

Synthese von Einkristallen mit komplexer Form über amorphe Vorstufen

Helmut Cölfen*

Amorphe Materialien · Biomineralisation · Kristallwachstum · Morphogenese · Nanostrukturen

Die kontrollierte Morphogenese von Festkörpern ist von großer Bedeutung in Wissenschaft und Technik, da viele Festkörpereigenschaften von Größe, Gestalt und Organisation abhängen. Daher wird viel Forschungsaufwand in die Kontrolle von Fällungsreaktionen investiert. Eine Strategie zur Erzeugung von Festkörpern mit kontrollierbarer Gestalt ist die Anwendung von Templaten, die als Gussform für die nachgeschaltete Fällungsreaktion dienen. Dies funktioniert gut für amorphe und damit isotrope Materialien, da sie jede Gestalt annehmen können und sogar Strukturen im Bereich von nur wenigen Nanometern nachbilden können. Dieser Umstand wird beispielsweise im so genannten Nanocasting-Ansatz genutzt, der besonders vielversprechend für die Herstellung von porösen Materialien ist.^[1,2]

Kristalline Materialien können hingegen wesentlich schwieriger mit Templaten strukturiert werden, da sie von Natur aus anisotrop sind. Sie weisen durch die Elementarzelle festgelegte, vektoriell verschiedene atomare Anordnungen auf, die im Kristallgitter des homogenen Festkörpers periodisch wiederholt werden. Einkristalle haben definierte Kristallflächen mit festgelegten Winkeln zueinander, gemäß dem generellen Verständnis einer kristallinen Substanz. Die vordefinierte Anisotropie der Kristallbaueinheiten steht potenziell im Widerspruch zur räumlichen Begrenzung durch ein externes Templat mit komplexer Gestalt.

Andererseits zeigen Biomineralien oft sehr komplexe Morphologien mit Rundungen und ohne jegliche erkennbare Kristallflächen. Ein Beispiel sind die Skelettelemente von Seeigeln: Obwohl sie als Einkristalle des thermodynamisch stabilen Calcitpolymorphs von CaCO_3 betrachtet werden, weisen sie eine sehr komplexe Gestalt auf (Abbildung 1, links). Diese steht im Gegensatz zur Rhomboedergestalt, die man normalerweise bei Calciteinkristallen vorfindet (Abbildung 1, rechts).

Biomineralien zeichnen sich durch ihre komplexe Gestalt, ihre hierarchische Organisation sowie ihre ausgezeichneten

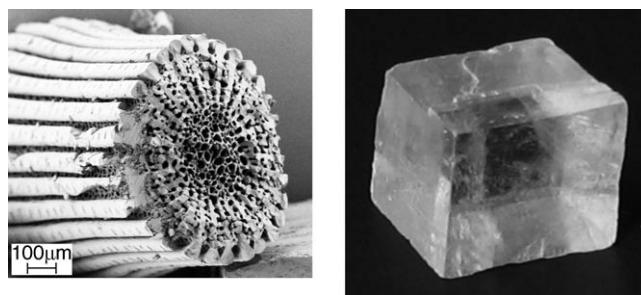


Abbildung 1. Links: Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Bild der Bruchfläche eines Seeigelstachels, die die schwammartige Morphologie mit Rundungen zeigt. Rechts: makroskopischer geologischer Calciteinkristall.

Materialeigenschaften aus und werden zudem in Wasser und unter Umgebungsbedingungen hergestellt. Daher sind Biomineralien nützliche Vorbilder, von denen man etwas über die Strategien der Natur zur Morphogenese kristalliner Substanzen lernen kann. Da Biomineralisationsvorgänge üblicherweise in begrenzten Reaktionsräumen stattfinden, ist es eine vielversprechende Strategie, ein hartes Templat zur Erzeugung einer komplexen Kristallmorphologie zu verwenden. Durch Anwendung eines hydrophoben Abdrucks einer Seeigelskelettplatte konnten Meldrum und Park Calciteinkristalle mit der komplexen Morphologie des originalen Seeigelskeletts synthetisieren (Abbildung 1, links).^[3] Dieser Ansatz wird durch die geringe Größe der synthetisierten Replika-Einkristalle (< 1 mm) limitiert; sie resultiert aus dem langsamen Wachstum des Calciteinkristalls bei der niedrigen Ionenkonzentration, die nötig ist, damit nur ein einzelner Nukleationskeim entsteht. Ansonsten erhält man polykristalline Materialien, die das Templat nicht mehr wiedergeben.^[3] Andere bekannte Templatstrategien erzeugen Makroporosität in Einkristallen mithilfe von Latexnanopartikeln und deren nachgeschalteter Entfernung.^[4–6] Oft weisen diese Einkristalle nur Oberflächenporosität auf;^[4,5] bei geeigneter Oberflächenmodifizierung der Latexpartikel kann allerdings auch eine komplette Aufnahme in das Innere des Einkristalls erreicht werden.^[6] Alle derart hergestellten makroporösen Einkristalle sind jedoch nur wenige zehntel Mikrometer groß.

