

Nanoporöse Metallschäume

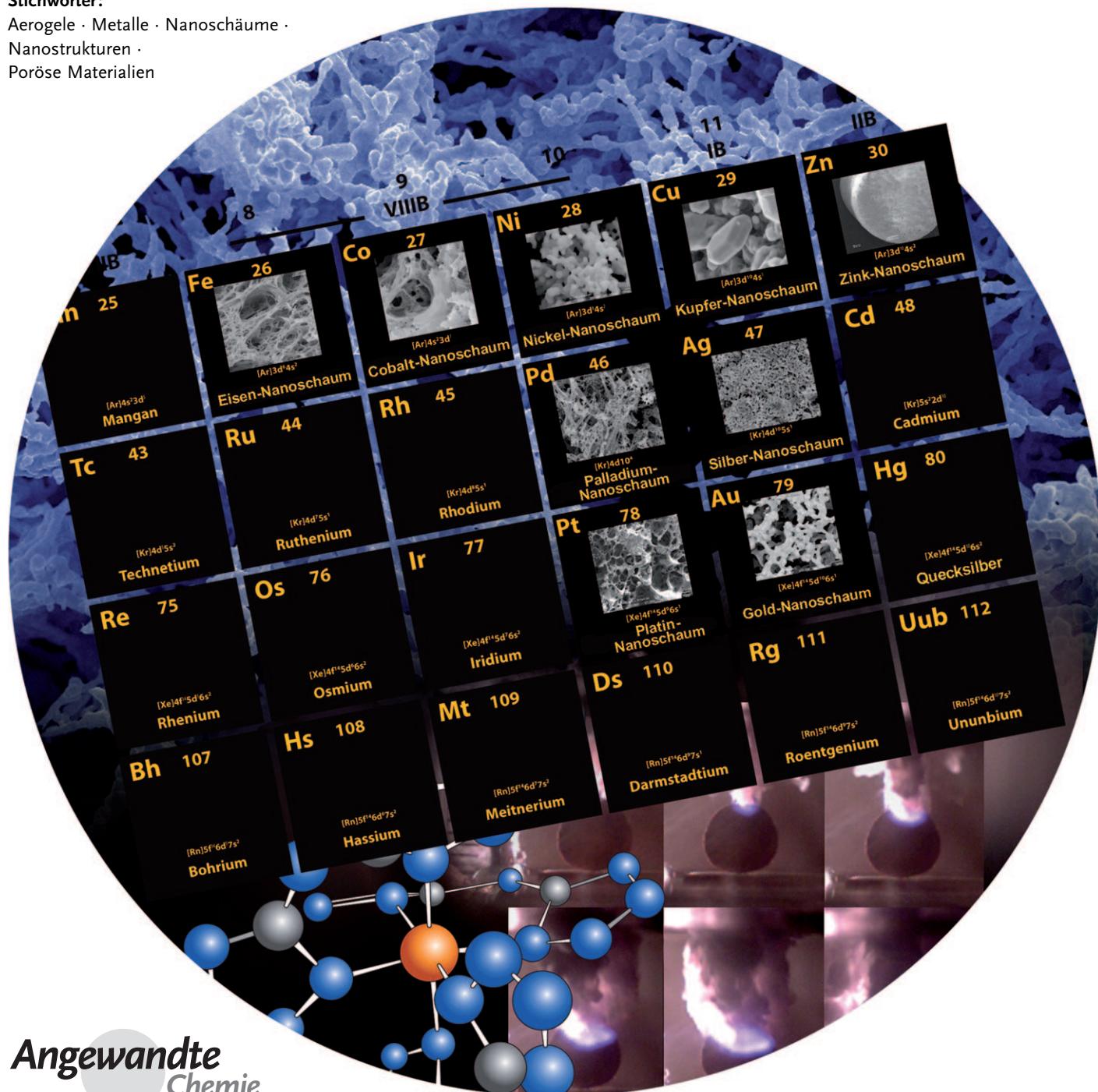
Bryce C. Tappan,* Stephen A. Steiner III* und Erik P. Luther

Stichwörter:

Aerogele · Metalle · Nanoschäume ·

Nanostrukturen ·

Poröse Materialien

**Angewandte
Chemie**

Nanoporöse Metallschäume (NMFs) werden seit langem als eine Klasse von Stoffen für leitfähige und katalytische Materialien mit großen Oberflächen untersucht. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über neue Strategien für die Herstellung von NMFs mit einem Schwerpunkt auf der Verbrennungssynthese und diskutiert aktuelle Anwendung von NMFs, unter anderem zur Speicherung von Wasserstoff und in der Katalyse.

1. Einleitung

Für viele Anwendungen stellen nanoporöse Metallschäume (NMFs) die am besten geeignete Form eines Metalls dar. NMFs vereinen die charakteristischen Eigenschaften von Metallen (gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität und Duktilität/Formbarkeit) mit den speziellen Eigenschaften nanostrukturierter Materialien wie Aerogelen (große Oberfläche, sehr geringe Dichte und ein hohes Festigkeit-Gewichts-Verhältnis). Darüber hinaus weisen NMFs größenabhängige Eigenschaften auf, z.B. größenabhängige katalytische Aktivitäten^[1-5] und Plasmonenresonanzen,^[6] was besondere Anwendungsmöglichkeiten im Vergleich zu den Festkörpermetallen verspricht.

Es gibt zahlreiche Synthesestrategien für die Herstellung nanoporöser Schäume aus nichtmetallischen Stoffen wie Quarz,^[7-9] Hauptgruppenmetall-, Übergangsmetall-, Lanthanoid- und Actinoidoxiden,^[10-16] Metallchalkogeniden,^[17,18] Metallphosphiden,^[19] Kohlenstoff,^[20,21] organischen Polymeren^[20,22] und Kohlenstoff-Nanoröhren.^[23,24] Auch zur Synthese makrozellulärer Schaumstoffe aus Metallen sind zahlreiche Methoden bekannt,^[25,26] z.B. Aufschäumen von Legierungen mit gesprudeltem Gas oder durch Zersetzung von Metallhydriden,^[27,28] Feinguss-Verfahren,^[25,29] chemische Gasphasenabscheidung auf Polymerschaumtemplaten^[30] und Abkühlen von flüssigen Metall/Wasserstoff-Lösungen unter den eutektischen Punkt (GASAR-Prozess).^[25,26,31,32] Es gibt außerdem Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten nanoporöser Metalle, z.B. Entlegierung^[33-35] sowie, in jüngerer Zeit hinzugekommen, Abscheidung von Metallen auf nanostrukturierten Templaten^[36,37] und Laser-Ätzung.^[38] Die Umwandlung von Metallen in dreidimensionale nanoporöse Schäume erwies sich allerdings als große Herausforderung, und praktikable Synthesestrategien sind erst vor kurzem entwickelt worden. Vier grundsätzliche Methoden zur Herstellung von NMFs oder verwandten Materialien wurden bislang aufgezeigt: Templatssynthese,^[39] Sol-Gel-Aggregation vorgefertigter Nanopartikel,^[18] „Nanoverhüttung“ von Polymer-Metallocid-Aerogelen^[40,41] und Verbrennungssynthese.^[42]

In diesem Aufsatz bewerten wir den Anwendungsbereich und das Potenzial dieser vier Methoden und präsentieren eine eingehende Diskussion der Verbrennungssynthese mit Metall-Bistetrazolamin(MBTA)-Komplexen als vielseitigen Ausgangsverbindungen zur Herstellung von nanostrukturierten, nanoporösen Metallschäumen aus Metallen und Legierungen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4649
2. Technisches Potenzial nanoporöser Metallschäume	4649
3. Synthese von NMFs	4651
4. Verbrennungssynthese mit Bistetrazolamin-Metall-Komplexen	4656
5. Zusammenfassung und Ausblick	4667

2. Technisches Potenzial nanoporöser Metallschäume

Wir definieren einen nanoporösen Metallschaum als eine dreidimensionale Struktur, die aus miteinander verbundenen metallischen Partikeln oder Fasern aufgebaut ist und eine Porosität von nicht weniger als 50 % aufweist und bei der die Submikrometerporen (einschließlich Mikroporen, Mesoporen und Makroporen mit 50–1000 nm Durchmesser) deutlich zur spezifischen Oberfläche beitragen.

Im Diagramm der Porengröße als Funktion der relativen Dichte unterscheiden sich NMFs von allen anderen porösen Metallmaterialien (Abbildung 1). Generell zeichnen sich Metallschäume durch einige interessante Eigenschaften aus, z.B. geringe relative Dichten ($\rho_{\text{Schaum}}/\rho_{\text{Festkörper}}$), hohe spezifische Oberflächen, erhöhte Plasmonenresonanz und größenabhängiges katalytisches Verhalten. Mit diesen Eigenschaften kommen NMFs für eine Vielzahl von Anwendungen in Frage, z.B.:

Batterie-ähnliche Superkondensatoren: Poröse Metalle mit großen Oberflächen könnten hergestellt werden, die die Leitfähigkeit ultraporöser Kohlenstoffelektroden, wie sie heute in Superkondensatoren (Ultrakondensatoren) eingesetzt werden,^[43,44] übertreffen. Sie könnten außerdem so optimiert werden, dass eine bessere Benetzung durch Elektrolyte und infolgedessen höhere Doppelschichtkapazitäten an der Elektrodenoberfläche erreicht werden, was unmittelbar zu höheren Energiedichten führt. Außerdem besteht die

[*] Dr. B. C. Tappan, Dr. E. P. Luther
Dynamic and Energetic Materials and Materials Science Divisions
Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, NM 87545 (USA)
Fax: (+1) 505-667-0500
E-Mail: btappan@lanl.gov
S. A. Steiner III
Department of Aeronautics and Astronautics
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 801-650-1463
E-Mail: ssteiner@alum.mit.edu

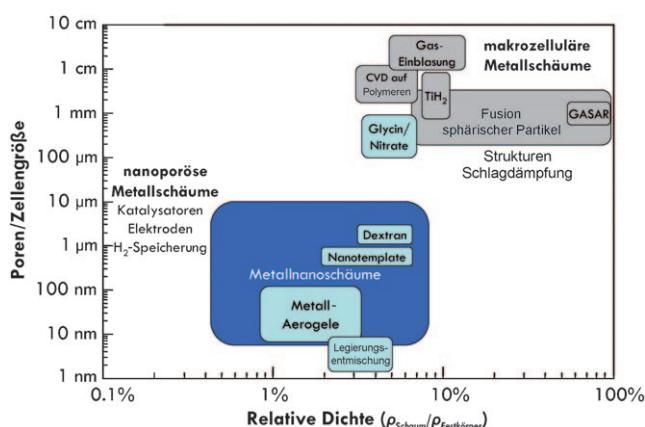


Abbildung 1. Metallnanoschäume besetzen einen charakteristischen Parameterraum innerhalb der Klasse der porösen metallischen Materialien.

