

Poröse Festkörper aus rigiden Kolloidtemplatzen: Morphogenese**

Christine G. Göltner*

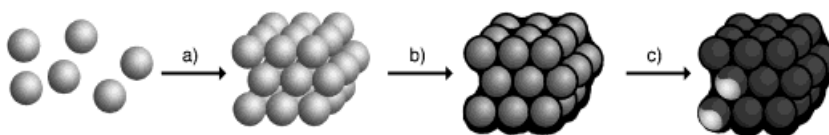
Der Erzeugung nanoporöser anorganischer und organischer Feststoffe durch die Nutzbarmachung kolloidaler Objekte als „Abgußmatrix“ kommt derzeit großes Interesse in der hochrangigen Fachliteratur zu. Die Gründe für diesen Trend sind offensichtlich: Die Herstellung neuer Materialien mit verbesserten Eigenschaften ist das Ziel. Die moderne Materialwissenschaft strebt zunehmend danach, bekannten Materialien Struktur auf der Nanometerskala zu verleihen, anstatt chemisch neue Verbindungen zu synthetisieren. Die Erzeugung von Porosität auf genau dieser Längenskala ist eine vergleichbar einfache Methode, neue Eigenschaften in alten, d.h. chemisch wohlbekannten Materialien erzeugen. Darüber hinaus ist die Erforschung der „Nanowelt“ zweifellos mit ästhetischem Genuß verbunden.

In modernen Ansätzen zur Herstellung poröser keramischer Nanostrukturen werden häufig Tenside zur Stabilisierung der erzeugten Grenzfläche verwendet, die sich hervorragend als strukturgebende Porogene eignen. Die Templatmechanismen und Synthesemethoden werden mittlerweile gut genug verstanden, um die Erzeugung maßgeschneiderter Porensysteme zu ermöglichen.^[1, 2] Dies gilt nicht im gleichen Maß für die Herstellung organischer Porensysteme, da hier das Prinzip des „supramolekularen Glockengusses“ (denn nichts anderes stellt dieser Prozeß dar) nicht immer anwendbar ist: Die Dimension organischer Porensysteme liegt daher meist im Mikrometerbereich und ist damit um etwa zwei Größenordnungen größer als die der ursprünglichen Tensidaggregate, die Langperioden von wenigen Nanometern aufweisen. Als Beispiel für die Synthese nanostrukturierter organischer Polymere wurde die Polymerisation des Tensids selbst beschrieben,^[3] aber auch hier sind die zugrundeliegenden Templatierungsmechanismen komplexer als die für die Synthese anorganischer Keramiken. Die Polymerisation organischer Monomere in Tensidaggregaten und lyotropen Mesophasen

ist empfindlich gegenüber Phasenumwandlungen, und nanostrukturierte Polymere, die einen direkten Abdruck der templatierenden Tensidphase darstellen, sind selten. Viel häufiger wird hingegen eine Strukturänderung durch makroskopische Entmischung beobachtet: Das Tensidaggregat als strukturgebendes Medium ist hier einfach zu weich und gibt dem Druck der wachsenden Polymerketten nach.

Dieser einfache Schluß führt zu einer ebenso einfachen Konsequenz, nämlich der Nutzung rigider Template, in denen nanometergroße Teilchen als strukturgebendes Medium fungieren. Wichtigste Voraussetzungen für eine erfolgreiche Templatierung eines „kolloidalen Kristalls“, d.h. einer geordneten Anordnung von Partikeln, sind Strukturhaltung und eine hinreichende Kompatibilität („Mischbarkeit“) der zu templatierenden Komponente mit dem Templat. Kompatibilitätsprobleme können durch Zusatz grenzflächenaktiver Substanzen (z.B. Tenside, amphiphile Blockcopolymere) angegangen werden. Dabei spielt die Templatierung organischer Nanoobjekte (z.B. Polymerlatices) eine große Rolle, da die moderne Heterophasenpolymerisation mittlerweile die Herstellung von Polymerlatices fast jeder Größe und einer großen Vielfalt an Oberflächenfunktionalität ermöglicht.