In der Natur können wesentlich größere, durch Template erzeugte Mineralstrukturen gefunden werden, wofür der Seeigelstachel in Abbildung 1 ein Beispiel ist. Dies bedeutet,

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Cölfen
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Abteilung Kolloidchemie
Am Mühlenberg, Forschungscampus Golm, 14424 Potsdam
(Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-Mail: coelfen@mpikg.mpg.de
Homepage: <http://www.mpg.de/kc/people/Coelfen/>

dass in der Natur eine andere Mineralisationsstrategie eine Rolle spielen kann. In den letzten Jahren wurde offenbar, dass einige Biomineralien, die große Einkristalle sind, nicht aus ihren ionischen Komponenten gebildet werden, sondern aus amorphen Vorstufenphasen, die unabhängig vom Kristallisationsereignis als Materialdepot gebildet werden können.^[7] Dies ist auch von der polymerkontrollierten Mineralisation bekannt.^[8,9]

Diese Strategie bietet klare Vorteile für lebende Organismen, da die Synthese von amorphen Phasen den osmotischen Druck vermeidet, der in Zellen bei hohen Ionenstärken erzeugt wird. Des Weiteren werden die großen Mengen an Lösung vermieden, die zur Bildung eines schwerlöslichen Kristalls transportiert werden müssen. Am wichtigsten aber ist, dass der gebildete Einkristall jede Gestalt annehmen kann, sobald die amorphe Phase sich an ein Templat angepasst hat und anschließend kristallisiert ist.^[10]

Beispielsweise wird die komplexe Gestalt eines Seeigelstachels über eine amorphe Phase gebildet, wie durch Regenerationsexperimente an einem Stachel eines lebenden Seeigels nachgewiesen werden konnte.^[11] Der Einsatz amorpher Vorstufen hat sich auch bei der biomimetischen Mineralisation als nützlich erwiesen, um Rundungen in Einkristallen zu generieren. Dies konnte für zylindrische CaCO_3 -Partikel gezeigt werden, die in den kleinen Poren einer porösen, geätzten Polymermembran synthetisiert wurden, die vor der Kristallisation komplett mit der amorphen Phase gefüllt worden war.^[12] Dieser Ansatz kann aber nur bis zu einer bestimmten Porengröße angewendet werden; bei größeren Poren erhält man polykristallines Calcit.

Eine andere Möglichkeit ist die Kristallisation ausgehend von flüssigen Vorstufen, wie sie bei CaCO_3 und einigen anderen Mineralien in Systemen mit einem kleinen Anteil an Polyelektrolyten wie Polyacryl- oder Polyasparaginsäure beobachtet wird. Diese flüssigen CaCO_3 -Vorstufen wurden eingesetzt, um die nanometergroßen Leerzonen in Kollagenfibrillen durch Kapillarkräfte zu füllen,^[13] ein makroskopisches Hydrogeltemplat eines Seeigelstachels abzubilden^[14] oder auch um makroskopisches, künstliches Perlmutter zu synthetisieren,^[10] das elektronenmikroskopisch vom ursprünglichen Biomineral nicht zu unterscheiden ist. Diese Proben waren allerdings polykristallin,^[14] oder die einkristallinen Einheiten hatten nur eine sehr begrenzte Größe,^[10] im Unterschied zu den Einkristallen, die mit den harten, hydrophoben Polymertemplaten von Meldrum et al. erhalten wurden.^[3,4]

