

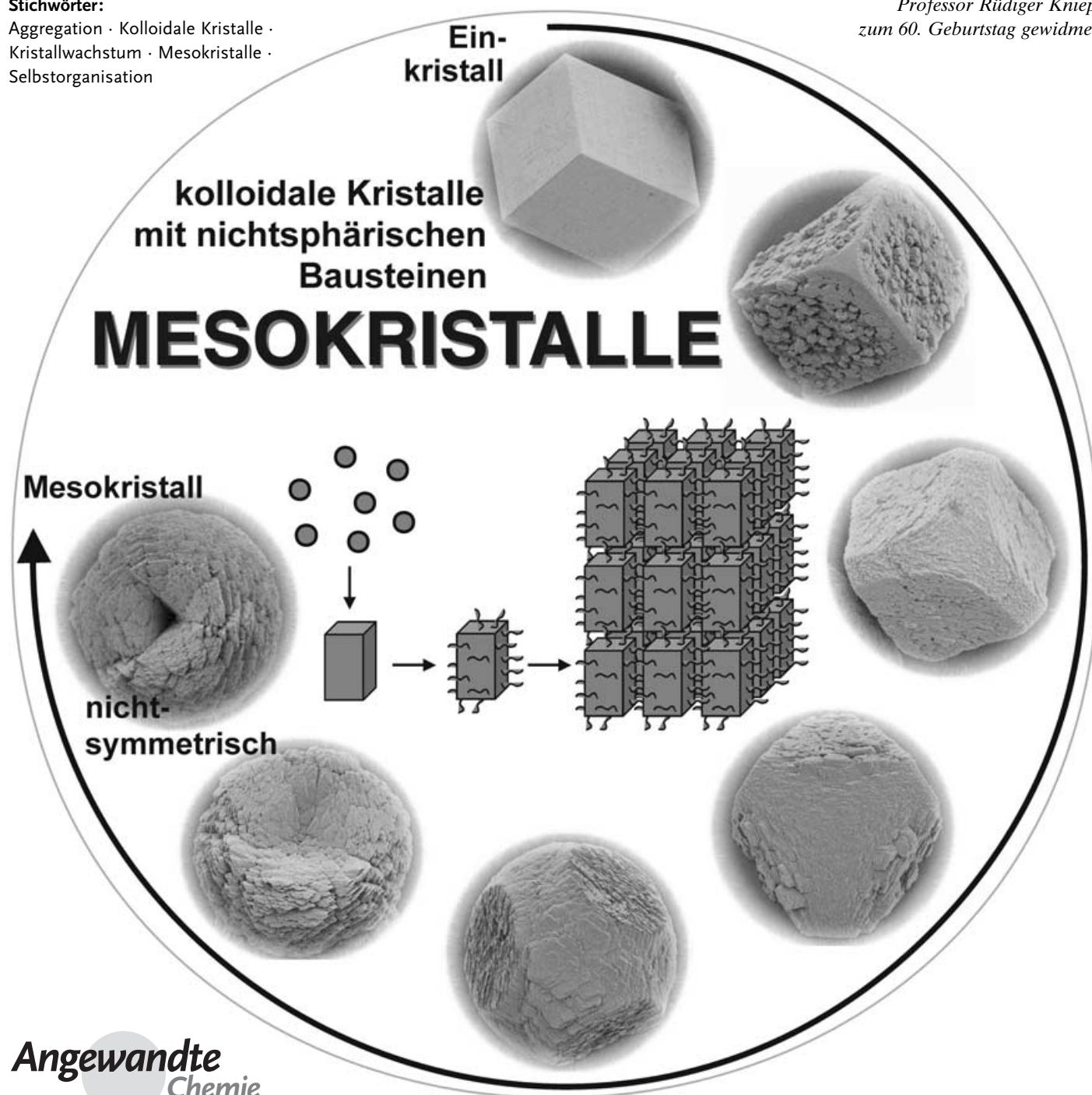
Mesokristalle: anorganische Überstrukturen durch hochparallele Kristallisation und kontrollierte Ausrichtung

Helmut Cölfen* und Markus Antonietti

Stichwörter:

Aggregation · Kolloidale Kristalle · Kristallwachstum · Mesokristalle · Selbstorganisation

Professor Rüdiger Kniep
zum 60. Geburtstag gewidmet



Kontrollierte Selbstorganisation von Nanopartikeln kann zu neuen Materialien führen; so ist kolloidale Kristallisation von nichtsphärischen Nanokristallen ein Reaktionspfad bei vielen Kristallisationsreaktionen. Mithilfe von Additiven kann die Selbstorganisation auf einer Zwischenstufe – dem Mesokristall – gestoppt werden, bei der die Primäreinheiten noch identifiziert werden können. Solche Mesokristalle wurden bei verschiedenen Systemen als kinetisch metastabile Spezies oder als Intermediat in einer Kristallisationsreaktion beobachtet, die zu Einkristallen mit typischen Defekten und Einschlüssen führt. Über die kontrollierenden Kräfte und den Mechanismus der Mesokristallbildung gibt es noch wenige Erkenntnisse, dagegen sind bereits einige Eigenschaften der Mesokristalle bekannt. Mesokristalle sind spannende Beispiele für nichtklassische Kristallisation, die nicht über Anlagerung von Ionen fortschreitet, sondern über eine modulare Route mit Nanobaueinheiten. Die Kristallisation wird dadurch unabhängig von Ionenprodukten oder molekularer Löslichkeit und verläuft ohne Änderungen von pH-Wert oder osmotischem Druck; damit eröffnet die nichtklassische Kristallisation neue Strategien zur Kristallmorphogenese.

1. Einleitung

Die Ausrichtung von Nanopartikel-Baueinheiten zu geordneten Überstrukturen über „Bottom-Up“-Ansätze ist eines der Schlüsselthemen der modernen Kolloid- und Materialwissenschaft.^[1] Auf diesem Gebiet kann viel von Biomineralisationsprozessen gelernt werden, die zur Bildung gut definierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien mit hervorragenden Materialeigenschaften, komplexer Gestalt und hierarchischer Ordnung führen.^[2–4] Biomineralien sind oft Einkristalle von erstaunlich komplexem Aufbau; Beispiele hierfür sind die hammerförmigen Baueinheiten von Coccolithen^[5] oder die Skelettplatten von Seeigeln.^[6] Zwar ist bekannt, dass wie im Fall der Coccolithen organische Formgerüste eine wichtige Rolle spielen,^[5] jedoch ist der eigentliche Mechanismus der Kristallisation der anorganischen Phase weitestgehend unerforscht. In jüngerer Zeit wurden mehr und mehr Anhaltspunkte dafür gefunden, dass Biomineralisationsvorgänge über amorphe Vorstufenpartikel ablaufen, wie z. B. jüngst für das Rückgrat von Seeigeln berichtet wurde.^[7] Auf diese Weise können große Materialmengen in metastabilen Vorstufenpartikeln gespeichert werden, die dann sofort für einen Kristallisationsvorgang in einem begrenzten Reaktionsraum zur Verfügung stehen. Weitere Vorteile dieses Kristallisationspfades sind der hocheffiziente Massenfluss, der unabhängig von Löslichkeitsprodukten ist, die gekoppelten, hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten und die Kristallisation ohne Änderungen des osmotischen Druckes oder des pH-Wertes. Dies sind insbesondere in biologischen Systemen entscheidende Eigenschaften für die Mineralisation. Dieser Kristallisationspfad muss klar von der klassischen Kristallisation unterschieden werden, für die eine Anlagerung einzelner Ionen oder Moleküle an einen Kris-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5715
2. Frühe Berichte über Mesokristalle	5717
3. Ein- oder zweidimensionale Mesokristalle	5718
4. Dreidimensionale Mesokristalle	5718
5. Zusammenfassung und Ausblick	5728

tallkeim postuliert wird und die daher von Löslichkeitsprodukten und Diffusionslimitierungen abhängt. Auf der Mesoskala ablaufende Umwandlungsprozesse zu kristallinen Phasen wurden erst vor kurzem in einem Übersichtsartikel beschrieben.^[8]

Durch Umwandlung auf der Mesoskala können nicht nur Einkristalle von komplexer Gestalt, sondern auch

Nanopartikel-Überstrukturen gebildet werden, deren Baueinheiten durch organische Additive voneinander getrennt sind. Die Fusion der Baueinheiten führt zu einkristallinen Strukturen mit eingeschlossenen organischen Additiven als Defekten. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass Biomineralien, obwohl einkristallin, oft kleinere Mengen eingeschlossener Biopolymere enthalten. Ein solcher Einschluss kann nicht durch einen ionenvermittelten Kristallisationsprozess erklärt werden: Dort wird eine Adsorption von Additiven an Ecken und Kanten einer wachsenden Kristallfläche angenommen, was dann ein weiteres Wachstum dieser Kristallfläche verhindert.^[9]

Die Bildung von Mesokristallen und die Umwandlung auf der Mesoskala sind wohl allerdings nicht nur auf Biomineralien beschränkt; vielmehr scheint es, dass die Natur lediglich ein vorteilhaftes physikalisch-chemisches Bauprinzip anwendet, das Geschwindigkeit und Flexibilität der Konstruktion erhöht. Zum Beispiel werden in Analogie zu den Biomineralien auch in synthetisch gewachsenen Kristallen Einschlüsse von Additiven bis zu 30 Gew.-% beobachtet.^[10,11] Ein Blick in die Literatur zeigt in der Tat, dass ähnliche Beobachtungen von Mesokristallen in der präparativen anorganischen Chemie gemacht wurden – erstaunlicherweise sogar ohne die Zugabe von Additiven.^[12,13] Das impliziert die Frage, ob Vorstufenpartikel und deren Überstrukturen eine wesentlich

[*] Dr. H. Cölfen, Prof. Dr. M. Antonietti
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kolloidchemie, Wissenschaftspark Golm
14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-5679502
E-mail: Coelfen@mpikg.mpg.de

wichtigere Rolle als Intermediate in Kristallisationsprozessen spielen, als bisher angenommen.

In diesem Aufsatz soll die bereits existierende Literatur aus dem Blickwinkel einer nichtklassischen, durch Nanopartikel vermittelten Kristallisation betrachtet werden. Ein Mesokristall wird dabei als eine Überstruktur von kristallinen Nanopartikeln definiert, die externe Kristallflächen auf der Skala von einigen hundert Nanometern bis hin zu Mikrometern aufweist (Abbildung 1). Mesokristall-Zwischenstufen

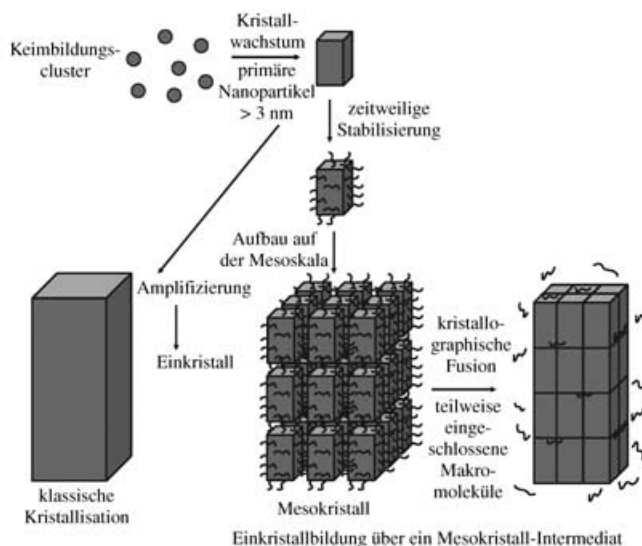


Abbildung 1. Klassische Kristallisation (links) über Anlagerung einzelner Ionen im Unterschied zur Bildung von Einkristallen über eine Mesokristall-Zwischenstufe, die durch Selbstorganisation von Nanopartikeln gebildet wurde. Die Abbildung basiert auf Lit. [8].

können durch Fusion ihrer Untereinheiten auch zur Bildung von Einkristallen mit eingeschlossenen organischen Additiven führen, was manchmal die Beobachtung von hochgradig ausgerichteten Nanopartikel-basierten Intermediaten ermöglicht. Dieses Szenario wird in Abbildung 1 gezeigt. Es ist zu erwähnen, dass die Bezeichnung „Mesokristall“ bereits zuvor in der Literatur verwendet wurde, allerdings im weniger eingeschränkten Sinne einer gegenseitigen Ausrichtung verschiedener Nanokristalle unter Entstehung einer räumlichen

Translationsordnung. Als Template für deren Bildung wurden poröse SiO_2 -Systeme vom MCM-41-Typ für die Abscheidung von größenquantisierten BaTiO_3 -^[14–16] oder $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Partikeln^[15,17] verwendet. Unsere Definition ist eingeschränkter, da sie auch Orientierungsordnung (vektorielle Ausrichtung) und Selbstorganisation zu facettierten Mikrostrukturen fordert.