Das Verfahren zur Herstellung poröser Feststoffe aus rigiden Kolloidtemplatzen verläuft allgemein in drei Schritten (Schema 1): Zunächst wird eine Dispersion von Nanopartikeln kolloidal kristallisiert (a), wobei die sphärischen Partikel



Schema 1. Die Herstellung poröser Feststoffe aus rigiden Kolloidtemplatzen geschieht in drei Schritten: a) Anordnung kolloidaler Partikel in eine reguläre Packung, b) Tränken des Templats mit Monomer(en) und Polymerisation, c) Entfernen des Templats.

festen Plätze in einem geometrisch beschreibbaren Gitter einnehmen. Anschließend werden die Zwischenräume des kolloidalen Kristalls mit einer anorganischen oder organischen Polymervorstufe gefüllt (b), die dort polymerisiert. Als letzter Schritt erfolgt die Entfernung des Templats, wonach eine Replik der ursprünglichen Templatstruktur erhalten wird (c).

Im Unterschied zu klassischen Verfahren erlaubt das Templatieren kolloidaler Kristalle die Verwendung anorganischer und organischer Template (AI und OI) und die

[*] Dr. C. G. Göltner

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Forschungscampus Golm
Am Mühlenberg, D-14476 Golm
Fax: (+49) 331-5679502
E-mail: goeltner@mpikg-golm.mpg.de

[**] Die Autorin dankt Markus Antometti für hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Synthese anorganischer und organischer Produkte (AP und OP).

Die Porensysteme mit der höchsten Strukturregularität erhält man durch das Templatieren anorganischer Keramiken mit organischen Latices. Eine dicht gepackte Schicht monodisperser Latexpartikel (zwischen 0.2 und 1 µm im Durchmesser) wird mit einem Siliciumalkoxid getränkt; die Sol-Gel-Synthese von Kieselgel findet in den Zwickelvolumina statt.^[4] Die dichte Packung der Latexpartikel entsteht durch Verdichten, d.h. kolloidales Kristallisieren der Teilchen auf einer Filtermembran. Da in dieser Synthese Templat und templatiertes Polymer (Kieselgel) nicht intrinsisch mischbar sind, muß vor der Sol-Gel-Synthese eine Tensidschicht auf der Latexoberfläche adsorbiert werden. Ein sehr ähnliches Verfahren dient der Synthese anderer poröser Keramiken.^[5, 6] Hier wird die Kristallisation von Latexpartikeln dadurch erreicht, daß man eine Latexdispersion auf ein Filterpapier gießt und die Latices dort als kolloidaler Kristall zurückbleiben. Die Sol-Gel-Synthese von Titan- und Zirkoniumdioxid sowie Aluminiumoxid ergibt eine 1:1-Abdruckstruktur des kolloidalen Kristalls. Der Porendurchmesser, meist zwischen 300 und 400 nm, hängt direkt von der Größe des eingesetzten Latex ab. Bei diesem Verfahren ist noch nicht einmal die Kompatibilisierung zwischen anorganischer und organischer Komponente nötig, denn der bei der Hydrolyse der Sol-Gel-Vorläufer freiwerdende Alkohol sorgt für hinreichende Grenzflächenstabilisierung. Dieser Prozeß funktioniert ebenso gut für die Templatierung von Titandioxid unter Zuhilfenahme eines künstlichen (Polystyrol) Opaltemplats, welche nach Entfernen der organischen Komponente einen „Kristall aus Luftkugeln“ hinterläßt.^[7]

Aber wie steht es mit der Anwendung rigider Kolloidtemplate auf die Erzeugung organischer Nanostrukturen? Eine weitere, zunächst trivial anmutende Voraussetzung für ein erfolgreiches Templatieren kommt hier zum Tragen, das Templat muß nämlich aus dem porösen organischen Endprodukt entfernt werden können. Und wenn ein organisches Templat aus einem anorganischen Porensystem entfernt werden kann, ist doch sicherlich auch die Entfernung eines anorganischen Templats aus einem organischen Polymer möglich? In der Tat kann man das hier vorgestellte Prinzip des Templatierens organischer Latexkristalle umkehren: So gelingt zum Beispiel die Synthese eines organischen Polymers im dreidimensionalen Porensystem eines mesoporösen Silicatmonolithen (AT-OP).^[8] Anschließendes Herauslösen der anorganischen Komponente mit Fluorwasserstoffsäure ergibt ein mesoporöses Polymergel, bei dem kein Verlust der nanoskopischen Ordnung beobachtet wird.