Die Herstellung eines komplexen Einkristalls mit Abmessungen im Millimeterbereich gelang ausgehend von einer amorphen Vorstufenphase als erstes Aizenberg und Mitarbeitern für CaCO_3 , und zwar in einer quasi-zweidimensionalen Morphologie auf einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM) auf einer mikrostrukturierten Oberfläche, die die Bildung eines amorphen Calciumcarbonatfilms (ACC-Film) ermöglichte.^[15] Die Nukleation mit einer kontrollierten Ausrichtung des CaCO_3 -Kristalls zum SAM konnte durch die Bildung eines einzelnen Nukleationspunktes mit einer AFM-Spitze erreicht werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Studie war die Erkenntnis, dass die Mikrostruktur hier nicht nur als Templat, sondern in der Folge auch zur Freisetzung von

Wasser und Verunreinigungen sowie darüber hinaus zum Abbau mechanischer Spannungen dient, die durch Volumenkontraktion von ACC bei der Kristallisation hervorgerufen werden.^[15] Zur Bildung großer Einkristalle ist erforderlich, dass die Abstände zwischen den Templateinheiten $< 10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ betragen.^[15] Alle herkömmlichen Methoden haben jedoch den Nachteil einer begrenzten Größe der mikro- und nanostrukturierten Kristalle^[3–6,10,12–14] oder einer komplizierten Präparationsmethode.^[15]

Diese Probleme konnten nun mit einer einfachen Methode zur Synthese von nanostrukturierten CaCO_3 -Einkristallen nach Li und Qi überwunden werden.^[16] Dazu wurde ein kolloidaler Kristall eines monodispersen Polymerlatex mit Carboxygruppen als Templat auf einer Filtermembran abgeschieden, und eine frisch präparierte ACC-Dispersion wurde durch das Templat gesaugt. Dies führte zu einer Infiltration des Templates mit ACC und nach der Kristallisation, die durch einen einzelnen Nukleationsprozess ausgelöst wurde, zu dessen Abbildung in einen Einkristall (Abbildung 2).

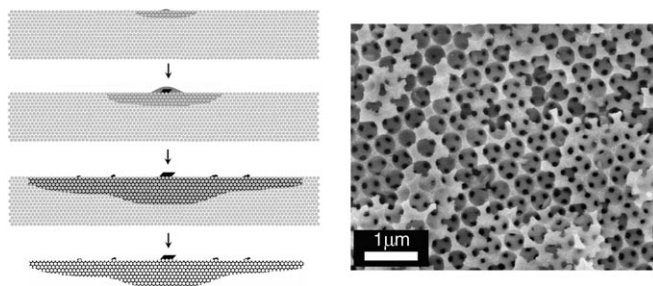


Abbildung 2. Links: Bildung flacher, nanostrukturierter Calciteinkristalle.^[16] Rechts: REM-Aufnahme eines Calciteinkristalls, der mithilfe eines kolloidalen Kristalls aus 450 nm großen Latexpartikeln als Templat hergestellt wurde. Der Calciteinkristall zeigt die hcp-Ordnung des ursprünglichen kolloidalen Kristalltemplates.

Danach wurde das Templat entfernt. Der nanometergroße Latex befindet sich deutlich unterhalb der kritischen Größe für Templatabstände,^[15] daher kann die Templatgrenzfläche zur Freisetzung von Wasser und Verunreinigungen sowie zum Abbau von mechanischen Spannungen dienen.

Im Zentrum der Oberfläche des Calciteinkristalls, der mit der (104)-Oberfläche parallel zur Oberfläche des kolloidalen Kristalls ausgerichtet ist, wird immer ein rhomboedrischer Saatkristall gefunden (Abbildung 2, links). Dies deutet auf einen einzelnen Nukleationspunkt hin. Die gebildeten Calciteinkristalle haben wegen ihres Wachstums unter Nichtgleichgewichtsbedingungen auf Kosten von ACC dendritische Gestalt und Größen auf der Mikrometerskala. Größere Einkristalle sollten durch Feinabstimmung der Kristallisationsbedingungen möglich werden, da die ACC-Vorstufen genug Material für die Bildung großer Einkristalle liefern können. Eine Feinabstimmung zur kompletten Infiltration des Templates mit ACC ist nötig, damit eine Balance zwischen einem einzelnen Nukleationsschritt zur Bildung eines großen orientierten Einkristalls einerseits und dem nötigen Nachschub von genügend Material für das Kristallwachstum andererseits herrscht. Wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit, z. B. bei

tieften Temperaturen, niedrig genug eingestellt werden kann, sollten der Fluss der Lösung mit den Vorstufen durch das Templat und damit die Menge an ACC in der Weise steuerbar sein, dass sogar makroskopische Template abgebildet werden können.

