserung der Verwitterungsbeständigkeit ist die Testflüssigkeit Wasser. Um den Kontaktwinkel der Phasengrenze zu bestimmen, kann man ein parallel zur Oberfläche aufgenommenes Foto auswerten. Der Kontaktwinkel von Wasser mit der, üblicherweise maximal absorbierenden, RT Ebene von modifizierten Holzstücken war in PTMOS und PTEOS behandeltem Holz 135 % und damit größer als [251,409-411] oder gleich groß [277,297,412,413] wie in der Literatur berichtete Werte. Im Falle von hygroskopischen Proben, wie nativem Holz, zieht man ersatzweise die Zeit heran, die ein Tropfen benötigt um in Papieren bis zu einem Kontaktwinkel von 0° absorbiert zu werden [J]. Dabei zeigte sich eine rasche Aufnahme der Tropfen im Falle der nativen und TEOS behandelten Hölzer und Papiere und die Bildung von stabilen Tropfen im Falle der PTMOS und PTEOS modifizierten. Die Behandlung von Holz mit PTMOS und PTEOS führte also im Gegensatz zur Behandlung mit TEOS in einem einfachen, ungiftigen Verfahren zu Holzkompositen mit ausgezeichneten wasserabweisenden Eigenschaften. Der Grund für diese Effektivität ist die gleichzeitige Einbringung eines hydrophoben Stoffes, dessen Reaktion mit den hydrophilen Hydroxylgruppen der Holzstruktur und der Füllung von Porenräumen.

### 3.4 Strukturelle Eigenschaften von Siliziumdioxid-Holzreplika

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die hierarchischen Strukturen von natürlichen Materialien für die Herstellung von neuen Materialien durch Biotemplatierung möglichst detailgetreu abzubilden. Bereits unter dem Lichtmikroskop [414] kann der Ort der Abscheidung und die Struktur der erhaltenen Materialien auf der Mikrometer-Ebene verifiziert werden, Abbildung 4. Die Lichtmikroskopie ist weiterhin auch zu kristallographischen und Fluoreszenz-Untersuchungen in der Lage [415-417]. Die Dunkelfeldmikroskopie erzeugt Abbilder mit erhöhtem Kontrast aufgrund der Streuung von Strukturen in den Proben [418]. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die Polarisationsmikroskopie mit Kompensator [419]. Diese ist zur Bestimmung des Gangunterschieds, der Doppelbrechung (Orthoskopie) und der Symmetrien von Kristallachsen (Konoskopie) in der Lage. Im Falle von Holz ist die Kristallinität der Zellulose für die Doppelbrechung verantwortlich und wurde für in der Vergangenheit für nanoskopische Strukturuntersuchungen verwendet [164,420]. In biotemplatiertem amorphen Siliziumdioxid wurde, in Widerspruch zum Verhalten amorpher fibrillärer Zellulose [421], Doppelbrechung beobachtet. Im Falle von biotemplatiertem amorphem Siliziumdioxid, Abbildung 4 (c,d), ist die Ursache noch nicht geklärt, auch wenn Doppelbrechung in unter Spannung stehenden amorphen Materialien auftreten kann [422-424].



Abbildung 4: Lichtmikrographen von mit Fichtenholz biotemplatiertem Siliziumdioxid.
(a) Hellfeld, (b) Dunkelfeld, (c) Polarisation mit λ-Kompensator
Δn=535 nm, (d) Probe um π/2 gedreht. Zu sehen sind ehemalige Holzzellen, Markstrahlen und Tüpfel sowie die doppelbrechenden Eigenschaften.

Eine nanometer-genaue Abbildung einer natürlichen Struktur bedeutet, dass große innere Oberflächen auch als solche abgebildet werden. Die spezifische Oberfläche eines Materials kann durch die Messung der temperaturabhängigen Stickstoff-Adsorption und Auswertung der Kurven nach der Brunauer-Emmett-Teller Methode bestimmt werden [425]. Wie erwartet, vergrößert sich die Oberfläche der Holzstücke durch organische Extraktion sowie durch die Ligninentfernung, Abbildung 5. Dabei kann die höhere Effektivität der Natriumchlorit- gegenüber der Wasserstoffperoxid-Delignifikation anhand der höheren resultierenden spezifischen Oberfläche erkannt werden. Die Abscheidung von Siliziumdioxid in den Zellwänden reduziert die spezifische Oberfläche der Holzstücke entsprechend wieder. Beachtlich sind die durch Kalzinierung bei 500 °C erhaltenen, und durch Kleinwinkelstreudaten bestätigten, spezifischen Oberflächen der biotemplatierten Siliziumdioxid-Materialien von 400 m<sup>2</sup>/g bis 500 m<sup>2</sup>/g. Diese liegen in der Größenordnung, die man sonst in Aerogelen findet [249,426–431]. Durch Abscheidung von TEOS an selbstangeordneten Strukturen wurden auch in der Vergangenheit Siliziumdioxid-Nanofasern mit vergleichbaren spezifischen Oberflächen hergestellt [432,433].



Abbildung 5: Entwicklung der mittels Stickstoff-Adsorptionsanalyse bestimmten spezifischen Oberfläche eines Holztemplats in der Behandlungsschrittfolge (a) nativ, (b) organisch extrahiert, mit (c) Wasserstoffperoxid oder (d) Natriumchlorit delignifiziert, (e) doppelt TEOS infiltriert und (f) kalziniert bei 500 °C.

Die Streuung von Röntgenstrahlung zu kleinen Winkeln ist eine der wichtigsten Methoden zur Aufklärung von Strukturen auf der Nanometer-Ebene [434–438]. Zur Aufklärung der komplexen hierarchischen Strukturen biologischer oder biotemplatierter Proben wurden in den eigenen Arbeiten daher die Streubilder von Proben bei Beleuchtung mit kohärenter, monochromatischer Röntgenstrahlung betrachtet [H]. Zuvor führte die Kleinwinkelröntgenstreuung zur Bestimmung der Zellwandstruktur [188,190,439]. Entsprechend erbrachte sie den Nachweis des Erhalts dieser Struktur in künstlich versteinerten Hölzern [E,H,144]. Durch diese Methode wurde der Erhalt der Strukturebenen sowohl der Zellulose-Mikrofibrillen als auch der Elementarfibrillen festgestellt. Die Röntgenstrahlung wird senkrecht zu ausgerichteten Strukturen zu größeren Winkeln gestreut. Im Falle von Holz erhält man daher ein charakteristisches Streubild, Abbildung 6.



Abbildung 6: Kleinwinkelröntgenstreubilder von Siliziumdioxid biotemplatiertem (a) Fichten-Normalholz und (b) Fichten-Druckholz. Die Farbunterschiede sind ein Maß für die gestreute Intensität, welche vom Zentrum nach außen hin abnimmt. Die Reflexe werden von den, entlang der ehemaligen Fibrillenwinkeln verlaufenden, nanoskaligen Poren hervorgerufen.

Besitzt die Probe dagegen eine über den gesamten Probenquerschnitt verteilt isotrope Ausrichtung der Nanostruktur, so erhält man, wie im Falle der mit dieser Methode untersuchten Pomeloschalen, stattdessen ein kreisrundes Streubild [C]. Es wurde auch festgestellt, dass die erhaltenen Siliziumdioxidphasen auf atomarer Ebene amorph und ohne Textur waren. Aus azimutal integrierten Streukurven können durch Betrachtung der Streuung zu kleinen Winkeln die Gyrationsradien und, unter voriger Kenntnis über die in der Probe erhaltenen Strukturen, die Dimensionen von Streukörpern bekannter Geometrien bestimmt werden [E,434,440]. Damit ist der Bereich der integrierten Streukurve gemeint, der bei Auftragung der logarithmierten Streuintensität I(q) über quadriertem Streuvektor q eine Gerade ergibt. Dieser Bereich ist typischerweise bei Streuvektoren kleiner als 0.1 nm<sup>-1</sup>. Aus der Streuung zu großen Winkeln kann dagegen Auskunft über die mittlere durchstrahlten Strukturlänge erhalten werden [441]. Dabei bezeichnet groß den Bereich der Intensitätsverteilung, in dem das Produkt aus gestreuter Intensität und Streuvektor hoch vier, über dem Streuvektor aufgetragen, asymptotisch um den Wert der Porod-Konstante oszilliert. Dieser ist typischerweise bei Streuvektoren größer als 1 nm<sup>-1</sup>. Mit Hilfe der Porod-Invariante Q<sub>P</sub>, Gleichung 1, kann das Volumen der Streukörper, mit der Porod-Konstante K<sub>P</sub>, Gleichung 2, deren Oberfläche und über den Quotienten der beiden folglich die spezifische Oberfläche des Materials bestimmt werden, Gleichung 3 [434,437,440].

$$Q_P = \int_0^\infty I(q)q^2 \mathrm{d}q \tag{1}$$

Mit I(q) gestreute Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors q.

$$K_P = \lim_{q \to \infty} I(q)q^4 \tag{2}$$

$$S/V = \pi K_P/Q_P \tag{3}$$

Mit S Oberfläche und V Volumen. Die spezifische Oberfläche von Proben kann so bei Abwesenheit eines Stickstoff-Adsorptionsmessgerätes aus den Streudaten mit Hilfe der azimutalen Integrale berechnet werden. In den eigenen Arbeiten ergab sich hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit den per Stickstoffabsorption bestimmten spezifischen Oberflächenwerten mit Oberflächen von 400 m<sup>2</sup>/g bis 500 m<sup>2</sup>/g. Mittels Kleinwinkelröntgenstreuung wurde bereits eine Vielzahl an natürlich versteinerten Hölzern untersucht. Es wurde dabei jedoch kein Hinweis auf den Erhalt der nanoskaligen Zellulose-Fibrillenstruktur gefunden [15,16,20,21,141]. Dagegen ist das in eigenen Arbeiten erhaltene keramische Material hierarchisch porös mit parallelen Poren auf der Mikrometer-Ebene und helikal in diesen Porenstegen angeordneten Nanoporen.

Die durch die Biotemplatierung erhaltenen Materialien wurden weiterhin im Transmissionselektronenmikroskop untersucht [H]. Die grundlegenden Interaktionen zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe sind hierbei die Absorption sowie Phasenverzögerung und die elastische und inelastische Streuung [442,443]. Gestreute Strahlung kann weiterhin während und nach Durchgang durch die Probe konstruktiv oder destruktiv interferieren, sowie weitere Male dynamisch gestreut werden [444,445]. Ebenfalls von Bedeutung sind rückgestreute und Sekundär- sowie Photoelektronen, emittierte Röntgenstrahlen und Kathodolumineszenz. Der intuitivste, aber auch unbedeutendste Mechanismus der Kontrastentstehung transmittierter Elektronen ist durch selektive Absorption [442,443,446,447]. Der Grund hierfür ist, dass der Energietransfer von den Elektronen zum Kern mit steigender Energie abnimmt und bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV vernachlässigbar klein ist [446]. In kristallinen Materialien kann man sich des Beugungskontrastes be-
dienen, um durch Auswahl einer geeigneten Beugungsapertur kohärent gestreute Strahlengänge zu selektieren. Dies verändert den Kontrast zwischen Kristalliten, die aufgrund ihrer Orientierung den Elektronenstrahl in unterschiedliche Raumwinkel beugen. In amorphen Materialien niedriger Ordnungszahl, wie den in dieser Arbeit hauptsächlich Verwendeten, dominiert jedoch der Massendickenkontrast aufgrund inkohärenter Streuung. Die Darstellung atomarer Strukturen wird schließlich durch die Ausnutzung des Phasenkontrastes möglich [448]. Dieser entsteht durch die Modulierung der einfallenden Welle durch die in der Probe vorhandenen Phasenobjekte mit jeweils charakteristischer Phasenverschiebung  $\eta_n$ . Die Aufnahme kontrastreicher Transmissionselektronenmikrographen natürlicher Strukturen, sowie amorpher Replika selbiger, wird durch den kleinen Streuquerschnitt sowie die Abwesenheit von Beugungskontrast erschwert [442,443]. In eigenen Arbeiten wurde stets Hellfeldmikroskopie an 80 nm dünnen ultramikrotomierten [449] Proben mit paralleler Beleuchtung verwendet, um an einem Transmissionselektronenmikroskop (CM30; Philips, Eindhoven, Niederlande) Bilder zu erzeugen. Eine parallele Beleuchtung sorgte hierbei für eine erhöhte räumliche Kohärenz der Strahlung und verringerte so die minimal auflösbaren Strukturgrößen [443,450]. Dabei wurden zum ersten Male replizierte Details der Holzzellwand beobachtet, die sich selbst auf der Nanometer-Ebene, und abgesehen von Präparationsartefakten, nicht von tatsächlichen Holzzellwänden unterscheiden lassen. Diese bestätigten die zuvor durch Kleinwinkelstreuung gezeigte Strukturierung auf der Nanometer-Ebene, Abbildung 7.

Zur lokalisierten Bestimmung der Struktur und Zusammensetzung einer Probe ist die Elektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie eine gute Wahl. Die von der Probe emittierten Röntgenquanten aus Übergängen der inneren Schalen sind charakteristisch für die jeweiligen Atomsorten und erlauben so deren Bestimmung bis zu einer materialabhängigen Konzentration von typischerweise 0.001 % bis 0.1 % [451–454]. Dabei ist mit typischen Geräten eine Detektion von Elementen mit Ordnungszahlen kleiner als 11 aufgrund der Absorption des Berylliumfensters nicht möglich [442]. Im Rasterelektronenmikroskop ist die örtliche Auflösung durch die minimale Größe des Elektronenstrahls und dem durch Mehrfachstreuung entstehenden Anregungsvolumen im Material begrenzt [451,455]. Im Transmissionselektronenmikroskop [442,443] dagegen kann der Strahl im rasternden Modus mit einer, in dem verwendeten Gerät, minimalen Auflösung von 8 nm geführt werden [456]. Dies erlaubte in eigenen Arbeiten die Bestimmung der Zusammensetzung als Funktion des Ortes in modifizierten Templaten [D,E]. Dabei zeigte sich im Falle der Abscheidung in Fichtenholz eine gleichmäßige Verteilung der Siliziumatome über den Zellwandquerschnitt. Dies bestätigt die zellwandinterne Abscheidung des Siliziumdioxids, welche eine wichtige Voraussetzung für die nanoskalige Replikation der Holzstruktur ist.





3.5 Zusammenhänge zwischen Ergebnissen der Kleinwinkelröntgenstreuung und der Transmissionselektronenmikroskopie

In diesem Kapitel werden Aspekte und Grenzen der durchgeführten Strukturuntersuchungen diskutiert. Ausgehend von grundlegenden Prinzipien der Informationsgewinnung aus der Interaktion von Strahlung mit Proben werden Parameter der eingesetzten Methoden diskutiert und auf die in diesen Arbeiten untersuchten Materialien bezogen. Die beiden in diesem Zusammenhang betrachteten Methoden sind die Kleinwinkelröntgenstreuung und die Transmissionselektronenmikroskopie. Die einfallenden Strahlen sind jeweils planare Wellen f(x,r) mit einer begrenzten Kohärenzlänge und Parallelität [457]. Dabei ist x der Ort in Ausbreitungsrichtung und r der Ort senkrecht dazu. Die Wellen sind in den betrachteten Bereichen vor und nach Durchlauf der Probe konstant in x und werden daher mit f(r) bezeichnet. Die aus dem Orts- in den Frequenzraum Transformierten F(q) dieser Wellen sind ihre Frequenzspektren und wären, im Falle von perfekt zeitlich und räumlich kohärenten Wellen, δ-Funktionen. Dann lägen allen Änderungen an der austretenden Welle g(r), und Abweichungen ihrer Fouriertransformierten G(q) von der δ-Funktion, Vorgänge in der Probe zugrunde. Erschwert wird die Auswertung der Ergebnisse dadurch, dass, wie im folgenden diskutiert, die gemessene Intensität dem Quadrat der komplexen Funktion der einfallenden Welle entspricht, wodurch die Information über den Imaginärteil verlorengeht [434,437,442,458,459]. Beim Durchgang durch die Probe erfährt die Welle F(q) aufgrund der örtlicher Streuuung und Phasenverschiebungen η(r) lineare Transformationen T<sub>P</sub>(q). Die Modulation der Welle durch die Phasenobjekte in der Probe entspricht im reziproken Raum deren Fouriertransformierten, dem Formfaktor, Gleichung 4 [447,459,460].

$$T_P(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \eta(r) \exp\left(-2\pi i q r\right) dr$$
(4)

 $\eta(r)$  und der Streuvektor q sind linear proportional zu den in der Literatur ebenfalls verwendeten Größen der Ladungsverteilung  $\rho(r)$  und in der Strahlung erhaltenen Frequenzen f und werden hier aus Kontinuitätsgründen verwendet [460]. Der Formfaktor wird in der Literatur meistens mit F, in dieser Arbeit, ebenfalls aus Kontinuitätsgründen, jedoch mit T<sub>P</sub> bezeichnet. Im einfachen Fall einer perfekten Welle und einer Probe, welche die Phase der einfallenden Welle um weniger als  $2\pi$  moduliert, kann man aus der Intensität der erhaltenen Bilder im Real- oder reziproken Raum direkt auf die vorzeichenfreie Phasenmodulation der Welle schließen [447,459]. In einem realen System sind jedoch sowohl die eingehenden Wellen f(r) und ihre Fouriertransformierten F(q), als auch die ausgehenden Wellen g(r) und G(q), aufgrund ihrer Erzeugung und Ausrichtung mit einer Reihe von Transformationen t(r) und T(q) behaftet, Gleichungen 5 und 6 [434].

$$g(r) = t(r)f(r) \tag{5}$$

$$G(q) = T(q)F(q) \tag{6}$$

Diese sind jeweils Fouriertransformierte voneinander, Gleichung 7.

$$[g,t,f](r) = \int_{-\infty}^{\infty} [G,T,F](q) \exp(2\pi i q r) dq$$
(7)

Da die Fouriertransformation linear ist, enthalten [g,t,f] und [G,T,F] dieselben Informationen. Der zusammengesetzte verschmierende Effekt  $T_{Ges}$  der verschiedenen Transformationen, Gleichung 8, verhindert jedoch die Auswertung der Ergebnisse beispielsweise durch einfache Fouriertransformation von Streubildern [436].

$$T_{Ges}(q) = 2\sin\left(\pi/2\sum_{n}T_{n}(q)\right)$$
(8)

Mit  $T_n$  Transformation aufgrund des Prozesses n. Diese Summe der Transformationen führt, wie im Folgenden diskutiert, zu einem Abfall der gestreuten Intensität proportional zu q<sup>4</sup>. Sie enthält gerätespezifische Einflüsse, fungiert aufgrund ihrer starken Streuvektorabhängigkeit als Bandpassfilter [459] und wird im Transmissionselektronenmikroskop als Kontrasttransferfunktion bezeichnet [461,462]. Welche der im Folgenden diskutierten Transformationen beim jeweiligen Experiment auftreten, hängt von seinem Aufbau ab, Abbildung 8. Die Komponenten der Gesamttransformation  $T_{Ges}$  [434,442,443,447,463] beinhalten neben  $T_P$  im Transmissionselektronenmikroskop auch den Einfluss der Defokussierung,  $T_{Def}$ , Gleichung 9 [459,464].

$$T_{Def}(q) = \lambda \Delta f q^2 \tag{9}$$

Mit  $\Delta f$  Defokussierung,  $\lambda$  Wellenlänge der eingesetzten Strahlung. Man kann die Beobachtung bei einer Defokussierung des Bildes, nämlich die Verringerung der Bildschärfe, dadurch intuitiv nachvollziehen, dass die Stärke der Transformation im reziproken Raum mit dem Quadrat des Streuvektors ansteigt. Dadurch werden im Realraum die Bildinformationen mit den kleinsten r verschmiert. Bei der Kleinwinkelröntgenstreuung wird ein nicht durch Linsen transformiertes Streubild aufgenommen, was eine Fokussierung überflüssig macht. Dies verhindert aber auch, wie im Folgenden diskutiert, einen Ausgleich anderer Transformationen durch Defokussierung.