In diesem Sinne sind Mesokristalle ein Spezialfall von kolloidalen Kristallen. Diese haben in den letzten Jahren großes Interesse geweckt, da sie durch einen formellen Ersatz von Atomen oder Molekülen in einem klassischen Kristallisationsvorgang durch definierte und monodisperse Nanopartikel entstehen, was zu Übergittern mit neuen und interessanten Eigenschaften wie photonischen Bandlücken^[18] oder geänderten elektronischen und optischen Eigenschaften im Fall von Halbleitern führt.^[19] Neben kolloidalen Kristallen aus SiO_2 -Nanopartikeln als einem gut zugänglichen Modellfall wurden auch Halbleiter- und Metallnanopartikel intensiv auf ihre elektronischen und optischen Eigenschaften untersucht.^[20–24] Die Nanopartikel-Baueinheiten können üblicherweise als sphärische Kern-Schale-Nanopartikel mit anorganischem Kern und organischer Tensid/Liganden-Hülle betrachtet werden. Es konnten sogar kolloidale Kristalle aus zwei unterschiedlichen Nanokristallsystemen hergestellt werden.^[24] Wurden anorganische, leicht prolate (gestreckte) Baueinheiten wie CdSe verwendet, so wurde eine fast perfekte kristallographische Ausrichtung der Nanokristalle beobachtet.^[19] Dies ist auch eine Eigenschaft von Mesokristallen, wie später noch im Detail diskutiert werden wird. Bisher wurden kolloidale Kristalle allerdings nur durch Selbststrukturierung sphärischer Nanopartikel oder kovalente Verknüpfung von Clustern hergestellt,^[25] obwohl klar ist, dass nicht-sphärische Nanopartikel-Baueinheiten weitere Möglichkeiten der Selbststrukturierung eröffnen sollten. Konzepte für die Bildung kolloidaler Kristalle z.B. durch Orientierung nicht-sphärischer Nanopartikel mit magnetischen Feldern sind noch im Entwicklungsstadium und bislang nicht experimentell verifiziert.^[26] Es ist wichtig festzuhalten, dass die im folgenden beschriebenen Mesokristalle bereits die Anwendbarkeit derartiger Konzepte über einen reinen Selbstorganisationsansatz manifestieren, da sie aus hochgradig orientierten nicht-sphärischen Baueinheiten bestehen. Dies wird das Thema der folgenden Abschnitte sein.



Helmut Cölfen studierte Chemie an der Universität Duisburg und promovierte 1993 bei Werner Borchard. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am NCMH in Nottingham bei Stephen Harding wechselte er 1995 an das Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung und habilitierte 2001 über „Biomimetische Mineralisation“ bei Markus Antonietti. Er ist derzeit Privatdozent an der Universität Potsdam und Leiter des analytischen Service in der Abteilung Kolloidchemie des MPI. Er beschäftigt sich z. B. mit doppelhydrophilen Blockcopolymeren, biomimetischer Mineralisation und nichtklassischer Kristallisation. In seiner Freizeit spielt er Musik in einer Band.



Markus Antonietti studierte Chemie in Mainz und fertigte seine Doktorarbeit bei Hans Sillescu an. Seine Habilitation über nanostrukturierte Polymergele 1990 weckte seine Begeisterung für komplexe Materialien. Nach einer Zwischenstation als Chemieprofessor an der Universität Marburg übernahm er 1993 als Direktor die Abteilung Kolloid- und Grenzflächenforschung. Markus Antonietti interessiert sich in erster Linie für Kreativität in der Forschung, für den Spaß, diese zu teilen und weiterzugeben, für das häusliche Kochen und laute Musik.

2. Frühe Berichte über Mesokristalle

Partikelaggregate wurden zwar bereits seit den ersten Kristallisationsexperimenten beobachtet, allerdings gibt es deutlich weniger Berichte über Partikelaggregate von definierter Größe und Gestalt. Der Übersichtsartikel eines der Pioniere auf diesem Gebiet fasst die entsprechenden Arbeiten in Lit. [27] zusammen. Eines der ersten Indizien für das Auftreten von Mesokristall-Intermediaten wurde aus der porösen Innenstruktur von BaSO_4 ^[28] abgeleitet. Diese Kristalle hätten nach der klassischen Kristallisationstheorie zu einem defektfreien Einkristall kristallisieren sollen.

Erste Anzeichen für Mesokristalle ohne perfekt flache äußere Kristallflächen wurden von Matijevic in einer präparativen Studie über die Kristallisation verschiedener Ce(IV) -Salze in Abwesenheit von organischen Additiven gefunden.^[13] Abbildung 2 zeigt einige dieser stäbchenförmigen

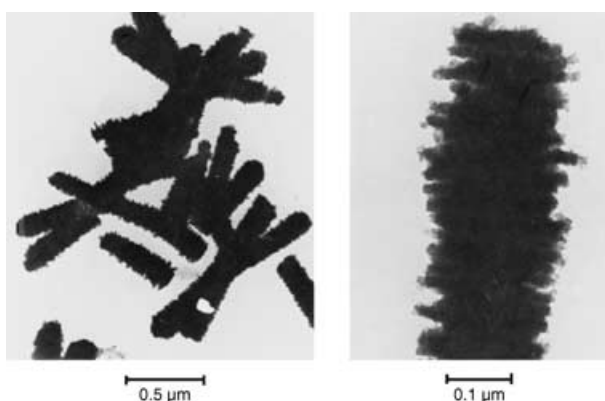


Abbildung 2. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahme von stäbchenförmigen Ce(IV) -sulfat-Partikeln nach Altern von $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ce(SO}_4)_2$, $4,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $0,45 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ bei 90°C für 12 h. Abdruck aus Lit. [13] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Ce(IV) -Mineralpartikel. Die gezeigten Strukturen sind offensichtlich Nanopartikelaggregate, aber ohne facettierte äußere Gestalt. Gleichwohl richten sich die einzelnen plättchen- oder stäbchenförmigen Nanopartikel gegenseitig mit hoher räumlicher und vektorieller Präzision zu einer reproduzierbaren Überstruktur aus.

Ein weiteres Beispiel gibt es für die gleiche Komponente^[13] sowie für CuO , gezeigt in Abbildung 3, rechts.^[29] Im Fall von CuO konnte die Aggregation primärer Nanopartikel in einer kinetischen Studie aufgeklärt werden, die bereits die allgemeinen Mechanismen der Selbstorganisation zu Mesokristallen andeutet, auch wenn hier eine Bildung externer Kristallflächen durch die Nanokristallaggregate im Wesentlichen fehlt (Abbildung 3, rechts). Aus CeO_2 bildete sich ein zweidimensionales hexagonales Plättchen aus nicht sehr homogenen und weniger gut definierten sphärischen Nanopartikeln (Abbildung 3, links). Offensichtlich treiben die Wechselwirkungskräfte die einzelnen Nanopartikel zur Bildung einer hexagonalen Überstruktur. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass CeO_2 eine primitive triklone Elementarzelle aufweist; damit hat dieser Kristall keine

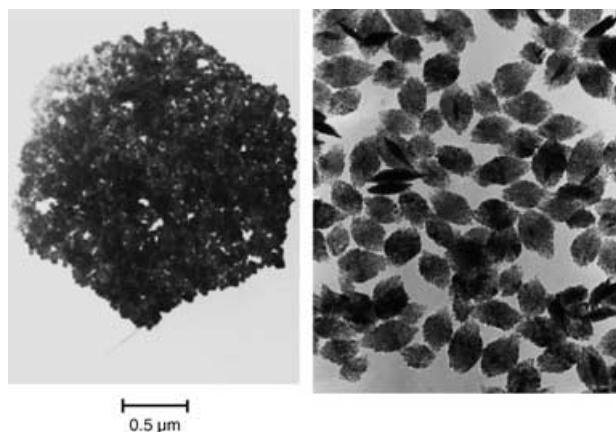


Abbildung 3. Links: vergrößerte TEM-Aufnahme eines kleineren Teils der CeO_2 -Niederschläge nach Altern von $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, $6,4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, pH 1,4 bei 90°C für 12 h. Abdruck aus Lit. [13] mit Genehmigung der American Chemical Society. Rechts: CuO -Partikelaggregate, hergestellt durch Doppeljet-Kristallisation.^[29] Abdruck mit Genehmigung von Academic Press.

hexagonale Symmetrieachse. Es wird sich im weiteren Verlauf dieses Aufsatzes herausstellen, dass Mesokristalle sehr oft eine höhere Symmetrie aufweisen als die zugrunde liegenden Baueinheiten. Dies wird spekulativ einer mehrfachen Zwillingskristallbildung von primitiven Einheiten und der daraus folgenden Symmetriemittelung auf der Mesoskala zugeschrieben.^[30] In den oben beschriebenen Experimenten bestehen die gebildeten Niederschläge nur zu einem geringen Teil aus der hexagonalen Überstruktur, deren Bildungsmechanismus zudem unklar ist. Nichtsdestoweniger handelt es sich hier um die frühe Beobachtung einer kristallinen Überstruktur mit nicht sehr gut geordnetem Inneren, aber mit einer externen Struktur und Symmetrie, die von denen der Nanopartikel-Baueinheiten abweichen. Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass sehr ähnliche Beobachtungen zur orientierten Aggregation von CuO erst vor kurzem publiziert wurden,^[31] allerdings verbunden mit einer präziseren Betrachtung der relevanten Phänomene.

Bereits 1986 wurde von noch höher geordneten CaCO_3 -Mesokristallen berichtet, die in Kieselgelen hergestellt wurden.^[32] Hier wurden Fasern gefunden, die aus einer Reihe von gespaltenen Calcit-Rhomboedern bestanden, die entlang ihrer c -Achse ausgerichtet waren. Obwohl jede Faser aus einem Aggregat aus kristallinen Untereinheiten aufgebaut war, verhielten sich die Fasern bei Beobachtung durch ein Polarisationsmikroskop wie Einkristalle. Dies zeigt die hohe Ausrichtung der Untereinheiten in diesem eindimensionalen Mesokristall.^[32] Interessanterweise waren diese Mesokristallfasern nur der äußere Teil einer hierarchischen Struktur, die unter dem Namen „Sheaf-of-Wheat“- oder „Weizengarben“-Struktur bekannt wurde.^[32] Mesokristallfasern von sehr unterschiedlicher Gestalt spreizten sich bei verschiedenen Bündeln radial vom Bündelzentrum nach außen. Auch hier verhielten sich die Mesokristalle in der Polarisationsmikroskopie wie Einkristalle und zeigten eine komplexe Gestalt (Abbildung 4). Der Grund für diese unge-

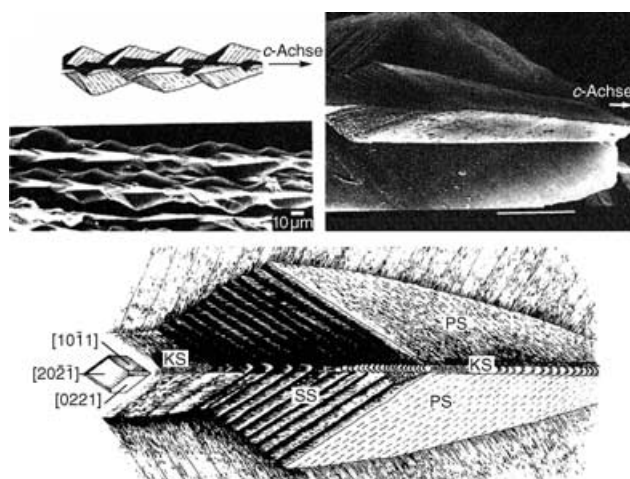


Abbildung 4. In einem Kieselgel gebildetes CaCO_3 . Oben links: Raster-elektronenmikroskopie (REM)-Photo eines Satzes von gezackten Fasern sowie das Diagramm einer einzelnen Faser. Oben rechts: vergrößerte Ansicht der linken Abbildung, die eine morphologische Einheit zeigt, die sich aus zwei Kuppeln bildet; Skalierungsbalken = $10\ \mu\text{m}$. Unten: schematische Darstellung einer morphologischen Einheit der Strukturen, die in der oberen Abbildung gezeigt wurden und die die Orientierung der aggregierenden Rhomboeder offen legt. PS = planare Oberfläche, KS = geknickte Oberflächen, SS = gestufte Oberflächen. Abdruck aus Lit. [32] mit Genehmigung von Elsevier Science Publishers B.V.

wöhnliche Aggregatgestalt blieb ungeklärt, es wurde aber angenommen, dass der Morphogeneseprozess dafür eine wichtige Rolle spielte. Derartige Arbeiten haben Experimente stimuliert, bei denen ansonsten stabile Anatas-Nanopartikel in kontrollierter Weise entweder durch Hydrothermalbehandlung^[33] oder durch den Zusatz von kristallflächen-spezifischen, organischen, „Assembler“-genannten Molekülen^[34,35] destabilisiert wurden.