Der Ansatz von Li und Qi^[16] ist ein signifikanter Schritt hin zu großen dreidimensionalen, makroporösen Einkristallen und kombiniert verschiedene wünschenswerte Eigenschaften einer einfachen und vielseitigen Synthese über amorphe Vorstufenpartikel:

1. Die Synthese ist einfach und schnell und kann bei Raumtemperatur mit einer Standardlaborausrüstung sowie mit billigen und allgemein erhältlichen Chemikalien durchgeführt werden.
2. Es werden keine Additive zur Stabilisierung der amorphen Phase benötigt.
3. Die Abstände zwischen den nanostrukturierten Templat-einheiten liegen deutlich unterhalb der 10–15 µm, die kritisch für die Synthese großer mikrostrukturierter Einkristalle sind.^[15] Die Prozedur kann auch bei anderen nano- und mikrostrukturierten Templaten angewendet werden; Voraussetzung ist, dass das Templat mithilfe von Vakuum komplett mit dem Vorstufenmaterial infiltriert werden kann.
4. Amorphe Vorstufen sind für eine große Zahl von organischen und anorganischen Kristallen bekannt und üblicherweise über eine schnelle kinetische Ausfällung erhältlich. Der beschriebene Ansatz ist einfach und universell für viele kristalline Systeme, vorausgesetzt dass die Kristallisation lange genug inhibiert werden kann, um eine vollständige Abbildung der Templatstruktur durch die amorphe Vorstufe zu gewährleisten.
5. Kann die amorphe Vorstufenphase innerhalb des Templats lange genug metastabil gehalten werden, so kann eine organisierte Oberfläche oder ein Saatkristall mit definierter Ausrichtung zum Substrat verwendet werden, um Kristalle mit definierter Orientierung zu nukleieren.^[17]

Die resultierenden nano- und mikrostrukturierten Einkristalle sind vielversprechend für eine Reihe von Anwendungen, einschließlich elektronischer, Sensor- und optischer Bauteile. Der Einsatz amorpher Vorstufenphasen zur Infiltration eines organischen Templats mit nachgeschalteter Kristallisation ist eine wichtige Übertragung von Prinzipien der Biomineralisation auf synthetische Materialien. Dies wird sicher eine Reihe von interessanten Bottom-up-Ansätzen zur Synthese zukünftiger strukturierter Materialien ermöglichen.

Online veröffentlicht am 27. Februar 2008

-
- [1] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
 - [2] A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1793.
 - [3] R. J. Park, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1167.
 - [4] F. C. Meldrum, S. Ludwigs, *Macromol. Biosci.* **2007**, 7, 152.
 - [5] C. H. Lu, L. M. Qi, H. L. Cong, X. Y. Wang, J. H. Yang, L. L. Yang, D. Y. Zhang, J. M. Ma, W. X. Cao, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5218.
 - [6] R. Munoz-Espi, A. Chandra, G. Wegner, *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 1584.
 - [7] S. Weiner, I. Sagi, L. Addadi, *Science* **2005**, 309, 1027.
 - [8] J. Rieger, *Tenside Surfactants Deterg.* **2002**, 39, 221.
 - [9] H. Cölfen, L. M. Qi, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 106.
 - [10] N. Gehrke, N. Nassif, N. Pinna, M. Antonietti, H. S. Gupta, H. Cölfen, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6514.
 - [11] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, 306, 1161.
 - [12] E. Loste, R. J. Park, J. Warren, F. C. Meldrum, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1211.
 - [13] M. J. Olszta, E. P. Douglas, L. B. Gower, *Calcif. Tissue Int.* **2003**, 72, 583.
 - [14] X. G. Cheng, L. B. Gower, *Biotechnol. Prog.* **2006**, 22, 141.
 - [15] J. Aizenberg, D. A. Muller, J. L. Grazul, D. R. Hamann, *Science* **2003**, 299, 1205.
 - [16] C. Li, L. M. Qi, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2388.
 - [17] T. Y. Han, J. Aizenberg, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1064.