Abbildung 8: Schematische Darstellung der beiden Methoden, die in dieser Arbeit zur Aufklärung der erhaltenen Strukturen auf der Nanometer-Ebene eingesetzt wurden, zusammen mit den Transformationen der einfallenden Strahlung.
(a) Holz-Dünnschnitt, typische Probe für Kleinwinkelstreuexperimente, (b) Streubild nach Beleuchtung mit kohärentem Röntgenlicht, (c) Strukturmodell auf Basis der Auswertung der Streudaten [H], (d) gedünnte Probe, typisch für die Transmissionselektronenmikroskopie, (e) Mikrograph einer mit Siliziumdioxid abgebildeten Holzzellwand, (f) Spektraldichteverteilung von (e), die Ähnlichkeit mit (b) illustrierend. Prozesse während der Messungen und Auswertung sind: T<sub>P</sub> Transformation der Wellen durch Interaktion mit der Probe, T<sub>Ink</sub> Verschmierung durch begrenzte Kohärenz der eingesetzten Strahlung, T<sub>Ast</sub> Verschmierung durch Astigmatismen und T<sub>Aber</sub> Aberration der Linsen oder Spiegel, sowie T<sub>St</sub> Einfluss der Streuung am umgebenden Medium. \* bedeutet eine Korrektur der jeweiligen Transformation.

Einen noch stärker streuvektorabhängigen Einfluss haben die sphärische Aberration  $T_{Aber}$  der Strahlung, Gleichung 10, und die Inkohärenz  $T_{Ink}$  [434,442,443,448,464].

$$T_{Aber}(q) = 0.5\lambda^3 C_S q^4 \tag{10}$$

Mit sphärischem Aberrationskoeffizienten  $C_s$ . Die sphärische Aberration hat ihren Ursprung in dem Umstand, dass Elektronenlinsen weder dünnen noch perfekt konvexen Linsen entsprechen [443,450].  $T_{Ink}$  und  $T_{Aber}$  begrenzen aufgrund des q<sup>4</sup> Faktors und in Zusammenhang mit der in Abschnitt 3.6 ausführlicher diskutierten begrenzten dynamischen Spanne von Detektoren jeweils die von der Welle maximal übermittelte Frequenz im reziproken Raum [443,459]. Infolgedessen beschränken sie im Falle eines Streuexperiments zur Strukturanalyse jenen Teil der Information, der zur Analyse der kleinsten Strukturgrößen herangezogen wird. Die Transformation durch Inkohärenz T<sub>Ink</sub> ist gegeben durch Gleichung 11.

$$T_{Ink}(q) = -\exp\left(\lambda \Delta_{Koh}^2 q^4\right) \tag{11}$$

Mit  $\Delta_{\text{Koh}}$  gerätespezifischer Kohärenzfunktion, Gleichung 12, welche invers proportional zur Kohärenzlänge  $l_{\text{Koh}}$  der Strahlung ist, Gleichung 13 [442,448,462].

$$\Delta_{Koh} = C_K \Delta \overline{E} / E_0 \tag{12}$$

$$l_{Koh} = \lambda^2 / \Delta_{Koh} \tag{13}$$

Mit  $C_K$  chromatischer Aberrationskoeffizient und  $\Delta E/E_0$  relative Energiefluktuation der Quelle und somit der Strahlung. TInk wirkt als Einhüllende auf TGes [442,443,464]. Röntgenstrahlung wird entweder durch Absorptionsfilter oder Diffraktion monochromiert. Im Falle einer typischen Kupfer-K<sub>a</sub> Röntgenquelle mit  $\lambda$ =0.1542 nm werden mit Filtern Varianzen der Wellenlängenverteilung  $\Delta E/E_0$  von 0.14 erreicht [441]. Durch das Fehlen von Linsen ist  $C_K$  in der Größenordnung von  $10^{-4}$  nm,  $\Delta_{Koh}$  von  $10^{-5}$  nm und  $l_{Koh}$  von lediglich 1 µm [465]. Eine Verbesserung von l<sub>Koh</sub> durch Diffraktionsmethoden geht mit einem hohen Intensitätsverlust einher. Die Monochromatizität der Strahlung ist daher bei einer Untersuchung mit Röntgenstrahlung ein limitierender Faktor [434,466]. Infolgedessen gab es zahlreiche Bemühungen, diese zu verbessern [434]. Im Falle einer typischen Lanthanhexaborid-Elektronenquelle mit  $\lambda$  von 1.968·10<sup>-3</sup> nm bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV liegt  $\Delta E/E_0$  in der Größenordnung von 10<sup>-6</sup>, C<sub>K</sub> von 10<sup>-2</sup> nm,  $\Delta_{Koh}$  von  $10^{-8}$  nm und  $l_{Koh}$  daher von 100 nm, was den Durchmesser einer typischen mikrotomierten Probe übersteigt [442,448,464]. Man erkennt weiterhin, dass die Kohärenzlänge bei einer Elektronenquelle bezogen auf die Wellenlänge um den Faktor 10 und bezogen auf die typische Probendicke um den Faktor 100 höher ist. In Röntgenstreuversuchen ist die Strahldivergenz nach Durchlauf der Blendensysteme kleiner als 1 mrad, der weitere Strahlengang frei von Spiegeln und Linsen und der Einfluss sphärischer Aberration daher vernachlässigbar [441,466,467]. Im Transmissionselektronenmikroskop dagegen ist die Aberration ein wichtiger, die Auflösung limitierender Faktor [448,468]. Ein typischer Wert für C<sub>S</sub> ist 1 mm [442]. Dies bedeutet, dass der Fokus der am stärksten gestreuten Wellen in Ausbreitungsrichtung des Primärstrahls 1 mm vor dem der am schwächsten gestreuten Wellen liegt und, in Gleichung 10 eingesetzt, dass  $T_{Aber} T_{Ink}$  typischerweise um den Faktor  $10^{20}$  übersteigt. Die Einflüsse von Aberration und Inkohärenz sind bei bester Justierung gerätebedingt und müssen konstruktionsseitig minimiert werden. Im Transmissionselektronenmikroskop ist es aufgrund der gemeinsamen sinusoidalen Abhängigkeit jedoch möglich, den Einfluss von T<sub>Aber</sub> durch gezielte Unterfokussierung um  $\Delta f_{Scherzer}$ auszugleichen, Gleichung 14 [450,459,460].

$$\Delta f_{S cherzer} = -\sqrt[1.2]{C_s^{\lambda}}$$
(14)

Eine schnelle Möglichkeit zur Bestimmung von  $T_{Ges}$  in Transmissionselektronenmikroskopen ist die Aufnahme von Streubildern an dünnen amorphen Kohlenstoffschichten. Diese zeigen bei ausreichend hoher Beschleunigungsspannung ein Ringmuster im reziproken Raum, die sogenannten Thon-Ringe, deren radiale Intensitätsminima die Nulldurchgänge von  $T_{Ges}$  sind [459,469]. Weiterhin erlaubt eine neue Generation aberrationskorrigierter Transmissionselektronenmikroskope die Auflösung atomarer Strukturen [442,470]. Der Einfluss der Aberration begrenzt in der Praxis die auflösbare Strukturgröße in nicht aberrationskorrigierten Transmissionselektronenmikroskopen mit Lanthanhexaborid-Quellen jedoch auf 0.125 nm [443]. Der Astigmatismus, das heißt die anisotrope Brennweite von Linsen in verschiedenen Raumrichtungen T<sub>Ast</sub> hat einen sowohl quadratisch vom Betrag des Streuvektors als auch seiner Richtung abhängigen Einfluss, Gleichung 15 [462,471].

$$T_{Ast}(q) = -\lambda C_A \left( q_x^2 - q_y^2 \right) \tag{15}$$

Mit C<sub>A</sub> Astigmatismuskoeffizient und  $q_x$ ,  $q_y$  Streuvektoren in den Richtungen normal zur Richtung der Wellenausbreitung. Der Einfluss von T<sub>Ast</sub> ist sowohl im Real- als auch im reziproken Raum durch eine asymmetrische Intensitätsverteilung des Strahls oder des Streubilds einer amorphen Probe erkennbar. In Röntgensystemen wie auch in Transmissionselektronenmikroskopen treten Transformationen durch Aberration und Astigmatismen aufgrund geometrischer Spiegel- oder Linsenfehler auf [442,448,472]. Bei der Kleinwinkelröntgenstreuung ist eine Astigmatismuskorrektur nur durch Austausch der Umlenkspiegel oder Aperturblenden zu erreichen. Im Falle des Elektronenmikroskops kann man den Astigmatismus jedoch durch Verändern der Ströme in den magnetischen Linsen derart verringern, dass der Einfluss vernachlässigbar wird [442]. Die Streuung an Gasmolekülen und -atomen erzeugt eine Verschmierung der Intensitäten durch eine Gaußsche Funktion, deren Stärke proportional zum quadrierten Formfaktor sowie zur Dichte und zur durchlaufenen Strecke des Gases ist [473,474]. Um die Streuung der Strahlung am umgebenden Medium T<sub>St</sub> zu minimieren, werden Streuexperimente bevorzugt im Vakuum durchgeführt [443]. Wenn dies experimentell nicht durchführbar ist, verringert im Falle der Kleinwinkelröntgenstreuung der Einsatz einer mit Helium gefüllten und mit insgesamt 75 µm dicken 4,4'-Oxydiphenylenpyromellitimidfolien (Kapton) bedeckelten Röhre diese Streuung. Dies liegt an den geringeren Röntgen-Formfaktoren des Heliums von 2.00 und Kapton von 6.41 gegenüber den summierten Formfaktoren der Luftbestandteile von 7.21. Die Einflüsse von Astigmatismus und Luftstreuung müssen durch Messung von Standards, wie beispielsweise polykristallinem Silberbehenat oder tierischem Kollagen im Falle der Kleinwinkelröntgenstreuung [441] oder einem kreisrunden Loch oder Gold im Falle der Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt und gegebenenfalls korrigiert werden [464].

Nach Durchlauf durch die Probe wird im Fall der Kleinwinkelröntgenstreuung das Frequenzspektrum in Form eines Beugungsbildes aufgenommen. Wie zuvor beschrieben, kann eine weitere Auswertung eine Fouriertransformation des Beugungsbildes beinhalten [436]. Im Transmissionselektronenmikroskop kann man wahlweise ein Beugungsbild oder ein durch ein Linsensystem bereits rücktransformiertes Realbild aufnehmen. Diese Möglichkeit ist bei der Kleinwinkelstreuung aufgrund der Schwierigkeit, Linsensysteme für Röntgenstrahlung herzustellen, nicht gegeben [475,476]. Wie zuvor diskutiert, enthalten die Realraum- und Streubilder einer Probe bei geeignetem Versuchsaufbau mit ausreichend kleinen und bekannten Inkohärenzen, Aberrationen, Astigmatismen und Luftstreuungseinflüssen alle relevanten Informationen für eine Strukturanalyse auf der Nanometer-Ebene. Ebenso erhält eine mathematische Fouriertransformation der Mikrographen alle Strukturinformationen, außer der bereits zuvor fehlenden Phaseninformation. Aufgrund dieser vergleichbaren Informationsgehalte lässt sich festhalten dass, bei ansonsten gleich leistungsfähigem Versuchsaufbau, der zentrale Unterschied zwischen der Kleinwinkelröntgenstreuung und der Transmissionselektronenmikroskopie die Fähigkeit, aber auch der Zwang, letzterer zur Aufnahme lokaler Abbilder statt großräumiger Untersuchungen der Struktur ist [434]. So können lokale Form und Größe von Strukturen sowie deren Polydispersitäten im Transmissionselektronenmikroskop einfacher erkannt werden. Es bietet die Möglichkeiten der atomaren Auflösung sowie der Abtastung mit einem wenige Nanometer kleinen Strahl. Die kleinsten in der Kleinwinkelröntgenstreuung realisierten Strahlgrößen sind im Bereich weniger Mikrometer [474]. Im Gegenzug bedingt die Transmissionselektronenmikroskopie eine aufwändige Probenpräparation und lange Mikroskopierzeiten, um statistisch signifikante Strukturinformationen zu erhalten. Die Extraktion von Informationen wie der Ausrichtung und Parallelität beobachteter Strukturen kann, wie in Abschnitt 3.7 diskutiert, die Transformation des Bildes bedingen. Dabei entsteht das in Abbildung 8 (f) dargestellte und dem während der Kleinwinkelröntgenstreuung erhaltenen Beugungsbild, Abbildung 8 (b), ähnelnde Muster. Dagegen können, wie im Folgenden diskutiert, im Transmissionselektronenmikroskop keine Abbilder von nanoskaligen Strukturen im reziproken Raum aufgenommen werden.

### 3.6 Ausschluss der Kleinwinkelstreuung im Transmissionselektronenmikroskop

Um Streubilder bei kleinen minimalen Streuvektoren Q aufzunehmen, muss man entweder den Abstand zwischen Probe und Detektor, im Transmissionselektronenmikroskop die virtuelle Kameralänge,  $d_{Det}$  verlängern [477] oder die Größe des Primärstrahlblockers minimieren, um gestreute Intensitäten bei kleinsten Abständen x<sub>Det</sub> betrachten zu können, Gleichung 16.

$$Q = 4\pi/\lambda \sin\left(\arctan\left(x_{Det}/2d_{Det}\right)\right)$$
(16)

Um dies zu erreichen muss gegeben sein, dass die Intensität des Primärstrahls bei kleinen Winkeln nicht die im Zeitraum der Belichtung maximal aufnehmbare Intensität des Detektors überschreitet. In eigenen Arbeiten wurden im Rahmen der Kleinwinkelröntgenstreuung zwei verschiedene Röntgenquellen ( $\mu$ -Spot, Bessy II, Berlin, Deutschland und Nanostar, Bruker, Billerica, Vereinigte Staaten von Amerika) mit jeweils zwei typischen Photoeffektdetektoren (MAR Mosaic 225, MAR Research, Norderstedt, Deutschland und Hi-Star, Bruker) und ein Transmissionselektronenmikroskop (CM30, Philipps, Amsterdam, Niederlande) mit einem typischen Photoeffektdetektor (Fastscan F114, TVIPS, Gauting, Deutschland) verwendet. Die dynamische Detektionsspanne dieser Detektoren ist  $1.23 \cdot 10^5$  (MAR Mosaic 225),  $10^6$  (Hi-Star), und  $2.5 \cdot 10^3$  (Fastscan F114). Da die Intensität der Strahlenquelle über den Strahlquerschnitt jeweils einer Gaußschen Verteilung entspricht [443], wird der notwendige Durchmesser des Strahlblockers und damit der minimale Abstand  $x_{Det}$  durch die verringerte dynamische Detektionsspanne vergrößert, Abbildung 9.



Abbildung 9: Schema des Einflusses der dynamischen Detektionsspanne auf den minimal detektierbaren Streuwinkel. Oberes tausendstel einer Gaußverteilung mit minimal notwendigen Strahlblockergrößen für Detektoren mit dynamischen Detektionsspannen von (a) 10<sup>6</sup>, (b) 10<sup>5</sup> und (c) 10<sup>3</sup>.

Wie am Beispiel in Abbildung 6 gezeigt, streuen Strukturen größer als 1 nm zu Streuvektoren kleiner als 1 nm<sup>-1</sup>. Die Aufnahme dieser Streuung wird im Transissionselektronenmikroskop bereits durch den typischen minimal erreichbaren Primärstrahldurchmesser mit einer Halbwertsbreite von 1 nm erschwert [442,443]. In praktischen Tests wurde die Streuvektorgrenze dementsprechend, und wie im Folgenden diskutiert und illustriert, auf 0.5 nm<sup>-1</sup> bestimmt. Dass dieser Bereich dennoch nicht ausreicht, um typische gestreute Intensitäten zu detektieren, lässt sich am Beispiel des in eigenen Versuchen betrachteten Siliziumdioxids zeigen. Bei diesem zeigt sich ein starker Abfall des intensitätsbestimmenden Formfaktors  $T_P^2$  zu großen Streuwinkeln 2 $\theta$  (=arctan( $x_{Det}/d_{Det}$ )), Abbildung 10 [442,478]. Die gestreute Intensität I( $\theta$ ) einer einfallenden Welle  $\psi_0(q)$  an einem Streuobjekt mit einem Formfaktor  $T_P(q)$  ist gegeben durch Gleichung 17 [464].

$$I(q) = \Psi_0^2 T_P^2(q)$$
(17)

Bei einer einfallenden Welle mit normaler Gaußscher Intensitätsverteilung der Halbwertsbreite 1 nm [464] ist die so berechnete, an kompaktem Siliziumdioxid gestreute, Intensität bereits bei einem Streuvektor von 0.6 nm<sup>-1</sup> unter der Detektionsgrenze eines typischen Photoeffektdetektors für Elektronenstrahlung, Abbildung 11.



Abbildung 10: Normierter quadrierter Elektronen-Formfaktor von Siliziumdioxid bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV in Abhängigkeit des Streuwinkels [442]. Der rasche Abfall und Wiederanstieg bei kleinen Winkeln rührt vom negativen Streuquerschnitt T<sub>P</sub> des doppelt negativ geladenen Sauerstoffs her.

Bei einem Versuchsaufbau mit nicht chromatisch und räumlich kohärenter Strahlung wird die gestreute Intensität zu größeren Winkeln verschmiert, behält aber im Verhältnis zum Primärstrahl die gleiche relative Intensität bei. Da dessen Intensitätsverteilung jedoch ebenfalls zu größeren Winkeln verschmiert wird, muss der Strahlblocker einen größeren Bereich um das Primärstrahlzentrum abdecken. Der Bereich, in dem in eigenen Versuchen zum einen die Intensität des Primärstrahls bereits ausreichend abgenommen und zum anderen noch gestreute Intensität erwartet würde, war daher auf Streuvektoren zwischen 0.5 nm und 0.6 nm begrenzt, Abbildung 12.



Abbildung 11: Gestreute Intensität einer einfallenden perfekt monochromatischen  $(\lambda=1.968\cdot10^{-3} \text{ nm})$  und parallelen Elektronenwelle mit Gaußscher Intensitätsverteilung und Halbwertsbreite 1 nm an kompaktem amorphem Siliziumdioxid.



Abbildung 12: (a) Bild der hinteren Fokalebene (D<sub>Det</sub>=5.9 m) mit einer biotemplatierten Siliziumdioxidprobe und Strahlblocker im Strahlengang, (b) gemessener (durchgezogene Linie) und angepasster gestreuter Intensität (willkürliche Einheiten) einer monochromatischen Welle mit Gaußscher Intensitätsverteilung an kompaktem Siliziumdioxid. Die schwache Streuung der strukturierten Probe bei kleinen Winkeln unterschreitet die dynamische Detektionsspanne des Detektors.

Wie in Abbildung 11 gezeigt, ist die erwartete Intensität der zu diesen Winkeln gestreuten Strahlung bereits im Bereich der unteren Detektionsgrenze des Systems, was daher im typischen Transmissionselektronenmikroskop die direkte Aufnahme von Kleinwinkelstreubildern verhindert. Aus selbigem Grund kann man mit Hilfe der Kontrastblende, selbst bei kleinster Verschiebung gegenüber der direkten Transmission des Primärstrahls, keine Strahlung auswählen, die von der Streuung an den tatsächlichen oder ehemaligen Zellulosefibrillen herrührt. Dies verhindert ihre Aufnahme als Dunkelfeldmikrographen. In Test bestätigte sich dies anhand der Verschmierung der im Hellfeld noch scharf abgebildeten Fibrillenstruktur in ansonsten scharfen Bildern, Abbildung 13.



Abbildung 13: (a) Hell- und (b) Dunkelfeldmikrograph einer mit Siliziumdioxid abgebildeten Fichtenholzzellwand. Das Dunkelfeldbild illustriert bei generell vorhandenem Kontrast das Fehlen von Kontrast der von Streuung an den ehemaligen Zellulosefibrillen herrührt.

Dabei wurde Sorge getragen, dass das Dunkelfeldbild durch Kippen des Strahls statt Verschieben der Kontrastblende erzeugt wurde. Letzteres würde aufgrund der Aberrationen der Linsen Unschärfe erzeugen [443]. Im Folgenden wird daher gezeigt, wie man mit Hilfe der Spektraldichteverteilungen der Hellfeldmikrographen gerichtete nanoskalige Strukturen charakterisieren kann.