In der Tat wurden vor ein paar Jahren die ersten Nanopartikel-basierten Strukturierungsmechanismen identifiziert.^[33] Bei dem Mechanismus, der „oriented attachment“ oder „orientierte Anlagerung“ genannt wird, fusionieren Nanopartikel mit ihren hochenergetischen Oberflächen unter kristallographischer Fusion und Eliminierung der hochenergetischen Kristallflächen. Dies führt zu Energiegewinn des Gesamtsystems und der Bildung ausgedehnter Strukturen.^[33] Zugabe von Assembler-Molekülen während dieses Prozesses verbessert sogar noch die Kontrolle über den Aggregationsprozess.^[34,35] Ein ähnliches Ausmaß an Kontrolle wurde auch mit polymeren Additiven gefunden.^[36–39] Auch für Eisenhydroxid-Biomineralisationsprodukte wurde ein solcher Mechanismus der orientierten Anlagerung vorgeschlagen.^[40]

3. Ein- oder zweidimensionale Mesokristalle

Ein- oder zweidimensionale Partikelanordnungen ähnlich wie die oben gezeigten wurden auch von Mann und Mitarbeitern beschrieben. Im Unterschied zu den vorhergehenden Studien verwendeten sie allerdings einen Ansatz auf der Basis von Tensid-Mikroemulsionen. Hier führte wahrscheinlich die

Kombination von Nanopartikel-Kristallisation und Tensid-Wechselwirkungen zu einer Selbstorganisation unter Entstehung dieser bemerkenswerten niederdimensionalen Strukturen. Für deren Wachstum wurde ein Tensid-vermittelter Aggregationsmechanismus vorgeschlagen, wie in Abbildung 5 gezeigt.^[41] Die Strukturen in Abbildung 5 illustrieren

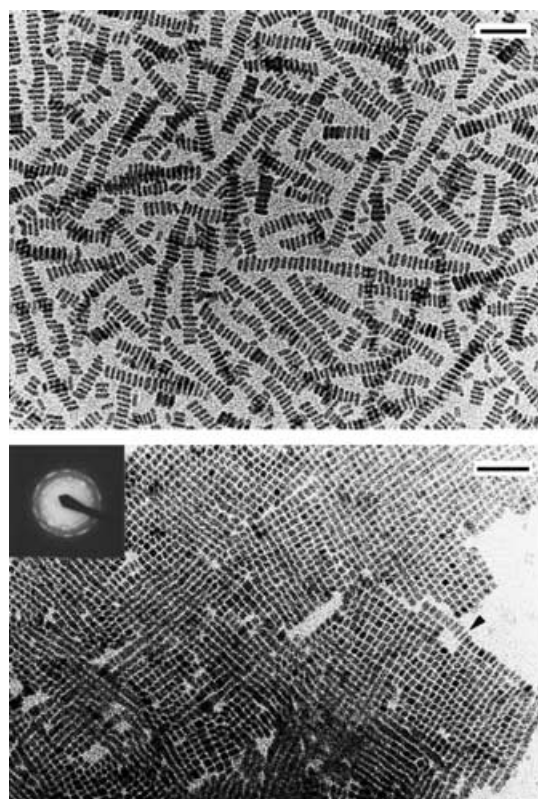


Abbildung 5. TEM-Aufnahmen, die geordnete Ketten von prismatischen BaCrO_4 -Nanopartikeln zeigen (oben) und ein rechteckiges Übergitter von BaCrO_4 -Nanopartikeln,^[41] die in einer inversen Mikroemulsion präpariert wurden (unten; Pfeil: Arrangement von kristallinen und facettierten individuellen Nanokristalliten zu einer linearen Anordnung, auch als Defektstruktur; Einschub: Elektronenbeugungsmuster mit der Überlagerung der Reflexionen von Zonenachsen, die ungefähr parallel zur $[100]$ -Richtung sind). Skalierungsbalken = $50\ \text{nm}$. Abdruck aus Lit. [41] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

einige der Bauprinzipien von Mesokristallen (schematisch in Abbildung 1 gezeigt) in einer oder zwei Dimensionen: Die primären kristallinen Baueinheiten sind relativ zueinander ausgerichtet und folgen gemeinsamen kristallographischen Koordinaten. Diese Struktur ist an sich nicht exakt kristallin, da kleinere Unterschiede in Länge oder Größe offensichtlich toleriert und in die Struktur integriert werden. Man kann von einem Prinzip der gegenseitigen Organisation sprechen, das Gitterdefekte tolerieren kann.

4. Dreidimensionale Mesokristalle

Die Beobachtungen von Mesokristallsystemen häuften sich später infolge der Untersuchung definierter Partikelaggregation, gesteuert durch hydrophile Moleküle^[42] oder doppelthrophile Blockcopolymere (DHBCs) als besonders

wirksame oberflächenaktive Moleküle zur Kristallisationskontrolle und Kontrolle der Überstrukturbildung von anorganischen Komponenten.^[43] In diesem Abschnitt wird gezeigt werden, dass das Design von Additiven zur Mesokristallbildung relativ flexibel ist, da bereits eine begünstigte Anlagerung an bestimmte Primärkristalloberflächen zu stark anisotropen Wechselwirkungen führen kann. Von diesen Wechselwirkungen wurden Dipolfelder als erste von Busch, Kniep et al. als wichtig für den Strukturierungsprozess anorganischer Materie vorgeschlagen.^[44,45]

Der Bildungsmechanismus dreidimensionaler Mesokristalle ist noch weitgehend unerforscht. Eine der Schwierigkeiten könnte die hohe Gitterenergie anorganischer Kristalle sein, die in vielen Fällen zu kristallographischer Fusion der orientierten Nanokristall-Baueinheiten über einen dreidimensionalen „Oriented-Attachment“-Mechanismus und damit zu einem Einkristall führt (Abbildung 1).^[33] Eine andere Schwierigkeit könnte die homogene wässrige Umgebung sein, die es schwierig macht, die mögliche Anordnung hydrophiler Nanopartikel zu definierten dreidimensionalen Mesokristallen vorherzusagen. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes wird versucht werden, einen allgemeinen Bildungsmechanismus für Mesokristalle abzuleiten, der klar vom Normalfall der unkontrollierten Partikelaggregation unterschieden werden kann.

Einer der ersten dreidimensionalen Mesokristalle und wahrscheinlich der bisher perfekte wurde von Busch und Kniep gefunden, und zwar in Form eines elongierten hexagonal-prismatischen Fluorapatit-Saatkristalls, der in einem Doppeldiffusionsexperiment bei Raumtemperatur in einem Gelatinegel gebildet wurde (Abbildung 6).^[44–46] Der hexagonale Saatkristall war nicht direkt als Mesokristall erkennbar, da er eine durch gut entwickelte Kristallflächen charakterisierte Einkristallgestalt aufwies (Abbildung 6). Sogar in Röntgenbeugungsexperimenten zeigten sich wegen der sehr hohen vektoriellen Ordnung der Nanopartikel-Baueinheiten Eigenschaften eines Fluorapatit-Einkristalls, der entlang der *c*-Achse orientiert ist.^[47,48] Obwohl die hexagonalen Kristalle ca. 2 Gew.-% intrakristalline Gelatine enthalten, moduliert das Polymer nicht die Kristallstruktur, woraus eine gefolgert wurde, dass sich die Gelatine an die Fluorapatitstruktur anpasst.^[47]

Es war der Verdienst von Kniep et al., durch einen hexagonalen Dünnschnitt senkrecht zur Mesokristallachse die radiale Innenstruktur des Saatkristalls offen zu legen und damit klar die Existenz eines klassischen Einkristalls zu widerlegen.^[45] Es wurde gefolgert, dass der hexagonale Saatkristall mit einkristallinem Erscheinungsbild und Streuverhalten in Wahrheit eine hierarchisch geordnete organisch-anorganische Komposit-Überstruktur mit periodischer Orientierung der primären hexagonalen Apatit-Nanokristalle oder – in unseren Worten – ein Mesokristall ist (siehe auch Abbildung 1).^[49] In einer neueren Studie wurde der innere Aufbau der hexagonalen Saatkristalle (Abbildung 7, links) detaillierter untersucht.^[50] Abbildung 7, rechts, zeigt das Wachstumsmodell für das beobachtete radiale Überwachsen. Es stimmt mit dem Schema zur Mesokristallbildung (Abbildung 1) überein, jedoch mit dem Unterschied des Aufbaus aus hexagonalen Baueinheiten.^[50] Das hexagonale Muster ist

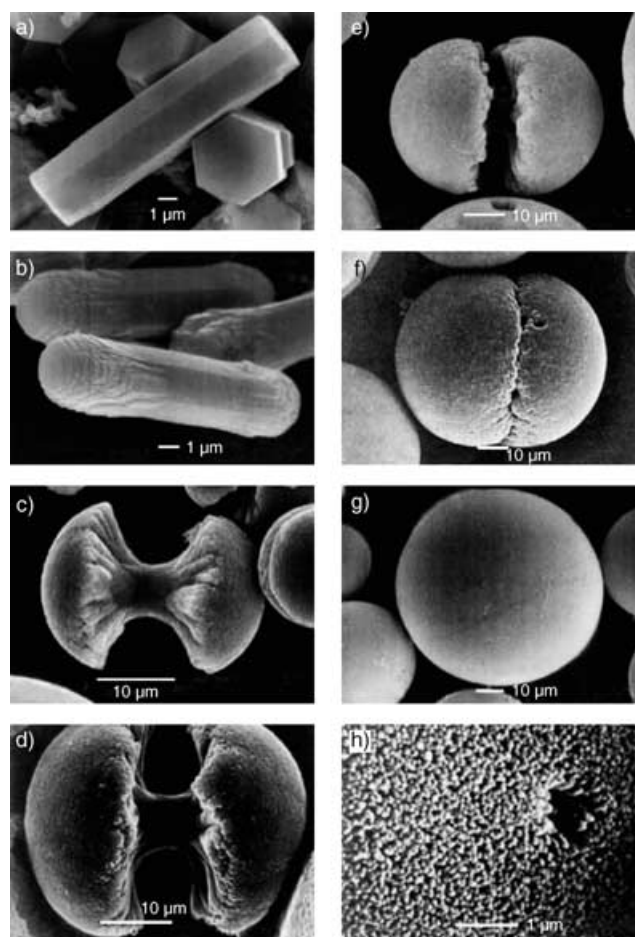


Abbildung 6. Ausgewählte Sequenzen von REM-Aufnahmen fortschreitender Stadien des selbstorganisierten und hierarchischen Wachstums von Fluorapatit-Aggregaten in einem Gelatinegel (Morphogenese): von einem elongierten hexagonalen prismatischen Saatkristall (a) über Hantelformen zu Kugeln (g). Die Oberfläche einer soeben geschlossenen Kugel besteht ebenfalls aus nadelförmigen Einheiten (h), die den generellen Prinzipien der Selbstähnlichkeit folgen. Elektrische Felder wurden als Kontrollfaktor für das fraktale Stäbchen-Hantel-Kugel-Wachstum vorgeschlagen. Abdruck aus Lit. [45].

bereits aus Röntgenbeugungsexperimenten bekannt^[47,48] und wurde auch in hochauflösten Mikroskopaufnahmen mit nachgeschalteter Fast-Fourier-Transformations(FFT)-Analyse gefunden (Abbildung 8, oben). Elektronisches Filtern und Bildverstärkung brachten Strukturdefekte zutage, die einem Kollagen-Tripelhelixstrang zugeschrieben wurden (weißer Kreis, Abbildung 8, unten),^[50] einer Erinnerung an die vorherigen Korngrenzflächen, die durch organisches Material stabilisiert wurden. Zusätzlich wurde eine Periodizität der Überstruktur von 10 nm gefunden; dies korreliert gut mit einer Größe der Tektons (der primären Nanopartikel) von etwa 10 nm.^[50] Des Weiteren zeigt die TEM-Aufnahme einer mit einem fokussierten Ionenstrahl gemahlten Probe Poren und Kanäle an den Korngrenzen, die eine amorphe Phase enthalten.^[51] Dies liefert den endgültigen Nachweis der Mesokristallstruktur der wohlfacettierten hexagonalen Überstrukturen (siehe Abbildung 1).

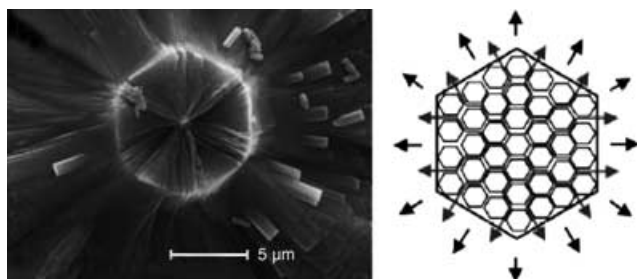


Abbildung 7. Links: REM-Aufnahme der Bruchfläche des zentralen Saatkristalls eines fraktalen Komposit-Aggregats. Die Bruchfläche ist dominiert durch ein radiales Muster. REM wurde anstelle von „environmental SEM“ verwendet, da so Gebiete mit struktureller Schwäche durch Schrumpfeffekte beim Trocknen klarer sichtbar gemacht werden können. Rechts: idealisierte zweidimensionale Anordnung von hexagonalen Nanopartikeln, die ein hexagonales Nanoensemble bilden (Nanoüberstruktur). Die organische Komponente innerhalb und zwischen den kristallinen Baueinheiten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die inneren Linien in der rechten Abbildung zeigen mögliche Vorzugsbruchrichtungen an, die äußeren Pfeile die radiale Struktur der Bruchfläche. Abdruck aus Lit.^[50] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Reaktionen in Gelen scheinen gut geeignet zur Herstellung von Mesokristallen, da Kristallwachstum in Gelen unter sehr hoher Übersättigung stattfindet.^[52] Dies führt zu einer verstärkten Bildung von Keimen aus kleinen Clustern, den Baueinheiten der Mesokristalle. Gleichzeitig kann Konvektion oder Turbulenz während der Kristallisation unterdrückt werden. Dies ermöglicht es, dass die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Partikeln das gegenseitige Ausrichten der Partikel dominieren. Daher werden viele der am besten definierten Mesokristalle in Gelen beobachtet.