Möglichkeit, solche Systeme mit anderen elektrochemischen Vorgängen auf der Elektrodenoberfläche zu koppeln, z. B. der Faradayschen Pseudokapazität und Batterievorgängen.^[45]

Hochleistungsbatterien: Der Übergang von Elektrodengeometrien von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen kann zu einer deutlichen Kapazitätssteigerung führen.^[45,46] NMFs könnten genutzt werden, um verbesserte Elektroden für Batterien herzustellen, z. B. poröses Zn für Zn-Luft-Batterien. Außerdem bieten die dünnen Stege und offenporigen „Autobahnen“ innerhalb der NMF-Strukturen eine ideale Umgebung für den schnellen Ionentransport in die Elektroden und aus den Elektroden heraus, was ein schnelleres Ent- und Aufladen der Batterien ermöglicht.^[47]

Wasserstoffspeicherung: Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass nanostrukturierte Metalle verbesserte Reaktionskinetiken, geringere Aufnahme- und Freisetzungstemperaturen und geringere Bildungsenthalpien für die Bildung von Metallhydriden zeigen.^[48] Nanoporöse Palladium-, Magnesium-, Nickel- und Lanthanlegierungen könnten als Strukturen für die schnelle Wasserstoffaufnahme und -freisetzung dienen. In Verbindung mit mikrogroßen Kanälen („Blitzlöchern“; für einen schnellen Stofftransport) könnten NMFs Wasserstoff sicher und effizient speichern und auf praktikablen Zeitskalen wieder freisetzen. Im Unterschied zu vielen anderen Ansätzen zur Speicherung von Metallhydriden könnten hydrierbare Metall-NMFs auch in der Lage sein, Reaktionswärme vom Ort der Hydridbildung und -zersetzung



Bryce Tappan studierte Chemie am New Mexico Institute of Mining and Technology (BS 1997) und promovierte 2003 in Analytischer Chemie an der Universität von Delaware über die Synthese von Nanomaterialien und die Zersetzung energetischer Materialien. Im selben Jahr begann er ein Postdoktorat am Los Alamos National Laboratory, wo er derzeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter angestellt ist. Seine Forschungsinteressen umfassen die Synthese und Charakterisierung von energetischen Materialien und die Verbrennungssynthese.

effizient abzuführen. Letzteres ist eine der größten technischen Hürden bei der Optimierung der Reaktionskinetik, Zyklierbarkeit und Desorptionstemperatur.^[48,49]

Ersatz für Platinmetalle: Die Tatsache, dass Metalle wie Gold oder auch Nickel großenabhängige katalytische Eigenschaften haben, lassen eine Verwendung von nanostrukturierten Schäumen dieser Metalle als alternative Katalysatoren anstelle der kostspieligen Platinmetalle möglich erscheinen.^[5]

Elektromagnetische Kompositmaterialien: NMFs vereinen in sich den Verlustfaktor eines Metalls mit der Dielektrizitätskonstante der Luft und unterscheiden sich damit in ihren elektromagnetischen Eigenschaften von jedem anderen Material. Diese einzigartige Paarung von Eigenschaften könnte genutzt werden, um eine bessere passive Kühlung von Kompositmaterialien zu erzielen,^[50] was z. B. von großer technologischer Bedeutung für Satelliten ist.

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS): Die Kopplung von hoher spezifischer Oberfläche mit einer verbesserten Plasmonenresonanz macht Ag- und Au-NMFs zu vielversprechenden Materialien für SERS-Anwendungen.^[6,51,52]

Antimikrobielle Strukturen: Ag-NMFs könnten in biomedizinische Implantate eingebaut werden und neben ihrer antimikrobiellen Wirkung auch als Gerüst für ein verbessertes Gewebewachstum fungieren.

Filtration und Entsalzung: Leitfähige poröse Substrate sind von großem Nutzen als Elektroden in Entsalzungsanlagen und Ionenaustauschmembranen. Kohlenstoff-Aerogele und poröses Ag haben sich für diese Anwendungen als vielversprechend erwiesen.^[53-55] Vorausgesetzt, dass die Porengröße des Substrats auf einen Durchmesser gebracht werden kann, der der Debye-Länge von Ionen in Lösung entspricht, könnten solche Substrate zum selektiven Transport von entweder positiven oder negativen Ionen verwendet werden.^[54]

Leichtbaustrukturen: Die extrem geringe Dichte von NMFs führt zu einem optimalen Verhältnis von Elastizitätsmodul und Dichte, was die NMFs für eine Verwendung als Schaumkerne in Ultraleichtbaustrukturen prädestiniert.^[25]

Kühlkörper: NMFs vereinen in sich die thermische Leitfähigkeit eines Metalls mit einer ultragroßen Oberfläche, was sie zu idealen Materialien z. B. für die Wärmeableitung in integrierten Schaltkreisen und Wärmetauschern macht.^[56]

Ultrahochfeld-Elektromagnete: Durch Optimieren des Faktors $1/\rho C\kappa$ (ρ Dichte, C spezifische Wärme, κ elektrische Leitfähigkeit) lässt sich das Feld eines Elektromagneten bei festgelegtem Temperaturanstieg maximieren.^[25] NMFs sind in



Stephen Steiner ist Doktorand am Massachusetts Institute of Technology und am Los Alamos National Laboratory. Er erwarb seinen SM in Materials Science and Engineering am MIT im Jahr 2006 und seinen Bachelor in Chemie an der University of Wisconsin im Jahr 2004. Seine Forschungsinteressen gelten der nanotechnologischen Kopplung von Materialeigenschaften, der heterogenen Katalyse nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien und der Synthese von porösen Materialien und Aerogelen.

dieser Hinsicht besser als makrozelluläre Metallschäume, die wiederum Festkörpermetalle übertreffen.

Magnetische Materialien: In NMFs sind die magnetischen Eigenschaften dünner Metallschichten quasi potenziert, was zu Anwendungen magnetischer NMFs in der Datenspeicherung bis hin zu Flachlautsprechern nützlich sein könnte.

3. Synthese von NMFs

3.1. Problemstellung

Nanoporöse Metallschäume wurden erst viel später entwickelt als nanoporöse Schaumstoffe aus anderen Materialien. Dies liegt zum einen daran, dass Bottom-up-Ansätze, wie sie für die Herstellung von nanoporösen Schäumen nichtmetallischer Stoffe eingesetzt werden, für Metalle schlecht geeignet sind. Zum Beispiel können Aerogele vielzähliger Stoffe leicht durch überkritische Trocknung von Gelen hergestellt werden (wobei die feste Phase des Gels aus der gewünschten Substanz besteht), für Gele mit metallischer Gerüststruktur wurde diese Methode jedoch noch nicht demonstriert. Zum zweiten stößt die Top-down-Methode, die zur Herstellung makrozellulärer Metallschäume angewendet wird, auf spezielle Probleme, die beim Übergang zu nanometergroßen Abmessungen auftreten. Zum Beispiel können makrozelluläre Ni-Schäume mit Porengrößen von 100 bis 300 μm durch galvanische Abscheidung oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Nickeltetraacarbonyl auf Polymerschaumtemplat und anschließenden oxidativen Abbau des Templatz hergestellt werden,^[25,30] während die analoge CVD oder Atomlagenabscheidung (ALD) von Metallen auf Silika oder Kohlenstoff-Aerogelen zur Bildung von diskreten, spärlich verteilten Nanopartikeln oder einer dünnen Schicht führt, die beim Ablösen vom Templat zu schwach ist, um eine selbsttragende Monolithstruktur zu bilden.^[57-59] Andere Methoden für die Herstellung von makrozellulären Schäumen, z. B. Feinguss-Verfahren, unterliegen praktischen Einschränkungen, etwa bezüglich der Schmelzviskosität und Wärmeleitfähigkeit des Materials oder – wie beim GASAR-Prozess – durch die erforderliche Kontrolle der Keimbildung von Gasblasen für die Bildung des Metallschaums.^[25,32]



Erik Luther erwarb seinen BS in Ceramic Engineering an der Rutgers University im Jahr 1990 und promovierte 1995 an der UCSB im Bereich Materialwissenschaften. Bis 1997 war er Postdoktorand am Princeton Materials Institute und arbeitete anschließend in einem Start-Up-Unternehmen an nanoskaligen Perowskiten, bevor er sich als wissenschaftlicher Mitarbeiter dem Los Alamos National Laboratory anschloss. Sein Forschungsschwerpunkt ist die Wasserstoffspeicherung.