#### 3.7 Bewertung der lokalen thermischen Strukturentwicklung

Die Transmissionselektronenmikrographen von Tetraethylorthosilikat behandelten und bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben zeigten eine Strukturänderung, die zwar gut intuitiv mit Worten beschreibbar, aber schwer quantitativ zu fassen ist, Abbildung 14. In diesem Kapitel wird daher eine Methode zur Bewertung von Strukturorientierungen aufgezeigt. Wie in Abschnitt 3.5 diskutiert, ist das bei der Kleinwinkelröntgenstreuung erhaltene Streubild das Abbild der Frequenzen der Phasenobjekte in der durchleuchteten Probe. Durch Transformation eines strukturierten Bildes erhält man auf die gleiche Weise eine Darstellung des Frequenzraumes dieses Bildes, die Spektraldichteverteilung. Analog zu den durch Streuung erhaltenen Intensitäten sind auch hier die dargestellten Intensitäten, das heißt die Helligkeiten der Bildpunkte, die Quadrate der Fouriertransformierten der Phasenverzögerungen der Objekte. Abbildung 14 (a) zeigt die durch Siliziumdioxid belegte Holzstruktur ohne erkennbare Fibrillenstruktur. Dieses wird durch die nur schwachen ausgerichteten Intensitäten sowohl der Bild-Spektraldichteverteilungen, Abbildung 14 (b) als auch der Kleinwinkelröntgenstreubilder, Abbildung 14 (c) bestätigt. Nach einer Temperaturbehandlung bei 270 °C, Abbildung 14 (d,e), beobachtet man, in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus der Untersuchung mittels insitu Kleinwinkelröntgenuntersuchung, Abbildung 14 (f) [H], die Ausbildung fibrillärer Strukturen. Diese bleiben auch nach der Kalzinierung bei 500 °C erhalten, Abbildung 14 (g-i). Die Schneidartefakte in Abbildung 14 (g) zeigen, verglichen mit Abbildung 14 (d), die Versprödung der Materialien durch den Verlust der stabilisierenden, duktilen Zellulose. Der in Abbildung 14 (h) parallel zu Mittellamelle in Abbildung 14 (g) verlaufende Reflex rührt von diesen Artefakten her.

Da die Bildkontraste des Realraums durch Phasenverschiebungen in der Probe entstehen, lässt sich, wie im Folgenden gezeigt, mittels Analyse der Spektraldichteverteilungen von Mikrographen ein Parameter berechnen, der die Ausrichtung dieser Strukturen quantifiziert. Die dynamische Spanne eines typischen digitalen Bildes beträgt 8 Bit, was einer Kontrastspanne von  $2^8$  entspricht und daher zum Auswerten eines Hellfeldbildes mit einem detektorbedingten Kontrast in der Größenordnung von  $10^3$  nicht ausreicht. Daher wurde in eigenen Arbeiten stets eine Graustufentiefe von 16 Bit pro Bild verwendet, was einer Kontrastspanne von  $2^{16}$  und damit mehr als der dynamischen Detektionsspanne des verwendeten Detektors entspricht.



Abbildung 14: Hellfeld-Transmissionselektronenmikrographen, Spektraldichteverteilungen mit 2<sup>18</sup> Bildpunkten der S2 Schichten und Röntgen-Kleinwinkelstreubilder von delignifiziertem, TEOS-infiltriertem und bei (a, b, c) 105 °C, (d, e, f) 270 °C und (g, h, i) 500 °C temperaturbehandeltem Holz, den methodenunabhängigen Zusammenhang zwischen Real- und Frequenzraumbildern illustrierend. Die Differenz zwischen dem Bildwinkel der Mittellamelle und dem Bildwinkel des charakteristischen Reflexes der Fibrillen ergibt den Fibrillenwinkel in der Zellwand plus  $\pi/4$ .

Generell entspricht die Helligkeit jedes Bildpunktes dem Summenquadrat der Phase der auf den Detektor treffenden Wellen. Da jeweils nur die Intensität der Welle detektiert werden kann, ist es nicht möglich, das Vorzeichen der Phasenverschiebung zu bestimmen. Zur Untersuchung von Parametern wie der Parallelität oder der Größenverteilung der Strukturen ist es jedoch unerheblich, ob es sich um schwache oder starke Phasenobjekte mit Phasenverschiebungen von mehr als  $2\pi$  handelt. Gemäß Babinets Prinzip erzeugen Strukturen und ihre Inverse einen Bildkontrast K(r) und liefern über ihre Fouriertransformierte dieselben Frequenzinformationen I(q) [479]. Bei der hier angewandten Transmissionselektronenmikroskopie wird der erzeugte Bildkontrast K(r) neben der in Kapitel 3.5 diskutierten Summe der Transformationen T<sub>Ges</sub> durch weitere Geräteparameter bestimmt, Gleichung 18 [436,442,443,447].

$$K(r) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} A(q) T_{Ges}(q) \exp\left(2\pi i q r/M\right) dq$$
(18)

Mit A(q) beschränkender Aperturfunktion und M Vergrößerung des Systems. A(q) ist 0 für alle Streuvektoren q die von der Blende gestoppt werden, und 1 für alle Transmittierten [447]. Wie zuvor diskutiert enthält T<sub>Ges</sub> T<sub>P</sub>, welches durch vorherige Justierung des Gerätes und Korrektur einer Referenzmessung an einem amorphen Streukörper als einzige Bildinformation zurückbleibt. Die verwendeten Elektronen- und Röntgenstrahlen wechselwirken jeweils mit den Atomkernen und den Elektronenhüllen der untersuchten Strukturen. Da die abgebildeten Fibrillen in ihrer Ausdehnung deutlich größer sind, hat die Art des atomaren Streukörpers keinen Einfluss auf das Aussehen des Streubildes. Daher ähneln die aus den Mikrographen, Abbildung 14 (a,d,g), durch Transformation erhaltenen Spektraldichteverteilungen, Abbildung 14 (b,e,h), den aus der Kleinwinkelstreuung erhaltenen Streubildern, Abbildung 14 (c,f,i). Die Spektraldichteverteilungen wurden aus Bildausschnitten der gesamten S2 Schicht mit einer Seitenlänge von 512 Bildpunkten oder lokalen Bildausschnitten verschiedener Zellwandbereiche mit 256 Bildpunkten Seitenlänge gewonnen, Abbildung 15. Dabei zeigte sich, den Erwartungen entsprechend, dass im Gegensatz zu Transformationen der tertiären Zellwandschicht Abbildung 16 (a) und Mittellamelle Abbildung 16 (c) die Spektraldichteverteilungen der S2 Schicht, Abbildung 16 (b) und (d), ein ausgerichtetes Muster aufweisen. Auf die gleiche Weise wurden lokale Mikrographen von biotemplatierten Siliziumdioxid-Keramiken untersucht und mit denen von nativem Holz verglichen, Abbildungen 17 und 18.



Abbildung 15: Transmissionselektronenmikrograph einer nativen Holzzellwand mit markierten Bereichen für die Untersuchung mit lokaler Spektraldichteverteilungs-Analyse. (a) Tertiäre-, (b) S2 Zellwandschicht, (c) zusammengesetzte Mittellamelle, jeweils mit 2<sup>16</sup> Bildpunkten, (d) S2 Zellwandschicht mit 2<sup>18</sup> Bildpunkten.



Abbildung 16: Spektraldichteverteilungen von Transmissionselektronenmikrographen der Zellwandausschnitte. (a) Tertiäre-, (b) S2 Zellwandschicht, (c) Mittellamelle, sowie die Differenz von (a) und (c), jeweils mit 2<sup>16</sup> Bildpunkten, (d) S2 Zellwandschicht mit 2<sup>18</sup> Bildpunkten. Die Maßstabsbalken in (a) bis (c) entsprechen ebenfalls 0.3 nm<sup>-1</sup>.



 Abbildung 17: Transmissionselektronenmikrograph einer mit Siliziumdioxid replizierten Holzzellwand mit markierten Bereichen für die Untersuchung mit lokaler Spektraldichteverteilungs-Analyse. (a) Tertiäre-, (b) S2 Zellwandschicht, (c) zusammengesetzte Mittellamelle, jeweils mit 2<sup>16</sup> Bildpunkten, (d) S2 Zellwandschicht mit 2<sup>18</sup> Bildpunkten.



Abbildung 18: Spektraldichteverteilungen von Transmissionselektronenmikrographen von mit Holz biotemplatiertem Siliziumdioxid. (a) Tertiäre-, (b) S2 Zellwandschicht, (c) Mittellamelle, sowie die Differenz von (a) und (c), jeweils mit 2<sup>16</sup> Bildpunkten, (d) S2 Zellwandschicht mit 2<sup>18</sup> Bildpunkten. Die Maβstabsbalken in (a) bis (c) entsprechen ebenfalls 0.3 nm<sup>-1</sup>.

Die lokalen Spektraldichteverteilungen des biotemplatierten Holzes entsprechen denen des nativen Holzes und zeigen, dass die erhaltenen Siliziumdioxid-Replika selbst die verschiedenen Holzzellwandbereiche getreu abbilden. Im Folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Orientierungen der in den Hellfeldmikrographen abgebildeten Fibrillen quantitativ beschrieben werden können. Den Spektraldichteverteilungen wurden auf Basis der Größenkalibrierung der Realraum-Bilder reziproke Maßstäbe zugeordnet. Dann wurden sie in einem Bereich von 0.03 nm<sup>-1</sup> bis 0.30 nm<sup>-1</sup> azimutal integriert. Dies stellt sicher, dass nur Kontraste der Realraumbilder mit Wiederholeinheiten zwischen 3.3 nm und 33.3 nm zur erhaltenen Kurve der Intensitäten über Winkel beitragen. Ferner bedeutet es dass, unabhängig von der Vergrößerung der Bilder, stets die gleichen Strukturgrößen untersucht wurden. Die Spektraldichteverteilungen wurden mit 2<sup>18</sup> Bildpunkten an verschiedenen S2 Schichten der jeweiligen Proben erstellt. Die senkrecht zu den in den Hellfeldbildern sichtbaren Fibrillen auftretenden Intensitätsmaxima der Spektraldichteverteilungen wurden mit Lorentz-Verteilungsfunktionen angenähert, Gleichung 19 [480].

$$f(x; x_0, \gamma) = 1/\pi \left( \gamma / \left( (x - x_0)^2 + \gamma^2 \right) \right)$$
(19)

Mit  $\gamma$  Halbwertsbreite, x<sub>0</sub> Scheitelpunkt der Verteilung. Aus diesen Annäherungen wurden  $\gamma$  und, aus der Differenz zwischen x<sub>0</sub> und dem Winkel der Mittellamelle in den Realraumbildern, der Mikrofibrillenwinkel (MFW) bestimmt, Abbildung 19. Man erkennt, dass sich die Mikrofibrillenwinkel bei Temperaturbehandlung nicht signifikant änderten. Demnach wurde eine helikale Porenanordnung in mit Siliziumdioxid biotemplatierten Holzzellwänden erhalten. Wenn bei der Verbrennung von Holz die Zellwandstrukturen zersetzt werden, ist die Halbwertsbreite  $\gamma$  der durch eine Lorentzfunktion angepassten angularen Intensitätsverteilung ein Maß für die Orientierungen in der Probe [480]. Diese reichen prinzipiell von 0 bis  $\infty$ , was komplett parallelen Strukturen bis nicht vorhandener Orientierung entspricht. In nativem Holz steigt  $\gamma$  mit der Temperatur bis er bei 250 °C den Wert  $\infty$  annimmt. Im Falle der mit Siliziumdioxid gefüllten Zellwand erwartet man dage gen bei Temperaturbehandlung keine Änderung der Fibrillenorientierungen und beobachtet dementsprechend auch eine andere Entwicklung von  $\gamma$ . Diese wurde, zusätzlich zur Kalziniertemperatur, mit der elementaren Zusammensetzung der Probe korreliert, Abbildung 20.



Abbildung 19: Entwicklung der um den Winkel der Zellachse in Abbildung 14 korrigierten azimutalen Intensitätsverteilungen und Parameter der Lorentz-Anpassung der Spektraldichteverteilungen von (a) nativem, (b) TEOS infiltriertem und bei 270 °C, (c) bei 500 °C kalziniertem Holz.



Abbildung 20: Relativer Anteil an Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium in (a) nativem Holz sowie bei den Behandlungsschritten (b) Delignifiziert, (c) doppelt TEOS infiltriert, sowie bei (d) 270 °C, (e) 410 °C und (f) 500 °C kalziniert und bestimmt durch jeweils vier Messungen pro Probe. Runde Markierungen: Lorentzparameter γ der azimutalen Integrale von jeweils drei Spektraldichteverteilungen.

Die Zusammensetzungen der Proben wurden durch Beleuchtung von gesamten Zellwandquerschnitten und der Bestimmung der relativen Anteile der Atomsorten Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium untersucht. Dabei wurde der ermittelte Kohlenstoffgehalt jeder Messung um den des Substrats korrigiert. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit thermischen Massenverlustkurven [E] eine Abnahme des Kohlenstoffgehalts mit der Temperatur. Ebenso entspricht die Entwicklung des Sauerstoffgehaltes der Proben stöchiometrisch den Erwartungen. In nativem und mit TEOS behandeltem Fichtenholz ist sowohl der Sauerstoff der Holzbestandteile sowie des Siliziumdioxids enthalten. In den kalzinierten Materialien wurde dann ein atomares Verhältnis des Sauerstoffs zu Silizium von etwa 2 gefunden.

Erwartungsgemäß sind die erhaltenen Parameter  $\gamma$  der nativen Holzproben, Abbildung 20 (a) und der erhaltenen biotemplatierten Siliziumdioxidmaterialien, Abbildung 20 (f) ähnlich. Die Mikrographen von delignifizierten und infiltrierten Proben zeigten dagegen keinen von gerichteter Streuung an den Fibrillen herrührenden Kontrast. Dies führte zu gleichmäßigen azimutalen Intensitätsverteilungen, welche sich nicht durch Lorentzfunk-

tionen annähern ließen und deren  $\gamma$  demnach  $\infty$  ist. Die Kohlenhydrat-, Kohlenstoff- und Siliziumdioxidbestandteile der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben haben ähnliche Dichten im Bereich zwischen 1.5 g/cm<sup>3</sup> und 2.1 g/cm<sup>3</sup>. Es ist daher schlüssig, dass der gerichtete Kontrastunterschied durch die Siliziumdioxidabscheidung stark ab- und  $\gamma$  dementsprechend stark zunimmt, Abbildung 20 (c). Der verringerte Kontrast bei den delignifizierten Proben, Abbildung 20 (b), steht dagegen im Widerspruch zu den Beobachtungen bei der Kleinwinkelröntgenstreuung und wird auf den Kollaps der Zellwände im Hochvakuum des Elektronenmikroskops zurückgeführt.

Die thermische Entwicklung des Parameters  $\gamma$  verlief im Weiteren auf den ersten Blick invers proportional zum atomaren Verhältnis von Silizium zu Kohlenstoff. Dies entspräche jedoch nicht den Erwartungen und den Beobachtungen aus der Kleinwinkelröntgenstreuung [E,H], bei der im Fall von doppelt infiltrierten Proben keine signifikante Änderung des Orientierungsparameters p während der Kalzinierung beobachtet wurde. Dieser ist eine in der Vergangenheit verwendete Kennzahl zur Charakterisierung fibrillärer Strukturen aufgrund von Röntgenstreubildern. Er ist das Verhältnis zwischen den Integralen der angepassten Lorentzkurven und den Intensitäten der homogen gestreuten Strahlung [E] und proportional zu γ. Bei näherer Betrachtung von Abbildung 20 (d,e,f) erkennt man, dass ein konstantes  $\gamma$  im Rahmen der gekennzeichneten Standardabweichungen liegen würde. Die in nativem sowie TEOS behandeltem Holz bei den Temperaturen 270 °C, 410 °C und 500 °C gefundenen Werte von γ werden daher als ähnlich bewertet. Sie entsprechen der halben mittleren Verteilung der Fibrillenorientierungen in Grad und sind in diesen Arbeiten um 30 % höher als die in nativem Holz gefundenen Verteilungen von 15° [480]. Dies kann auf unterschiedliche Probenauswahl oder Unterschiede zwischen dem in eigenen Arbeiten verwendeten Fichten- gegenüber Kiefernholz zurückgeführt werden. Apertur A und Vergrößerung M haben, wie aus Gleichung 18 ersichtlich und unter Annahme einer runden Aperturblende, keinen Einfluss auf die gerichteten Kontraste der Mikrographen. Die mit dieser Methode bestimmte Verteilung der Orientierungen ist weiterhin, in der jeweils beobachteten Hierarchieebene, unabhängig von den Strukturgrößen. Man erkennt, dass selbst bei einer Schrumpfung während der Prozessierung von bis zu 40 % [E], die Strukturen ihre relativen Ausrichtungen zueinander nicht verändern. Dies wiederum deutet darauf hin, dass die Schrumpfungsraten des Templats aufgrund der Verbrennung der Holzbestandteile und der kalzinierten Präkursoren im Falle von Holz und TEOS/Siliziumdioxid derart ähnlich sind, dass die Strukturen auf allen Hierarchiebenen nicht durch mechanische Spannungen zerstört werden. Dies steht im Gegensatz zu Ergebnissen der Strukturabbildung mit PTMOS. Bei dieser sind die erhaltenen Materialien, aufgrund des höheren Massenverlusts des Präkursors [J], von entsprechenden Rissen durchzogen, Abbildung 21.



Abbildung 21: Transmissionselektronenmikrograph einer mit PTMOS replizierten Holzzellwand, den Effekt eines Präkursors mit zu hohem Massenverlust auf die erhaltene Struktur illustrierend.

Zusätzlich zur Betrachtung von  $\gamma$  wäre prinzipiell die Analyse eines radialen Intensitätsprofils der Spektraldichteverteilung eines Hellfeldmikrographen und daraus, analog zur Analyse von Kleinwinkelröntgenstreubildern, die Berechnung struktureller Parameter möglich. Aufgrund der besprochenen inhärent niedrigeren dynamischen Detektionsspanne des Elektronendetektors konnten mit dieser Methode jedoch keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden. Die Berechnung des Parameters  $\rho$  aus Spektraldichteverteilungen der Transmissionselektronenmikrographen wird ferner durch den Umstand erschwert, dass sich die Geräteparameter und damit das absolute Bildrauschen bei jedem Probenwechsel aufgrund der notwendigen Neujustierung verändern. Dagegen hat das Hintergrundrauschen im Falle der Betrachtung der Halbwertsbreite einer angepassten Lorentzfunktion, wie in Abbildung 19(b), keinen Einfluss auf den Parameter  $\gamma$ . Es zeigt sich daher, dass der Parameter  $\gamma$  eine vergrößerungsunabhängige, robuste und reproduzierbare Kennzahl ist, die in zukünftigen Arbeiten zur Bewertung der Orientierungen fibrillärer Strukturen in Mikrographen herangezogen wird.

### 4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass Stoffe präzise in natürliche Strukturen abgeschieden werden können. Herstellungsprinzipien, deren Einhaltung zu nanometergenauen Replika der hierarchischen Holzstruktur führten, wurden erarbeitet [I,K] und die Produkte und Zwischenstufen umfassend charakterisiert [H]. Ebenso wurden funktionale Holzreplika aus fluoreszierender Keramik [A,L], Siliziumdioxid-Strukturen mit komplexer hierarchischer Porosität und hoher spezifischer Oberfläche [E], hierarchische Gradientenschäume [C], photonische Kristalle [B], aber auch hydrophobe Holzkomposite [J] hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung dieser Materialien erfolgt jeweils durch Abscheidung aus einer Flüssigkeit in das poröse Biotemplat. Im Detail unterscheiden sich die jeweiligen Prozesse in der Art der verwendeten Flüssigkeit, von Salzlösungen [A,L], Alkoxid-Lösungen [E,C,J], Siloxan-Schmelzen [B] bis zu Schlickern [K]. Die Auswahl erfolgte dabei je nach gewünschtem Zielmaterial, dem Detail der Abbildung, und ob ein Positiv- oder Negativabbild des Biotemplats erstellt werden soll. Die erhaltenen Strukturen wurden auf der Nanometer-Ebene lokalisiert mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde der jeweilige Lorentzparameter  $\gamma$  von angepassten azimutalen Intensitätsverteilungen der Spektraldichteverteilungen von Hellfeldmikrographen als Kennzahl für die Fibrillenorientierungen in Proben entwickelt und bewertet. Es zeigte sich dabei, dass lokale Orientierungen und Orientierungsverteilungen der Zellulosefibrillen in den biotemplatierten Keramiken vollständig erhalten bleiben.