Während man davon ausgehen kann, dass Gelatinegele mit anorganischen Kristallen zumindest über die geladenen Gruppen wechselwirken, können Polyacrylamidgele im Wesentlichen als inert betrachtet werden. Polyacrylamidgele führen zu bemerkenswerten pseudooktaedrischen Calcitmesokristallmorphologien, die, wie in Abbildung 9 gezeigt, aus rhomboedrischen primären Nanokristalliten aufgebaut sind.^[53,54] Die externen Flächen konnten sogar indiziert werden, und es wurde ein Wachstumsmodell vorgeschlagen, das auf der hierarchischen Aggregation rhomboedrischer Untereinheiten basiert.^[53] Wie im Fall der hexagonalen Fluorapatit-Kristalle ist die kristallographische Orientierung der Subkristallite fast perfekt, und die organische Matrix scheint sich zwischen den einzelnen Kristalliten zu befinden (Abbildung 9).^[53] Während jedoch das Fluorapatit-Beugungsbild das eines Einkristalls war,^[47] zeigen die Calcitmesokristalle eine leichte Orientierungsverzerrung der Beugungspunkte (Abbildung 9), die einer mittleren Mosaikverteilung von $3.9 \pm 1.1^\circ$ entspricht. Nichtsdestoweniger bestätigt dies noch immer die hohe Orientierungsordnung der Untereinheiten im Mesokristall.^[53] Wir führen diesen Unterschied auf die Tatsache zurück, dass das Calcitsystem viele Hohlräume enthält und potenziell Zwillingsstrukturen bildet (um die Konstruktion eines Oktaeders aus Rhomboedern zu ermöglichen), wohingegen die Partikel von Kniep et al. eine höhere

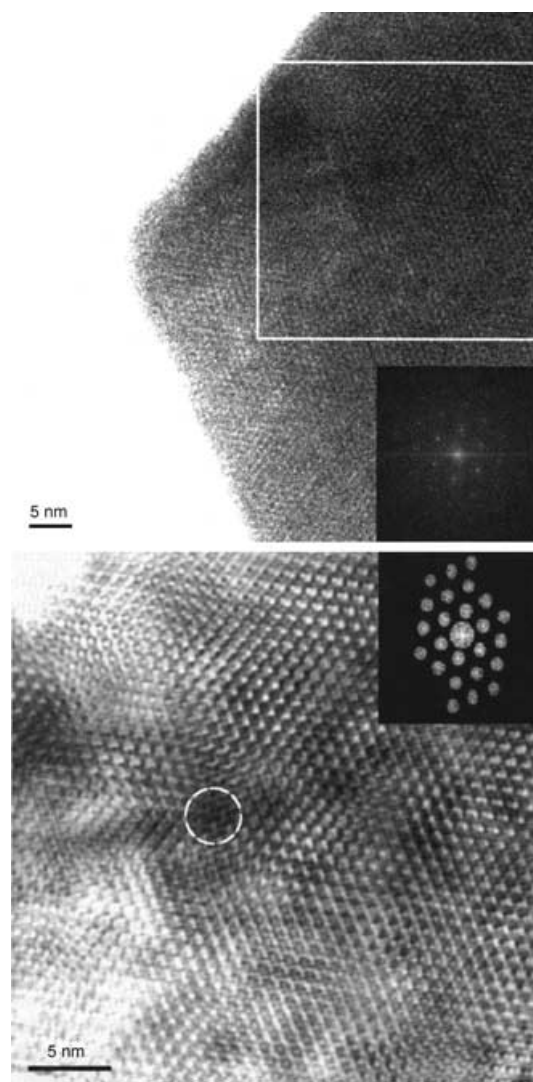


Abbildung 8. Oben: hochaufgelöste Elektronenmikroskopie-Aufnahme eines Komposit-Saatkristalls (Fast-Ion-Bombardment (FIB)-Präparation), abgebildet entlang der [001]-Achse. Die FFT (Einschub unten rechts) ist durch eine hexagonale Symmetrie charakterisiert. Strukturelle Fehlernordnungen des Komposit-Materials (Defekte, Mosaikstrukturen) werden durch diffuse Reflexionen sowie das Verschwinden der Peaks höherer Ordnung angedeutet. Unten: gefilterte und verstärkte Ansicht der weiß umrandeten Fläche im oberen Bild. Der Einschub zeigt die verwendete Maske für den Filterprozess (beobachtete Reflexionen). Das insgesamt hexagonale Muster ist in der Region des weißen Kreises deutlich gebrochen. Abdruck aus Lit. [50] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Symmetrie aufweisen und offensichtlich relativ dicht gepackt sind.

Die Variierung der Polyacrylamid-Hydrogele durch Copolymerisation mit geladenem Acrylamidopropansulfonat (AMPS) zu Polyacrylamid-co-acrylamidopropansulfonat (PAAm-co-PAMPS) ermöglichte es, mit steigendem Gehalt an geladenem AMPS im Copolymergel die Gestalt der Calcitmesokristalle vom Pseudooktaeder^[53] zu einem Kuboktaeder zu verändern (Abbildung 10).^[55] Die Unterstruktur der Mesokristalle aus ausgerichteten kleineren Kristallen konnte hier schön visualisiert werden (Abbildung 10 c–d).

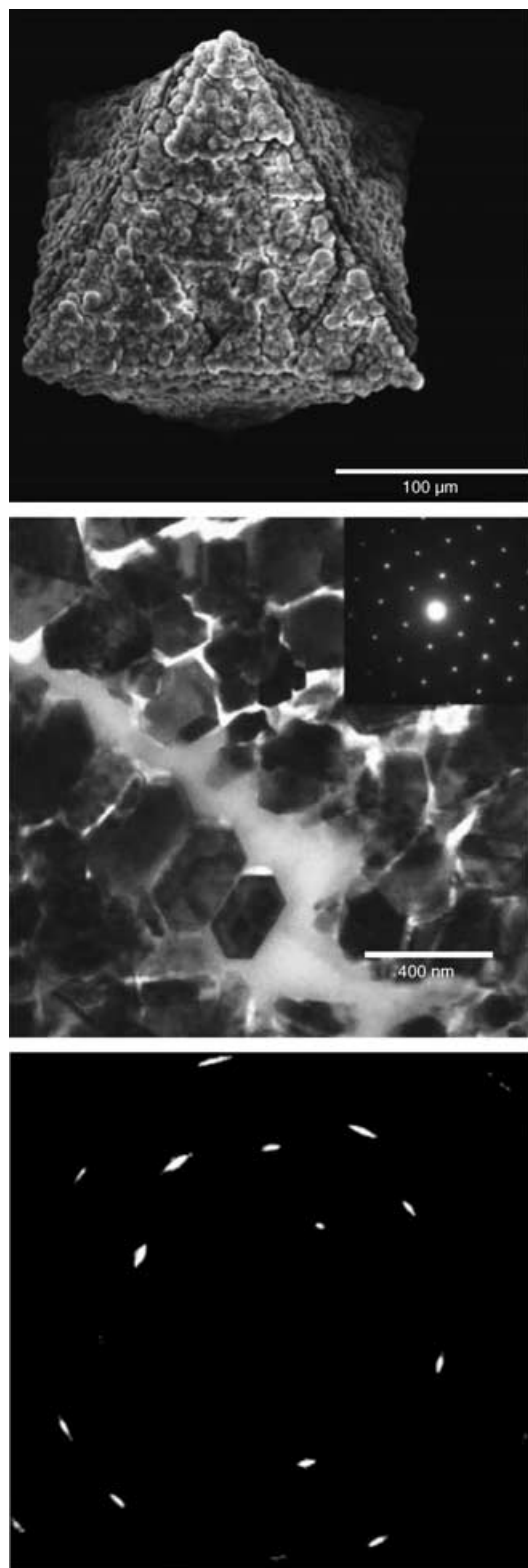


Abbildung 9. Oben: REM-Aufnahme eines in einem Polyacrylamidgel gewachsenen Calcitaggregats mit pseudooktaedrischer Morphologie. Mitte: TEM-Aufnahme der Mikrostruktur eines dieser im Polyacrylamidgel gewachsenen Aggregate, die die Ausrichtung der einzelnen Kristallite zeigt. Der Einschub zeigt das Elektronenbeugungsbild eines einzelnen Calcitkristalls. Unten: einkristallähnliches Beugungsbild des Calcitaggregats. Abdruck aus Lit. [53] mit Genehmigung der American Mineralogical Society.

Eine wichtige Schlussfolgerung aus dieser Studie war, dass die Änderung der funktionellen Gruppen im Hydrogel die Mesokristallbildung nicht verhindert, wohl aber die Morphogenese ändert. Dies wirft Licht auf die Frage, warum Mesokristalle definierte äußere Flächen aufweisen und wie diese beeinflusst werden können.^[55]

Mesokristalle können nicht nur in Gelmatrices mit ihren speziellen, verlangsamten Transportbedingungen gebildet werden, sondern auch direkt in Lösung. Unter den ersten literaturbekannten dreidimensionalen Mesokristallen befindet sich ein pseudokubischer Hämatitpartikel ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).^[56–59] Bei diesem Kristall war die typische und bemerkenswerte, hohe Orientierungsordnung der Nanopartikel-Untereinheiten bereits aus Elektronenbeugungsaufnahmen sowie den gleichartig ausgerichteten Nanopartikel-Baueinheiten ersichtlich (Abbildung 11).^[59] Die Autoren interpretierten diese Kristalle jedoch als Einkristalle mit inneren Diskontinuitäten.^[59] Gemäß dieser Interpretation wurde festgehalten, dass die monodispersen und polykristallinen Hämatitpartikel durch einen Auflösungs-Rekristallisations-Mechanismus wachsen und nicht durch einen Aggregationsmechanismus; es wurde allerdings eine „charakteristische innere Struktur“ der pseudokubischen Partikel vorgeschlagen. Des Weiteren wurde festgehalten, dass die Adsorption von Ionen eine wichtige Rolle für die Gestalt und Kontrolle der inneren Struktur spielt, wobei vorgeschlagen wurde, dass Cl^- im Inneren des Mesokristalls verbleibt.^[59] Unserer Auffassung nach können diese schönen Resultate auch über die kontrollierte Aggregation primärer Nanopartikel mit nachfolgender Mesokristallbildung in Analogie zu allen anderen genannten Fällen erklärt werden. Die experimentellen Resultate zeigen klar die nanokristalline Unterstruktur sowie die radiale Ausrichtung der elongierten Primärkristalle (Abbildung 12), was zu unterschiedlichen Kristallorientierungen in Abhängigkeit von der Position führt.

Ein weiteres Beispiel für Mesokristalle, die direkt ohne jedes Additiv aus einer Lösung gebildet wurden, liefert $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.^[60–64] In diesen Kristallen wurden Nanokristalle in einer Orientierung ausgerichtet und durch Epitaxie (kristallographische Erkennung) verbunden, wodurch sich Dodecaederaggregate bildeten. Hier wurde einmal mehr die Analogie des Mesokristallaggregats zu einem Einkristall bei der Beugungsanalyse unterstrichen. Zusätzlich wurde gefunden, dass diese Mesokristalle porös waren.^[62] Der Vergleich der Caesium- und Ammoniumsalze, die bei verschiedenen Temperaturen ausgefällt wurden, ermöglichte eine Variation des Ordnungsgrades in den Mesokristallen.^[65] Die Löslichkeit der Salze wurde als verantwortlich für die Kontrolle der Mikrostrukturmorphologie betrachtet, wobei die höhere Löslichkeit die reguläre Polyedergestalt bevorzugt.^[65] Dies ist qualitativ in Übereinstimmung mit dem Befund, dass die Mesokristallmorphogenese in Gelen durch die funktionellen Gruppen im Gel beeinflusst wird, die zudem die Gel-Kristall-Oberflächenwechselwirkung und damit die Oberflächenbedingungen auf dem Mesokristall bestimmen.

Mesokristallbildung wurde auch bei Zeolithen beobachtet.^[66,67] Bei diesen Experimenten bildet der Zeolith als erstes so genannte „Nanoslabs“, die 2, 6, 12 oder 48 Zeolith-Elementarzellen enthalten, die sich dann vektoriell zu grö-

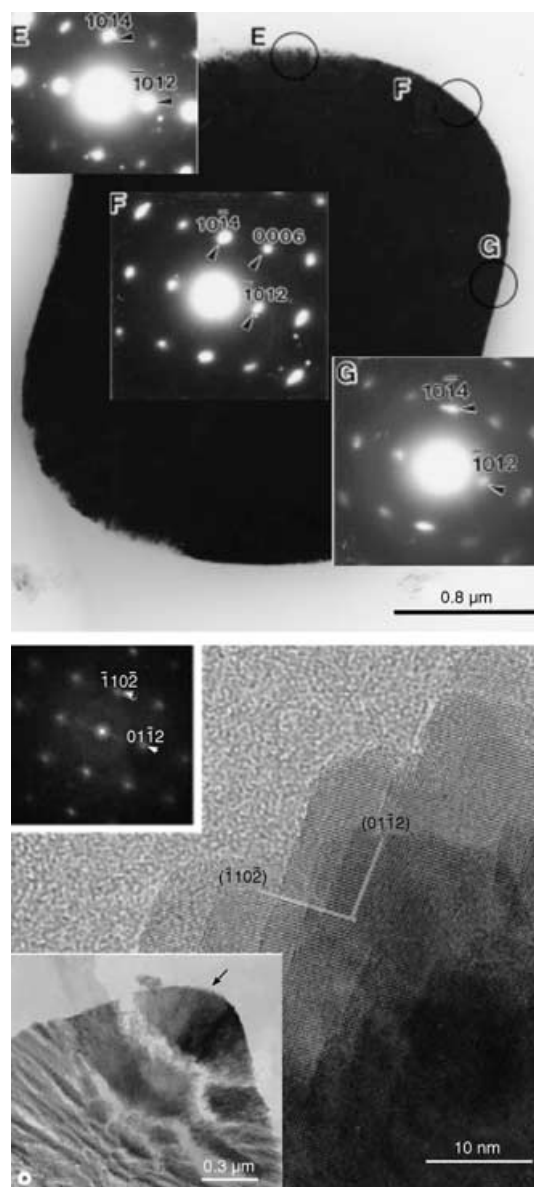
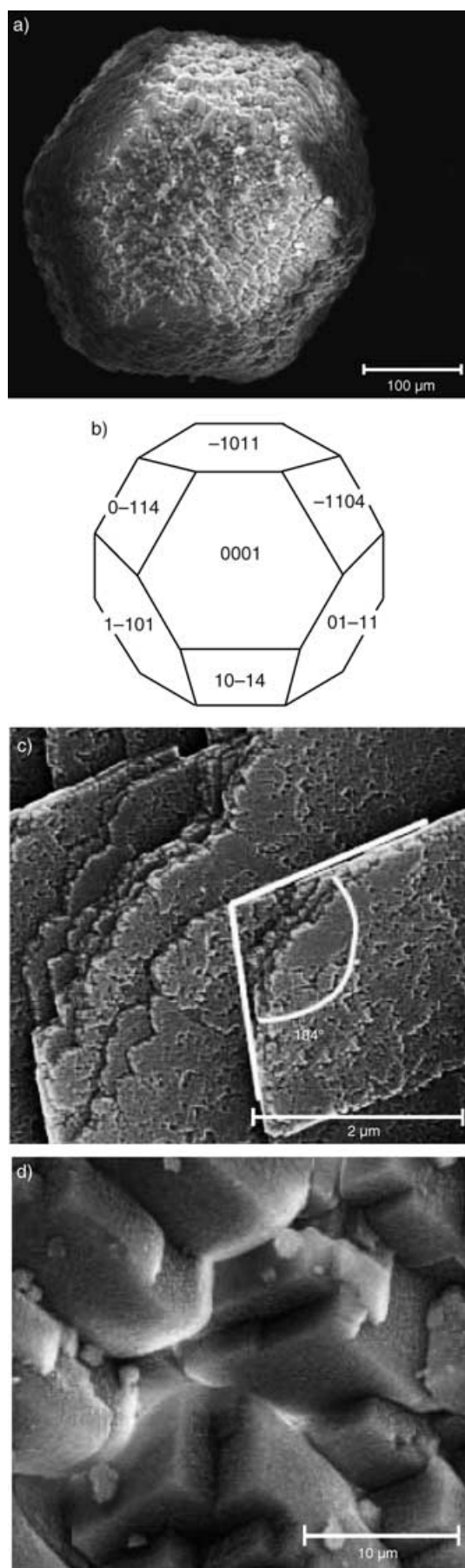


Abbildung 11. Hämatit(α - Fe_2O_3)-Mesokristalle. Oben: TEM-Aufnahme eines Dünnschnitts und Elektronenbeugungsbilder, die aus den Bereichen E, F und G erhalten wurden. Unten: Im unteren linken Bereich dieser Abbildung ist die TEM-Aufnahme eines Ausschnitts um eine Ecke eines pseudokubischen Partikels gezeigt; großes Photo: hochauflöste TEM-Aufnahme der Fläche, die im unteren linken Einschub mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Oben links in der unteren Abbildung ist ein Fourier-transformiertes Beugungsbild des Einschubs gezeigt. Abdruck aus Lit. [59] mit Genehmigung von Academic Press.