3.2. Charakterisierungsmethoden

Die gebräuchlichen Techniken für die Charakterisierung anderer poröser Nanoarchitekturen können auch für NMFs angewendet werden. Viele NMFs zeigen zusätzlich eine erhebliche Makroporosität, wofür die optische Mikroskopie zum Einsatz kommt. Zur Abbildung der Nanoporen sind dagegen die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die Methoden der Wahl. Oberflächencharakterisierungstechniken wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Auger-Spektroskopie und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX) werden zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von NMFs und, im Fall von XRD, des chemischen Zustands der Elemente der Schaumoberfläche genutzt. NMFs können auch leicht durch Pulver-Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert werden, und in Kombination mit Oberflächencharakterisierungsmethoden lässt sich ein vollständiges Zusammensetzungprofil des Schaumes erzeugen. Noch leistungsfähigere Methoden sind die Kleinwinkelbeugungstechniken (SANS und SAXS), die akkurate Messungen der Aggregatgeometrien, Partikelmorphologien, Korngrößenverteilungen und sogar der spezifischen Oberflächen ermöglichen.^[60] Gassorptionsisothermen können ebenfalls verwendet werden, um die spezifische Oberfläche mithilfe der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Theorie zu berechnen.^[61] In ähnlicher Weise können Porengrößenstatistiken (für Poren zwischen 1.7 und 300 nm) aus Adsorptions-/Desorptionsisothermen mit dem Barrett-Joyner-Halena-(BJH)-Modell ermittelt werden.^[62] Die Messungen werden bevorzugt mit Stickstoff ausgeführt, allerdings sind die relativen Dichten einzelner NMF-Proben oftmals so niedrig (<1 %), dass die Oberfläche zu klein ist, um mit Stickstoff eine zuverlässige Analyse zu bekommen. In diesen Fällen kann Krypton eingesetzt werden, dessen Adsorptionsverhalten aber nur die Berechnung spezifischer Oberflächen erlaubt und keine Ermittlung von Porengrößenstatistiken zulässt. Sehr wichtig ist, Bulk- und Oberflächentechniken gemeinsam zu nutzen, da die meisten Verfahren zur Herstellung von NMFs bei hohen Temperaturen arbeiten und die entstehenden Materialien sehr feine Körner sowie nanoskalige Strukturmerkmale aufweisen, sodass stark ausgeprägte Zusammensetzungsgradienten auftreten können. Dies schlägt sich in unterschiedlichen Zusammensetzungen der inneren Strukturen der Streben (wichtig für Anwendungen wie Wasserstoffspeicherung) und der für den Massentransport zugänglichen Oberfläche (wichtig für die Katalyse) nieder.

Wir haben gefunden, dass für den Vergleich von NMFs untereinander und mit anderen Materialien die Oberfläche pro Stoffmenge ein sinnvolleres Maßsystem ist als die Oberfläche pro Einheitsmasse. Zum Beispiel wiesen in unserem Labor hergestellte nanoporöse Fe-Monolithe Oberflächen von $258 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, was ungefähr dreimal niedriger ist als typische Werte mesoporöser Kohlenstoff-Aerogele (ca. $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[22] Unter Berücksichtigung des Atomgewichts weist dagegen der nanoporöse Fe-Schaum eine stoffmengebezogene Oberfläche von $11400 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ auf – im Vergleich zu nur $9000 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ beim Kohlenstoff-Aerogel. Anders ausgedrückt hat der nanoporöse Fe-Schaum eine

größere Oberfläche pro zugänglichem Oberflächenatom. Aus diesem Grund geben wir in diesem Aufsatz die spezifische Oberfläche immer pro mol und pro Masseeinheit an.

3.3. Templatmethoden und Entlegierung

Ein scheinbar einfacher Ansatz für die Herstellung von NMFs ist das Abscheiden von Metallen auf Templatstrukturen der gewünschten Porengröße, z. B. auf Anordnungen von kolloidalen Silikapartikeln (Kolloidkristalle) oder Polystyrol(Latex)-Kügelchen. Allerdings erweist sich das Infiltrieren von Templaten mit Abmessungen im Submikrometerbereich in der Praxis als schwierig, weil die interstitiellen Bereiche schmal und damit schwer zu durchdringen und zu benetzen sind. Jiang et al. haben eine stromlose Abscheidungstechnik zur effizienten interstitiellen Benetzung solcher Template vorgestellt, die auf eine Vielzahl von Metallen (Ni, Cu, Au, Pt, Ag) angewendet werden kann.^[63] In diesem Verfahren werden z. B. Au-Nanopartikel auf ein Templat bestehend aus Thiol-funktionalisierten kolloidalen Silikakügelchen abgeschieden, die einen Durchmesser von einigen hundert nm aufweisen. Die so erhaltene Au-Monoschicht kann anschließend für die stromlose Abscheidung verschiedener Metalle genutzt werden. Der Prozess ergibt freistehende dünne Schichten mit geordneten monodispersen Poren von 200 bis 600 nm Durchmesser und relativ großen Oberflächen von 590 bis 1760 m² mol⁻¹ (10–30 m² g⁻¹) (im Fall von Ni). Eine ähnliche Technik, die durch Yan et al. beschrieben wurde, verwendet eine Anordnung von monodispersen Polystyrolkügelchen als Templat für die Herstellung von Filmen mit Porengrößen zwischen 250 und 500 nm.^[64] Hierbei wird das Templat zunächst mit einer Lösung von Nickelacetatoacetonat z. B. in Ethanol/Wasser-Gemisch oder Essigsäure infiltriert. Anschließend wird das Acetoacetonatsalz durch eine zweite Infiltration des Templat mit Oxalsäure ausgefällt. Die Salzablagerung wird schließlich kalziniert oder mit H₂ reduziert unter Bildung von NiO bzw. Ni. Zum Schluss wird das Templat weggebrannt, sodass ein freistehender poröser Film mit vergleichbaren Oberflächen wie bei der Methode von Jiang et al. zurückbleibt. Beide Templatansätze liefern Materialien mit regelmäßiger und geordneter Porosität, was von großer Bedeutung z. B. für optische Anwendungen und Metamaterialien ist. Allerdings sind die Verfahren auf die Herstellung dünner Schichten beschränkt.

Ein weiterer Templatansatz, der für die Herstellung von ungeordneten nanoporösen dünnen Metallschichten verwendet wird, ist die Entlegierung.^[33–35, 65] Bei dieser Methode wird zunächst eine Legierung des gesuchten Metalls mit einem oder mehreren reaktiveren Metallen hergestellt. Die Legierung enthält eine ausreichende Menge des gesuchten Metalls, um ein kontinuierliches perkolierendes Netzwerk zu bilden (bei Au typischerweise >16 Vol.-%). Hauptsächlich verwendet werden Legierungen aus Ag und Au oder Cu und Au. Die Legierung wird dann entweder elektrochemisch oder mit Säure geätzt, um das unedlere Metall zu entfernen, sodass ein nanoporöses Gerüst des verbleibenden Metalls zurückbleibt. Der Ansatz liefert dünne Schichten mit Poren <100 nm, lässt sich aber schlecht auf Abmessungen über

1 mm skalieren, weil die ablaufenden Prozess diffusionsbegrenzt sind. Die Methode bleibt daher auf dünne Schichten und kleine Monolithen beschränkt. Zudem ist die Methode aufgrund der speziellen Anforderungen an die Reaktivität der Legierungspartner auf wenige Metalle beschränkt. Ein industriell wichtiges Beispiel für die Anwendung der Methode ist der Raney-Nickel-Katalytor, der unter anderem für die Hydrierung von Alkenen und Arenen (z. B. Benzol zu Cyclohexan) eingesetzt wird.^[66] Raney-Nickel ist im Prinzip eine nanoporöse Form von Ni und wird durch Auswaschen von Al aus Ni/Al-Legierungen mit hochkonzentrierter Na-tronlauge (5 M) hergestellt. Das Material enthält ca. 85 Gew.-% Ni und weist spezifische Oberflächen zwischen 4100 und 5870 m² mol⁻¹ (70–100 m² g⁻¹) auf.^[67, 68]

Eine Variante der Entlegierung wurde kürzlich vorgestellt, die auch zur Herstellung von makroskopischen Monolithen nanoporöser Au-Schäume dienen kann. Bei dem Verfahren wird ein makroporöses Templat eingesetzt, um das oben angesprochene Diffusionsproblem zu umgehen.^[39] Zunächst wird Au (15 Atom-%) und Ag (85 Atom-%) stromlos auf mikrometergroßen Polystyrolkügelchen abgeschieden. Eine Suspension der metallbeschichteten Kügelchen wird dann über Filterpapier abgegossen. Das Polystyrol wird anschließend in einer Inertgasatmosphäre bei 400°C pyrolysiert, und zurück bleibt ein makroporöser Au/Ag-Schaum. Die Legierung wird schließlich durch Ätzen mit zunehmend konzentrierten Lösungen von Salpetersäure entmischt, und man erhält einen hierarchisch porösen Au-Schaum, d. h. einen makroporösen Schaum mit nanoporösen Au-Wänden (Abbildung 2). Optional können die Schäume auch durch Ex-

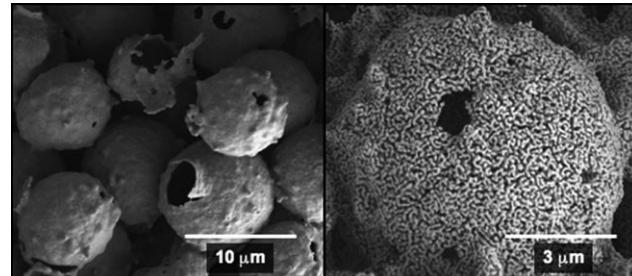


Abbildung 2. Hierarchisch poröser Au-Schaum, hergestellt durch Entlegierung einer Au/Ag-Legierung auf einem Polystyroltemplat (Bild: Dr. Jürgen Biener).

traktion mit überkritischem CO₂ getrocknet werden, wodurch Mikroporosität und Mesoporosität aufrechterhalten bleiben.^[39] Die Technik ermöglicht die Herstellung von nanoporösen Au-Schäumen in nahezu beliebiger Form mit äußeren Abmessungen von mehreren Zentimetern. Die einzelnen Arbeitsschritte sind relativ einfach, auch wenn der gesamte Prozess etwas langwierig ist. Allerdings bleibt auch diese Variante der Entlegierung auf einige wenige Metalle beschränkt. Ähnlich wie die entlegierten Au-Dünnenschichten enthalten auch die mit dieser Technik hergestellten Au-Schäume beträchtliche Mengen an Ag (bis zu 4.4 % an der Oberfläche).^[69–71] Für katalytische Anwendungen kann dies sogar von Vorteil sein, und tatsächlich wurde das verbesserte

katalytische Verhalten von entlegiertem Gold in der Oxidation von CO zu CO₂ auf nanometergroße Ag-Einschlüsse zurückgeführt.^[35]