Produkte der keramischen Biotemplatierung wurden in der Vergangenheit als Ökokeramiken betitelt und tatsächlich teilweise aus nachwachsenden Rohstoffquellen hergestellt [286,481]. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien lassen sich aufgrund der vielen beinhalteten hierarchischen Strukturgrößen ausserdem nicht mit herkömmlichen Produktionsmitteln herstellen und haben eine Reihe potentieller Anwendungen. So ist holztemplatiertes Siliziumdioxid aufgrund seiner hohen Oberfläche und helikalen Porosität eine potentielle stationäre Phase für eine Trennsäule zur Separation von Enantiomeren. Dabei ist das biotemplatierte Material aufgrund seiner bereits erfolgten Temperaturbehandlung und einhergehenden Trocknung resistent gegenüber Porenkollaps und könnte durch Oberflächenfunktionalisierung an eine große Bandbreite an zu trennenden Stoffen angepasst werden. Die durch Templatierung der Pomeloschale hergestellten Schäume sind aufgrund ihrer gradierten Porenstruktur interessant für zukünftige Anwendungen als temperaturbeständige Porenbrenner oder Dispergatoren mit einer mechanisch stabilen Stegstruktur. Alle Materialien können durch eine kurze Prozesskette unter Verwendung einfacher Apparaturen und Chemikalien aus nachwachsenden Templaten hergestellt werden könnte. Eine für zukünftige Arbeiten interessante Option ist außerdem das energiesparende Entfernen des Templats, im Falle von Zellulose beispielsweise mit einer regenerierbaren ionischen Flüssigkeit [482]. Weiterhin wichtig und derzeit Gegenstand der eigenen Forschung sind die mechanischen Eigenschaften von modifizierten Hölzern und Biokompositen. So können beispielsweise durch Abscheidung von Siliziumdioxid nach biologischem Vorbild abriebfeste Hölzer hergestellt werden [213,483–485].

## EIGENE ARBEITEN

Diese Gesamtarbeit wurde von August 2009 bis Dezember 2011 am Lehrstuhl für Glas und Keramik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und bis Dezember 2012 am Fachgebiet Biogene Polymere der Technischen Universität München angefertigt. Erkenntnisse, die aus einzelnen Arbeiten gewonnen wurden, sind in Fachjournalen veröffentlicht und in diesem Text übergreifend diskutiert. Folgende Arbeiten wurden in diesem Zeitraum vom Autor angefertigt:

- A. Van Opdenbosch D, Kostova MH, Gruber S, Krolikowski S, Greil P & Zollfrank C. Replication of wood into biomorphous nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor materials. Wood Science and Technology 44(4), 547–560 (2010).
- B. Van Opdenbosch D, Johannes M, Wu X, Fabritius H & Zollfrank C. Fabrication of three-dimensional photonic crystals with tunable photonic properties by biotemplating. Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications 10(4), 516–522 (2012).
- C. Van Opdenbosch D, Thielen M, Seidel R, Fritz-Popovski G, Fey T, Paris O, Speck T & Zollfrank, C. The pomelo peel and derived nanoscale-precision gradient silica foams. Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials 1, 117– 122 (2012).
- D. Van Opdenbosch D, Maisch P, Fritz-Popovski G, Paris O & Zollfrank C. Transparent cellulose sheets as synthesis matrices for inorganic functional particles. Carbohydrate Polymers 87(1), 257–264 (2012).
- E. Van Opdenbosch D, Fritz-Popovski G, Paris O & Zollfrank C. Silica replication of the hierarchical structure of wood with nanometer precision. Journal of Materials Research 26(10), 1193–1202 (2011).
- J. Van Opdenbosch D, Dörrstein J, Klaithong S, Kornprobst T, Plank J, Hietala S, Zollfrank C. Chemistry and water-repelling properties of phenylincorporating wood composites. Holzforschung early view, DOI 10.1515/hf-2013-0011 (2013)

Diese Arbeiten wurden im Zusammenhang mit der Arbeit des Autors veröffentlicht:

- F. Zollfrank C, Cromme P, Rauch M, Scheel H, Kostova MH, Gutbrod K, Gruber S & Van Opdenbosch D. Biotemplating of inorganic functional materials from polysaccharides. Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials 1(1), 1–28 (2012).
- G. Rauch MW, Dressler M, Scheel H, Van Opdenbosch D & Zollfrank C. Mineralization of calcium carbonates in cellulose gel membranes. European Journal of Inorganic Chemistry (22), 5192–5198 (2012).
- H. Fritz-Popovski G, Van Opdenbosch D, Zollfrank C, Aichmayer B & Paris O. Development of the fibrillar and microfibrillar structure during biomimetic mineralization of wood. Advanced Functional Materials 23, 1265-1272 (2013).
- I. Paris O, Fritz-Popovski G, Van Opdenbosch D & Zollfrank C. Recent progress in the replication of hierarchical biological tissues. Akzeptiert von Advanced Functional Materials (2013).
- K. Van Opdenbosch D, Dörrstein J & Zollfrank C. Künstliche Versteinerung von Holz. GIT Labor-Fachzeitschrift 2, 92-94 (2013).

Ebenso wurde im Rahmen der Diplomhauptprüfung eine Arbeit auf dem Bereich Biotemplatierung angefertigt:

L. Van Opdenbosch D, Kostova M, Zollfrank C, Greil P. Biotemplating of ceramic phosphor materials (November 2008 bis Mai 2009).

# LITERATURVERZEICHNIS

- 1. Torrey W. Improvement in coating and preserving rope and cordage. US Patent 135,865 (1873).
- 2. Blakiston B. Improvement in machines for waxing and tarring soft cording, ropeyarns. US Patent 176,269 (1876).
- 3. Preston CF. Process for treating wood. US Patent 2,111,494 (1938).
- 4. Quenstedt FA. Sonst und jetzt: Populäre Vorträge über Geologie. 288 S. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung Tübingen (1856).
- 5. Curtis T. The London encyclopaedia, or universal dictionary of science, art, literature and practical mechanics, comprising a popular view of the present state of knowledge. Illustrated by numerous engravings, a general atlas, and appropriate diagrams. 834 T. Tegg London (1829).
- 6. Akahane H. Petrification of wood an approach to new materials from the viewpoint of geology. Muki Materiaru 3(264), 492–497 (1996).
- 7. Storz M. Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. 479 S. Gebrüder Borntraeger Berlin (1928).
- 8. Hellmers JH. Der Vorgang der Verkieselung. Abhandlungen der Geologischen Landesanstalt Berlin 218, 1–15 (1949).
- 9. Schönfeld E. Die Kieselhölzer aus der Braunkohle von Böhlen bei Leipzig. Paläontographica 99B, 1–83 (1955).
- Zhu G, Dong C & Yin W. Source of silicon of petrified woods from Xinchang, Zhejiang province. Chengdu Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 30(1), 35–39 (2003).
- 11. Maior GPS. The wonders of waters, fountains and rivers. Naturalis Historia II. Kap. CIII Rome (79AD).
- 12. Agricola G. De Natura Fossilium. 434 S. Dover Publications Mineola (1546).
- 13. Selmeier A. Anatomische Untersuchungen an verkieselten Hölzern. Holz als Rohund Werkstoff 48, 111–115 (1990).
- 14. Gerrienne P, Gensel P & Strullu-Derrien C. A simple type of wood in two Early Devonian plants. Science 333(6044), 837 (2011).
- 15. Nowak J, Florek M, Kwiatek W, Lekki J, Chevallier P, Zieba E, Mestres N, Dutkiewicz E & Kuczumow A. Composite structure of wood cells in petrified wood. Materials Science and Engineering C 25(2), 119–130 (2005).

- 16. Kuczumow A, Pikus S, Un-Ro C, Sadowski P, Wajnberg P & Jurek M. Structural investigations of a series of petrified woods of different origin. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56(4), 339–350 (2001).
- 17. Hooke R. Micrographia, or some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses with observations and inquiries thereupon. 380 S. Martyn J and Allestry J for the Royal Society London (1665).
- 18. Dernbach U, Glas M & Hochleitner R. Versteinertes Holz: aus Holz wird Stein die Mineralogie der Holzversteinerung. 96 S. Christian Weise München (1994).
- 19. Francis J. Growth rings in Cretaceous and Tertiary wood from Antarctica and their palaeoclimatic implications. Palaeontology 29(4), 665–684 (1986).
- 20. Buurman P. Mineralization of fossil wood. Scripta Geologica 12, 1–43 (1972).
- 21. Kuczumow A, Vekemans B & Schalm O. Analyses of petrified wood by electron, X-ray and optical microprobes. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 14(3), 435–446 (1999).
- 22. Segnit G & Scurfield ER. Petrification of wood by silica materials. Sedimentary Geology 39, 149–167 (1983).
- 23. Siever R. Petrology and geochemistry of silica cementation in some Pennsylvanian sandstones. Silica in sediments: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists 7, 55–78 (1959).
- 24. Mustoe GE. Mineralogy and geochemistry of late Eocene silicified wood from Florissant Fossil Beds National Monument, Colorado. Geological Society of America Special Papers 435, 127–140 (2008).
- 25. El-Din M & El-Saadawi W. Two Leguminosae woods from the Miocene of Gebel Ruzza, Egypt. IAWA Journal 25(4), 471–483 (2004).
- 26. Correns CW. Die chemische Verwitterung der Silikate. Die Naturwissenschaften 28(24), 369–376 (1940).
- 27. Leo RF & Barghoorn ES. Silica in the biosphere. Acta Cientifica Venezolana 27(5), 231–234 (1976).
- 28. Crook T. The earth's crust and its composition. Nature 110, 253–255 (1922).
- 29. Stankiewicz BA, Briggs DDEG, Evershed RP, Flannery MB & Wuttke M. Preservation of chitin in 25-million-year-old fossils. Science 276(5318), 1541–1543 (1997).
- 30. Kim YS & Singh AP. Micromorphological characteristics of wood biodegradation in wet environments: a review. IAWA Journal 21(2), 135–155 (2000).

- 31. Petersen D, Link R, Carll C & Highley T. Decay of wood and wood-based products above ground in buildings. Journal of Testing and Evaluation 27(2), 150–158 (1999).
- 32. Sigleo AC. Organic geochemistry of silicified wood, Petrified Forest National Park, Arizona. Geochimica et Cosmochimica Acta 42(9), 1397–1405 (1978).
- 33. St. John RN. Replacement vs. impregnation in petrified wood. Economic Geology 22(7), 729–739 (1927).
- Renaut R, Jones B & Tiercelin J. Rapid in situ silicification of microbes at Loburu hot springs, Lake Bogoria, Kenya Rift Valley. Sedimentology 45, 1083–1103 (1998).
- Karowe AL & Jefferson TH. Burial of trees by eruptions of Mount St Helens, Washington: implications for the interpretation of fossil forests. Geological Magazine 124, 191–204 (1987).
- 36. Liesegang RE. Pseudomorphosen und verkieselte Hölzer. Natur und Museum 61, 137–143 (1931).
- 37. Willstätter R. Über Kieselsäurewanderung und Verkieselung in der Natur. Natur und Museum 61, 332–337 (1931).
- Kerp H, Trewin NH & Hass H. New gametophytes from the Early Devonian Rhynie chert. Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh 94(04), 411–428 (2003).
- 39. Stein CL. Silica recrystallization in petrified wood. Journal of Sedimentary Research 52(4), 1277–1282 (1982).
- 40. Kohn C. Die Erfindung des Wasserglases im Jahre 1520. Zeitschrift des Österreichischen Ingenieur-Vereines 168(6), 394–395 (1862).
- 41. Valentin B. Chymische Schriften Theil Eins. 431 S. Naumans und Wolff Hamburg (1677).
- 42. Leo RF & Barghoorn ESH. Silicification of wood. Botanical Museum leaflets, Harvard University 25(1), 1–47 (1976).
- 43. Van Helmont JB. Febrium doctrina inaudita. 226 S. Apud Viduam et haeredes Ioannis Cnobbari Antwerpen (1642).
- 44. Glauber JR. Bücher und Schrifften, so viel deren von ihme bißhero an Tag gegeben worden; Jetzo vom neuen übersehen und vermehret. 574 S. Olms Verlag Hildesheim (1658).
- 45. Fuchs J. Bereitung, Eigenschaften und Nutzanwendung des Wasserglases mit Einschluss der Stereochromie. 80 S. Literarisch-artistische Anstalt München (1857).

- 46. Drum RW. Silicification of Betula Woody Tissue in vitro. Science 161(3837), 175–176 (1968).
- 47. Schmitt O. Some interesting and useful biomimetic transforms. Third International Biophysics Congress, Boston, Massachussetts (1969).
- 48. George A. Advances in Biomimetics. 522 S. InTech Rijeka (2011).
- 49. Paris O, Burgert I & Fratzl P. Biomimetics and biotemplating of natural materials. MRS Bulletin 35(3), 219–225 (2010).
- 50. Will J, Zollfrank C, Kaindl A, Sieber H & Greil P. Biomorphic ceramics: technologies based on nature. Keramische Zeitschrift 62(2), 114–120 (2010).
- 51. Fan T-X, Chow S-K & Zhang D. Biomorphic mineralization: From biology to materials. Progress in Materials Science 54(5), 542–659 (2009).
- 52. Bhushan B. Biomimetics: Lessons from nature an overview. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A) 367(1893), 1445–1486 (2009).
- 53. Zampieri A, Schwieger W, Zollfrank C & Greil P. Organic preforms of biological origin: Natural plant tissues as templates for inorganic and zeolitic macrostructures. Handbook of Biomineralization: Biomimetic and Bioinspired Chemistry 255–288 Wiley-VCH Weinheim (2007).
- 54. Greil P. Templating approaches using natural cellular plant tissue. MRS Bulletin 35(2), 145–149 (2010).
- 55. Sarikaya M, Fong H, Frech DWW & Humbert R. Biomimetic assembly of nanostructured materials. Materials Science Forum 293(Bioceramics), 83–97 (1999).
- 56. Bommel K van, Friggeri A & Shinkai S. Organische Template zur Formgebung anorganischer Materialien. Angewandte Chemie (9), 1010–1030 (2003).
- 57. Fratzl P & Weinkamer R. Nature's hierarchical materials. Progress in Materials Science 52(8), 1263–1334 (2007).
- 58. Bouligand Y. The renewal of ideas about biomineralisations. Comptes Rendus Palevol 3, 617–628 (2004).
- 59. Raabe D, Romano P, Sachs C, Fabritius H, Alsawalmih a, Yi S, Servos G & Hartwig H. Microstructure and crystallographic texture of the chitin–protein network in the biological composite material of the exoskeleton of the lobster Homarus americanus. Materials Science and Engineering: A 421(1-2), 143–153 (2006).
- 60. Jackson AP, Vincent JF V. & Turner RM. The mechanical design of nacre. Proceedings of the Royal Society B 234, 415–440 (1988).

- 61. Harrington MJ, Razghandi K, Ditsch F, Guiducci L, Rueggeberg M, Dunlop JWC, Fratzl P, Neinhuis C & Burgert I. Origami-like unfolding of hydro-actuated ice plant seed capsules. Nature Communications 2, 337 (2011).
- 62. Burgert I & Fratzl P. Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulose fibrils in their cell walls. Integrative and comparative biology 49(1), 69–79 (2009).
- 63. Siau J. Transport processes in wood. 245 S. Springer Berlin (1984).
- 64. Honert T Van den. Water transport in plants as a catenary process. Discussions of the Faraday Society 3(146), 146 (1948).
- 65. Gosline JM, DeMont ME & Denny MW. The structure and properties of spider silk. Endeavour 10(1), 37–43 (1986).
- 66. Lin LH, Edmonds DT & Vollrath F. Structural engineering of an orb-spider's web. Nature 373(6510), 146–148 (1995).
- 67. Gao X & Jiang L. Biophysics: Water-repellent legs of water striders. Nature 432(7013), 36 (2004).
- 68. Gao H, Wang X, Yao H, Gorb S & Arzt E. Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. Mechanics of Materials 37(2–3), 275–285 (2005).
- 69. Reif W. Squamation and ecology of sharks. 78 S. Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft Frankfurt am Main (1985).
- Galusha JW, Richey LR, Gardner JS, Cha JN & Bartl MH. Discovery of a diamond-based photonic crystal structure in beetle scales. Physical Review E 77(5), 2–5 (2008).
- 71. Srinivasarao M. Nano-optics in the biological world: Beetles, butterflies, birds, and moths. Chemical Reviews 99(7), 1935–1961 (1999).
- 72. Vukusic P & Sambles JR. Photonic structures in biology. Nature 424, 852–855 (2004).
- 73. Vignolini S, Rudall PJ, Rowland A V, Reed A, Moyroud E, Faden RB, Baumberg JJ, Glover BJ & Steiner U. Pointillist structural color in Pollia fruit. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 1–4 (2012).
- 74. Land MF. The physics and biology of animal reflectors. Progress in Biophysics and Molecular Biology 24, 75–106 (1972).
- 75. Simon R, Holderied MW, Koch CU, Helversen O & Von Helversen O. Floral acoustics: Conspicuous echoes of a dish-shaped leaf attract bat pollinators. Science 333(6042), 631–633 (2011).

- 76. Murlis J, Elkinton JS, Cardé RT & Carde R. Odor plumes and how insects use them. Annual Review of Entomology 37(1), 505–532 (1992).
- 77. Francis S, Margulis L & Barghoorn ES. On the experimental silicification of microorganisms. Precambrian Research 6(1), 65–100 (1978).
- 78. Byrne CE & Nagle DC. Cellulose derived composites A new method for materials processing. Materials Research Innovations 1(3), 137–144 (1997).
- Greil P, Lifka T & Kaindl A. Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: II. Mechanical properties. Journal of the European Ceramic Society 18(14), 1975–1983 (1998).
- Vogli E, Zollfrank C, Sieber H, Greil P & Mukerji J. Manufacturing of biomorphic SiC-ceramics by gas phase infiltration of wood. Ceramic Transactions 129, 33–42 (2002).
- Zollfrank C & Sieber H. Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics. Journal of the European Ceramic Society 24(2), 495–506 (2003).
- 82. Zollfrank C, Kladny R, Sieber H & Greil P. Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates. Journal of the European Ceramic Society 24(2), 479–487 (2004).
- Zollfrank C, Kladny R, Sieber H & Greil P. Si-O-C/C composite ceramic from polymer-infiltrated wood. Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde Wielage B & Leonhardt G 274–278 Weinheim (2001).
- 84. Rambo C, Cao J & Sieber H. Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics. Materials Chemistry and Physics 87, 345–352 (2004).
- 85. Cao J, Rambo CR & Sieber H. Preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ceramics by biotemplating of wood. Journal of Porous Materials 11(3), 163–172 (2004).
- Zhu S, Zhang D, Chen Z & Zhou G. Sonochemical fabrication of morpho-genetic TiO<sub>2</sub> with hierarchical structures for photocatalyst. Journal of Nanoparticle Research 12, 2445–2456 (2010).
- Ota T, Imaeda M, Takase H, Kobayashi M, Kinoshita N, Hirashita T, Miyazaki H & Hikichi Y. Porous titania ceramic prepared by mimicking silicified wood. Journal of the American Ceramic Society 83(6), 1521–1523 (2000).
- Kostova MH, Zollfrank C, Batentschuk M, Goetz-Neunhoeffer F, Winnacker A & Greil P. Bioinspired Design of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor. Advanced Functional Materials 19(4), 599–603 (2009).
- 89. Kostova MHH, Batentschuk M, Goetz-Neunhoeffer F, Gruber S, Winnacker a., Greil P & Zollfrank C. Biotemplating of BaFBr:Eu<sup>2+</sup> for X-ray storage phosphor applications. Materials Chemistry and Physics 123(1), 166–171 (2010).