Abbildung 10. Pseudokuboktaedrische Calcitmesokristalle, die in einem PAAm-co-PAMPS-Hydrogel mit 10 Mol-% an Monomeren mit Sulfonateinheiten gewachsen sind. a) REM-Aufnahme, b) schematische Darstellung der pseudokuboktaedrischen Gestalt, c) abgeflachte Scheitelpunkte der pseudokuboktaedrischen Partikel, die Calcit-Rhomboederflächen zeigen, d) Orientierung der rhomboedrischen Unterstrukturen auf den Aggregatflächen; c) und d) zeigen klar die Unterstruktur des Mesokristalls. Abdruck aus Lit. [55].

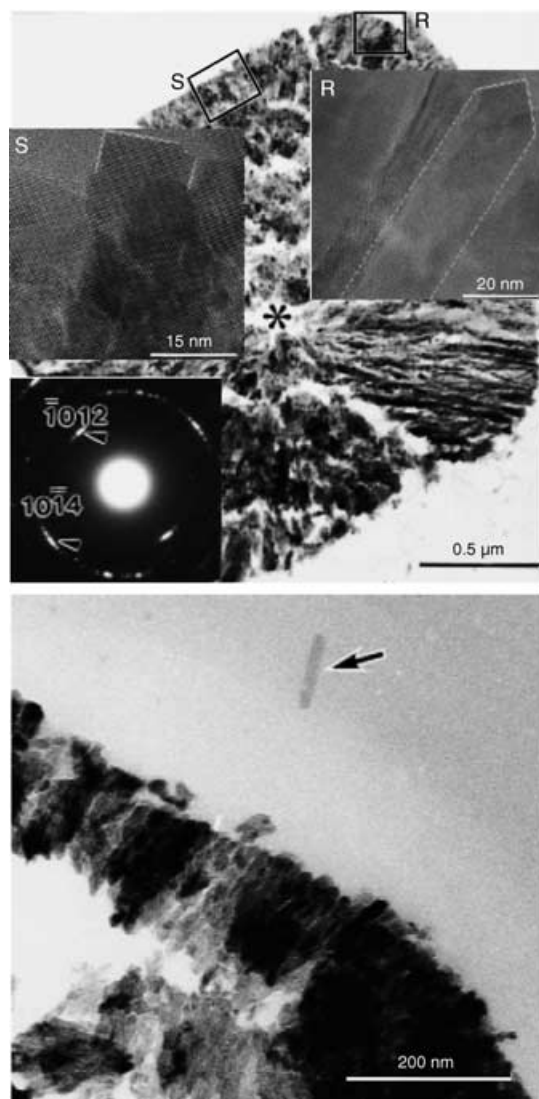


Abbildung 12. Hämatit(α - Fe_2O_3)-Mesokristalle. Oben: TEM-Aufnahme eines Dünnschnitts zusammen mit den hochauflösenden TEM-Bildern der Bereiche S und R als Einschübe. Der Stern zeigt die Position an, an der die Elektronenbeugung aufgenommen wurde. Unten: TEM-Aufnahme eines Dünnschnitts eines pseudokubischen Partikels. Der Pfeil zeigt einen Subkristall an, der von der Lösung separiert wurde. Abdruck aus Lit. [59] mit Genehmigung von Academic Press.

Beren Strukturen ausrichten können. TEM zeigt jedoch klar, dass die größeren Einheiten aus kleineren Baueinheiten aufgebaut sind, mit all den Texturen und Defekten, die typisch für Mesokristalle sind.

Eine sehr detaillierte Studie zur Bildung von Mesokristallen direkt aus der Lösung mit nachfolgender Fusion zu iso-orientierten Kristallen wurde für Kupferoxalat durchgeführt.^[68,69] Hier wurden Nanopartikel gefunden, die sich nahezu perfekt zu einem Mesokristall zusammenlagern. Dieser Prozess konnte bezüglich der Gestalt des Mesokristalls durch Zugabe von Hydroxymethylpropylcellulose (HPMC; Abbildung 13) beeinflusst werden. Es wurde gefunden, dass das Polymer Keimbildung, Nanokristallwachstum und Aggregation durch selektive Wechselwirkung des Polymers mit den gegenüber der hydrophilen (001)- α -Fläche

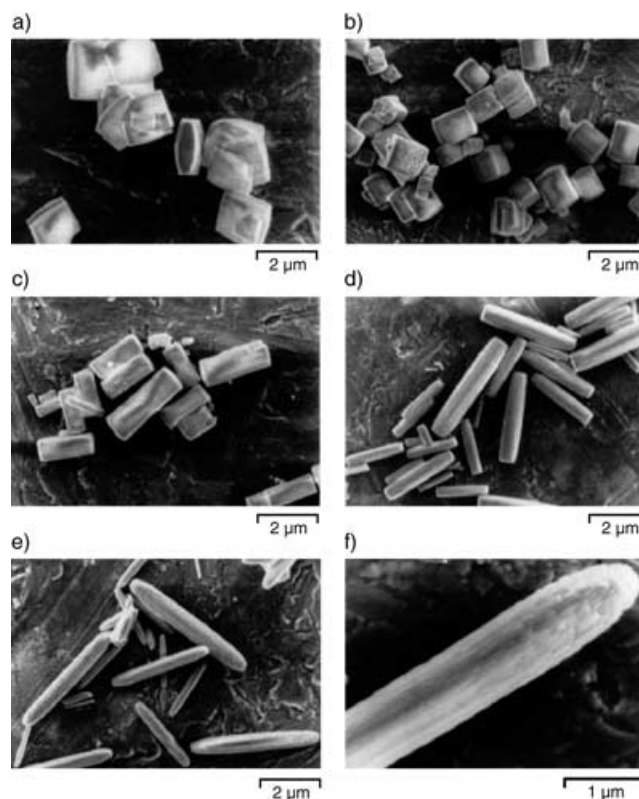


Abbildung 13. REM-Bilder von Kupferoxalat-Partikeln, hergestellt ohne HPMC (a) sowie mit 0.005 g L^{-1} HPMC (b), 0.0195 g L^{-1} HPMC (c), 0.156 g L^{-1} HPMC (d) und 0.625 g L^{-1} HPMC (e); f) höher aufgelöste Abbildung von (e), die die Mesokristallstruktur zeigt. Abdruck aus Lit. [69] mit Genehmigung von Academic Press.

hydrophoberen lateralen (110)/($\bar{1}\bar{1}0$)- ϵ -Flächen eines [001]-elongierten Nanokristalls beeinflusst.^[69]

Eine Erhöhung der Polymerkonzentration führte wegen der Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen Kristallkeim und Lösung zur Bildung von mehr, dafür aber kleineren Kristallkeimen. Die spezifische HPMC-Adsorption an den lateralen ϵ -Oberflächen der wachsenden Nanokristalle führte zur Bildung von anisotropen Morphologien, sobald eine ausreichende HPMC-Konzentration erreicht war. Bei der Aggregation dieser Nanokristalle wird ein Mesokristall als Intermediat gebildet, der aber anscheinend wegen der niedrigen repulsiven elektrostatischen und sterischen Kräfte nicht stabil ist. Es wurde vorgeschlagen, dass die Verdrängung des Polymers von den inneren zu den äußeren Mesokristalloberflächen durch den Mechanismus der „Depletion Flocculation“ oder „Verdrängungsflocculation“ der schwach adsorbierten Polymerschichten hervorgerufen wird, die zu einer gegenseitigen Anziehung der Nanopartikel mit nachfolgender Nanopartikelfusion zu einem iso-orientierten Kristall führt.^[69] Es konnte allerdings gezeigt werden, dass dieser iso-orientierte Kristall nicht einkristallin war. Die Analyse der Peakbreiten im Röntgenweitwinkelspektrum zeigt, dass die Größe der primären Baueinheiten im Nanometerbereich liegt und mit steigender HPMC-Konzentration abnimmt. Elektronenbeugung zeigte die für Mesokristalle typische kleine, aber detektierbare Orientierungsfehlordnung, die in diesem Fall

entlang der [001]-Achse auftritt, was einen Mesokristall-Bildungsmechanismus über die Aggregation von Nanopartikeln stützt (Abbildung 14).

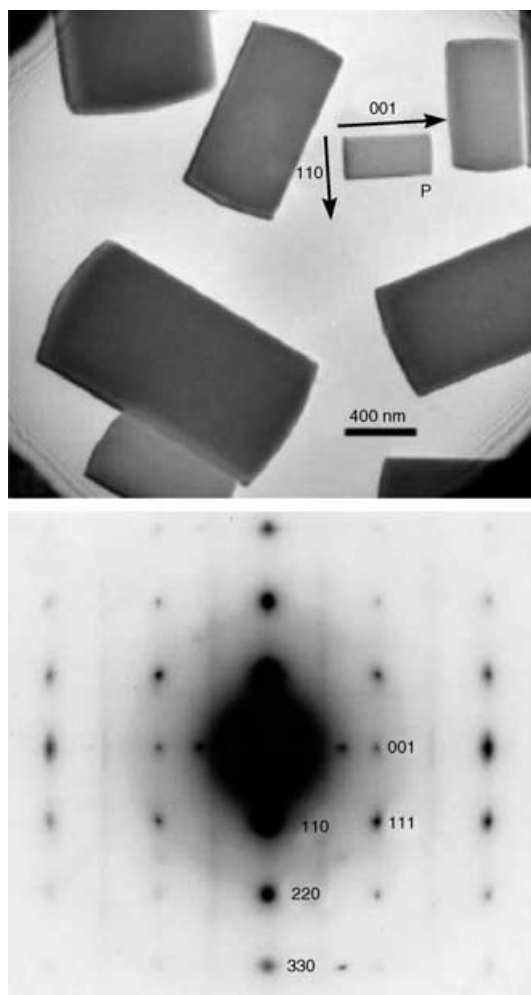


Abbildung 14. Oben: TEM-Aufnahme von Kupferoxalat mit einer rechteckigen Stäbchenform (Abbildung 13 c), das in Gegenwart von 0.0195 g L^{-1} HPMC ausgefällt wurde. Unten: Elektronenbeugungsbild des kleinsten Partikels in der Elektronenmikroskopieabbildung. Zonenachse $[1\bar{1}0]$. Abdruck aus Lit. [69] mit Genehmigung von Academic Press.