3.4. Sol-Gel-Ansätze

3.4.1. Direkte Aggregation von Nanopartikeln

Trotz der zahlreich verfügbaren Sol-Gel-Techniken für die Synthese von Metallnanopartikeln hat sich die Anwendung solcher Methoden zur direkten Aggregation von Metallnanopartikeln zu Aerogelen als schwierig erwiesen. Brock et al. entwickelten eine Reihe von Synthesewegen zur Herstellung von Aerogelen aus Metallchalkogeniden und Metallphosphiden durch Synthese von tensidstabilisierten Nanopartikeln und anschließenden kontrollierten oxidativen Abbau der Tensidgruppen, um die Gelbildung herbeizuführen.^[18,72,73] Gacoin et al. untersuchten ausführlich die Herstellung von Nanopartikel-Gelen aus Metallchalkogeniden^[74] – ein Ansatz, der geraume Zeit nicht für praktikabel gehalten wurde^[75] – und ermittelten zwei wichtige Voraussetzungen, die für eine erfolgreiche Gelbildung mit Metallchalkogeniden erfüllt sein müssen: 1) Die Nanopartikel müssen eine Löslichkeit entsprechend etwa 30 Gew.-% aufweisen. 2) Die Möglichkeit muss gegeben sein, stabilisierende Liganden von den Nanopartikeln kontrolliert abzuspalten, um so die Sol-Gel-Aggregation herbeizuführen. Auf die Synthese von Metall-Aerogelen übertragen, bedeutet dies, dass man Metallnanopartikel mit hoher Löslichkeit in einem polaren Lösungsmittel benötigen würde. Allerdings sind solche Metallnanopartikel, sogar von gut untersuchten Elementen wie Au, nur begrenzt verfügbar.

Um das Potenzial dieses Ansatzes für die Herstellung von Metall-Aerogelen abzuschätzen, begannen wir nach einer hoch wasserlöslichen Sorte von Metall-Nanopartikeln mit abspaltbaren Liganden zu suchen. Uzun et al. hatten eine Technik zur Herstellung von Au-Nanopartikeln mit hoher Wasserlöslichkeit durch den Einsatz einer Zwei-Liganden-Methode entwickelt,^[76] die Au-Nanopartikel mit Löslichkeiten in Wasser von bis zu 30 Gew.-% liefert. Um den Ansatz zu testen, oxidierten wir wässrige Lösungen dieser Nanopartikel mit Wasserstoffperoxid in Konzentrationen zwischen 2 und 30 Gew.-% (mithilfe einer modifizierten Variante des von Gacion et al. beschriebenen Verfahrens). 48 Stunden nach Zusatz von 30 Gew.-% H₂O₂ waren poröse nanostrukturierte, orangefarbene Partikel ausgefallen (Abbildung 3). Bei geringeren H₂O₂-Konzentrationen wurde das Auftreten einer festen Phase nicht beobachtet. Diese Beobachtung eines fällungsbasierten Sol-Gel-Prozesses (im Unterschied zur einheitlichen Gelbildung der gesamten Lösungsphase) verdeutlicht abermals, dass die Entwicklung eines direkten Sol-Gel-Ansatzes zur Herstellung von nanoporösen Metall-Gelen und Metall-Aerogelen eine Herausforderung ist, denn selbst 30 Gew.-% der Au-Nanopartikel reichten nicht aus, um einen normalen Sol-Gel-Übergang herbeizuführen. Die Tatsache, dass sich überhaupt solche Agglomerate von Nanopartikeln bilden konnten, lässt jedoch hoffen, dass das Prinzip der kontrollierten Ligandenabspaltung für den Aufbau eines Gelnetzwerks metallischer Nanopartikel geeignet sein könnte.

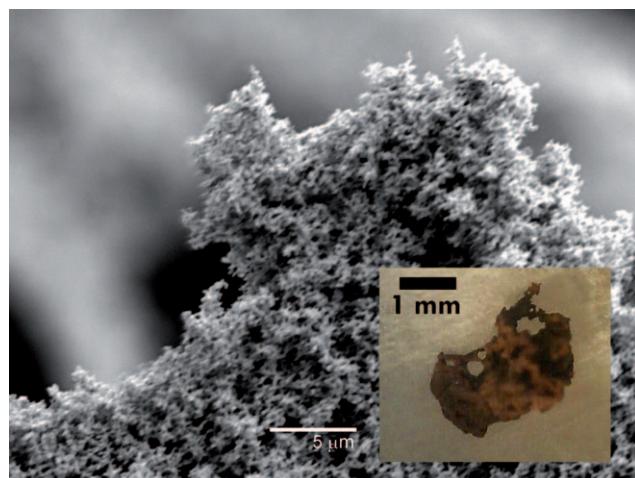


Abbildung 3. SEM-Aufnahme der porösen Struktur, die durch Ausfällung von wasserlöslichen Au-Nanopartikeln nach oxidativer Ligandenabspaltung gebildet wurde. Die Bildung dieser Struktur gibt Hinweise darauf, wie ein direkter Sol-Gel-Ansatz für die Herstellung von Au-Aerogelen funktionieren könnte. Einschub: Lichtmikroskopische Aufnahme des porösen Au-Niederschlags.

(anschließendes überkritisches Trocknen würde dann ein Aerogel liefern).

3.4.2. Metall-Aerogele durch Nanoverhüttung

Einer der wirksamsten Ansätze zur Herstellung von NMFs ist die von Leventis et al. beschriebene Nanoverhüttungstechnik, mit der kürzlich die erste Synthese von Fe-Aerogelen ausgehend von Polymer-Metallocid-Aerogelen (erhalten durch ein Sol-Gel-Verfahren) gelang.^[40,77] Der Ansatz ist sehr analog zu allen anderen Verfahren für die Herstellung von NMF-Aerogelen und liefert hochgradig mesoporöse Materialien (d.h. mit einem hohen Anteil von Poren zwischen 2 und 50 nm Durchmesser) mit hohen spezifischen Oberflächen von 5300 bis 16 800 m² mol⁻¹ (95–300 m² g⁻¹) und einer 170-mal geringeren Dichte (0.046 g cm⁻³) als massives Eisen.

Die Methode der Nanoverhüttung erinnert an die pyrolytische Verkohlung, wie sie für die Umwandlung von polymeren Resorcin-Formaldehyd(RF)-Aerogelen in Kohlenstoff-Aerogele angewendet wurde.^[22] Die Nanoverhüttung beginnt mit der Sol-Gel-Synthese eines Hybridgels bestehend aus einem verzahnten nanostrukturierten Netzwerk des RF-Polymer und Eisenoxid. Zur Synthese des Gels wurde eine Säure-katalysierte Variante^[78] der von Pekala et al. entwickelten Sol-Gel-Methode^[20,22] mit der Epoxid-unterstützten Gelierung von Metallsalzen (zur Herstellung von Metallocid-Gelen nach Gash und Tillotson)^[11] kombiniert, wobei das Brönsted-saure Metallsalz (z. B. Nitrat oder Chlorid) sowohl als Quelle für das Metallocid-Netzwerk als auch als Katalysator für die RF-Polymerisation genutzt wird.^[41] Das RF-Eisenoxid-Gel wird anschließend überkritisch getrocknet, um das RF-Eisenoxid-Aerogel zu erzeugen. Zum Schluss wird das Aerogel unter Argon bei 800–1000 °C pyrolysiert, wobei das RF-Netzwerk zu Kohlenstoff dehydratisiert wird (ähnlich wie bei der Synthese von Kohlenstoff-Aerogelen). Bei der

Pyrolyse entsteht CO_2 neben amorphem Kohlenstoff und CO , die das Eisenoxid-Netzwerk zu metallischem Eisen reduzieren. Dieser Prozess ist völlig analog zur Verhüttung von Eisenoxid mit Koks bei der Roheisenproduktion. Während bei der Verhüttung von massivem Eisenoxid CO als das aktive Reduktionsmittel fungiert, wird für diese Materialien angenommen, dass das innige Gemenge aus nanopartikulärem Kohlenstoff und Metalloxiden sowie der vergleichsweise Mangel an Sauerstoff eine direkte Festkörperreduktion bedingt.^[79] Diese Hypothese wird durch die Tatsache bestärkt, dass polymervernetzte Proben, d.h. Proben, deren RF-Eisenoxid-Netzwerke mit einem Polymer beschichtet sind („x-Aeroge“), um rund 400 K niedriger schmelzen als unbehandeltes RF-Eisenoxid. In diesen Proben schmelzen die Vernetzungspolymere früh (bei ca. 200 °C), wodurch eine effiziente Vermengung und schnelle Reaktion der RF-Komponente mit den Eisenoxid-Nanopartikeln induziert wird. Je nach Pyrolysetemperatur, die zur Verhüttung des Aerogels angewendet wird, besteht der entstehende mesoporöse Schaum entweder aus einer Mischung aus Eisencarbiden und Kohlenstoff oder aus nahezu reinem metallischem Eisen (nachgewiesen durch PXRD) mit nur kleinen Anteilen von Restkohlenstoff (nachgewiesen durch EDAX) (Abbildung 4). Insgesamt werden in diesem Prozess rund zwei

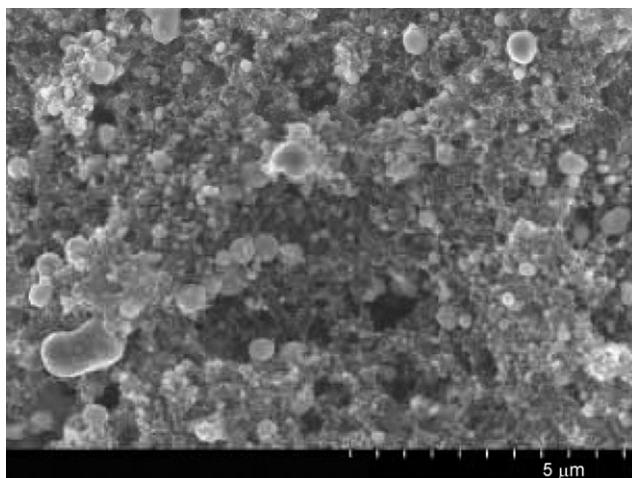


Abbildung 4. SEM-Aufnahme von Fe-Aerogelen, die durch Nanoverhüttung von (Resorcin-Formaldehyd)-Eisenoxid-Aerogelen hergestellt wurden (Bild: Dr. Nicholas Leventis).