- 90. Sommer AP & Gente M. Biomimetics: From teeth to photonic crystal solar light collectors. Energy & Fuels 20(5), 2189–2191 (2006).
- 91. Galusha JW, Richey LR, Jorgensen MR, Gardner JS & Bartl MH. Study of natural photonic crystals in beetle scales and their conversion into inorganic structures via a sol-gel bio-templating route. Journal of Materials Chemistry 20(7), 1277–1284 (2010).
- 92. Parker AR & Townley HE. Biomimetics of photonic nanostructures. Nature Nanotechnology 2(6), 347–53 (2007).
- 93. Jorgensen MR & Bartl MH. Biotemplating routes to three-dimensional photonic crystals. Journal of Materials Chemistry 21(29), 10583 (2011).
- 94. Zhu S, Zhang D, Chen Z, Gu J, Li W, Jiang H & Zhou G. A simple and effective approach towards biomimetic replication of photonic structures from butterfly wings. Nanotechnology 20(31), 315303 (2009).
- 95. Zampieri A, Sieber H, Selvam T, Mabande GTP, Schwieger W, Scheffler F, Scheffler M & Greil P. Biomorphic cellular SiSiC/zeolite ceramic composites: From Rattan palm to bioinspired structured monoliths for catalysis and sorption. Advanced Materials 17(3), 344–349 (2005).
- 96. Schnepp Z, Yang W, Antonietti M & Giordano C. Biotemplating of metal carbide microstructures: The magnetic leaf. Angewandte Chemie International Edition 49(37), 6564–6566 (2010).
- 97. Kaehr B, Townson JL, Kalinich RM, Awad YH, Swartzentruber BS, Dunphy DR & Brinker CJ. Cellular complexity captured in durable silica biocomposites. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 109(43), 17336–17341 (2012).
- 98. Sotiropoulou S & Sierra-Sastre Y. Biotemplated nanostructured materials. Chemistry of Materials 20(3), 821–834 (2008).
- 99. Donath S, Militz H & Mai C. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. Holzforschung 60(1), 40–46 (2006).
- 100. Alimohammadi F, Parvinzadeh Gashti M, Shamei A & Gashti MP. Preparation of water-repellent cellulose fibers using a polycarboxylic acid/hydrophobic silica nanocomposite coating. Surface and Coatings Technology 206(14), 3208–3215 (2012).
- 101. Cunha AG, Freire C, Silvestre A, Pascoal Neto C, Gandini A, Belgacem MN, Chaussy D & Beneventi D. Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas-solid reaction. Journal of Colloid and Interface Science 344(2), 588–95 (2010).

- 102. Tanno BF, Saka S, Yamamoto A & Takabe K. Antimicrobial TMSAH-added wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process. Holzforschung 52(4), 365–370 (1998).
- 103. Mahltig B, Swaboda C, Roessler A & Böttcher H. Functionalising wood by nanosol application. Journal of Materials Chemistry 18(27), 3180–3192 (2008).
- Temiz A, Terziev N, Jacobsen B & Eikenes M. Weathering, water absorption, and durability of silicon, acetylated, and heat-treated wood. Journal of Applied Polymer Science 102(5), 4506–4513 (2006).
- Cookson LJ, Scown DK, McCarthy KJ & Chew N. The effectiveness of silica treatments against wood-boring invertebrates. Holzforschung 61(3), 326–332 (2007).
- Miyafuji H, Saka S & Yamamoto A. Wood-inorganic composites prepared by metal alkoxide oligomers and their fire-resisting properties. Holzforschung 52, 410–416 (1998).
- 107. Hicks H. Sodium-silicate composition. US Patent 4,612,050 (1986).
- 108. Saka S & Ueno T. Several SiO<sub>2</sub> wood-inorganic composites and their fire-resisting properties. Wood Science and Technology 31(6), 457–466 (1997).
- 109. Miyafuji H, Kokaji H & Saka S. Photostable wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process with UV absorbent. Journal of Wood Science 50(2), 130– 135 (2004).
- Hou A, Shi Y & Yu Y. Preparation of the cellulose/silica hybrid containing cationic group by sol-gel crosslinking process and its dyeing properties. Carbohydrate Polymers 77(2), 201–205 (2009).
- 111. Merkley D & Luo C. Fiber cement composite materials using cellulose fibers loaded with inorganic and/or organic substances. US Patent 6,676,744 (2004).
- 112. Bledzki A. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymer Science 24(2), 221–274 (1999).
- 113. Coutts RSP & Campbell MD. Coupling agents in wood fibre-reinforced cement composites. Composites 10(4), 228–232 (1979).
- 114. Pehanich JL, Blankenhorn PR & Silsbee MR. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites. Cement and Concrete Research 34(1), 59–65 (2004).
- 115. Blankenhorn PR, Silsbee MR, Blankenhorn BD, DiCola M & Kessler K. Temperature and moisture effects on selected properties of wood fiber-cement composites. Cement and Concrete Research 29(5), 737–741 (1999).
- Bilba K & Arsene M. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 39(9), 1488–1495 (2008).
- MacVicar R, Matuana LM & Balatinecz JJ. Aging mechanisms in cellulose fiber reinforced cement composites. Cement and Concrete Composites 21(3), 189–196 (1999).
- 118. Kadla J, Kubo S, Venditti R & Gilbert R. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. Carbon 40, 2913–2920 (2002).
- 119. Allan GG, Carroll JP, Negri AR, Raghuraman M, Ritzenhtaler P & Yahiaoui A. The microporosity of pulp: The precipitation of inorganic fillers within the micropores of the cell wall. Tappi Journal 75(January), 175–178 (1992).
- Belgacem MMN & Gandini A. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. Composite Interfaces 12(1-2), 41– 75 (2005).
- 121. Aggarwal L. Bagasse-reinforced cement composites. Cement and Concrete Composites 9465(95), 8–9 (1995).
- 122. Cray S, Yianni P & McVie J. Treatment of fibrous materials. US Patent 4,978,561 2 (1995).
- 123. Telysheva G, Dizhbite T & Arshanitsa A. Modification of the properties of pulp fibres for their application in the production of composite materials. Cellulose Chemistry and Technology 33(5-6), 423–435 (2000).
- Ciobanu M, Bobu E & Ciolacu F. In-situ cellulose fibres loading with calcium carbonate precipitated by different methods. Cellulose Chemistry and Technology 44(9), 379–387 (2010).
- 125. Travitzky N, Windsheimer H, Fey T & Greil P. Preceramic Paper-Derived Ceramics. Journal of the American Ceramic Society 91(11), 3477–3492 (2008).
- 126. Smith A. Paper filler. US Patent 2,237,374 (1941).
- 127. Bundy W, Manasso J & Berberich J. High performance paper filler and method of producing same. US Patent 4,943,324 (1990).
- 128. Green H V. Lumen-loaded paper, pulp, its production and use. US Patent 4,510,020 (1985).
- Lowe C. Nanobiotechnology: The fabrication and applications of chemical and biological nanostructures. Current opinion in structural biology 10, 428–434 (2000).
- 130. Siró I & Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. Cellulose 17(3), 459–494 (2010).

- 131. Mann S, Behrens P & Bäuerlein E. Handbook of biomineralization: Biomimetic and bioinspired chemistry. 416 Wiley-VCH Weinheim (2009).
- 132. Müller FFA, Jonášová L, Cromme P, Zollfrank C & Greil P. Biomimetic apatite formation on chemically modified cellulose templates. Key Engineering Materials Volumes 254-256(Bioceramics), 1111–1114 (2004).
- 133. Kokubo T, Hanakawa M, Kawashita M, Minoda M, Beppu T, Miyamoto T & Nakamura T. Apatite formation on non-woven fabric of carboxymethylated chitin in SBF. Biomaterials 25(18), 4485–4488 (2004).
- Cromme P, Zollfrank C & Müller L. Biomimetic mineralisation of apatites on Ca<sup>2+</sup> activated cellulose templates. Materials Science and Engineering C 27(1), 1–7 (2007).
- 135. Borgo CA & Gushikem Y. Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: preparation, characterization, and selective adsorption of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup> from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science 246(2), 343–347 (2002).
- 136. Lazarin AM, Borgo CA, Gushikem Y & Kholin Y V. Aluminum phosphate dispersed on a cellulose acetate fiber surface: Preparation, characterization and application for Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> separation. Analytica Chimica Acta 477(2), 305– 313 (2003).
- 137. Song C & Lee S. Supported chiral catalysts on inorganic materials. Chemical Reviews 102, 3495–3524 (2003).
- 138. Gruber S, Taylor RNK, Scheel H, Greil P & Zollfrank C. Cellulose-biotemplated silica nanowires coated with a dense gold nanoparticle layer. Materials Chemistry and Physics 129(1-2), 19–22 (2011).
- 139. Donath S, Militz H & Mai C. Wood modification with alkoxysilanes. Wood Science and Technology 38(7), 555–566 (2004).
- 140. Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Militz H & Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 41(7), 806–819 (2010).
- 141. Kuczumow A. Investigation of petrified wood by synchrotron X-ray fluorescence and diffraction methods. Atomic Spectroscopy 55(10), 1623–1633 (2000).
- 142. Persson PV, Hafrén J, Fogden A, Daniel G, Iversen T, Hafren J & Hafre J. Silica nanocasts of wood fibers: A study of cell-wall accessibility and structure. Biomacromolecules 5(3), 1097–1101 (2004).
- 143. Shin Y, Liu J, Chang JH, Nie Z & Exarhos GJ. Hierarchically ordered ceramics through surfactant-templated sol-gel mineralization of biological cellular structures. Advanced Materials 13(10), 728–732 (2001).

- 144. Deshpande AS, Burgert I & Paris O. Hierarchically structured ceramics by highprecision nanoparticle casting of wood. Small 2(8-9), 994–998 (2006).
- 145. Liu Z, Fan T & Zhang D. Synthesis of biomorphous nickel oxide from a pinewood template and investigation on a hierarchical porous structure. Journal of the American Ceramic Society 89(2), 662–665 (2006).
- 146. Zhu S, Liu X, Chen Z, Liu C, Feng C, Gu J, Liu Q & Zhang D. Synthesis of Cudoped WO 3 materials with photonic structures for high performance sensors. Journal of Materials Chemistry 9126–9132 (2010).
- 147. Peng W, Hu X & Zhang D. Bioinspired fabrication of magneto-optic hierarchical architecture by hydrothermal process from butterfly wing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323(15), 2064–2069 (2011).
- Galusha JW, Jorgensen MR & Bartl MH. Diamond-structured titania photonicbandgap crystals from biological templates. Advanced Materials 22(1), 107–110 (2010).
- 149. Saison T, Peroz C, Chauveau V, Berthier S, Sondergard E & Arribart H. Replication of butterfly wing and natural lotus leaf structures by nanoimprint on silica sol-gel films. Bioinspiration Biomimetics 3(4), 046004/1–046004/5 (2008).
- 150. Gaillot DP, Deparis O, Welch V, Wagner BK, Vigneron JP & Summers CJ. Composite organic-inorganic butterfly scales: Production of photonic structures with atomic layer deposition. Physical Review E 78(3), 1–6 (2008).
- 151. Li X, Fan T, Zhou H, Chow S, Zhang W, Zhang D, Guo Q, Ogawa H & Li BX. Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in Morph-TiO 2 from green-leaf biotemplates. Advanced Functional Materials 19(1), 45–56 (2009).
- 152. Fengel D & Wegener G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. 613 S. Walter de Gruyter Berlin, New York (1989).
- 153. Wagenführ R. Holzatlas. 707 Leipzig, Hanser Verlag (2000).
- 154. Fleischmann M. Numerische Berechnung von Holzkonstruktionen unter Verwendung eines realitätsnahen orthotropen elasto-plastischen Werkstoffmodells. Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen, Technische Universität Wien (2005).
- 155. Burgert I, Frühmann K, Keckes J, Fratzl P, Stanzl-Tschegg S, Eder M, Gierlinger N, Zimmermann T & Fruehmann K. Properties of chemically and mechanically isolated fibres of spruce (Picea abies [L.] Karst.). Part 3: Mechanical characterisation. Holzforschung 59(3), 354–357 (2005).
- Janse J. Die Mitwirkung der Markstrahlen bei der Wasserbewegung im Holze.
   132 S. Borntraeger Berlin (1887).

- 157. Essner B. Ueber den diagnostischen Werth der Anzahl und Höhe der Markstrahlen bei den Coniferen. 33 S. Max Niemeyer Tübingen (1882).
- 158. Phillips E. Movement of the pit membrane in coniferous woods, with special reference to preservative treatment. Forestry 7(2), 109–120 (1933).
- 159. Jaccard P. Mikroskopische Holzstruktur und Holzbestimmung. Schweizer Zeitschrift Für Forstwissenschaft 41–65 (1936).
- 160. Kerr AJ & Goring DAI. Ultrastructural arrangement of the wood cell wall. Cellulose Chemistry and Technology 9, 563–573 (1975).
- 161. Stone JE & Scallan a. M. Effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia 11(1), 13–25 (1965).
- 162. Fengel D & Stoll M. Über die Veränderungen des Zellquerschnitts, der Dicke der Zellwand und der Wandschichten von Fichtentracheiden innerhalb eines Jahresringes. Holzforschung 27, 1–7 (1973).
- Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U & Wagenknecht W. Comprehensive cellulose chemistry 1. Fundamentals and analytical methods. 1, 282 S. Wiley-VCH (1998).
- 164. Cato S, McMillan L, Donaldson L, Richardson T, Echt C & Gardner R. Wood formation from the base to the crown in Pinus radiata: Gradients of tracheid wall thickness, wood density, radial growth rate and gene expression. Plant Molecular Biology 60(4), 565–581 (2006).
- Goswami L, Dunlop J & Jungnikl K. Stress generation in the tension wood of poplar is based on the lateral swelling power of the G-layer. The Plant Journal 56(4), 531–538 (2008).
- Donaldson LA. Lignification and lignin topochemistry an ultrastructural view. Phytochemistry 57(6), 859–873 (2001).
- 167. Fahlén J & Salmén L. On the Lamellar Structure of the Tracheid Cell Wall. Plant Biology 4(3), 339–345 (2002).
- 168. Page D. A Note on the Cell-Wall Structure of Softwood Tracheids. Wood and Fiber Science 7(4), 246–248 (1976).
- 169. Ahlgren PA, Yean WQ & Goring DAI. Chlorite delignification of spruce wood. Comparison of the molecular weight of the lignin dissolved with the size of pores in the cell wall. Tappi 54(5), 737–740 (1971).
- 170. Fromm J, Rockel B, Lautner S, Windeisen E & Wanner G. Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques. Journal of Structural Biology 143(1), 77–84 (2003).

- 171. Hagglund E. Chemical composition of spruce and the reactions between wood components and cooking acid in the sulfite process. Suomi Paperi- ja Puutavaraliike 383–391 (1934).
- Jungnikl K, Paris O, Fratzl P & Burgert I. The implication of chemical extraction treatments on the cell wall nanostructure of softwood. Cellulose 15(3), 407–418 (2008).
- 173. Färber J & Lichtenegger H. Cellulose microfibril angles in a spruce branch and mechanical implications. Journal of Materials Science 6, 5087 5092 (2001).
- 174. Reiterer A, Lichtenegger H, Tschegg S & Fratzl P. Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls. Philosophical Magazine A 79(9), 2173–2184 (1999).
- 175. Lichtenegger H, Reiterer A, Stanzl-Tschegg SE & Fratzl P. Variation of cellulose microfibril angles in softwoods and hardwoods-a possible strategy of mechanical optimization. Journal of structural biology 128(3), 257–269 (1999).
- 176. Burgert I, Keckes J & Fratzl P. Mechanics of the wood cell wall. Characterization of the Cellulosic Cell Wall Stokke DD & Groom LH 30–37 Blackwell Publishing Professional Ames (2008).
- 177. Keckes J, Burgert I, Fruehmann K, Mueller M, Koelln K, Hamilton M, Burghammer M, Roth S V, Stanzl-Tschegg S & Fratzl P. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. Nature materials 2(12), 810–813 (2003).
- 178. Konnerth J, Gierlinger N, Keckes J & Gindl W. Actual versus apparent within cell wall variability of nanoindentation results from wood cell walls related to cellulose microfibril angle. Journal of Materials Science 44(16), 4399–4406 (2009).
- 179. Sell J & Zimmermann T. Radial fibril agglomerations of the S2 on transversefracture surfaces of tension-loaded spruce and white fir. Holz- als Roh- und Werkstoff 51, 384 (1993).
- Salmen L & Olsson AM. Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationships. Journal of Pulp and Paper Science 24(3), 99–103 (1998).
- Terashima N & Fukushima K. Comprehensive model of the lignified plant cell wall. Forage Cell Wall Structure and Digestibility 247–270 (1993).
- Fengel D. Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides. Tappi 53(3), 74–99 (1970).
- 183. Fahlén J, Salmén L, Fahlen J & Salmen L. Pore and matrix distribution in the fiber wall revealed by atomic force microscopy and image analysis. Biomacromolecules 6(1), 433–438 (2005).

- 184. Jayme G & Koburg E. Über den elektronenoptisch bestimmten Durchmesser der Mikrofibrillen von Laubholzzellelementen. Holzforschung 13(2), 37–43 (1959).
- 185. Jakob HF, Fengel D, Tschegg SE & Fratzl P. The elementary cellulose fibril in Picea abies: Comparison of transmission electron microscopy, small-angle X-ray scattering, and wide-angle X-ray scattering results. Macromolecules 28(26), 8782– 8787 (1995).
- 186. Gierlinger N, Luss S, König C, Konnerth J, Eder M, Fratzl P & Koenig C. Cellulose microfibril orientation of Picea abies and its variability at the micronlevel determined by Raman imaging. Journal of Experimental Botany 61(2), 587– 595 (2010).
- Wickholm K, Larsson PT & Iversen T. Assignment of non-crystalline forms in cellulose I by CP/MAS 13C NMR spectroscopy. Carbohydrate Research 312(3), 123–129 (1998).
- Jakob HF, Fratzl P & Tschegg SE. Size and arrangement of elementary cellulose fibrils in wood cells: A small-angle X-ray scattering study of Picea abies. Journal of Structural Biology 113, 13–22 (1994).
- Donaldson L & Singh A. Bridge-like structures between cellulose microfibrils in radiata pine (Pinus radiata D. Don) kraft pulp and holocellulose. Holzforschung 52(5), 449–454 (1998).
- 190. Paris O, Fratzl P, Lichtenegger H, Mu M, Muller M, Riekel C & Müller M. Imaging of the helical arrangement of cellulose fibrils in wood by synchrotron Xray microdiffraction. Journal of Applied Crystallography 32(6), 1127–1133 (1999).
- 191. Mantanis GI, Young RA & Rowell RM. Swelling of wood. Wood Science and Technology 28(2), 119–134 (1994).
- 192. Stamm A, Hansen L & Seborg R. Minimizing wood shrinkage and swelling. Industrial & Engineering Chemistry 28(10), 1164–1169 (1936).
- 193. Henriksson M, Henriksson G, Berglund LA & Lindström T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. European Polymer Journal 43(8), 3434–3441 (2007).
- 194. Sweet M & Winandy J. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. Holzforschung 53(3), 311–317 (1999).
- 195. Paice MG, Gurnagul N, Page DH & Jurasek L. Mechanism of hemicellulosedirected prebleaching of kraft pulps. Enzyme and Microbial Technology 14(4), 272–276 (1992).
- 196. Hubbell CA & Ragauskas AJ. Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization. Bioresource Technology 101(19), 7410–7415 (2010).

- 197. Kerr A & Goring D. The role of hemicellulose in the delignification of wood. Canadian Journal of Chemistry 53(6), 952–959 (1975).
- 198. Klemm D, Heublein B, Fink H & Bohn A. Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff. Angewandte Chemie (117), 3422–3458 (2005).
- Jakob HF, Tschegg SE & Fratzl P. Hydration dependence of wood-cell wall structure in Picea abies. A small-Angle X-ray scattering study. Macromolecules 29, 8335–8440 (1996).
- 200. Burgert I, Eder M, Gierlinger N & Fratzl P. Tensile and compressive stresses in tracheids are induced by swelling based on geometrical constraints of the wood cell. Planta 226(4), 981–987 (2007).
- 201. Zhbankov R. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. Journal of Molecular Structure 614(1-3), 117–125 (2002).
- 202. Kroon-Batenburg LM & Kroon J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. Glycoconjugate Journal 14(5), 677–690 (1997).
- 203. Ago M, Endo T & Hirotsu T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose II polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water. Cellulose 11(2), 163–167 (2004).
- 204. Ciolacu D, Ciolacu F, Popa VI & Chemistry C. Amorphous cellulose structure and characterization. 45, 13–21 (2011).
- 205. Stoll M & Fengel D. Studies on holocellulose and alpha-cellulose from spruce wood using cryo-ultramicrotomy. I. Structural changes of the fiber walls during delignification and alkali extraction. Wood Science and Technology 11(4), 265–274 (1977).
- 206. Freudenberg K. Constitution and biosynthesis of lignin. Constitution and biosynthesis of lignin 129 Springer Berlin (1968).
- 207. Boerjan W, Ralph J & Baucher M. Lignin biosynthesis. Annual Review of Plant Biology 54(1), 519–546 (2003).
- Ahlgren P & Goring D. Removal of wood components during chlorite delignification of black spruce. Canadian Journal of Chemistry 11(5), 1272–1275 (1971).
- 209. Shebani A, Reenen A Van & Meincken M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. Thermochimica Acta 471(1-2), 43–50 (2008).
- 210. Örså F, Holmbom B & Thornton J. Dissolution and dispersion of spruce wood components into hot water. Wood Science and Technology 31(4), 279–290 (1997).