Der gesamte Bildungsprozess des Mesokristalls, wie von den Autoren der Originalarbeit vorgeschlagen, ist in Abbildung 15 gezeigt. Hier wird die Auswirkung des polymeren Additivs auf Keimbildung, Wachstum und organisierte Aggregation zum Mesokristall skizziert; es wird vorgeschlagen, dass die Mesokristallmorphologie durch eine Feinabstimmung der Oberflächenenergien der Nanokristall-Baueinheiten (und damit der Nanokristallmorphologie) kodiert wird. Die Morphologie der Nanokristalle ist dabei ein Hauptfaktor für die Gestalt des resultierenden Mesokristalls. In diesem besonderen Fall scheint der Mesokristall die gleiche Gestalt anzunehmen wie die zugrunde liegenden Nanopartikel. Es ist bemerkenswert, dass die Kupferoxalatmesokristalle ihre Morphologie und Unterstruktur auf der Nanometerskala

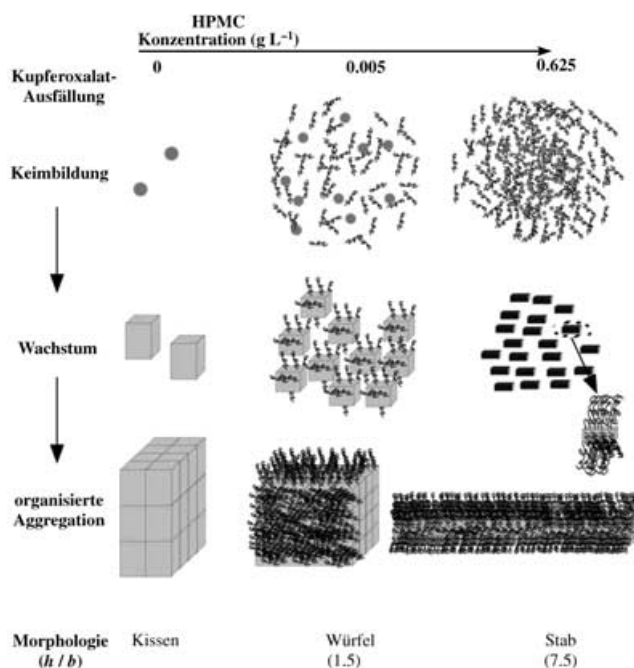


Abbildung 15. Ausfällung von Kupferoxalat; gezeigt ist der Einfluss von HPMC auf die drei wesentlichen Stufen der Nanopartikelbildung (h : Höhe, b : Breite). Abdruck aus Lit. [69] mit Genehmigung von Academic Press.

bei der Zersetzung des Materials zu Kupferoxid beibehalten.^[70]

Später wurde in einer detaillierteren, zeitabhängigen Studie des Kupferoxalat-Systems^[71,72] der „Stein-auf-Stein“-Aggregationsmechanismus belegt.^[71] Der Mesokristallkern parallel zur $[110]$ -Richtung zeigte jedoch niedrige Organisation, wobei Ordnung und Nanopartikelgröße in Richtung der Mesokristalloberfläche zunahm. Die Partikeldichte war an den hydrophoben ε -Oberflächen höher als an den hydrophilen α -Oberflächen. Kinetische Studien zeigten, dass zunächst eine schnelle Abfolge von Keimbildung, Wachstum und Aggregation zum relativ ungeordneten Partikelkern führt, gefolgt von einem wesentlich langsameren Wachstumsschritt mit kontrollierter Aggregation als überwiegendem Wachstumsmechanismus, der die Mesokristallmorphologie verstärkt. Als Konkurrenz hierzu wurde eine Keimbildung von Sekundärpartikeln gefunden. Die Oberflächen mit hoher Energie wurden nach ausgedehntem Reifungsprozess wahrscheinlich durch einen Auflösungs-Rekristallisations-Prozess eliminiert.^[71] Diese Studie impliziert, dass ein Mesokristall eher ein kinetisches, metastabiles Intermediat ist, als ein thermodynamisch stabiles Produkt.

Diese Arbeiten wurden auch auf das verwandte Cobalt-oxalat-Dihydrat ausgedehnt.^[73] Wie beim Kupferoxalat bestanden die Kristalle nach Ergebnissen der Röntgenweitwinkelstreuung aus Nanopartikel-Baueinheiten. In der Tat zeigten Atomkraftmikroskop (AFM)-Messungen Ketten aus Nanodomänen, die entlang der Partikelhauptachse orientiert waren (Abbildung 16); die lateralen Flächen und die Basisflächen des ausgefallenen Produktes waren aus gestapelten Nanopartikelschichten mit einer Dicke zwischen 5 und 7 nm aufgebaut. Eine zeitaufgelöste HR-REM-Studie belegte den

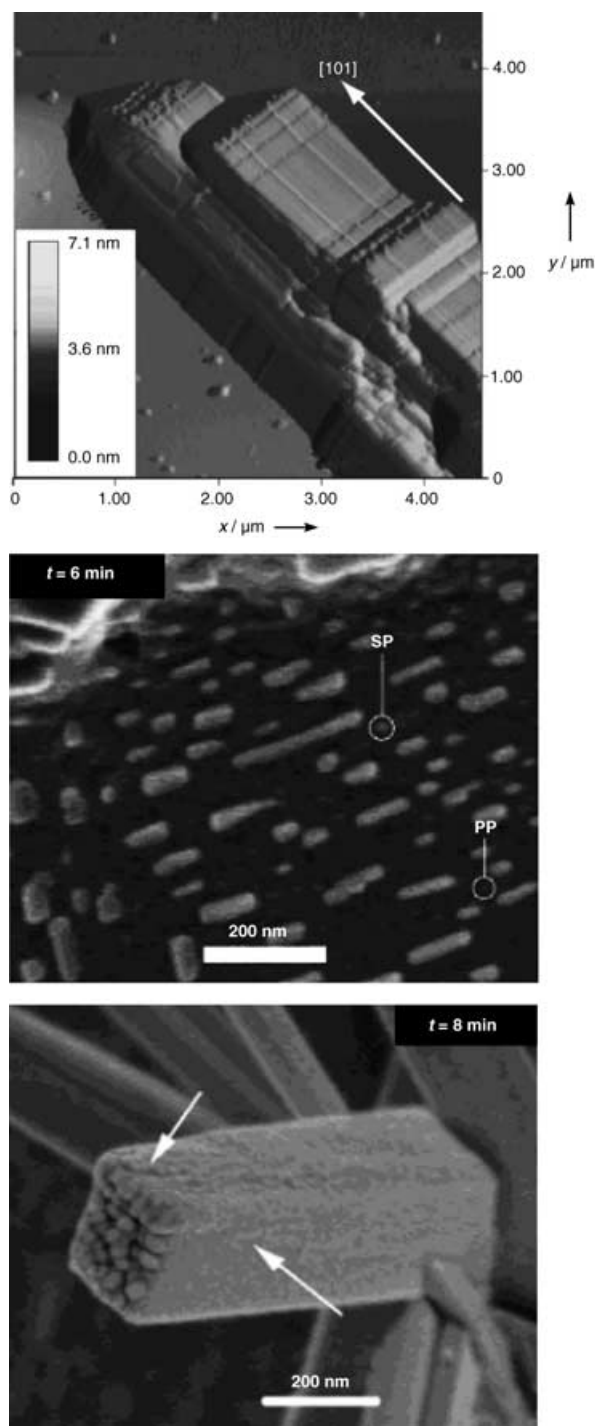


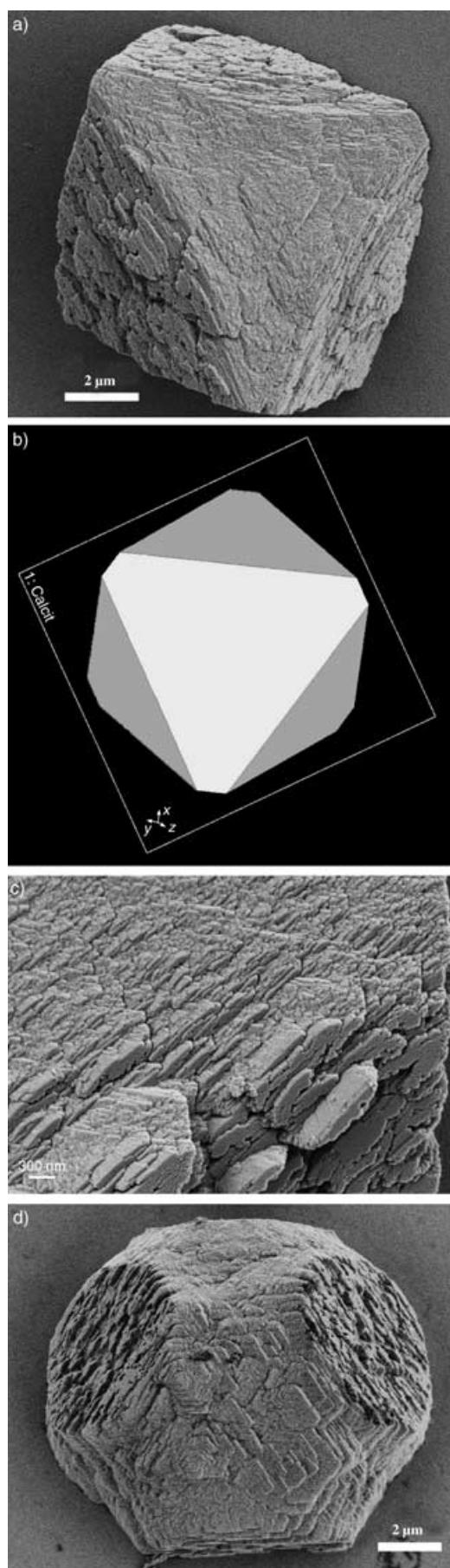
Abbildung 16. Oben: AFM-Aufnahme eines $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Partikels nach 1 h Alterung in Suspension. Mitte: hochaufgelöste REM (HREM)-Niederspannungsaufnahme von nichtbeschichteten Primär (PP)- und Sekundär (SP)-Partikeln aus Cobaltoxid-Dihydrat nach 4 min Reaktionszeit. Unten: REM-Niederspannungsaufnahme von einem Cobaltoxid-Dihydrat-Mesokristall, der durch Sekundärpartikelaggregate gebildet wurde. (Pfeile: Der auf das Ende des wachsenden Partikels zeigende Pfeil belegt die Agglomeration von polydispersen Nanopartikeln mit einer Größe von 23 nm, der zweite Pfeil zeigt auf die externen lateralen Flächen und weist auf das Schicht-für-Schicht-Wachstum auf diesen Flächen hin.) Abdruck aus Lit. [73] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Bildungsmechanismus des Mesokristalls (Abbildung 16).^[73] Schlecht kristallisierte Primärpartikel (10 nm) aggregieren zunächst unter Bildung von Sekundärpartikeln (23 nm). Anschließend aggregieren diese und bilden polydisperse elongierte Partikel (Abbildung 16, Mitte). Diese elongierten Partikel aggregieren auch am Ende und der Mitte eines wachsenden Partikels und bauen so den Mesokristall auf (Abbildung 16, unten). Anschließend folgt ein Schicht-für-Schicht-Wachstum durch Aggregation der Primärpartikel auf die äußeren lateralen Flächen. Somit ist der Mesokristall ein Kern-Schale-Partikel oder ein Kern-Schale-Mesokristall, dessen Kern wegen der Polydispersität der Nanopartikel-Baueinheiten relativ ungeordnet ist.^[73] Das Vorhandensein von Stufen und Ecken auf den äußeren Flächen erinnert an klassische Kristallisationsmodelle, mit dem Unterschied, dass hier die Atome oder Moleküle durch Nanopartikel ersetzt sind. Es wurde vorgeschlagen, dass Veränderungen der Übersättigung und damit der Ionenstärke, die in enger Beziehung zur kolloidalen Stabilität von Nanopartikeln steht, eine wesentliche Rolle beim Prozess der Anordnung von Nanokristallen zu einem Mesokristall spielen, da die geordneten Mesokristallschalen bei niedrigerer Übersättigung gebildet wurden als die ungeordneten Kerne.

Die Anordnung von Nanopartikeln zu einem Mesokristall hängt allerdings sicher nicht nur von der kolloidalen Stabilität der Nanopartikel ab. Ein Beispiel sind CaCO_3 -Mesokristalle, die durch selektive Adsorption von Poly(styrolsulfonat) (PSS) auf die hochpolaren Calcit-(001)-Nanopartikelflächen gebildet werden.^[74] Wird der Nanokristall als Dielektrikum betrachtet, führt die Adsorption von PSS auf eine (001)-Fläche zur Abstoßung von negativen Ionen von der gegenüberliegenden (001)-Fläche, sodass ein Dipolfeld aufgebaut wird. Es wurde argumentiert, dass dieser Vorgang zu einer kontrollierten Anordnung der Nanopartikel-Untereinheiten zu Mesokristallen führen kann (Abbildung 17). Diese Mesokristalle sind hochporös, zeigen aber ihren hohen Grad an Orientierung relativ zueinander durch eine sehr gut ausgeprägte tensorielle Doppelbrechung unter gekreuzten Polarisatoren. Es ist festzuhalten, dass Calcit hochgradig doppelbrechend ist, außer, wenn es entlang der [001]-Richtung betrachtet wird (weiße Fläche im Cerius-Modell, Abbildung 17b).

Die Variation des CaCO_3 /PSS-Verhältnisses ergab sehr systematische Variationen der Mesokristallgestalt, inklusive einer ganzen Familie von hochdefinierten abgerundeten Strukturen (in einem Fall mit sechs elliptischen Flächen, siehe Abbildung 17). Höhere PSS-Konzentrationen führten zur steigenden Exposition der hochpolaren (001)-Fläche, wodurch schließlich bei hoher Ca^{2+} - und PSS-Konzentration eine mehrfach gekrümmte konvex-konkave Struktur mit gebrochener Symmetrie entlang der [001]-Richtung entstand. Dies manifestiert die Bedeutung von Dipolfeldern als ordnenden Kräften bei der Mesokristallbildung.^[74]

Interessanterweise gibt es Indizien, dass auch einige Biomineralien Mesokristalle sind. So streuen die Skelettelemente von Seeigeln wie Einkristalle, haben aber gleichzeitig ein nahezu isotropes Bruchverhalten, das untypisch für einkristallines Calcit ist. In der Tat belegte jüngst eine AFM-Studie eines Bruchmusters von Seeigel-Skelettelemen-



ten ein raues, clusterähnliches Muster ohne irgendeine bevorzugte Ebenenorientierung.^[75] Die detektierte Größe der Untereinheiten lag im Bereich von 30–50 nm. In derselben Studie wurde auch von einem synthetischen Calcitmesokristall berichtet, der über amorphe Vorstufen in Gegenwart von Polyasparaginsäure gewachsen war. Dieser Calcitkristall bestand aus einheitlich geformten und ineinander greifenden, dreieckig planaren Wachstumsdomänen mit einer Länge von 80–150 nm, einer Breite von 40–100 nm und einer Dicke von 3–6 nm.