Drittel der Masse des ursprünglichen Aerogels verdampft (Abbildung 5). Fe-Aerogele, die mit dieser Technik hergestellt werden, sind magnetisch und elektrisch leitfähig.

Die Methode der Nanoverhüttung wurde auch auf Co, Ni, Cu^[80] und das Hauptgruppenmetall Sn angewendet (Abbildung 6) und hat ein enormes Potenzial für die Herstellung nanoporöser Metallschäume verschiedenster Metalle und möglicherweise sogar von Metallcarbid-Schäumen. Ein sehr attraktiver Aspekt der Methode ist, dass sowohl die Zusammensetzung als auch die Porosität des Produkts durch kontrolliertes Glühen gezielt abgestimmt werden können. Des Weiteren führt die Pyrolyse von Polyisocyanat-vernetzten RF-Metalloxid-x-Aerogelen zu makroporösen Metallschäumen.



Abbildung 5. Von links nach rechts: RF-Eisenoxid-Aerogel; mit Polyisocyanat vernetztes RF-Eisenoxid-x-Aerogel; durch Nanoverhüttung hergestelltes, mesoporöses Fe-Aerogel; makroporöses Fe-Aerogel, hergestellt durch Nanoverhüttung von mit Polyisocyanat vernetzten x-Aerogelen (Bild: Nicholas Leventis).

me mit Poren zwischen 1 und 10 μm Durchmesser, wodurch nun auch der Bereich zwischen den Porengrößen der NMFs und denen makrozellulärer Metallschäume zugänglich ist.

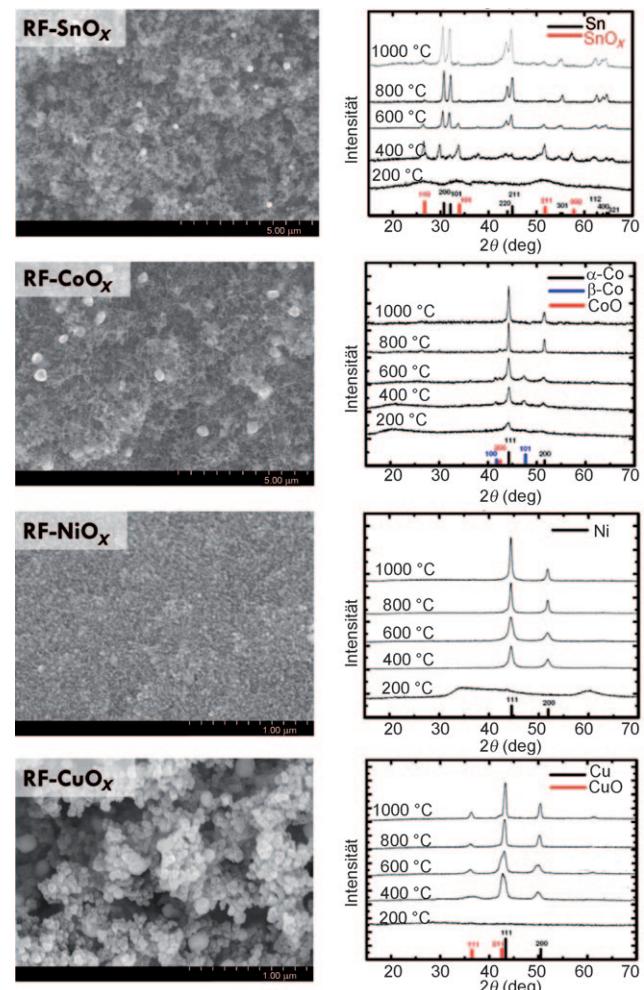


Abbildung 6. Links: SEM-Aufnahmen von RF/Metalloxid-Aerogelen. Rechts: Zusammensetzung der Produktphasen in Abhängigkeit von der Nanoverhüttungstemperatur (PXRD-Spektren) (Daten mit freundlicher Genehmigung von Nicholas Leventis).^[79]

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Technik auf gut etablierten Methoden und Apparaturen für die Verarbeitung von Aerogelen zurückgreift und im Prinzip auf Monolithe beliebiger Form mit Abmessungen im Zentimeterbereich skaliert werden kann. Wie andere Aerogelverfahren erfordert die Technik aber einen zeitaufwendigen diffusionsbegrenzten Lösungsmittelaustrausch, und es ist unklar, ob sie auf Metalle übertragen werden kann, die keine stabilen Netzwerkoxide bilden (z. B. Au) oder die nicht carbothermisch aus ihren Oxiden reduziert werden können (z. B. Ti, Zr).^[81-83] Zum jetzigen Zeitpunkt sind relativ hochwertige Monolithe mit guter Formkontrolle erreichbar, wenngleich es noch Probleme mit Volumenänderungen und gelegentlichen Rissbildungen während der Pyrolyse gibt. Andererseits bieten sich zahlreiche Strategien an, um diese Probleme zu umgehen.

3.4.3. Synthese von nanostrukturierten Metallpulvern in überkritischen Phasen

Bei einem unserer Versuche zur Herstellung von Metall-Aerogelen zeigte sich ein potenzieller Zugang zu hochreinen nanostrukturierten Metallpulvern mit Charakteristika von Aerogelen auf.^[84] Bei dieser Methode wird eine Suspension des betreffenden Metallacetats in Methanol auf überkritische Bedingungen erhitzt, wodurch das Salz durch das Methanol zum Metall reduziert wird. Die entstehenden Metallatome sintern zu größeren Partikeln, die ebenfalls aggregieren. Nach Entlüften des überkritischen Methanols bleibt ein feines nanostrukturiertes metallisches Pulver zurück, das in seiner Mikrostruktur mit monolithischen NMFs vergleichbar ist. Die Methode ist nicht auf verhüttungsfähige Metalle beschränkt und konnte auf Cu, Au, Pd und Cu-Pd-Legierungen angewendet werden. Sie dürfte außerdem auf viele weitere leicht reduzierbare Salze anwendbar sein (Ag, Pt, Bi, Rh, As, Os, Se, Te usw.).

3.5. Pyrolyse von Metallsalz/Dextran-Pasten

Walsh et al. entwickelten einen der Nanoverhüttung ähnelnden Prozess, bei dem Pasten des Polysaccharids Dextran mit Metallsalzen vermengt und auf Temperaturen zwischen 500 und 900°C erhitzt werden, wodurch makroporöse metallische Schwämme aus Ag, Au, CuO und Kompositmaterialien erhalten wurden.^[85] Je nach Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung sind Schäume mit Poren von 1 bis 50 µm Durchmesser, Partikel/Stegen von 1 bis 15 µm Größe und Oberflächen von 0.5 bis 1 m²g⁻¹ zugänglich. Obwohl die so hergestellten Schaumstoffe wenig nanoporös oder nanostrukturiert sind, nehmen sie mit ihrem Verhältnis von Porengröße zu Dichte einen interessanten Zwischenbereich zwischen NMFs und makrozellulären Schaumstoffen ein, und sie könnten als Vorstufen für NMFs in Frage kommen.

3.6. Verbrennungssynthese

Methoden der Verbrennungssynthese (auch bezeichnet als selbstpropagierende Hochtemperatursynthese oder SHS)

beruhen auf der Zersetzung energetischer Substanzen zu Produktmaterialien. Bei einer Verbrennungssynthese dient die aus der Verbrennung eines Vorstufengemisches freiwerdende Energie als Triebkraft für Reaktionen mit hohen Aktivierungsenergien. Verbrennungssynthesen wurden zur Herstellung einer breite Palette von Materialien beschrieben, darunter Metalloxide, Keramiken und intermetallische Verbindungen in Form von Pulvern, Fasern und Schaumstoffen.^[86]

Kürzlich synthetisierten Erri et al. Ni- und Ni/NiO-Schäume mit Poredurchmessern von 100 µm bis 1 mm durch Verbrennung von Nickelnitrat mit Glycin in Luft.^[87] Über das Verhältnis von Nickelnitrat zu Brennstoff konnten die Zusammensetzung der Schäume und die Propagation der Verbrennungswelle gesteuert werden. Die Kontrolle der Wellenpropagation ist wichtig, um eine bevorzugte Bildung von Schäumen gegenüber Pulvern zu erreichen; letztere entstehen bei einer zu schnellen Propagation der Verbrennungswelle. Im Prinzip kann die Technik auf eine Vielzahl von Materialien ausgedehnt werden und ist wesentlich billiger und weniger toxisch als bisherige CVD-Verfahren, die zur Synthese von Ni-Schäumen mit ähnlichen Porengröße-Dichte-Verhältnissen eingesetzt wurden. Die hergestellten Materialien sind nicht nanoporös und weisen relativ kleine spezifische Oberflächen von 50 bis 200 m²mol⁻¹ (0.8–3.5 m²g⁻¹) auf.

Eine andere Art von Verbrennungssynthese zur Herstellung von NiAl-Schäumen wurde von Hunt et al. vorgestellt.^[88] In diesem Prozess wurden nanoskalige Al-Partikel mit fluorierten organischen Liganden passiviert (C₁₃F₂₇COOH), die zusätzlich als Vergasungsmittel dienten. Die Partikel wurden anschließend mit mikrometergroßen Ni-Partikeln vermengt, zu Pellets gepresst und mithilfe eines Lasers entzündet. Das Ergebnis war die Bildung eines porösen NiAl-Schaums mit einer Porosität zwischen 10 und 80%, je nach Menge des Vergasungsmittels. Die Schaumstoffe könnten als Vorstufen für nanoporöse Raney-Ni-Schaumstoffe dienen (durch Auswaschung von Al mit konzentrierter Natronlauge).