Erst kürzlich wurde jedoch über eine weitere Entwicklung in der Synthese poröser organischer Polymere berichtet:^[9] Analog zur Kristallisation von Latexpartikeln können sich monodisperse Kieselgelpartikel auf definierten Gitterplätzen anordnen, wodurch kolloidal-kristalline Pellets entstehen. Diese Pellets werden partiell gesintert, so daß die Partikel durch Stege miteinander verbunden sind, was dem Templat zusätzliche Stabilität verleiht. Das Tränken dieser kolloidalen Gußform mit einem Gemisch aus Monomer und Radikalarstarter, anschließende Polymerisation und schließlich das Entfernen der anorganischen Strukturkomponente ergeben

poröse organische Polymere, die einen 1:1-Abdruck des kolloidalen Aggregats darstellen. Dieser Ansatz ermöglicht die Herstellung flexibler wie auch harter Polymergele mit Porendurchmessern zwischen 15 und 35 nm. Die Porengröße kann nicht nur über das Templat, sondern auch durch das Monomerverhältnis bei der Synthese von Copolymeren eingestellt werden, denn das Ausmaß der Schrumpfung nach dem Entfernen des Templats ist direkt proportional zum Molenbruch der Monomere. Obwohl diese Kontrolle über die Porengröße verlässlich ist, gilt dieses Prinzip jeweils nur für eine Masterkurve, die individuell für zwei Monomere bestimmt werden muß. Anschließend jedoch erlaubt diese Methode jedoch präzise Anpassung von Porengrößen.

Auch der OT-OP-Weg zu porösen organischen Polymeren wurde beschritten: So sind dreidimensionale poröse Polyurethanmembranen mit Porendurchmessern um 0.5 µm herstellbar, indem die freien Volumina in einem kolloidalen Latexkristall mit einem photohärtbaren Präpolymer aufgefüllt wurden.^[10] Photopolymerisation und anschließendes Herauslösen der strukturgebenden Latexkomponente ergibt einen hochgeordneten porösen Polymerfilm, dessen Anordnung sphärischer Poren durch runde „Fenster“ in der Porenwand dreidimensionale Konnektivität erhält. Solche Filme sind vielversprechende Kandidaten für Trennprozesse und werden auch für photonische Anwendungen diskutiert.

Schließlich gelingt auch die Synthese nichtpolymerer poröser Materialien durch Verwendung anorganischer Kolloidtemplate: Aus Graphit, glasartigem Kohlenstoff oder sogar Diamant bestehende Repliken der dreidimensionalen Periodizität kolloidal kristallisierter Silicatpartikel (Opal) werden prinzipiell auf gleichem Wege erhalten, wie in Schema 1 gezeigt.^[11] Hier erzielt man die Templatierung entweder durch das Imprägnieren des Opals mit einem Kohlenstoff-Vorläufer (Phenolharz) oder durch chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) des Ausgangsproduktes in die Zwickelvolumina. Wie auch bei den Synthesen organischer Repliken kann das Templat durch Herauslösen entfernt werden.

Ein Nachteil der Templatierung kolloidaler Kristalle ist, daß man lediglich sphärische Poren erhalten kann, denn die kontrollierte Synthese nichtsphärischer Kolloide und ihre reguläre Anordnung ist noch nicht genügend erforscht. Ferner erlauben rigide Kolloidtemplate nicht immer eine Steuerung der Porenkonnektivität und damit ein kontrolliertes Ausbauen von Diffusionswegen. Dennoch stellt diese Methode eine vielseitige und nützliche Ergänzung zu bisher bekannten Synthesen poröser Feststoffe dar, vor allem, wenn weiche Amphiphilaggregate als strukturgebende Medien ihren Dienst versagen.

Bis hierher war die Erzeugung poröser Feststoffe aus rigiden Kolloidtemplaten vorwiegend der Morphogenese gewidmet, der Synthese und Nutzung einer neuen mesoskopisch dimensionierten „Gußform“. Es stellt sich die Frage: „Was nun?“ – In diesem Zusammenhang ist zu hoffen, daß die anwendungsorientierte Zukunft dieser faszinierenden Materialien nicht mehr lange auf sich warten lassen wird. Es gibt eine große Zahl potentieller Anwendungen, die von robusten Katalysatoren und Supports über größen- und formselektive Trennmedien bis zu photovoltaischen Geräten reicht. Diese

Materialien sind die ersten templatgesteuerten Nanostrukturen mit Periodizitäten im Bereich der Wellenlänge sichtbaren Lichts, daher sind sie vielversprechend für photonische Kristalle.^[12]

Wissenschaftler haben diese phantasievolle, einfache und erfolgreiche Methode zur Strukturierung von Materialien etabliert, jetzt ist es Zeit, an die Anwendungen zu denken und das vielversprechende und vielfach versprochene Prinzip der „porösen Nanostruktur“ auf den Prüfstand zu schicken. Die Autorin freut sich darauf, auch dies bald in der hochrangigen Fachliteratur dokumentiert zu finden.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3155–3156

Stichwörter: Kolloide • Materialwissenschaften • Nanostrukturen • Templatsynthesen

- [1] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 56.
- [2] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431.
- [3] H. Deng, D. L. Gin, R. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3522.
- [4] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1998**, 389, 447.
- [5] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, 284, 538.
- [6] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 795.
- [7] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802.
- [8] C. G. Göltner, M. C. Weißenberger, *Acta Polym.* **1998**, 49, 704.
- [9] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, 283, 963.
- [10] S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1045.
- [11] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Rachenko, *Science* **1998**, 282, 897–901.
- [12] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, 386, 143.