Mesokristalle können nicht nur aus anorganischen, sondern ebenso aus organischen Nanokristallen erhalten werden, die den Vorteil haben, aus Molekülkristallen zu bestehen, bei denen ein Dipolmoment sowie eine anisotrope Polarisierbarkeit bereits im Molekül kodiert werden können. Solche Mesokristalle sind besonders gut dazu geeignet, etwas über den Mechanismus der Mesokristallbildung zu lernen. So ist z. B. Alanin dipolar, und in der Tat werden Mesokristalle gebildet, wenn ein Blockcopolymer-Additiv mit einem anionischen Polyelektrolytblock verwendet wird, das selektiv auf den positiven (001)-Flächen von DL-Alanin adsorbiert, was zur Plättchenbildung mit einem Dipolmoment entlang der *c*-Achse führt (Abbildung 18).^[30] Hier führt das Dipolmoment entlang der [001]-Achse zu der beobachteten Stapelung der Nanokristallplättchen, die den Mesokristall bilden und bei denen die einzelnen Baueinheiten durch das auf (001) adsorbierte Polymer unterbrochen sind.

Ein Modellbeispiel für einen durch anisotrope Van-der-Waals-Anziehung gebildeten Mesokristall wurde von Taden et al. für Farbstoffe mit anisotroper Polarisierbarkeit vorgestellt.^[76] Amorphe Vorstufenpartikel wurden größenkontrolliert durch Abkühlen von flüssigen Nanotröpfchen einer Miniemulsion hergestellt. Dabei wurde eine spontane Neuordnung vieler Nanotröpfchen zu gut definierten linearen Mesokristallaggregaten beobachtet, begleitet von signifikanten Farbänderungen der Farbstoffüberstrukturen. Die stäbchenförmigen Partikel konnten zu größeren dreidimensionalen Mesokristallen reifen, die die nahezu perfekte Orientierung in den Nanopartikelaggregaten beibehalten; dies konnte gezeigt werden, indem die gereiften Mesokristalle unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet wurden (Abbildung 19, unten). Die Tatsache, dass das Dipolmoment dieser Farbstoffe entlang der Molekülachse verläuft und an die maximale Farbstärke gekoppelt ist, ermöglicht die Unterscheidung zwischen Polarisierbarkeit und Dipolmoment als Triebkräften der Organisation. Eine hohe Polarisierbarkeit wird zur Van-der-Waals-Anziehung führen (helle Flächen in Abbildung 19, oben), ein Dipolmoment zu einer Anziehung der

Abbildung 17. CaCO_3 -Mesokristalle, die in Gegenwart von PSS gebildet wurden ($\text{Ca}^{2+} = 2.5 \text{ mM}$, $\text{PSS} = 1 \text{ g L}^{-1}$); a) REM-Aufnahme eines einzelnen Mesokristalls; b) Cerius²-berechnete Morphologie eines CaCO_3 -Einkristalls mit der Mesokristall-Morphologie (grau = (104), weiß = (001)); c) die höhere Auflösung zeigt klar die Ausrichtung der Primärpartikel und die poröse Natur der Mesokristalle; d) Herabsetzung der PSS-Konzentration ($\text{Ca}^{2+} = 2.5 \text{ mM}$, $\text{PSS} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$) führt zu einer Biegung der (001)-Flächen; die ursprünglichen (104)-Flächen sind jetzt sechs Ellipsen, was zeigt, dass Mesokristalle leicht hochdefinierte gekrümmte Morphologien aufweisen können.

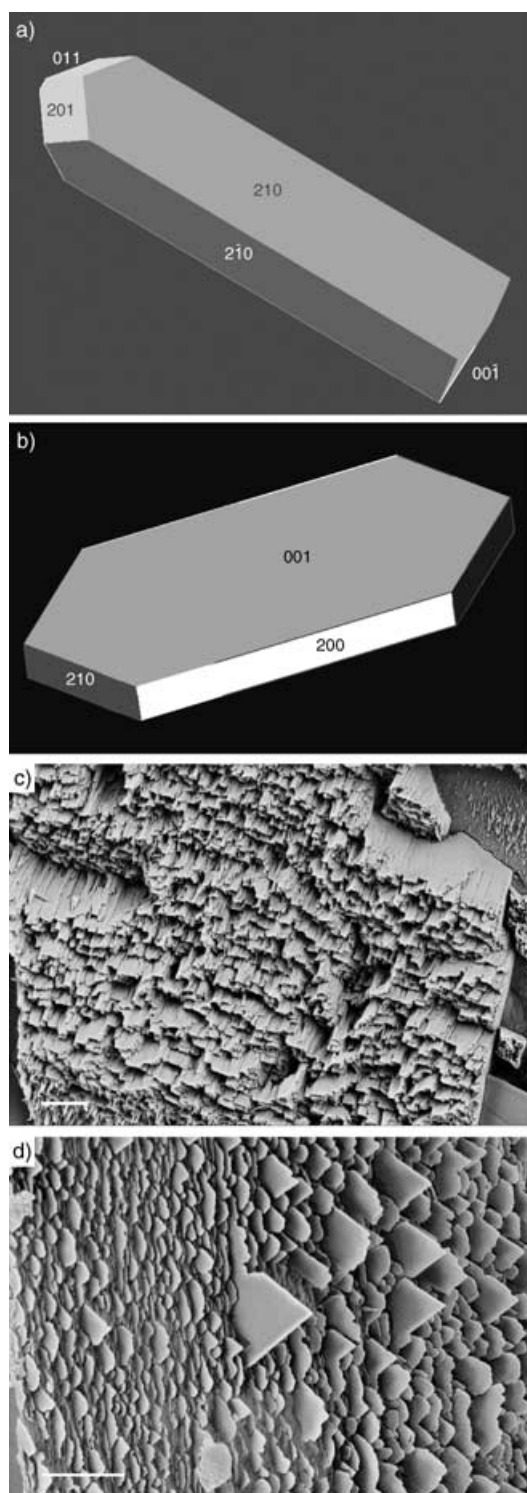


Abbildung 18. DL-Alaninkristalle nach Kristallisation von 10 mL einer übersättigten Lösung (von 65 auf 20 °C abgekühlt). a) Standardexperiment ohne Additive; b) vorgeschlagene Mesokristall-Untereinheit bei Zugabe von 1 Gew.-% eines anionischen Blockcopolymers und selektiver Adsorption auf (001); c) hochaufgelöste REM-Aufnahme von DL-Alaninkristallen durch Kristallisation nach Zugabe von 1 Gew.-% Blockcopolymer (Skalierungsbalken = 2 µm); d) ein anderer Schnitt derselben Struktur, der die hohe Orientierungsordnung der nanokristallinen Plättchen belegt (Skalierungsbalken = 3 µm). Abdruck aus Lit. [30].

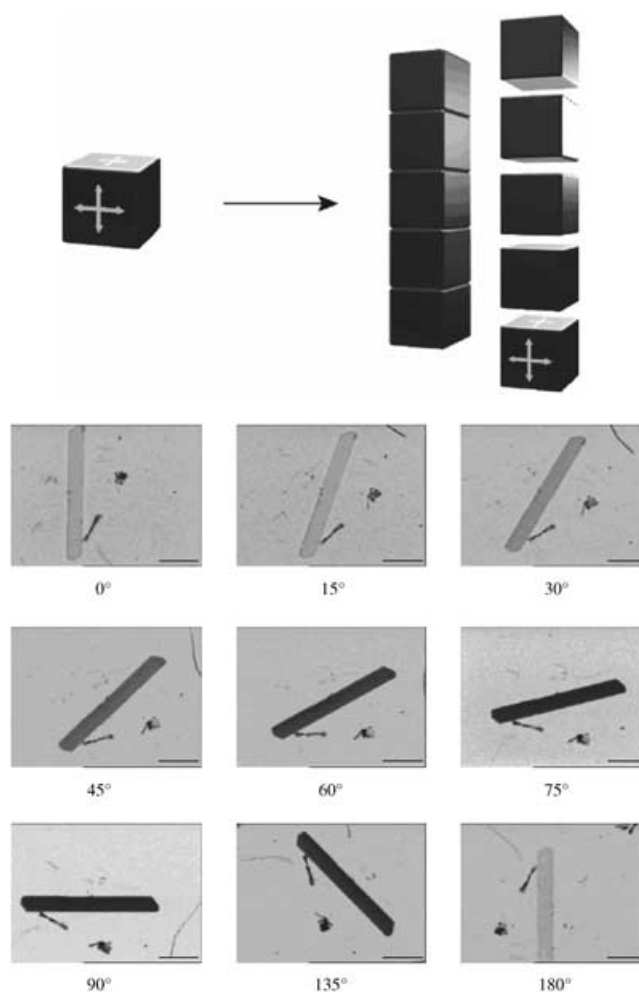


Abbildung 19. Oben: Schema zur Illustration der gesteuerten Mesokristallaggregation von Farbstoff-Nanopartikeln. Die gebildeten Nanokristalle zeigen durch die Symmetrie der Elementarzelle unterschiedliche Polarisierbarkeiten entlang der verschiedenen Achsen. Typisch für Van-der-Waals-Kräfte ziehen sich ähnliche Polarisierbarkeiten in optimaler Weise an („Anziehung des Gleichen“); hier weisen die im Schema hell gezeichneten Flächen die höchste Polarisierbarkeit und damit stärkste Van-der-Waals-Kraft auf. Als Resultat wird Aggregation und Mesokristallbildung nur in dieser Richtung erhalten. Unten: Serie von verschiedenen Polarisationswinkeln eines ausgewählten großen Kristalls von Ölblau (Skalierungsbalken = 20 mm). Abdruck aus Lit. [76] mit Genehmigung der American Chemical Society.

verschiedenen Dipole. Da die Farbstoffmoleküle perfekt senkrecht zu der Hauptachse des Mesokristalls ausgerichtet sind, zeigen diese Experimente klar tensorielle Unterschiede in der Polarisierbarkeit der verschiedenen Nanokristallflächen als Triebkraft für die Mesokristallbildung mit der beobachteten hohen Orientierungsordnung. Ob die nanokristallinen Baueinheiten in den Mesokristallen durch orientierte Anlagerung fusionieren,^[33] um einen Einkristall zu bilden, wurde nicht gezeigt.

Neben den obigen Beispielen, bei denen Mesokristalle ausreichend langlebig waren, um zumindest eine Isolierung als kinetisch metastabile Intermediate zu ermöglichen, gibt es auch Beispiele, bei denen Mesokristalle nur über indirekte

Beweise als kurzlebige Zwischenprodukte bei einer klassischen Kristallisation postuliert werden können,^[77] von der üblicherweise nach der Lehrbuchmeinung erwartet wird, dass sie über die Anlagerung von Molekülen oder Ionen verläuft. In den meisten Fällen macht jedoch bereits die Kristallisationsgeschwindigkeit das klassische Bild der Ionen- oder molekulumittelten Kristallisation unrealistisch. So haben Rieger et al. gezeigt, dass die Partikelbildung aus hoch übersättigten Böhmit-Lösungen durch den Mischprozess bestimmt ist, der um Größenordnungen zu schnell ist, als dass er durch klassische Keimbildungs- und Wachstumstheorien beschrieben werden könnte.^[78] Selbst für den Kristallisationsprozess eines Minerals wie BaSO_4 , der in der Vergangenheit intensiv untersucht wurde und der als Modellbeispiel für Ionenvermittelte Kristallisation angenommen wurde, fand man signifikante experimentelle Hinweise, dass die Kristallisation ebenfalls über organisierte Aggregation und Ausrichtung auf der Mesoskala fortschreiten kann. Judat und Kind haben die Kristallisation von BaSO_4 ohne Additive für verschiedene Übersättigungsbedingungen untersucht^[77] und klare Belege für einen nanopartikelvermittelten Kristallisationsmechanismus gefunden, der dem klassischen, Ionenvermittelten Mechanismus widerspricht. Elektronenmikroskopie und -beugung belegten eine polykristalline, aber nahezu perfekt orientierte mesokristalline Überstruktur von primären BaSO_4 -Nanokristall-Untereinheiten mit der typischen leichten Verzerrung in der Orientierung der Überstruktur, was durch Elektronenbeugung gezeigt werden konnte (Daten nicht gezeigt, jedoch ähnlich zu denen in Abbildung 8, unten). Die Autoren schlugen eine Bildung von Mesokristallen als Zwischenstufe auf dem Weg zu einem porösen BaSO_4 -Kristall vor und sammelten für dieses Beispiel Belege für ein Fehlen klassischer Kristallisationswege.^[77] In anderen Übersättigungsbereichen wurde allerdings auch eine Kristallisation nach dem klassischen Mechanismus beobachtet.

Diese Beispiele zeigen, dass die Zahl der Nachweise einer Aggregation und Organisation zu Mesokristallen in den nächsten Jahren enorm ansteigen dürfte, da Mesokristalle auch als reguläre Intermediate bei normalen Kristallisationsreaktionen vorzukommen scheinen, die bislang als Ionenvermittelt angesehen wurden. Typische Bedingungen, unter denen Mesokristalle erwartet werden können, sind hohe Übersättigungsverhältnisse oder entsprechende niedrige Löslichkeiten oder Ionenprodukte.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mesokristalle sind orientierte Überstrukturen aus Nanokristallen mit gemeinsamen äußeren Flächen und bilden einen neuen Typ kolloidaler Kristalle aus nichtsphärischen, kristallinen Baueinheiten. Sowohl Bildung als auch Morphogenese von Mesokristallen widersprechen offensichtlich der klassischen Lehrbuchmeinung zur Kristallisation, nach der das Wachstum auf der Integration atomarer oder molekularer Baueinheiten in energetisch günstige Positionen einer wachsenden Kristallfläche basiert.^[79,80] Der Adsorption von Ionen oder Molekülen an die Kristalloberfläche folgt die Diffusion über die Oberfläche hin zu Stufen und Ecken,^[81] was zum

schichtweisen Wachstum des Einkristalls führt. Die relevanten Parameter der klassischen Kristallisation sind molekulare Löslichkeit (die die Geschwindigkeit der Kristallisation bestimmt) und kristallflächenspezifische Oberflächenspannungen (die die Wachstumsgeschwindigkeiten und die relative Exposition und damit die Kristallmorphologie bestimmen).