Die Verbrennungssynthese von Metallschäumen mit nanoporöser Struktur wurde erstmals durch unsere Arbeitsgruppe vorgestellt, wobei wir Metallkomplexe des Stickstoffreichen Liganden [1(2)H-Tetrazol-5-yl]amin (Bistetrazolamin oder BTA) einsetzen. Hierzu wurden zunächst die Metall-Bistetrazolamin(MBTA)-Komplexe synthetisiert, zu Pellets gepresst und unter Inertgasatmosphäre entzündet. Das Ergebnis ist die Bildung von Metallschäumen mit Poredurchmessern zwischen wenigen Nanometern bis mehreren Mikrometern und Streben bestehend aus nanometergroßen Partikeln und Fasern (Abbildung 7). Wie wir im folgenden Abschnitt 4 zeigen, kann die Methode auf eine breite Palette von Metallen und Keramiken ausgedehnt werden und bietet Zugang zu Materialien mit bemerkenswert hohen Oberflächen zwischen 2000 und 11 400 m²mol⁻¹ (10–260 m²g⁻¹). Wir bezeichnen Materialien, die durch die Verbrennung von MBTA-Komplexen hergestellt wurden, als „Nanoschäume“, da sie nicht nur nanoporös sind, sondern auch nanostrukturiert – eine Eigenschaft, die sie von makroporösen Metallschäumen abhebt und ganz neue technische Anwendungen verspricht.



Abbildung 7. Oben links: Fe-Nanoschaum neben einem unverbrannten Pellet eines [Fe(BTA)]-Komplexes. Oben rechts: Ovale und kreisförmige Cu-Nanoschäume. Im Unterschied zu Fe-Nanoschäumen behalten Cu-Nanoschäume die Form und Größe des unverbrannten Pellets bei. Unten: Co-Nanoschäume mit Porositäten im Bereich nm bis mm.

4. Verbrennungssynthese mit Bistetrazolamin-Metall-Komplexen

4.1. Ursprünge der Methode

Die Verbrennungssynthese zur Herstellung von Metall-Nanoschäumen wurde bei Untersuchungen einer Klasse von energetischen Salzen und Übergangsmetallkomplexen in Los Alamos entdeckt. Chavez et al. hatten die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze sowie Kupfer-Komplexe mehrerer Tetrazole synthetisiert (in erster Linie Bistetrazol (BT) und Bistetrazolamin (BTA)).^[89] Auch Klapötke et al. untersuchten diese und ähnliche Komplexe eingehend.^[90–104] Solche Verbindungen werden in der Pyrotechnik eingesetzt und verbrennen farbig durch Anregung von Metallatomen, die im Verbrennungsprozess freigesetzt werden. Als Beiprodukte entstehen fast ausschließlich N₂ und CO₂. Der Ansatz wurde später auf Übergangsmetallkomplexe ausgedehnt, deren Verbrennungsverhalten wir durch Messung der druckabhängigen Abbrandgeschwindigkeiten zu charakterisieren versuchten. Beim Versuch, die Verbrennung von FeBTA aufzuzeichnen, verdunkelte sich die Kamera, mit der wir ein Pellet des Materials im Innern eines Druckbehälters filmten, und wir glaubten zunächst, das Experiment wäre fehlgeschlagen. Nach Öffnen des Behälters fanden wir einen grauen Schaum sehr geringer Dichte, der bei Kontakt mit einer Flamme zu einem rostfarbenen Material von ungefähr gleichbleibenden Abmessungen abbrannte. Die Charakterisierung des grauen Schaums ergab eine Zusammensetzung von ca. 50 Gew.-% elementarem Fe und 50 Gew.-% organischen Rückständen

sowie eine komplexe poröse Nanostruktur. Die einfache reduktive Wärmebehandlung des Schaums unter H₂ führte zu einem Material, das wir heute als Eisen-Nanoschaum kennen.

In der Folge erweiterten wir diese Verbrennungssynthesemethode auf eine Vielzahl von Metallen und Nichtmetallen und untersuchten eine Reihe von Parametern, über die wir die Morphologie und Eigenschaften der Materialien zu kontrollieren versuchen.

4.2. Phänomenologische Beschreibung der Verbrennungssynthese

4.2.1. Verbrennungsverhalten Stickstoff-reicher Komplexe

Die erfolgreiche Verbrennungssynthese von Nanoschäumen ist einem relativ ungewöhnlichen Zersetzungsvorverhalten der MBTA-Komplexe zu verdanken. Nur wenige Stickstoffreiche Übergangsmetallkomplexe zerersetzen sich durch einen Prozess der stetigen Verpuffung (ein relativ langsamer, selbsterhaltender Verbrennungsprozess, der ohne Außenluft auskommt), und viel häufiger kommt es zu einer Detonation (ein Verbrennungsprozess, der so schnell ist, dass eine Überschallwelle entsteht). Letzteres wäre offensichtlich kein erwünschter Verlauf für die Verbrennungssynthese monolithischer Materialien.

Bekannte Beispiele energetischer Metallverbindungen sind einfache Salze wie Azide, Fulminate, Acetylide, Pikrate und Styfnate oder auch größere Metallkomplexe von 5-H-Tetrazol, Aminonitrotetrazolen, 5-Nitrotetrazolen, Azotetrazolaten und Tetraaminen.^[105] Viele dieser Materialien detonieren leicht beim Kontakt mit einer Flamme und oft auch schon bei leichter Reibung oder Stoß.^[106] In Tabelle 1 sind die Verbrennungseigenschaften einiger energetischer Metallkomplexe bei Umgebungsdruck aufgeführt. (Als einzige einfache energetische Salze sind in Tabelle 1 die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure genannt, da die meisten anderen einfachen energetischen Salze Sauerstoff enthalten und damit für die Verbrennungssynthese von Materialien aus reduzierten metallischen Spezies nicht in Frage kommen.) Bezuglich ihrer Zersetzung zeigen die meisten Stickstoff-reichen Metallkomplexe ein „Alles oder nichts“-Verhalten, sind also entweder extrem detonationsempfindlich oder inert. Zum Beispiel weist Natriumazid eine niedrige Bildungswärme auf, und seine Verbrennung wird ohne ein Oxidationsmittel (z. B. Eisenoxid, das in Treibsätzen von Airbags enthalten ist) nicht aufrechterhalten. Übergangsmetallazide (Cu, Ag, Pb) weisen dagegen sehr hohe Bildungswärmen auf und können bei Entzündung heftig explodieren, wobei disperse Nanopartikel freigesetzt werden. Selbst bei der langsamen, kontrollierten Zersetzung von Silberazid in einem Elektronenstrahl wurden disperse, aber regelmäßige Ag-Nanopartikel mit Abmessungen um 100 nm erzeugt.^[107]

4.2.2. MBTA-Komplexe und der Goldlöckchen-Effekt

Tabelle 1 enthält auch die Liganden Bistetrazol, Bistetrazolamin und Azotetrazol (AzT), die verbrückte Tetrazolringe enthalten. Die Strukturen sind sehr ähnlich, mit dem Unterschied eines zusätzlichen Stickstoffs in der Brücke beim Azotetrazol und dem Fehlen einer Stickstoffbrücke beim

Tabelle 1: Gängige Stickstoff-reiche Säuren, aus denen energetische Metallsalze oder Metallkomplexe erzeugt werden können.

	Bistetrazolamin	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	schnelle Verpuffung nicht brennbar langsame Verpuffung
	Stickstoffwasserstoffsäure	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	explodiert nicht brennbar empfindlich/explodiert
	5-H-Tetrazol	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	schwach brennbar nicht brennbar explodiert
	5-Aminotetrazol	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	schwach brennbar nicht brennbar kann explodieren
	5-Aminonitrotetrazol	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	schnelle Verpuffung schnelle Verpuffung empfindlich/explodiert
	Azotetrazol	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	Zersetzung sehr empfindlich wenn trocken/explodiert sehr empfindlich/explodiert
	Bistetrazol	H^+ Alkali- und Erdalkalimetalle Übergangsmetalle	schnelle Verpuffung nicht brennbar nicht brennbar bis explosiv

Bistetrazol. Trotz dieser sehr ähnlichen Strukturen führt das Hinzufügen oder Entfernen von nur einem Stickstoffatom in der Brücke zu erheblichen Unterschieden im Zersetzungerverhalten der entsprechenden Metallkomplexe. Komplexe von BT sind in den meisten Fällen nicht brennbar (manchmal aber explosiv), während Komplexe von AzT extrem empfindlich sein können und leicht explodieren. Komplexe von BTA sind hingegen nur schwach energetisch. Dieser Trend bedingt einen „Goldlöckchen-Effekt“, der etwas über den Nutzen der Komplexe für die Verbrennungssynthese aussagt (Abbildung 8): BT-Komplexe erlöschen von selbst bei der Verbrennung, AzT-Komplexe sind zu energetisch, um monolithische Materialien liefern zu können, und BTA-Komplexe sind „genau richtig“, indem sie ein ausgeglichenes energetisches Verhalten und die notwendigen chemischen Eigenschaften haben, um nützliche Materialien zu gewinnen. So sind die BTA-Komplexe in einem außergewöhnlichen Bereich des Verbrennungsverhaltens angesiedelt, indem sie einerseits die Verbrennung aufrechterhalten, andererseits aber nicht zerfallen und zugleich eine reduktive Umgebung

für die Bildung von Metallstrukturen schaffen. Die meisten energetischen Übergangsmetallkomplexe sind „zu heiß“, nichtenergetische Übergangsmetallkomplexe sind hingegen „zu kalt“.