- 211. Kubes G & Fleming B. Alkaline pulping with additives. A review. Wood Science and Technology 228, 207–228 (1980).
- 212. Holschemacher K, Klug Y, Dehn F & Wörner J. Faserbeton. Beton-Kalender 95, 285–663 (2006).
- 213. Götze J, Möckel R, Langhof N, Hengst M & Klinger M. Silicification of wood in the laboratory. Ceramics Silikáty 52(4), 268–277 (2008).
- 214. Shafizadeh F & Bradbury AGW. Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures. Journal of Applied Polymer Science 23(5), 1431–1442 (1979).
- 215. Zollfrank C & Paris O. Thermal degradation of wood and microstructure of biocarbon. 12th ISWPC: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry 1, 349–352 University of Wisconsin-Madison (2003).
- 216. Savastano Jr. H, Warden PG & Coutts RSP. Microstructure and mechanical properties of waste fibre–cement composites. Cement and Concrete Composites 27(5), 583–592 (2005).
- 217. Coutts RSP. Autoclaved beaten wood fibre-reinforced cement composites. Composites 15(2), 139–143 (1984).
- 218. Cave ID. The longitudinal Young's modulus of Pinus radiata. Wood Science and Technology 3(1), 40–48 (1969).
- 219. Dahl GF. Process of manufacturing cellulose from wood. US Patent 0,002,969 35 2 (1884).
- 220. Fischer SF, Thielen M, Loprang RR, Seidel R, Fleck C, Speck T & Bührig-Polaczek A. Pummelos as concept generators for biomimetically inspired low weight structures with excellent damping properties. Advanced Engineering Materials 12(12), B658–B663 (2010).
- 221. Morrone J. The neotropical weevil genus Entimus (Coleoptera: Curculionidae: Entiminae): Cladistics, biogeography, and modes of speciation. The Coleopterists Bulletin 56(4), 501–513 (2002).
- 222. Fernandez MP, Watson PA & Breuil C. Gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous determination of wood extractive compounds in quaking aspen. Journal of Chromatography A 922(1–2), 225–233 (2001).
- 223. Liu FP, Rials TG & Simonsen J. Relationship of wood surface energy to surface composition. Langmuir 14(2), 536–541 (1998).
- 224. Windeisen E, Strobel C & Wegener G. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. Wood Science and Technology 41(6), 523–536 (2007).

- 225. Chen J-YY, Shimizu Y, Takai M & Hayashi J. A method for isolation of milledwood lignin involving solvent swelling prior to enzyme treatment. Wood Science and Technology 29(4), 295–306 (1995).
- 226. Sèbe G & Jéso B De. The dimensional stabilisation of maritime pine sapwood (Pinus pinaster) by chemical reaction with organosilicon compounds. Holzforschung 54(5), 474–480 (2000).
- 227. Mohan D, Jr CP & Steele P. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energy & Fuels (4), 848–889 (2006).
- 228. Soxhlet F. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes. Polytechnisches Journal 232, 461–465 (1879).
- 229. Malkavaara P & Alen R. A spectroscopic method for determining lignin content of softwood and hardwood kraft pulps. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 44, 287–292 (1998).
- 230. Bhardwaj NK, Kumar S & Bajpai PK. Effects of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 246, 121–125 (2004).
- 231. Pang S. Medalling of stress development during drying and relief during steaming in Pinus radiata lumber. Drying Technology 18(8), 1677–1696 (2000).
- 232. Fengel D & Stoll M. Studies on holocellulose and alpha-cellulose from spruce wood using cryo-ultramicrotomy. Part 2. The influence of heavy metal salt impregnation and the dimensions of delignified cell wall layers. Wood Science and Technology 12(4), 261–269 (1978).
- 233. Wegener G & Fengel D. Aspects of delignification of spruce wood with sodium chlorite. Papier 27(12), 633–636 (1973).
- 234. Kuznetsov BN, Kuznetsova SA, Danilov VG & Yatsenkova O V. Catalytic properties of TiO<sub>2</sub> in wood delignification by acetic acid hydrogen peroxide mixture. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 94(2), 311–317 (2008).
- 235. Hafrén J, Fujino T & Itoh T. Ultrastructural changes in the compound middle lamella of Pinus thunbergii during lignification and lignin removal. Holzforschung 54, 234–240 (2005).
- 236. Donaldson LA. Lignification and lignin topochemistry an ultrastructural view. Phytochemistry 57(6), 859–873 (2001).
- Iiyama K, Pant R & Dun D. The mechanism of the Mäule colour reaction introduction of methylated syringyl nuclei into softwood lignin. Wood Science and Technology 22(2), 167–175 (1988).
- 238. Crocker EC. An experimental study of the significance of "lignin" color reactions. Journal of Industrial & Engineering Chemistry 13(7), 625–627 (1921).

- 239. Fünfstück M. Beiträge zur wissenschaftlichen Botanik IV. 810 S. Zimmer's Verlag Stuttgart (1901).
- 240. Danninger E, Messner K & Rohr M. Degradation scheme of brown and white rot fungi on indigenous Austrian woods (beech, spruce). Holzforschung und Holzverwertung 32(5), 126–130 (1980).
- 241. Blanchette RA, W. Krueger E, Haight JE, Akin DE, Krueger EW & Akhtar M. Cell wall alterations in loblolly pine wood decayed by the white-rot fungus, Ceriporiopsis subvermispora. Journal of Biotechnology 53(2-3), 203–213 (1997).
- 242. Pandey KK & Pitman AJ. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. International Biodeterioration & Biodegradation 52(3), 151–160 (2003).
- 243. Ostrofsky A, Jellison J, Smith KT & Shortle WC. Changes in cation concentrations in red spruce wood decayed by brown rot and white rot fungi. Canadian Journal of Forestry Research 27(4), 567–571 (1997).
- 244. Blanchette R, Obst J & Timell T. Biodegradation of compression wood and tension wood by white and brown rot fungi. Holzforschung 48, 34–42 (1994).
- 245. Humar M, Petric M & Pohleven F. Changes of the pH value of impregnated wood during exposure to wood-rotting fungi. Holz als Roh- und Werkstoff 59(4), 288–293 (2001).
- 246. Hira A & Barnett S. Extracellular lignase: A key to enhanced cellulose utilization. AIChE Symposium Series, University of Rhode Island 74(181), 17–20 (1978).
- 247. Zhang Y-HP & Lynd LR. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. Biotechnology and Bioengineering 88(7), 797–824 (2004).
- 248. Wood TM & Bhat KM. Methods for measuring cellulase activities. Biomass Part A: Cellulose and Hemicellulose Wood WA, Scott T & Kellogg BT Volume 160, 87–112 Academic Press (1988).
- 249. Weatherwax RC. Collapse of cell-wall pores during drying of cellulose. Journal of Colloid Interface Science 62(3), 432–446 (1977).
- 250. Belgacem MN & Gandini A. Surface modification of cellulose fibres. Polímeros: Ciência e Tecnologia 15(2), 114–121 (2005).
- Hakkou M & Pétrissans M. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. Polymer Degradation and Stability 89, 1–5 (2005).
- 252. Spence KL, Venditti RA, Habibi Y, Rojas OJ & Pawlak JJ. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: mechanical

processing and physical properties. Bioresource Technology 101(15), 5961–5968 (2010).

- 253. Jacobasch H, Bauböck G & Schurz J. Problems and results of zeta-potential measurements on fibers. Colloid & Polymer Science 24, 3–24 (1985).
- Alila S, Boufi S, Belgacem MN & Beneventi D. Adsorption of a cationic surfactant onto cellulosic fibers I. Surface charge effects. Langmuir 21(18), 8106–8113 (2005).
- 255. Li J-Z, Furuno T & Katoh S. Dimensional stability and flame resistance of silicateacetylated and -propionylated wood composites. Journal of Wood Chemistry and Technology 20(4), 441–453 (2000).
- 256. Rowell R & Ellis W. Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method. Wood and Fiber Science 10(2), 104–111 (1978).
- 257. Quinney RF, Banks WB & Lawther JM. The activation of wood fibre for thermoplastic coupling, the reaction of wood with a potential coupling agent. Journal of Wood Chemistry and Technology 15, 37–41 (1995).
- 258. Sonowal J & Gogoi P. Dimensional stability, thermal degradation and termite resistant studies of chemically treated wood. International Journal of Chemistry 2(2), 218–225 (2010).
- 259. Schneider MH, Brebner KI & Brunswick N. Wood-polymer combinations: The chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents. Wood Science and Technology 73, 67–73 (1985).
- 260. Rowell R, Gutzmer D, Sachs I & Kinney R. Effects of alkylene oxide treatments on dimensional stability of wood. Wood Science 9(1), 14–194 (1976).
- 261. Simon J, Muller HP, Koch R & Muller V. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. Polymer Degradation and Stability 59(1-3), 107–115 (1998).
- 262. Timar MC, Maher K, Irle M & Mihai MD. Preparation of wood with thermoplastic properties, part 2. simplified technologies. Holzforschung 54(1), 77–82 (2000).
- 263. Salon M-CB, Gerbaud G, Abdelmouleh M, Bruzzese C, Boufi S & Belgacem MN. Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. Magnetic Resonance in Chemistry 45(6), 473–483 (2007).
- 264. Castellano M & Gandini A. Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur? Journal of Colloid and Interface Science 273, 505–511 (2004).
- 265. Sèbe G & Brook MA. Hydrophobization of wood surfaces: Covalent grafting of silicone polymers. Wood Science and Technology 35(3), 269–282 (2001).

- 266. Tingaut P, Weigenand O, Mai C, Militz H & Sèbe G. Chemical reaction of alkoxysilane molecules in wood modified with silanol groups. Holzforschung 60(3), 271–277 (2006).
- 267. De Melo JCP, Da Silva Filho EC, Santana SAA & Airoldi C. Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 346(1-3), 138–145 (2009).
- 268. Roussel C, Marchetti V & Lemor A. Chemical modification of wood by polyglycerol/maleic anhydride treatment. Holzforschung 55(1), 57–62 (2005).
- 269. Goetz L, Foston M & Mathew A. Poly (methylvinyl ther-co-maleic acid)– polyethylene glycol nanocomposites cross-linked in situ with cellulose nanowhiskers. Biomacromolecules 11(10), 2660–2666 (2010).
- 270. Hill C. Wood modification: Chemical, thermal and other processes. 260 S. Wiley & Sons Hoboken (2007).
- Valadez-Gonzalez A & Cervantes-Uc J. Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent. Composites Part B: Engineering 30(3), 321– 331 (1999).
- 272. Abdelmouleh M, Boufi S, Ben Salah A, Belgacem MN, Gandini A & Salah A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. Langmuir 18(8), 3203–3208 (2002).
- 273. Ly B, Belgacem MN, Bras J & Brochier Salon MC. Grafting of cellulose by fluorine-bearing silane coupling agents. Materials Science and Engineering: C 30(3), 343–347 (2010).
- 274. Lu J, Wu Q & McNabb H. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. Wood and Fiber Science 32(1), 88–104 (2000).
- Elvy S, Dennis G & Ng L. Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites. Journal of Materials Processing Technology 35(20), 3417–3419 (1995).
- 276. Pickering K, Abdalla A & Ji C. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 34(10), 915–926 (2003).
- 277. Mai C & Militz H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds a review. Wood Science and Technology 37(5), 339–348 (2004).
- 278. Gadegaard N. Biomimetic polymer nanostructures by injection molding. Macromolecular Materials and Engineering 288(1), 76–83 (2003).

- 279. Vogli E, Mukerji J & Hoffman C. Conversion of oak to cellular silicon carbide ceramic by gas-phase reaction with silicon monoxide. Journal of the American Ceramic Society 40, 1236–1240 (2001).
- 280. Ohzawa Y, Mitani M, Li J & Nakajima T. Structures and electrochemical properties of pyrolytic carbon films infiltrated from gas phase into electroconductive substrates derived from wood. Materials Science and Engineering B 113, 91–98 (2004).
- 281. Sieber H & Zollfrank C. Gas phase processing of porous, biomorphous TiCceramics. Key Engineering Materials 264-268, 2227–2230 (2004).
- 282. Xu Y, Cheng L & Zhang L. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration. Carbon 37, 1179–1187 (1999).
- Chakrabarti O, Weisensel L & Sieber H. Reactive melt infiltration processing of biomorphic Si-Mo-C ceramics from wood. Journal of the American Ceramic Society 88(7), 1792–1798 (2005).
- Herzog A & Klingner R. Wood-derived porous SiC ceramics by sol infiltration and carbothermal reduction. Journal of the American Ceramic Society 87(5), 784–793 (2008).
- Zollfrank C, Sieber H, Evolution M & Ceramics S. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiSiC ceramics. Journal of the American Ceramic Society 88(1), 51–58 (2004).
- 286. Byrne CE & Nagle DC. Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon 35(2), 259–266 (1997).
- Paris O, Zollfrank C & Zickler GA. Decomposition and carbonization of wood biopolymers - a microstructural study of softwood pyrolysis. Carbon 43(1), 53–66 (2004).
- Vyshnyakova K, Yushin G, Pereselentseva L & Gogotsi Y. Formation of porous SiC ceramics by pyrolysis of wood impregnated with silica. International Journal of Applied Ceramics Technology 3(6), 485–490 (2006).
- 289. Antal MJ & Grønli M. The art, science, and technology of charcoal production. Industrial & Engineering Chemistry Research 42(8), 1619–1640 (2003).
- Jang Y-S, Zollfrank C, Jank M & Greil P. Fabrication of silicon carbide micropillar arrays from polycarbosilanes. Journal of the American Ceramic Society 93(11), 3929–3934 (2010).
- 291. Lin L, Furuno T & Katoh S. Leachability and decay resistance of tetraphenylborate salt-treated wood. Holzforschung 55, 355–357 (2001).

- 292. Saka S, Sasaki M & Tanahashi M. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing. I. Wood-inorganic composites with porous structure. Mokuzai Gakkaishi 38(11), 1043–1049 (1992).
- 293. Brinker CJ & Scherer GW. Sol-Gel Science. 912 S. Academic Press London (1990).
- 294. Unger B, Bücker M, Reinsch S & Hübert T. Chemical aspects of wood modification by sol–gel-derived silica. Wood Science and Technology 47(1), 1–22 (2012).
- 295. Fu Y & Zhao G. Dielectric properties of silicon dioxide/wood composite. Wood Science and Technology 41(6), 511–522 (2007).
- 296. Cappelletto E, Callone E, Campostrini R, Girardi F, Maggini S, Volpe C, Siboni S & Di Maggio R. Hydrophobic siloxane paper coatings: The effect of increasing methyl substitution. Journal of Sol-Gel Science and Technology 62(3), 441–452 (2012).
- 297. Mohammed-Ziegler I, Tanczos I, Horvolgyi Z & Agoston B. Water-repellent acylated and silylated wood samples and their surface analytical characterization. Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects 319(1-3), 204–212 (2008).
- 298. Voinescu A, Kellermeier M, Carnerup A, Larsson A, Touraud D, Hyde S & Kunz W. Co-precipitation of silica and alkaline-earth carbonates using TEOS as silica source. Journal of Crystal Growth 306(1), 152–158 (2007).
- 299. Li H, Pfefferkorn D, Binder WH & Kressler J. Phospholipid langmuir film as template for in situ silica nanoparticle formation at the air/water interface. Langmuir 25(23), 13328–13331 (2009).
- 300. Stöber W, Fink A & Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of Colloid and Interface Science 26(1), 62–69 (1968).
- 301. Mantanis GI & Young R. Wetting of wood. Wood Science and Technology 31(5), 339–353 (1997).
- 302. Assink RA & Kay BD. The chemical kinetics of silicate sol-gels: Functional group kinetics of tetraethoxysilane. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 74(1), 1–5 (1993).
- 303. Hata T, Castro V, Fujisawa M, Imamura Y, Bonnamy S, Bronsveld P & Kikuchi H. Formation of silicon carbide nanorods from wood-based carbons. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 13(S1), 107–113 (2005).
- 304. Bernards TNM, Van Bommel MJ & Boonstra AH. Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents. Journal of Non-Crystalline Solids 134(1-2), 1–13 (1991).

- 305. Xie K, Yu Y & Shi Y. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. Carbohydrate Polymers 78(4), 799–805 (2009).
- 306. Schmidt H & Popall M. Inorganic-organic composites (ORMOCERs) for optical application. Proceedings of SPIE, the International Society for Optics and Photonics 249–257 (1990).
- 307. Sugahara Y, Inoue T & Kuroda K.<sup>29</sup>Si NMR study on co-hydrolysis processes in Si(OEt)<sub>4</sub>–RSi(OEt)<sub>3</sub>–EtOH–water–HCl systems (R=Me, Ph): Effect of R-groups. Journal of Materials Chemistry 7(1), 53–59 (1997).
- 308. Kuniyoshi M, Takahashi M, Tokuda Y & Yoko T. Hydrolysis and polycondensation of acid-catalyzed phenyltriethoxysilane (PhTES). Journal of Sol-Gel Science and Technology 39(2), 175–183 (2006).
- 309. Rao A V, Kalesh RR & Pajonk GM. Hydrophobicity and physical properties of TEOS based silica aerogels using phenyltriethoxysilane as a synthesis component. Journal of Materials Science 8(21), 4407–4413 (2003).
- 310. Sun X, Xu Y, Jiang D, Yang D, Wu D, Sun Y, Yang Y, Yuan H & Deng F. Study on the ammonia-catalyzed hydrolysis kinetics of single phenyltriethoxysilane and mixed phenyltriethoxysilane/tetraethoxysilane systems by liquid-state 29Si NMR. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 289(1-3), 149–157 (2006).
- 311. Hook R. A 29 Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes. Journal of Non-Crystalline Solids 195(1–2), 1–15 (1996).
- 312. Jermouni T, Smaihi M & Hovnanian N. Hydrolysis and initial polycondensation of phenyltrimethoxysilane and diphenyldimethoxysilane. Journal of Materials Chemistry 5(8), 1203–1208 (1995).
- 313. Wu Z, Xiang H, Kim T, Chun M-S & Lee K. Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. Journal of Colloid and Interface Science 304(1), 119–124 (2006).
- Gutbrod K, Greil P & Zollfrank C. Carbon auto-doping improves photocatalytic properties of biotemplated ceramics. Applied Catalysis B, Environmental 103(1-2), 240–245 (2011).
- 315. Rowell RM. Chemical modification of wood: A short review. Wood Materials Science and Engineering 1(1), 29–33 (2006).
- Rosenthal M & Bues C-T. Longitudinal penetration of silicon dioxide nanosols in wood of Pinus sylvestris. European Journal of Wood and Wood Products 68(3), 363–366 (2010).
- 317. Ander P & Eriksson K-E. Selective degradation of wood components by white-rot fungi. Physiologia Plantarum 41(4), 239–248 (1977).

- 318. Westermark U & Eriksson K. Carbohydrate-dependent enzymic quinone reduction during lignin degradation. Acta Chemica Scandinavica B 28, 204-208 (1974).
- 319. Muasher M & Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. Polymer Degradation and Stability 91(5), 1156–1165 (2006).
- 320. Suttie ED, Hill CAS, Jones D & Orsler RJ. Chemically modified solid wood. I. Resistance to fungal attack. Material und Organismen 32(3), 159–182 (1998).
- 321. Shafizadeh F. The chemistry of pyrolysis and combustion. Advances in Chemistry 207: The Chemistry of Solid Wood, 489–529 American Chemical Society (1984).
- 322. Beall FC. Differential calometric analysis of wood and wood components. Wood Science and Technology 5(3), 159–175 (1971).
- 323. Johns IB, McElhill EA & Smith JO. Thermal stability of some organic compounds. Journal of Chemical & Engineering Data 7(2), 277–281 (1962).
- 324. Baumgartner A. Aräometrie oder Anleitung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und zur Verfertigung genauer Aräometer für Chemiker und Technologen. 82 S. Heubner Wien (1820).
- 325. Stamm AJ. Density of wood substance, adsorption by wood, and permeability of wood. The Journal of Physical Chemistry 33(3), 398–414 (1928).
- 326. Sun C. True density of microcrystalline cellulose. Journal of Pharmaceutical Sciences 94(10), 2132–2134 (2005).
- 327. Sun C. Mechanism of moisture induced variations in true density and compaction properties of microcrystalline cellulose. International Journal of Pharmaceutics 346(1–2), 93–101 (2008).
- 328. Eitel W. Silicate science 7, Glass Science. 611 S. Academic Press New York (1976).
- 329. Iler RK. The chemistry of silica. Journal of Chemical Education 57(11), 866 S. John Wiley and Sons New York (1979).
- 330. Lenza R & Vasconcelos W. Preparation of silica by sol-gel method using formamide. Materials Research 4(3), 189–194 (2001).
- 331. Cheng W. Differential density method for determination of carbon load on chromatographic packings. Analytical Chemistry 57(12), 2409–2412 (1985).
- 332. Yamane M, Aso S, Okano S & Sakaino T. Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. Journal of Materials Science 14(3), 607–611 (1979).