Diese Art der Kristallisation wird für Mesokristalle eindeutig nicht beobachtet – Mesokristalle werden aus Nanopartikel-Baueinheiten aufgebaut, und ihre Kristallisationsgeschwindigkeit und die Morphologie ihrer Überstruktur sind nur in der kolloidalen Stabilisierung und in langreichweitigen vektoriellen Wechselwirkungspotentialen kodiert. Dieses Prinzip gibt Chemikern neue Werkzeuge und Möglichkeiten in die Hand, da es nunmehr möglich ist, kristalline Nano- und Mesostrukturen auf eine viel breitere und potenziell nützliche Art zu generieren. Die universelle Anwendbarkeit des klassischen Bildes von der Kristallisation wurde bereits seit einigen Jahren infrage gestellt,^[82] teilweise ausgehend von der sorgfältigen Beobachtung von Biomineralien.

Darüber hinaus können zu Mesokristallen führende Prozesse sogar ein allgemeiner Kristallisationspfad bei der Bildung von Einkristallen sein, besonders im Fall sehr niedriger molekularer Löslichkeiten oder hoher Übersättigungen. Dank Fortschritten in der Instrumententechnik wurde vor kurzem der direkte Nachweis für die Existenz von Mesokristallen erbracht, die noch dazu über einen breiten Parameterbereich möglich zu sein scheint. Der Grund für die bemerkenswerte, nahezu perfekte Ordnung der nanokristallinen Untereinheiten, die zu Beugungsbildern führt, die denen von Einkristallen ähneln, ist noch unbekannt; diskutiert werden tensorielle Polarisationskräfte und Dipolfelder.^[45,74] In der Tat wird in theoretischen Studien in Erwägung gezogen, dass ein nichtsphärisches geladenes Objekt in einem Elektrolyten ein abgeschirmtes elektrostatisches Potential erzeugt, das bei jedem Abstand anisotrop ist,^[83] sodass eine gegenseitige Ausrichtung induziert werden kann.

Es gibt einige Kriterien, anhand derer man das Auftreten eines Mesokristalls als Intermediat oder Endprodukt erkennen kann: Selbst wenn die Ordnung der Nanopartikel-Orientierung nahezu perfekt ist, kann die Porosität in Mesokristallen als Resultat von Nanopartikel-Polydispersität und Stapeldefekten bei der Mesokristallbildung recht hoch sein. Diese Defekte werden beim Reifen zu einem einzigen, verbundenen Kristall in Poren mit organischen oder Fremdionen-Einschlüssen umgewandelt.^[77] Aus dem gleichen Grund können organisierte Korndefekte, d.h. Defekte, die von fehlenden Nanopartikeln hervorgerufen werden, oder amorphe Zwischenschichten vorkommen.

Die Gründe für die Bildung der externen Mesokristallflächen sind noch immer unbekannt. Im einfachsten Fall sind sie der einfache Ausdruck der Nanokristall-Morphologie,^[69] aber in der größten Zahl der Fälle zeigen Mesokristalle externe Morphologien, die nicht in Beziehung zur Symmetrie der Primärkristalle stehen, sondern – manchmal mit den typischen rauen Flächen – eine höhere Symmetrie als die Primäreinheiten aufweisen, teils sogar mit gekrümmten parabolischen oder elliptischen Flächen, wie in Abschnitt 4 gezeigt.

Im Extremfall kann ein Mesokristall trotz seiner vektoriell nahezu perfekten Ausrichtung jede makroskopische kristalline Gestalt verlieren und Morphologien wie die BaCO₃-Helices in Abbildung 20 zeigen, die nach selektiver



Abbildung 20. REM-Aufnahme von helicalen BaCO₃-Fasern, die in Gegenwart eines steifen phosphonierten Blockcopolymers gebildet wurden. Abdruck aus Lit.^[84] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

Kodierung von speziellen Flächen der primären orthorhombischen Nanopartikel-Baueinheiten durch Adsorption von Additiven gebildet wurden.^[84] Nicht nur die gute Ausrichtung der elongierten Nanopartikel in diesen Helices ist bemerkenswert, sondern ebenso die offensichtliche „Kommunikation“ zwischen den beiden Helices. Identische Morphologien und irreguläre Helixwiederholungen weisen stark auf ordnende elektrische Felder hin, neben den Zwängen, die durch die flächenselektive Polymeradsorption ausgeübt werden. Helices aus gedrehten Zwillingsuntereinheiten wurden für triklinen K₂Cr₂O₇ und H₃BO₃ beobachtet, die in einem Diffusionsfeld um einen wachsenden Kristall herum in Poly(acrylsäure)- oder Poly(vinylalkohol)-Gelen gebildet wurden,^[85] oder auch für orthorhombisches K₂SO₄ in einer viskosen Lösung aus Poly(acrylsäure) (PAA).^[86] In diesem Fall wurde die Kristallgestalt durch selektive PAA-Adsorption modifiziert, die zu gekippten plättchenförmigen Kristallen führte, zusätzlich zu den diffusionslimitierten Wachstumsbedingungen, die den Zusammenbau der gekippten Unter-einheiten kontrollierten. Sogar die Richtung der helicalen Drehung konnte für K₂Cr₂O₇ in einem Gelmedium durch molekulare Erkennung der Oberflächen der enantiomeren, triklinen Unter-einheiten durch Glutaminsäure-Enantiomere beeinflusst werden.^[87]

Wechselwirkungen von Nanopartikel-Oberflächen scheinen von Bedeutung für die Bildung eines Mesokristalls zu sein und sind möglicherweise ebenso verantwortlich für die Bildung von äußeren Kristallflächen, die wie bei einem Einkristall indiziert werden können. Mesokristalle sind ein neuer Typ von nanostrukturierter Materie mit potenziell interessanten Eigenschaften und können entweder in Baustoffen (wie z.B. in Form von Biomineralien von der Natur

genutzt) oder als funktionelle Keramiken (z.B. mit besonderen magnetischen oder Farbeigenschaften) Anwendung finden. Es gibt allerdings noch viel über die Kräfte, die den Aufbau eines Mesokristalls steuern, und über die exakten Bildungsmechanismen zu lernen.

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung und Dr. Tong Xin Wang für das Material in Abbildung 17 und der Titelseite.

Eingegangen am 9. Februar 2005

Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

- [1] M. Antonietti, G. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 28–41.
- [2] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [3] S. Mann, *Biomineralization*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [4] *Biomineralization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, 2. vollst. überarb. u. erw. Aufl. (Hrsg.: E. Bäuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] M. E. Marsh in *Biomineralization, Progress in Biology, Molecular Biology and Application*, 2. vollst. überarb. u. erw. Aufl. (Hrsg.: E. Bäuerlein), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 197–215.
- [6] G. Donnay, D. L. Pawson, *Science* **1969**, *166*, 1147–1150.
- [7] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, *306*, 1161–1164.
- [8] H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452–2468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350–2365.
- [9] G. Wegner, P. Baum, M. Müller, J. Norwig, K. Landfester, *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 349–355.
- [10] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 617–621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 604–607.
- [11] A. Taubert, D. Palms, Q. Weiss, M. T. Piccini, D. N. Batchelder, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2594–2601.
- [12] E. Matijevic, P. Schreiner, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *63*, 509–524.
- [13] W. P. Hsu, L. Rönquist, E. Matijevic, *Langmuir* **1988**, *4*, 31–37.
- [14] K. Yamada, S. Kohiki, *Phys. E* **1999**, 228–230.
- [15] S. Kohiki, S. Takada, A. Shimizu, K. Yamada, H. Higashijima, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 474–478.
- [16] S. Kohiki, S. Takada, K. Yamada, Y. Adachi, A. Shimizu, M. Oku, M. Mitome, *Phys. E* **2000**, 161–166.
- [17] H. Higashijima, S. Kohiki, S. Takada, A. Shimizu, K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3189–3191.
- [18] C. M. Soukoulis, *Photonic Band Gap Materials*, Kluwer, Boston, MA, **1996**.
- [19] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.
- [20] C. P. Collier, T. Vossmeier, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 271–404.
- [21] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
- [22] C. B. Murray, S. H. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47–56.
- [23] H. Weller, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **2003**, *361*, 229–240.
- [24] F. X. Redl, K. S. Cho, C. B. Murray, S. O. Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968–971.
- [25] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, *267*, 1476–1479.
- [26] Y. Lu, Y. D. Yin, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 415–420.
- [27] E. Matijevic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1357–1364.
- [28] J. J. Petres, G. Dezelic, B. Tezak, *Croat. Chem. Acta* **1969**, *41*, 183–186.

- [29] S. H. Lee, Y. S. Her, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 193–202.
- [30] S. Wohlrab, N. Pinna, M. Antonietti, H. Cölfen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2903–2913.
- [31] Z. Zhang, H. Sun, X. Shao, D. Li, H. Yu, M. Han, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 42–47.
- [32] S. Dominguez Bella, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth* **1986**, *79*, 236–240.
- [33] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549–1557.
- [34] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 436–439.
- [35] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlögl, M. Niederberger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3541–3551.
- [36] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. D. Hopwood, A. J. Ashley, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3526–3532.
- [37] S.-H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2937–2945.
- [38] S.-H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 133–136.
- [39] S.-H. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Hartmann, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 379–382.
- [40] J. F. Banfield, S. Welch, H. Zhang, T. Thomsen Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751–754.
- [41] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **1999**, *402*, 393–395.
- [42] S.-H. Yu, H. Cölfen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2124–2147.
- [43] H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 219–252.
- [44] S. Busch, Dissertation, TU Darmstadt, **1998**.
- [45] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *10*, 1643–1653.
- [46] R. Kniep, S. Busch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2788–2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2624–2626.
- [47] S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 189–198.
- [48] R. Kniep in *Facetten einer Wissenschaft* (Hrsg.: A. Müller, H. J. Quadbeck-Seeger, E. Diemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 221.
- [49] S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3260–3271.
- [50] P. Simon, W. Carillo-Cabrera, P. Formanek, C. Göbel, D. Geiger, R. Ramlau, H. Tlatlik, J. Buder, R. Kniep, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2218–2224.
- [51] C. A. Volkert, S. Busch, B. Heiland, G. Dehm, *J. Microsc.* **2004**, *214*, 208–212.
- [52] A. Putnis, M. Prieto, L. Fernandez-Diaz, *Geol. Mag.* **1995**, *132*, 1–13.
- [53] O. Grassmann, R. B. Neder, A. Putnis, P. Löbmann, *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 647–652.
- [54] O. Grassmann, G. Müller, P. Löbmann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4530–4535.
- [55] O. Grassmann, P. Löbmann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1310–1316.
- [56] D. Shindo, G. S. Park, Y. Waseda, T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 478–484.
- [57] G. S. Park, D. Shindo, Y. Waseda, *J. Electron Microsc.* **1994**, *43*, 208–212.
- [58] D. Shindo, S. Aita, G. S. Park, T. Sugimoto, *Mater. Trans. JIM* **1993**, *24*, 1226–1228.
- [59] G. S. Park, D. Shindo, Y. Waseda, T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 198–207.
- [60] K. Inumaru, H. Nakajima, T. Ito, M. Misono, *Chem. Lett.* **1996**, *7*, 559–560.
- [61] T. Ito, I. K. Song, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Lett.* **1997**, *8*, 727–728.
- [62] T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9958–9963.
- [63] T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Lett.* **2000**, *11*, 830–831.
- [64] T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 824–831.
- [65] K. Inumaru, T. Ito, M. Misono, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 629–635.
- [66] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 11021–11027.
- [67] C. E. A. Kirschhock, V. Buschmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C. J. Y. Houssin, B. L. Mojet, R. A. van Santen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2707–2710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2637–2640.
- [68] N. Jongen, J. Lemaitre, P. Bowen, H. Hofmann, Proceedings of 5th World Congress of Chemical Engineering, San Diego, **1996**, S. 31–37.
- [69] N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaitre, J. C. Valmalette, H. Hofmann, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 189–198.
- [70] N. Jongen, H. Hofmann, P. Bowen, J. Lemaitre, *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 1073–1075.
- [71] L. C. Soare, P. Bowen, J. Lemaitre, H. Hofmann, M. Pijolat, F. Valdivieso, Materials Research Society Symposium Proceedings. Proceedings of 2003 MRS Fall Meeting, Boston, MA, **2003**, S. L1.4.
- [72] L. C. Soare, Dissertation 3083, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, **2004**.
- [73] O. Pujol, P. Bowen, P. A. Stadelmann, H. Hofmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13128–13136.
- [74] T. X. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3246–3247.
- [75] I. Sethmann, A. Putnis, O. Grassmann, P. Löbmann, *American Mineralogist* **2005**, *90*, 1213–1217.
- [76] A. Taden, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2004**, *20*, 957–961.
- [77] B. Judat, M. Kind, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 341–353.
- [78] J. Rieger, D. Franke, T. Frechen, H. Haberkorn, W. Goesele, Proceedings BIWIC. Proceedings of 9th Workshop on Industrial Crystallization, Halle-Wittenberg, **2002**, S. 13.
- [79] „Zur Theorie des Kristallwachstums“: W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen Math.-Phys. Kl.* **1927**, 135–143.
- [80] I. N. Stranski, *Z. Phys. Chem. A* **1928**, *136*, 259–278.
- [81] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **1951**, *243*, 299–358.
- [82] A. P. Alivisatos, *Science* **2000**, *289*, 736–737.
- [83] R. Agra, F. van Wijland, E. Trizac, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 018301–018304.
- [84] S.-H. Yu, H. Cölfen, K. Tauer, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 51–55.
- [85] Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1387–1392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1363–1368.
- [86] Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir* **2005**, *21*, 863–869.
- [87] Y. Oaki, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9271–9275.