4.2.3. Der Übergang vom Molekül zum Schaum

Während der (entropiemaximierenden) Verbrennung der MBTA-Komplexe werden die Metallatome durch anwesenden Stickstoff und Kohlenstoff zum nullwertigen Zustand reduziert und mit einer beträchtlichen kinetischen Energie freigesetzt. Die Metallatome agglomerieren daraufhin zu kleinen nanometergroßen Körnern, die sich wiederum zu größeren kontinuierlichen Streben zusammenlagern. Deren räumliche Anordnung wird durch die schnelle Ausbreitung des N_2 -Gases unter Bildung des Nanoschaums bestimmt. Infolgedessen sind die mittlere Porengröße und die mittlere Partikelgröße in Metall-Nanoschäumen nicht unbedingt miteinander korreliert. Abbildung 9 illustriert die einzelnen Schritte dieses Prozesses.

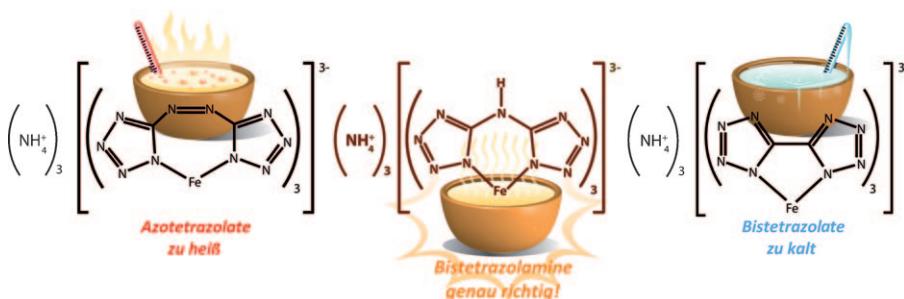


Abbildung 8. Das milde energetische Verhalten der Bistetrazolamin-Liganden ermöglicht die Bildung von Metall-Nanoschäumen. Ähnliche Stickstoff-reiche Liganden sind entweder zu träge oder zu energiereich.

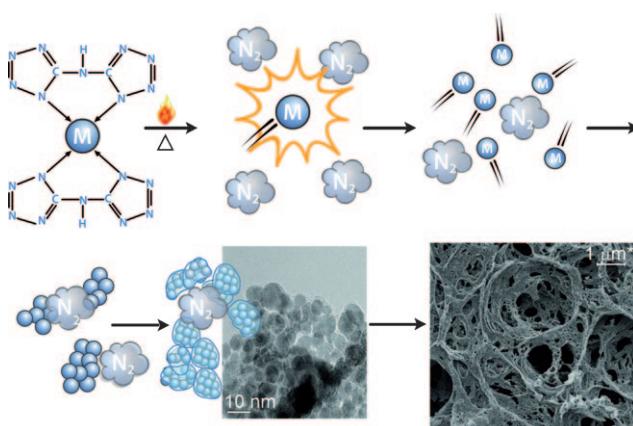


Abbildung 9. Skizze der dynamischen Bildung von Metall-Nanoschäumen durch Verbrennungssynthese von Metall-BTA-Komplexen.

Verschiedene Untersuchungen der Porosität von Metall-Nanoschäumen, die durch Verbrennungssynthese erzeugt wurden, zeigen einen typischen Porengrößenbereich zwischen 10 und 200 nm. BJH-Analysen ergeben zumeist Werte im Mesoporenbereich (2–50 nm), ein vollständigeres Bild wird jedoch gewonnen, wenn diese Daten mit Ultrakleinwinkelneutronenstreuung (USANS) und SEM-Analyse gekoppelt werden. Abbildung 10 zeigt die durch USANS und SEM-Analyse ermittelten Porengrößenverteilungen von Pt-Nanoschäumen, die bei einem Überdruck von 3.6 MPa Ar hergestellt wurden. Das BJH-Modell ergibt für diese Materialien Porenflächen von 1.9 bis 53 000 nm², mit einer mittleren Porenfläche von 9.4 nm² (entsprechend einem Porendurchmesser von 3.1 nm). Die USANS- und SEM-Analysen weisen jedoch darauf hin, dass die Mehrheit der Porenflächen in einen Bereich um 10 000 nm² fällt (entsprechend 100 nm Durchmesser). Die Auswertung der USANS-Daten mit einem Entropiemaximierungsansatz („Maxent“) und einem normallogarithmischen Modell („Logspheres“) sind in guter Übereinstimmung mit zuvor beschriebenen SANS-Messungen an nanostrukturierten energetischen Materialien.^[108] So können Nanoschäume als teilweise mesoporös (Poren 2–50 nm; wie Aerogele) und teilweise makroporös (Poren > 50 nm) beschrieben werden. In Anbetracht dessen, dass diese Nanoschäume eine Porosität im Bereich von 50 bis

200 nm aufweisen und somit eine deutlich größere Oberflächen haben als Materialien mit mikrometergroßen Porendurchmessern (die man als makroporös bezeichnet), halten wir den Begriff „nanoporös“ für angemessen. Wir weisen aber darauf hin, dass es keinen offiziell vereinbarten Größenbereich für die Verwendung dieses Begriffs gibt.

Die meisten der von uns untersuchten MBTA-Komplexe haben sich als nur leicht energetisch erwiesen (mit der bemerkenswerten

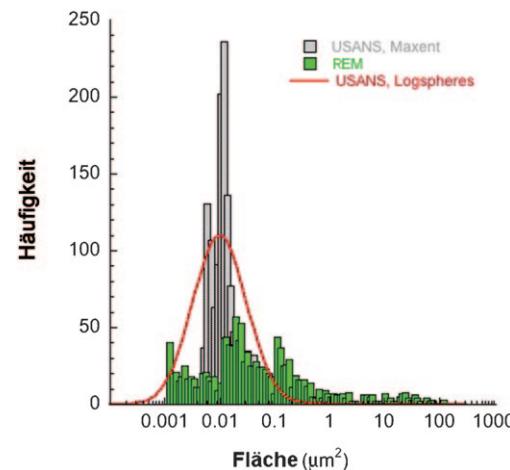


Abbildung 10. Porenstatistik von Pt-Nanoschäumen, gemessen durch USANS und SEM-Analyse. Es werden Porengrößen zwischen 10 und 200 nm Durchmesser beobachtet.

Ausnahme des BTA-Komplexes von Gold; siehe Abschnitt 4.5.5). Dennoch besteht eine gewisse Abstufung des energetischen Verhaltens abhängig vom Übergangsmetall, die sich in der Monolithkohäsivität und Porosität der Nanoschäume äußert.

Einblicke in den Bildungsmechanismus von Metall-Nanoschäumen lassen sich aus der Messung der Bildungswärmen und der Berechnung der adiabatischen Flammentemperaturen der MBTA-Komplexe erhalten (Tabelle 2).^[109] Bedeutsam ist, dass alle in Tabelle 2 aufgeführten Komplexe den Schmelzpunkt der entsprechenden Festkörpermetalle unterschreiten. Die Daten deuten darauf hin, dass während der Schaumbildung kein Schmelzvorgang auftritt, sondern dass die Schaumbildung durch schnelles Sintern oder lokale Schmelzvorgänge an der Oberfläche in einem starken Ungleichgewichtszustand erfolgt.^[110]

Wir haben einen Fall gefunden (das Disilbersalz von BTA), bei dem die adiabatische FlammenTemperatur des MBTA-Komplexes höher zu sein scheint als der Schmelzpunkt des entstehenden Metalls. Ein Hochgeschwindigkeitsvideo und die Nachverbrennungsanalyse dieses Komplexes offenbaren, dass FlammenTemperaturen höher als der Schmelzpunkt erreicht werden. Abbildung 11 zeigt, dass die

Tabelle 2: Bildungswärmen und adiabatische Flammentemperaturen von Bistetrazolamin-Komplexen.

Komplex	Formel	Molekulargewicht	Bildungswärme [kJ mol ⁻¹]	Dichte [g cm ⁻³]	Adiabatische FlammenTemperatur [K] ^[a]	Schmp. des Festkörpers [K]
Ammoniumtris(bistetrazolamin)-Fe ^{III}	C ₆ H ₁₅ N ₃₀ Fe	563.23	767.8	1.847	1219.3	1811
Ammoniumbis(bistetrazolamin)amin)-Ni ^{II}	C ₆ H ₁₀ N ₂₀ Ni	396.95	-10.4	1.734	621.4	1728
Ammoniumtris(bistetrazolamin)amin)-Co ^{III}	C ₆ H ₁₅ N ₃₀ Co	566.32	781.8	1.856	1237.2	1768
Bistetrazolamin-Cu ^{II} -Diammoniak	C ₂ H ₇ N ₁₁ Cu	248.70	52.6	1.767	708.0	1358
Ammoniumbis(bistetrazolamin)-Pd ^{II}	C ₆ H ₁₀ N ₂₀ Pd	444.68	336.7	— ^[b]	— ^[b]	1828
Ammoniumbis(bistetrazolamin)-Pt ^{II}	C ₆ H ₁₀ N ₂₀ Pt	533.34	-109.2	— ^[b]	— ^[b]	2041

[a] Berechnet bei 1.01 bar. [b] Keine Daten vorhanden.

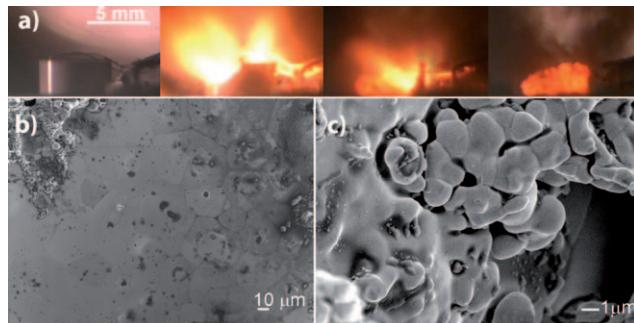


Abbildung 11. a) Eine Bildsequenz der Ag₂BTA-Verbrennung zeigt die Hochtemperaturbildung und Selbstsinterung von Ag-Metall. b,c) SEM-Aufnahmen b) des erstarrten Ag-Metalls und c) des porösen Bereichs in der oberen linken Ecke in (b).