- 333. Hall LD. Nuclear magnetic resonance. Advances in Carbohydrate Chemistry 19, 51–93 (1964).
- 334. McConnell H. Reaction rates by nuclear magnetic resonance. Journal of Chemical Physics 28, 430 (1958).
- 335. Sèbe G, Tingaut P & Safou-Tchiama R. Chemical reaction of maritime pine sapwood (Pinus pinaster Soland) with alkoxysilane molecules: A study of chemical pathways. Holzforschung 58(5), 511–518 (2004).
- 336. Liepiņš E, Zicmane I & Lukevics E. A multinuclear NMR spectroscopy study of alkoxysilanes. Journal of Organometallic Chemistry 306(2), 167–182 (1986).
- 337. Boonstra AH & Bernards TNM. Hydrolysis-condensation reactions in the acid step of a two-step silica sol-gel process, investigated with silicon-29 NMR at -75 °C. Journal of Non-Crystalline Solids 108(3), 249–259 (1989).
- 338. Sanchez J, Rankin SE & McCormick A V. 29Si NMR kinetic study of tetraethoxysilane and ethyl-substituted ethoxysilane polymerization in acidic conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research 35(1), 117–129 (1996).
- Unger B, Jancke H, Hähnert M & Stade H. The early stages of the sol-gel processing of TEOS. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2(1-3), 51–56 (1994).
- 340. Fahrenholtz WG, Smith DM & Hua D-W. Formation of microporous silica gels from a modified silicon alkoxide. I. Base-catalyzed gels. Journal of Non-Crystalline Solids 144, 45–52 (1992).
- 341. Brindle R, Albert K, Morgan ED, Martin P & Wilson ID. Solid state NMR and extraction studies on "phenyl"-bonded stationary phases used for solid phase extraction. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 13(11), 1305–1312 (1995).
- 342. Tjeerdsma BF, Boonstra M, Pizzi A, Tekely P & Militz H. Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement. Holz als Roh- und Werkstoff 56(3), 149–153 (1998).
- Nelson ML & O'Connor RT. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. Journal of Applied Polymer Science 8(3), 1325– 1341 (1964).
- 344. Kim J, Yun S & Ounaies Z. Discovery of Cellulose as a Smart Material. Macromolecules 39(12), 4202–4206 (2006).
- 345. Park S, Baker JO, Himmel ME, Parilla P a & Johnson DK. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. Biotechnology for biofuels 3, 10 (2010).

- 346. O'Sullivan A. Cellulose: The structure slowly unravels. Cellulose 173–207 (1997).
- 347. Wang L-QL, Shin Y, Samuels WD, Exarhos GJ, Moudrakovski IL, Terskikh V V & Ripmeester JA. Magnetic resonance studies of hierarchically ordered replicas of wood cellular structures prepared by surfactant-mediated mineralization. The Journal of Physical Chemistry B 107(50), 13793–13802 (2003).
- 348. Nimz H, Robert D, Faix O & Nemr M. Carbon-13 NMR Spectra of Lignins, 8. Structural Differences between Lignins of Hardwoods, Softwoods, Grasses and Compression Wood. International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood 35, 16–26 (1981).
- 349. Mao J, Holtman KM, Scott JT, Kadla JF & Schmidt-Rohr K. Differences between lignin in unprocessed wood, milled wood, mutant wood, and extracted lignin detected by <sup>13</sup>C solid-state NMR. Journal of agricultural and food chemistry 54(26), 9677–9686 (2006).
- 350. Lozzi L, Passacantando M, Picozzi P, Santucci S, Tomassi G, Alfonsetti R & Borghesi A. Surface stoichiometry determination of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films by means of XPS. Surface and Interface Analysis 22(1-12), 190–192 (1994).
- Alfonsetti R, Lozzi L, Passacantando M, Picozzi P & Santucci S. Determination of stoichiometry of silicon oxide, SiO<sub>x</sub>, thin films using an Auger parameter. Thin Solid Films 213(2), 158–159 (1992).
- Alfonsetti R, Lozzi L, Passacantando M, Picozzi P & Santucci S. XPS studies on silicon suboxide (SiO<sub>x</sub>) thin films. Applied Surface Science 70-71, 222–225 (1993).
- 353. Grunthaner FJ, Grunthaner PJ, Vasquez RP, Lewis BF, Maserjian J & Madhukar A. High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy as a probe of local atomic structure: Application to amorphous silicon dioxide and the silicon-silicon dioxide interface. Physical Review Letters 43(22), 1683–1686 (1979).
- 354. Grunthaner FJ, Lewis BF, Maserjian J & Madhukar A. The chemical structure of trapped charge sites formed at the silicon/silicon dioxide interface by ionizing radiation as determined by XPS. Journal of Vacuum Science and Technology 20(3), 747–750 (1982).
- 355. Sun YN, Feldman A & Farabaugh EN. X-ray photoelectron spectroscopy of atomic oxygen 1s and silicon 2p lines in films of silicon oxide (SiOx) formed by electron beam evaporation. Thin Solid Films 157(2), 351–360 (1988).
- 356. Hollander JM & Jolly WL. X-ray photoelectron spectroscopy. Accounts of Chemical Research 3(6), 193–200 (1970).
- 357. Siegbahn K & Edvarson K.  $\beta$ -Ray spectroscopy in the precision range of 1:105. Nuclear Physics 1(8), 137–159 (1956).

- 358. Turner D & Jobory M. Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement. Journal of Chemical Physics 37(12), 3007–3008 (1962).
- 359. Hua X, Kaliaguine S, Kokta B V & Adnot A. Surface analysis of explosion pulps by ESCA Part 1. Carbon (1s) spectra and oxygen-to-carbon ratios. Wood Science and Technology 27(6), 449–459 (1993).
- 360. Matuana LM, Balatinecz JJ, Sodhi RNS & Park CB. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. Wood Science and Technology 35(3), 191–201 (2001).
- Zhang X, Wu Y, He S & Yang D. Structural characterization of sol-gel composites using TEOS/MEMO as precursors. Surface and Coatings Technology 201(12), 6051–6058 (2007).
- 362. Gamble L, Hugenschmidt MB, Campbell CT, Jurgens TA & Rogers JW. Adsorption and reactions of tetraethoxysilane (TEOS) on clean and water-dosed titanium dioxide (110). Journal of the American Chemical Society 115(25), 12096– 12105 (1993).
- 363. Iwamoto SS, Inoue M, Yoshida H, Tanaka T & Kagawa K. XANES and XPS study of silica modified titanias prepared by the glycothermal method. Chemistry of Materials 17(3), 650–655 (2005).
- 364. Stark NM & Matuana LM. Surface chemistry changes of weathered HDPE/woodflour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability 86(1), 1–9 (2004).
- Sinn G, Reiterer A & Stanzl-Tschegg SE. Surface analysis of different wood species using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Journal of Materials Science 36(19), 4673–4680 (2001).
- Inari GN, Petrissans M, Lambert J, Ehrhardt JJ & Gérardin P. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment. Surface and Interface Analysis 38(10), 1336–1342 (2006).
- 367. Johansson L-S & Campbell JM. Reproducible XPS on biopolymers: Cellulose studies. Surface and Interface Analysis 36(8), 1018–1022 (2004).
- Matuana LM, Balatinecz JJ, Park CB & Sodhi RNS. X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers. Wood Science and Technology 33(4), 259–270 (1999).
- Griffiths P & De Haseth JA. Fourier transform infrared spectrometry. 560 S. John Wiley & Sons New York (1986).
- 370. Doczekalska B, Bartkowiak M & Zakrzewski R. Wood esterification with selected aliphatic acid anhydrides. Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology 56, 169–173 (2005).

- 371. Aloweini R, Elrassy H, Al-Oweini R & El-Rassy H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R''Si(OR')<sub>3</sub> precursors. Journal of Molecular Structure 919(1-3), 140–145 (2009).
- 372. Sever K, Seki Y & Tavman IH. The Structure of γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane on glass fiber surfaces: Characterization by FTIR, SEM, and contact angle measurements. Polymer Composites 30(5), 550–558 (2009).
- 373. Voronkov MG, Yuzhelevskii YA & Mileshkevich VP. The siloxane bond and its influence on the structure and physical properties of organosilicon compounds. Russian Chemical Reviews 44(4), 355–372 (2007).
- 374. Pandey KK. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. Journal of Applied Polymer Science 71(12), 1969–1975 (1999).
- 375. Åkerholm M & Salmén L. Interactions between wood polymers studied by dynamic FT-IR spectroscopy. Polymer 42(3), 963–969 (2001).
- 376. Faix O. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Methods in Lignin Chemistry Lin S & Dence C 83–109 Springer Berlin (1992).
- 377. Zhang J & Kamdem DP. FTIR Characterization of Copper Ethanolamine Wood Interaction for Wood Preservation. Holzforschung 54, 119–122 (2000).
- 378. Zollfrank BC, Wegener G & Zollfrank C. FTIR microscopy and ultrastructural investigation of silylated solid wood. Holzforschung 56(1), 39–42 (2002).
- 379. Soares S, Ricardo NMPS, Jones S & Heatley F. High temperature thermal degradation of cellulose in air studied using FTIR and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C solid-state NMR. European Polymer Journal 37(4), 737–745 (2001).
- 380. Matsunaga T & Ikada Y. Surface modifications of cellulose and polyvinyl alcohol, and determination of the surface density of the hydroxyl group. Modification of Polymers 121, 391–406 ACS Symposium Series (1980).
- 381. Aloisio J, Laboratories AB, Taylor C & Aloisio C. Mechanical relaxation of flame retardant polycarbonate using the Cole-Cole method. Polymer Engineering & Science 25(2), 105–112 (1985).
- 382. Cole KS & Cole RH. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. Journal of Chemical Physics 9(4), 341–351 (1941).
- 383. Schweidler E. Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. Annalen der Physik IV 24(14), 711–771 (1907).
- 384. Wagner KKW. Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika. Annalen der Physik 345(5), 817–855 (1913).

- 385. Wagner K. Dielektrische Eigenschaften von verschiedenen Isolierstoffen. Archiv für Elektrotechnik 3(3-4), 67–106 (1914).
- 386. Zhang MIN, Repo T, Willison JHM & Sutinen S. Electrical impedance analysis in plant tissues: On the biological meaning of Cole-Cole α in Scots pine needles. European Biophysics Journal 24(2), 99–106 (1995).
- 387. Einfeldt J, Meißner D & Kwasniewski A. Polymerdynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes. Progress in Polymer Science 26(9), 1419–1472 (2001).
- 388. Sugiyama M & Norimoto M. Dielectric relaxation of water adsorbed on chemically treated woods. Holzforschung 60(5), 549–557 (2006).
- 389. Norimoto M & Yamada T. The dielectric properties of wood VI: On the dielectric properties of the chemical constituents of wood and the dielectric anisotropy of wood. Wood Research: Bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University 52, 31–43 (1972).
- 390. Zhao GJ, Norimoto M, Yamada T & Morooka T. Dielectric relaxation of water adsorbed on wood. Mokuzai Gakkaishi 36(4), 257–263 (1990).
- 391. Zhao G, Cao J & Boström L. Dielectric relaxation based on adsorbed water in wood cell wall under non-equilibrium state within high relative humidity region. First RILEM Symposium on Timber Engineering 347–356 RILEM Publications SARL (1999).
- Jinzhen C & Guangjie Z. Dielectric relaxation based on adsorbed water in wood cell wall under non-equilibrium state. Part 3. Desorption. Holzforschung 56(6), 655–662 (2002).
- 393. Seidman R & Mason SG. Dielectric relaxation in cellulose containing sorbed vapors. Canadian Journal of Chemistry 32(8), 744–762 (1954).
- 394. Ishida Y, Yōshino M, Takayanagi M & Irie F. Dielectric studies on cellulose fibers. Journal of Applied Polymer Science 1(2), 227–235 (1959).
- 395. Norimoto M. Dielectric properties of wood. Wood research 59(60), 106–152 (1976).
- Sugimoto H, Takazawa R & Norimoto M. Dielectric relaxation due to heterogeneous structure in moist wood. Journal of Wood Science 51(6), 549–553 (2005).
- 397. Yap MGS, Chia LHL & Teoh SH. Wood-polymer composites from tropical hardwoods I. WPC properties. Journal of Wood Chemistry and Technology 10(1), 1–19 (1990).

- 398. Pandey KK, Jayashree & Nagaveni HC. Study of dimensional stability, Decay resistance, and light stability of phenylisothiocyanate modified rubberwood. BioResources 4(1), 257–267 (2009).
- 399. Bagley BG. Method of making wood composition boards resistant to water permeation. US Patent 6,572,978 (2003).
- 400. Kelsoe DW. Process for treating wood and products from treated wood. US Patent 0,075,874 (2008).
- 401. Yin Y, Berglund L & Salmén L. Effect of steam treatment on the properties of wood cell walls. Biomacromolecules 12(1), 194–202 (2011).
- 402. Deka M & Saikia CN. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property. Bioresource Technology 73(2), 179–181 (2000).
- 403. Loos W. Dimensional stability of wood-plastic combinations to moisture changes. Wood Science and Technology 2(4), 308–312 (1968).
- 404. Wallström L & Lindberg KAH. Measurement of cell wall penetration in wood of water-based chemicals using SEM/EDS and STEM/EDS technique. Wood Science and Technology 33(2), 111–122 (1999).
- 405. Singh S, Dev I & Kumar S. Chemical modification of wood: Vapor phase acetylation with thioacetic acid. Wood Science 11(4), 268–270 (1979).
- 406. Çetin NS, Özmen N & Birinci E. Acetylation of wood with various catalysts. Journal of Wood Chemistry and Technology 31(2), 142–153 (2011).
- 407. Homan WJ. Acetylation of wood in lumber thickness. Development of Commercial Wood Preservatives 982, 324–336 American Chemical Society (2008).
- 408. Gao L & McCarthy TJ. Wetting 101 degrees. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids 25(24), 14105–14115 (2009).
- Matko S. Silylation of Wood for Potential Protection against Biodegradation. An ATR-FTIR, ESCA and Contact Angle Study. Polymers for Advanced Technologies 14, 790–795 (2003).
- 410. Pétrissans M, Gérardin P & Serraj M. Wettability of heat-treated wood. Holzforschung 57, 301–307 (2003).
- 411. Aaserud J, Larnøy E & Glomm W. Alternative systems for wood preservation, based on treatment with silanes. Baltic Network in Wood 21–26 (2009).
- 412. Podgorski L, Chevet B, Onic L & Merlin A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. International Journal of Adhesion and Adhesives 20(2), 103–111 (2000).

- 413. Esteves Magalhães WL & Ferreira de Souza M. Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence. Surface and Coatings Technology 155(1), 11–15 (2002).
- 414. Hogg J. The microscope; its history, construction, and application. 810 S. The Illustrated London Library London (1861).
- 415. Freund H. Handbuch der Mikroskopie in der Technik: Band V, Teil 1-2: Mikroskopie des Holzes und des Papiers. 306 S. Umschau-Verlag Frankfurt am Main (1951).
- 416. Metzner P & Zimmermann A. Das Mikroskop: ein Leitfaden der wissenschaftlichen Mikroskopie. 509 S. Franz Deuticke Leipzig (1928).
- 417. Haitinger M. Fluoreszenzmikroskopie. 168 S. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig Leipzig (1959).
- 418. Keim CN, Abreu F, Lins U, Lins de Barros H & Farina M. Cell organization and ultrastructure of a magnetotactic multicellular organism. Journal of Structural Biology 145(3), 254–262 (2004).
- 419. Michel-Lévy A & Lacroix A. Les minéraux des roches. 360 S. Baudry et cie Paris (1888).
- 420. Bäucker D. Der Zellwandbau von Nadelholztracheiden. Holz-Zentralblatt 1/2012(1), 10–11 (2012).
- 421. Rose H. Ueber die verschiedenen Zustände der Kieselsäure. Annalen der Physik und Chemie IV Poggendorf J 18, 668 S. Ambrosius Barth Leipzig (1859).
- 422. Shribak MI. Mapping polymer birefringence in 3D using a polarizing microscope with oblique illumination. Proceedings of SPIE 5462, 57–67 (2004).
- 423. Marentette JM & Brown GR. Polymer spherulites. Journal of Chemical Education 70(6), 435–439 (1993).
- 424. Schultze M. Diatomeen. Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens, Weber CO 20(1), 41 S. Bonn (1863).
- 425. Brunauer S, Emmett PH & Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society 60(2), 309–319 (1938).
- Stolarski M, Walendziewski J, Steininger M & Pniak B. Synthesis and characteristic of silica aerogels. Applied Catalysis A: General 177(2), 139–148 (1999).
- 427. Fricke J & Emmerling A. Aerogels Preparation, properties, applications. Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Reisfeld R & Jørgensen CK 77, 37–87 Springer (1992).

- 428. Sehaqui H, Zhou Q, Ikkala O & Berglund LA. Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity. Biomacromolecules 12(10), 3638–3644 (2011).
- 429. Kim S, Hwang S & Hyun S. Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics. Journal of Materials Science 40(3), 725 731 (2005).
- 430. Innerlohinger J, Weber HK & Kraft G. Aerocellulose: Aerogels and aerogel-like materials made from cellulose. Macromolecular Symposia 244(1), 126–135 (2006).
- 431. Fischer F, Rigacci A, Pirard R, Berthon-Fabry S & Achard P. Cellulose-based aerogels. Polymer 47(22), 7636–7645 (2006).
- 432. Yang Y, Suzuki M & Fukui H. Preparation of helical mesoporous silica and hybrid silica nanofibers using hydrogelator. Chemistry of Materials 18(5), 1324–1329 (2006).
- 433. Lu Q, Chen D & Jiao X. Fabrication of Mesoporous Silica Microtubules through the Self-Assembly Behavior of  $\beta$ -Cyclodextrin and Triton X-100 in Aqueous Solution. Chemical Materials 17(16), 4168–4173 (2005).
- 434. Guinier A & Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. 268 S. John Wiley & Sons Hoboken (1955).
- 435. Guinier A. Diffraction of X-rays of very small angles-application to the study of ultramicroscopic phenomenon. Annalen der Physik 12, 161–237 (1939).
- 436. Glatter O. A new method for the evaluation of small-angle scattering data. Journal of Applied Crystallography 10, 415–421 (1977).
- 437. Pilz I, Glatter O & Kratky O. Small-angle x-ray scattering. Methods Enzymol. 61(Enzyme Struct., Part H), 148–249 (1979).
- 438. Glatter O. Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method. Journal of Applied Crystallography 13(1), 7–11 (1980).
- 439. Reiterer A, Jakob HF, Stanzl-Tschegg SE & Fratzl P. Spiral angle of elementary cellulose fibrils in cell walls of Picea abies determined by small-angle x-ray scattering. Wood Science and Technology 32(5), 335–345 (1998).
- 440. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloidalen Systemen. I. Teil. Kolloid-Zeitschrift 124, 83–114 (1951).
- 441. Glatter O & Kratky O. Small angle X-ray scattering. 515 S. Academic Press London (1982).
- 442. Howe JM & Fultz B. Transmission electron microscopy. 748 S. Springer Berlin (2002).