Neue Wege zu Wasserstoffperoxid: Alternativen zu etablierten Prozessen?

Werner R. Thiel*

Wasserstoffperoxid ist eine im Megatonnenmaßstab industriell produzierte Grundchemikalie. Wäßrige Lösungen (3–85 Gew.-% H_2O_2) kommen in zahlreichen technischen Prozessen zum Einsatz, wobei der mengenmäßig größte Anteil bei der Papierherstellung verbraucht wird. Wasserstoffperoxid ersetzt hier in zunehmendem Maße das ökologisch problematische Chlor und Chloroxide. Weitere Anwendungen findet es bei der Synthese von Zwischen- und Endprodukten, bei der Trink- und Abwasserreinigung, als Ätz- und Reinigungsmittel in der Elektronikindustrie, als Bleichmittel in der Textilverarbeitung sowie als Hilfsmittel in der Metallurgie und als Antiseptikum in der Kosmetik und Arzneimittelherstellung.^[1] All diese Einsatzgebiete wurden erst in den letzten Jahrzehnten erschlossen, obschon Wasserstoffperoxid seit mehr als 180 Jahren bekannt ist.

Von seiner Entdeckung durch Thénard im Jahre 1818^[2] bis kurz nach der Jahrhundertwende konnte man 3proz. Wasserstoffperoxid-Lösungen nur durch die Hydrolyse von Bariumperoxid mit Schwefelsäure erhalten (Weltjahresproduktion um 1900 ca. 2000 t). Erst Untersuchungen am Consortium für Elektrochemische Industrie über die Elektrolyse von Schwefelsäure, bei der Peroxomono- und Peroxodischwefelsäure gebildet werden, führten zu einem ökonomisch rentablen Kreisprozeß und eröffneten den Zugang zu stabilen, höherkonzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen.^[3] Basierend

auf Arbeiten von Manchot^[4] entwickelten Riedel und Pfeleiderer bei der Firma BASF in den Jahren 1935–1945 das Anthrachinon-Verfahren, mit dem heute weltweit das meiste Wasserstoffperoxid produziert wird.^[5] Dieses Verfahren ermöglicht es, große Mengen sehr reines (und somit stabiles) und hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid zu günstigen Preisen auf den Markt zu bringen. Darüber hinaus gab es verschiedene weitere Versuche, Wasserstoffperoxid auf alternativen Routen herzustellen: Autoxidation von Isopropylalkohol, direkte Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in stillen elektrischen Entladungen oder in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren, kathodische Reduktion von Sauerstoff.^[1] Diese Methoden konnten jedoch das etablierte Anthrachinon-Verfahren nicht verdrängen. Von einer technischen Realisierung ebenfalls noch weit entfernt sind zwei neue Ansätze zur katalytischen Synthese von Wasserstoffperoxid.

Nicht nur in der Technik, sondern auch in der Biosphäre ist Wasserstoffperoxid von Bedeutung. Geringe Mengen entstehen in lebenden Organismen beispielsweise bei Autoxidationsprozessen oder bei der Ein-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff. Die hierbei gebildeten Superoxid- bzw. Hydroperoxidradikale komproportionieren entweder spontan oder enzymkatalysiert (Superoxid-Dismutase) zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff. Da Wasserstoffperoxid ein starkes Zellgift ist, wurden im Lauf der Evolution effiziente Zersetzungsmechanismen entwickelt. Allerdings findet es im Zellstoffwechsel auch als Oxidationsmittel Verwendung. Zu diesem Zweck wird Wasserstoffperoxid auf enzymatischem Wege gezielt synthetisiert, meist aus Sauerstoff unter Oxidation organischer Substrate. In jüngster Zeit gelang es zwei

[*] Priv.-Doz. Dr. W. R. Thiel
Anorganisch-chemisches Institut
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-28913473
E-mail: werner.thiel@ch.tum.de