- 443. Williams DB & Carter CB. Transmission electron microscopy. 694 S. Springer Berlin (2009).
- 444. Cowley JM & Moodie AF. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. Acta Crystallographica 10(10), 609–619 (1957).
- 445. Gjonnes J & Moodie AF. Extinction conditions in the dynamic theory of electron diffraction. Acta Crystallographica 19(1), 65–67 (1965).
- 446. Reimer L & Kohl H. Transmission electron microscopy. 589 S. Springer Berlin (2008).
- 447. Lenz FA. Transfer of image information in the electron microscope. Electron Microscopy in Material Science, Valdrè U 568 S. Academic Press New York (1971).
- 448. Cosslett VE. Principles and performance of a 600 kV high resolution electron microscope. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences 370(1740), 1–16 (1980).
- 449. Malis T & Steele D. Ultramicrotomy for materials science. Material Research Society Symposium Proceedings (1990).
- 450. Scherzer O. The theoretical resolution limit of the electron microscope. Journal of Applied Physics 20(1), 20–29 (1949).
- 451. Klerk IM & Roeder E. Der Elektronenstrahl-Mikroanalysator, ein analytisches Hilfsmittel für den Chemiker. Chemie Ingenieur Technik 39(9-10), 567–574 (1967).
- 452. Louis R. Nachweisgrenzen bei der Röntgen-Emissionsspektralanalyse von Mineralölen. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 208(1), 34–43 (1965).
- 453. Frankel RS & Aitken DW. Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy. Applied Spectroscopy 24(6), 557–566 (1970).
- 454. Van Espen P, Nullens H, Adams F & Espen P. An in-depth study of energydispersive X-ray spectra. X-Ray Spectrometry 9(3), 126–133 (1980).
- 455. Joy DC. Beam interactions, contrast and resolution in the SEM. Journal of Microscopy 136(2), 241–258 (1984).
- 456. Philips. Spezifikation CM30. (1984).
- 457. Glatter O. Collimation error correction for X-ray small-angle scattering. Monatsheft der Chemie 103(6), 1691–1694 (1972).
- 458. Meschede D. Gerthsen Physik. 22, 1157 S. Springer Bonn (2004).

- 459. Dorset DL. Structural electron crystallography. 452 S. Plenum Press New York (1995).
- 460. Misell DL, Search H, Journals C, Contact A, Iopscience M & Address IP. On the validity of the weak-phase and other approximations in the analysis of electron microscope images. Journal of Physics D: Applied Physics 9(13), 1849 (1976).
- 461. Sahai N. Biomembrane phospholipid-oxide surface interactions: Crystal chemical and thermodynamic basis. Journal of colloid and interface science 252(2), 309–319 (2002).
- 462. Fernando KV & Fuller SD. Determination of astigmatism in TEM images. Journal of Structural Biology 157(1), 189–200 (2007).
- 463. Bu Z, Perlo A, Johnson GE, Olack G, Engelman DM & Wyckoff HW. A smallangle X-ray scattering apparatus for studying biological macromolecules in solution. Journal of Applied Crystallography 31(4), 533–543 (1998).
- 464. Chiu W & Glaeser RM. Factors affecting high resolution fixed-beam transmission electron microscopy. Ultramicroscopy 2, 207–217 (1976).
- 465. Holy V, Pietsch U & Baumbach T. High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Springer Tracts in Modern Physics 251 S. Springer Berlin (1999).
- 466. Kratky O, Porod G & Skala Z. Verschmierung und Entschmierung bei Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen. Acta Physica Austriaca 13, 76–128 (1960).
- 467. Bruker. Spezifikation Nanostar. (2007).
- 468. Scherzer O. Über einige Fehler von Elektronenlinsen. Zeitschrift für Physik 101(9-10), 593–603 (1936).
- Thon F. Zur Defokussierungsabhängigkeit des Phasenkontrastes bei elektronenmikroskopischen Abbildungen. Zeitung für Naturforschung 21a, 476– 478 (1966).
- Dellby N, Krivanek L, Nellist D, Batson E & Lupini R. Progress in aberrationcorrected scanning transmission electron microscopy. Journal of Electron Microscopy 50 (3), 177–185 (2001).
- 471. Saxton WO. A new way of measuring microscope aberrations. Ultramicroscopy 81(2), 41–45 (2000).
- 472. Schuster MR, Goebel H, Bruegemann L, Bahr D, Burgaezy F, Michaelsen C, Stoermer M, Ricardo P, Dietsch R, Holz T & Mai H. Laterally graded multilayer optics for X-ray analysis. Proceedings of SPIE 3767, 183–198 (1999).

- 473. Riekel C, Burghammer M & Müller M. Microbeam small-angle scattering experiments and their combination with microdiffraction. Journal of Applied Crystallography 33(3), 421–423 (2000).
- 474. Paris O, Li C, Siegel S, Weseloh G, Emmerling F, Riesemeier H, Erko A & Fratzl P. A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small-and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. Journal of Applied Crystallography 40, 466 470 (2007).
- 475. Kumakhov MA. Channeling of photons and new X-ray optics. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 48(1–4), 283–286 (1990).
- 476. Snigirev A, Kohn V, Snigireva I & Lengeler B. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays. Nature 384(6604), 49–51 (1996).
- 477. Carpenter RW, Bentley J & Kenik EA. Small-Angle Electron Scattering in the Transmission Electron Microscope. Journal of Applied Crystallography 11, 564-568 (1978)
- 478. Hubbell JH, Veigele WJ, Briggs EA, Brown RT, Cromer DT & Howerton RJ. Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. Journal of Physical and Chemical Reference Data 4(3), 471–538 (1975).
- 479. Born M, Wolf E & Hecht E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. Physics Today 53(10), 77 (2000).
- 480. Zollfrank C & Fromm J. Ultrastructural development of the softwood cell wall during pyrolysis. Holzforschung 63(2), 248–253 (2009).
- 481. Singh M, Martínez-Fernández J, De Arellano-López AR & Arellano-López AR. Environmentally conscious ceramics (ecoceramics) from natural wood precursors. Current Opinion in Solid State and Materials Science 7(3), 247–254 (2003).
- 482. Pinkert A, Marsh KN & Pang S. Reflections on the solubility of cellulose. Industrial & Engineering Chemistry Research 49(22), 11121–11130 (2010).
- 483. Jones L & Handreck K. Silica in soils, plants and animals. Advances in Agronomy, Norman AG 107–151 Academic Press New York (1967).
- 484. Massey F & Hartley S. Experimental demonstration of the antiherbivore effects of silica in grasses: impacts on foliage digestibility and vole growth rates.
  Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 273(1599), 2299–2304 (2006).
- 485. McNaughton SJ & Tarrants JL. Grass leaf silicification: Natural selection for an inducible defense against herbivores. Proceedings of the National Academy of Sciences 80 (3), 790–791 (1983).

## DANKSAGUNG

Ich bedanke mich bei allen, die durch ihre freundliche Unterstützung zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke besonders

Prof. Dr. Cordt Zollfrank für die freundliche Betreuung der Arbeiten, die konstante und motivierende Förderung sowie die Schaffung eines produktiven Arbeitsumfelds

Ich danke vom Fachgebiet Biogene Polymere der Technischen Universität München

Petra Ulbrich für die Hilfe bei administrativen Aufgaben

Sabine Witzel für die Organisation des Labors

Alexandra Kässner, Carla Chung, Dr. Shahram Shafaei und Matthias Petzold für die angenehme Zusammenarbeit

Und speziell meinen Kollegen

Jörg Dörrstein für die umfangreiche Arbeit auf dem Gebiet der Holzbehandlung durch die Abscheidung hydrophober Phasen

Karsten Seebauer für seine Arbeit auf dem Gebiet der Abscheidung von Opalen in Hölzer

Vom Institut für Physik der Montanuniversität Leoben

Prof. Dr. Oskar Paris für die Entwicklung der Projektideen und die hilfreichen und angenehmen Diskussionen

Dr. habil. Gerhard Fritz-Popovski für die Messung und Auswertung von Streudaten und die freundliche vergangene und andauernde Zusammenarbeit

Vom Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen in Potsdam

Peter Fratzl und das Programmkomitee des Schwerpunktprogramms 1420 für die Schaffung des Schwerpunktprogramms in dessen Rahmen die Arbeiten möglich waren Dr. Chenghao Li und Dr. Stefan Siegel für die immense Unterstützung bei der Aufnahme von Kleinwinkelstreubildern und den entsprechenden in-situ Aufnahmen an der Synchrotonquelle Bessy II

Vom Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München

Prof. Dr. Johann Plank für die produktiven und angenehmen Diskussionen

Somruedee Klaithong und Tobias Kornprobst für die freundliche Zusammenarbeit

Vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf

Dr. Helge Fabritius für die Unterstützung der Arbeit an biotemplatierten photonischen Kristallen und die hilfreichen und angenehmen Diskussionen

Xia Wu für die freundliche Zusammenarbeit bei der Biotemplatierung photonischer Strukturen und die Hilfe bei der Probenpräparation und Erstellung von Elektronenmikrographen

Von der Plant Biomechanics Group des botanischen Gartens der Uni Freiburg

Prof. Dr. Thomas Speck für die Unterstützung der Arbeit an biotemplatierten Gradientenschäumen

Dr. Robin Seidel für die angenehme Zusammenarbeit und Hilfe bei der Probenpräparation aus Pomeloschalen

Marc Thielen für die hilfreichen und freundlichen Diskussionen und Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Herstellung von Gradientenschäumen

Sandra Eckert für die Unterstützung bei der Laborarbeit vor Ort

Vom Lehrstuhl Werkstoffwissenschaften 3, Glas und Keramik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr. Peter Greil für die Überlassung der Diplomarbeit aus welcher sich meine erste Veröffentlichung entwickelt hat

Dr. Tobias Fey für die umfangreiche Unterstützung bei finanziellen und administrativen Aufgaben sowie die Tomografierung der Pomelo

Eva Springer für die Anfertigung von Rasterelektronenmikrographen und die Hilfe bei der Probenpräparation

Sebastian Krolikowski für die Aufnahme von Photolumineszenzspektren

Sabine Brungs für die Thermoanalysen

Beate Müller und Evelyn Gruber für die Versorgung mit Chemikalien und Atomemissionsspektrometrie-Messungen

Alfons Stiegelschmitt für Ratschläge zum Umgang mit verschiedenen Messgeräten

Helmut Hädrich für die Einrichtung der Computerzugänge bei verschiedenen Arbeitsstationen

Peter Reinhard für die Herstellung von hilfreichen Bauteilen

Hana Strelec für die Stickstoff-Sorptionsmessungen

Alena Rybar für die umfangreiche Hilfe bei der Probenpräparation

Nadja Straue und Sindy Reibstein für die andauernde kritische Betrachtung meiner Arbeit und die Aufrechterhaltung einer Atmosphäre der Konkurrenz in Büro 120

Davon den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Biotechnische Keramiken

Dr. Mariya Kostova für die freundliche Betreuung der Diplomarbeit

Marcus Rauch für die hilfreichen Diskussionen

Sabine Gruber, Hanne Scheel und Kai Gutbrod für die kameradschaftliche Zusammenarbeit und gegenseitige Unterstützung Und speziell meinen Kollegen

Maren Johannes für ihre ausgezeichnete Arbeit bei der Biotemplatierung von photonischen Kristallen

Bernhard Friedrich für seine umfangreiche Arbeit auf dem Gebiet der Biotemplatierung von Eisenoxid-Keramiken

Philipp Maisch für seine exzellente Arbeit auf dem Gebiet der Abscheidung von Leuchtstoffen in regenerierte Zellulosefolien und Abscheidung von Opalen in replizierte Hölzer

Vom Lehrstuhl Werkstoffwissenschaften 7, Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie

Prof. Dr. Erdmann Spieker für die freundliche Gestattung der Nutzung von Gerätschaften seiner Gruppe

Dr. Gerhard Frank für die engagierte Unterstützung bei Fragen rund um die Transmissionselektronenmikroskopie

Dr. Balaji Birajdar für die lehrreiche Einweisung am Elektronenmikroskop

Petra Rosner für die geduldige und kompetente Hilfe bei der Probenpräparation

Benjamin Winter für die freundlichen Diskussionen über natürliche photonische Strukturen

Vom Labor für Polymerchemie der Universität Helsinki

Dr. Sami Hietala für die Anfertigung von Kernspinresonanzspektren und die hilfreiche Diskussion selbiger Von der Firma Etex Redco

Dr. Benoît de Lhoneux für die Entwicklung und Finanzierung von Projektideen

Dr. Ruben Bordin für die angenehme Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Holzfaserkomposite und hilfreichen Diskussionen

Dave Verleene für die Herstellung von Kompositplatten zur Bestimmung der Effektivität von Holzkompositen

Besonders danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung meiner Arbeiten.

Daniel Van Opdenbosch

## ANHANG A: "SILICA REPLICATION OF THE HIERARCHICAL STRUCTURE OF WOOD WITH NANOMETER PRECISION"

von Daniel Van Opdenbosch

als Teil der Dissertation "Nanostrukturierte hierarchische Materialien durch Biotemplatierung" an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München eingereicht

## Zusammenfassung

Diese Arbeit zeigt zum ersten Mal die Replikation der kompletten hierarchischen Struktur eines natürlichen Materials von der Zentimeter- bis hinunter zur Nanometer-Ebene mit einem anorganischen Stoff. Die komplexe, auf sieben Ebenen hierarchische Struktur von Fichtenholz wurde so in amorphes Siliziumdioxid überführt.

Die Prozessierung folgte den Schritten Templatherstellung, nanometer-genaue Abscheidung von Siliziumdioxid-Präkursoren, thermische Entfernung des Templats und Charakterisierung der so hergestellten Materialien. Dies umfasste die Auswahl von geeigneten Splintholzproben, die Herstellung von Dünnschnitten, die organische Extraktstoffentfernung sowie die selektive oxidative Ligninentfernung. Optional wurden die Template durch Dimethylacetamid gequollen und durch Einbringung einer Säurefunktionalität mit Maleinsäureanhydrid reaktiver gemacht. Die Abscheidung von Siliziumdioxid in die porösen Zellwände erfolgte durch Vakuuminfiltration einer ethanolischen Lösung von Tetraethylorthosilikat sowie der anschließenden Kondensation durch in den Zellwänden lokalisiertes Wasser. Das jeweilige Holztemplat wurde anschliessend an Luft durch ein angepasstes Temperaturprofil entfernt und das abgeschiedene Material kondensiert. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von geometrischen Betrachtungen, Heliumpyknometrie, Rasterund Transmissionselektronenmikroskopie, Thermoanalysen und Kleinwinkelröntgenstreuung.

Es konnte gezeigt werden, dass während des Replikationsprozesses das in die Zellwand eingebrachte Tetraethylorthosilikat lokal kondensiert und nach der Temperaturbehandlung eine hierarchisch poröse Struktur mit den Holzzellumen auf der Mikrometer-Ebene und den ehemaligen Zellulosefibrillen als Poren auf der Nanometer-Ebene erhalten wird. Die während Masse, des Prozesses verfolgten Parameter Porosität, Ouellung. Mikrostruktur, Gyrationsradien und Orientierungsparameter der Kleinwinkelstreuung sowie die durch Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Elementanalyse bestätigte Siliziumverteilung in einer infiltrierten Zellwand fügen sich zu einem umfassenden Bild des Prozesses zusammen.

Die Arbeit erfolgte unter der Anleitung von Prof. Dr. Cordt Zollfrank, Fachgebiet Biogene Polymere der Technischen Universität München, und Prof. Dr. Oskar Paris, Montanuniversität Leoben. Probenherstellung und Charakterisierung wurden vom Autor durchgeführt. Die Messung und Auswertung der Kleinwinkelröntgenstreuung geschah in Zusammenarbeit mit Dr. Gerhard Fritz-Popovski.
## ANHANG B: "THE POMELO PEEL AND DERIVED NANOSCALE-PRECISION GRADIENT SILICA FOAMS"

von Daniel Van Opdenbosch

als Teil der Dissertation "Nanostrukturierte hierarchische Materialien durch Biotemplatierung" an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München eingereicht

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal keramische Gradientenschäume mit hierarchischer Porosität auf der Nanometer- und Mikrometer-Ebene und hoher spezifischer Oberfläche hergestellt. Dies wurde durch die Replikation von Sektionen der Pomelo-Fruchtschale mit Siliziumdioxid erreicht. Solch eine komplexe Struktur kann mit sonstigen derzeitigen Produktionsmethoden nicht hergestellt werden.

Die Prozessierung folgte den Schritten Templatherstellung, Abscheidung von Siliziumdioxid-Präkursoren mit nanoskaliger Genauigkeit, thermische Entfernung des Templats und Charakterisierung der so hergestellten Materialien. Die Templatherstellung umfasste das Präparieren von geeigneten Stücken der Pomeloschale und deren schonende Dehydrierung durch eine Lösemittelreihe. Template wurden für strukturelle Analysen mit flüssigem Kohlendioxid überkritisch getrocknet. Die Abscheidung von Siliziumdioxid in die porösen Zellwände erfolgte durch Vakuuminfiltration einer ethanolischen Lösung von Tetraethylorthosilikat und anschließender Kondensation durch in den Zellwänden lokalisiertes Wasser. Die thermische Templatentfernung geschah an Luft durch ein angepasstes Temperaturprofil. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von geometrischen Betrachtungen, Heliumpyknometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgentomographie und Kleinwinkelröntgenstreuung.

Die in der Arbeit hergestellten Materialien sind neuartige hochporöse keramische Schäume mit geringer Dichte. Sie weisen eine gradierte Porengröße auf der Mikrometer-Ebene sowie eine Porosität auf der Nanometer-Ebene auf. Die mechanisch angepasste Struktur der Pomeloschale wurde von der Zentimeter- bis hinunter zur Nanometer-Ebene abgebildet. Die Materialien haben eine spezifische Oberfläche von 550 m<sup>2</sup>/g, was sie in Kombination mit ihrer Gradientenstruktur als Katalysatorträger empfiehlt.

Die Arbeit erfolgte unter der Anleitung von Prof. Dr. Cordt Zollfrank, Fachgebiet Biogene Polymere der Technischen Universität München, Prof. Dr. Thomas Speck, Universität Freiburg und Prof. Dr. Oskar Paris, Montanuniversität Leoben. Probenherstellung und Charakterisierung wurden vom Autor in Zusammenarbeit mit Dr. Robin Seidel, Universität Freiburg, durchgeführt. Die Messung und Auswertung der Kleinwinkelröntgenstreuung geschah in Zusammenarbeit mit Dr. Gerhard Fritz-Popovski, Montanuniversität Leoben.

## ANHANG C: "DEVELOPMENT OF THE FIBRILLAR AND MICROFIBRILLAR STRUCTURE DURING BIOMIMETIC MINERALIZATION OF WOOD"

von Daniel Van Opdenbosch

als Teil der Dissertation "Nanostrukturierte hierarchische Materialien durch Biotemplatierung" an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München eingereicht

## Zusammenfassung

Durch die Replikation von natürlichen Materialien unter Erhalt der kompletten hierarchischen Struktur wurden Keramiken mit mikro- und nanoskaliger Porosität erzeugt. Die thermische Entwicklung der nanoskaligen Struktur und die kleinste Abgebildete Strukturebene wurden in dieser Arbeit durch in-situ Kleinwinkelröntgenbeugung untersucht. Die ortsaufgelöste Struktur wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt.

Delignifizierte und mit Tetraethylorthosilikat vakuuminfiltrierte Holzdünnschnitte wurden in einem eigens konstruierten Heizhalter simultan in Schritten aufgeheizt und mittels Kleinwinkelröntgenstreuung untersucht. Bei 500 °C kalzinierte Proben wurden im Transmissionselektronenmikroskop betrachtet. Vergleichend wurde das thermische Verhalten der Vorstufen mit thermogravimetrischer Analyse bestimmt.

Durch Analyse der Kleinwinkelstreudaten konnte festgestellt werden, dass sowohl die Zellulose-Mikrofibrillen auf der 10 nm Ebene als auch die 2 nm Elementarfibrillen als Porenräume in den erhaltenen Keramiken repliziert wurden. Weiterhin entsprach die Elektronendichtekontrastentwicklung während der Temperaturbehandlung den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchung. Die Schritte der Zellulose- und Hemizellulosenverbrennung konnten durch die veränderten Elektronendichtekontraste verfolgt werden. Die Transmissionselektronenmikrographen der keramischen Replika entsprachen denen von Holz mit den Bestandteilen der ehemaligen Mittellamelle sowie der primären, sekundären und tertiären Zellwandschichten. Auf der Basis der Ergebnisse wurde ein strukturelles Modell der erhaltenen Materialien erstellt. Dieses zeigt auch auf der Nanometer-Ebene eine strukturelle Hierarchie mit replizierten Mikro- und Elementarfibrillen des Holzes.

Die Arbeit erfolgte unter der Anleitung von Prof. Dr. Cordt Zollfrank, Fachgebiet Biogene Polymere der Technischen Universität München, und Prof. Dr. Oskar Paris, Montanuniversität Leoben. Probenherstellung und Transmissionselektronenmikrographen wurden vom Autor durchgeführt. Die Messung und Auswertung der Kleinwinkelröntgenstreuung geschah in Zusammenarbeit mit Dr. Gerhard Fritz-Popovski.