Verbrennung des Komplexes mit einem hellorangen Leuchten stattfindet und das resultierende Silbermetall zu einem nichtporösen Barren sintert. Die SEM-Analyse des Produkts (Abbildung 11b,c) bestätigt, dass der Barren in der Tat stark gesintert ist und nur ein geringer Anteil an porösen Bereichen verbleibt. Dieser Befund zeigt, dass für die erfolgreiche Bildung eines Nanoschaums die FlammenTemperatur der Verbrennungsfront unter dem Schmelzpunkt des Festkörpermetalls bleiben muss, um das Sintern der Metall-Monolithen zu verhindern. So lässt sich auf der Grundlage der thermodynamischen Daten eines bestimmten MBTA-Komplexes eine grobe Vorhersage über die mögliche Bildung eines Nanoschaums durch Verbrennungssynthese treffen. Andere Variablen, die für eine solche Prognose ebenfalls berücksichtigt werden müssen, sind das Verhältnis zwischen Metall- und Gas-bildenden Atomen und das Reduktionspotential des Metalls, d. h., ob das Metall mit dem im Verbrennungssystem vorliegenden Treibmittel in einen nullwertigen Zustand reduziert werden kann.

4.2.4. Ein molekular integriertes Treibmittel

Ein wichtiger Aspekt bei der Bildung von Nanoschäumen ist die Rolle des Stickstoffs und anderer gasförmiger Produkte, die bei der Verbrennung freigesetzt werden. Bei der Zersetzung eines MBTA-Komplexes wird ein großes Volumen an Gas erzeugt, das im Endeffekt als internes Treibmittel dient und für die Bildung der meisten Poren zuständig ist.

Eine zweite Rolle des Gases ist die Reduktion des Metalls in den nullwertigen Zustand, weshalb das Gasgemisch auch relativ frei von oxidierenden Gasspezies sein muss. Bei sehr elektropositiven Metallen kann erwartet werden, dass sie mit dem Stickstoff des Liganden Metallnitride bilden. Dieser Ansatz wurde von Frank et al. genutzt, um durch Detonationssynthese von Galliumazid disperse GaN-Nanokristalle herzustellen.^[111]

4.3. Synthese von Metall-BTA-Komplexen

Einer der Vorteile der MBTA-Verbrennungssynthese liegt darin, dass eine großen Zahl von Komplexen durch einfache wässrige Synthese zugänglich ist. BTA-Liganden können durch eine Methode von Naud et al. hergestellt werden^[112] (siehe auch die Synthesen von Friedrich et al. und Klapötke et al.^[90,94]). Hierbei wird zunächst Natriumdicyanamid mit Natriumazid (das zu einem pK_s von weniger als 1 angesäuert wird) zu Natriumbistetrazolamin (NaBTA) umgesetzt. NaBTA wird dann gründlich mit Natriumnitrit ($NaNO_2$) gespült, um die restlichen Azide zu zerstören. Als nächstes wird NaBTA mit HCl behandelt, um die freie Säure Bistetrazolamin-Monohydrat (BTAW) zu erzeugen, die dann umkristallisiert wird. BTAW wird anschließend mit 2 Äquivalenten Ammoniumhydroxid behandelt, und man erhält ein hochlösliches Diammoniumsalz (DA-BTA), das beim Verdampfen des Lösungsmittels einen weißen Niederschlag von Diammoniumphosphatbistetrazolamin-Monohydrat (DA-BTAW) bildet.

Das so erhaltene DA-BTAW kann in wässriger Lösung mit einer Reihe von Metallsalzen (Chloriden, Nitraten, Perchloraten) zu den gewünschten MBTA-Komplexen umgesetzt werden.^[113,114] In Abbildung 12 ist die Kristallstruktur von CoBTA dargestellt. Die Zahl und Anordnung der BTA-Liganden am Metallzentrum hängt von der Art des verwendeten Metalls ab (Tabelle 3). Zum Beispiel ergibt die Reaktion von DA-BTAW mit Eisenperchlorat einen Eisen-Komplex mit drei BTA-Liganden. Die Reaktion von DA-BTAW mit Tetrachloraurat ($HAuCl_4$) liefert zwei Komplexe: einen mit zwei BTA- und einem Wasser-Liganden und einen mit drei BTA-Liganden. In einigen Fällen, z. B. bei den Edelmetallen der Gruppe 10, behindert die geringe Löslichkeit die Komplexbildung, sodass die Reaktionsmischung erhitzt werden muss. Zum Beispiel wird PdBTA durch Umsetzung einer er-

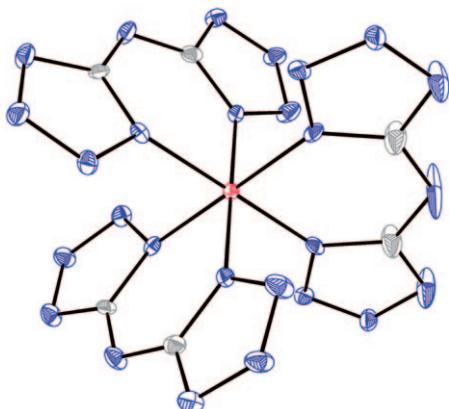


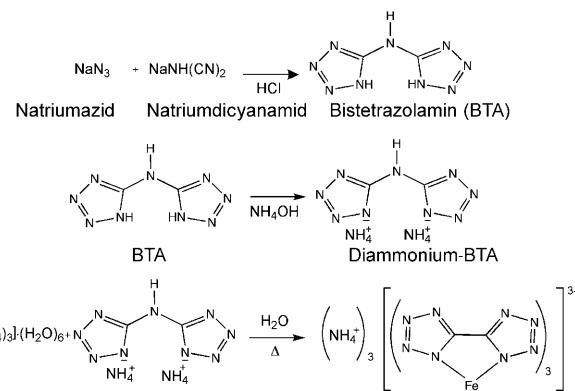
Abbildung 12. Struktur von CoBTA im Kristall (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit), das zur Verbrennungssynthese von Co-Nanoschäumen verwendet wird. Grau C, blau N, rot Co.

Tabelle 3: Übergangsmetall-Bistetrazolamin-Komplexe für die Herstellung von Metall-Nanoschäumen durch Verbrennungssynthese.

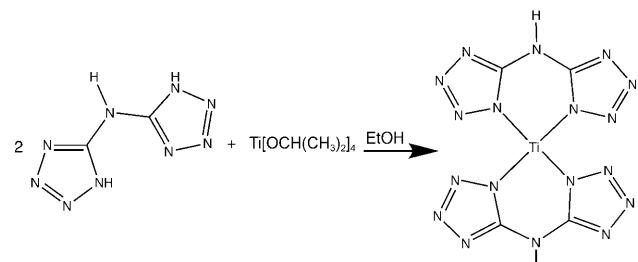
Metall	Zahl der BTA-Liganden pro Metallatom	Habitat des Nanoschaums
Fe	3	aschig
Co	3	aschig
Ni	2	aschig (Autoverbrennung) oder mäßig robust (bei joulescher Erhitzung des Verbrennungspellets)
Cu	1 + 2 NH ₃	robust
Ag	0.5	robust mit Einschluss von Ag-Nanopartikeln
Au	2 + 1 H ₂ O	robust, elastisch
Au	3	aschig
Pd	2	aschig (Autoverbrennung) oder robust (bei joulescher Erhitzung des Verbrennungspellets)
Pt	2	aschig (Autoverbrennung) oder robust (bei joulescher Erhitzung des Verbrennungspellets)
Ti	2	robust

wärmeten wässrigen Lösung von (NH₄)₂BTA (2 Äquiv.) mit K₂[PdCl₄] oder [PdCl₂(CH₃CN)₂] (1 Äquiv.) synthetisiert, wobei ein weißer oder beiger Niederschlag und eine blassgelbe Lösung entstehen.

Schema 1 zeigt die typischen Schritte der Synthese von BTA, DA-BTA und einem MBTA-Komplex (in diesem Fall FeBTA). Es gibt jedoch eine Reihe von MBTA-Komplexen, die nicht über eine einfache wässrige Route hergestellt werden können, z.B. die Ti- sowie vermutlich die Zr- und Hf-Komplexe (die meisten Ti-Vorstufen wie TiCl₄ hydrolyseren bei Kontakt mit Wasser). In diesen Fällen kann ein nichtwässriger Ansatz unter Verwendung eines Metallalkoxids eingesetzt werden (Schema 2). TiBTA wurde z.B. durch die Reaktion von Titanisopropoxid (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) mit zwei Äquivalenten BTA in wasserfreiem Ethanol hergestellt. Die



Schema 1. Reaktionsschema der Bildung von Metall-BTA-Komplexen.



Schema 2. Nichtwässrige Synthese von TiBTA.

Synthese von Ti-Nanoschäumen wird in Abschnitt 4.5.1 genauer beschrieben.

4.4. Methoden zur Kontrolle der Nanoschaumbildung

4.4.1. Zündungsmethode

Die hauptsächliche Methode, die wir zur Zündung der gepressten MBTA-Pellets eingesetzt haben, verwendet einen elektrisch geheizten NiCr-Draht. Alternativ kann ein CO₂-Laser (10.6 μm) zur Zündung eingesetzt werden, wodurch eine größere Zündungsfläche und eine zuverlässigere und robustere Verbrennung erreicht wird. Besonders bei schwierig zu zündenden MBTAs, z.B. den BTA-Komplexen der Gruppe-10-Metalle, erweist sich die Lasermethode als vorteilhaft. Die Laserzündung kann auch mit der Anwendung eines elektrischen Funkens an der Front des Verbrennungsplasmas gekoppelt werden, wodurch die gesamte Oberfläche des Pellets leichter zündet. Tatsächlich konnten mit diesem Verfahren verbesserte Materialeigenschaften als bei Verwendung konventioneller Verbrennungssynthesen erzielt werden.^[115] Die Anwendung von elektrischem Strom ist auch sinnvoll für Systeme mit niedriger Reaktionsenthalpie, niedriger Reaktionsgeschwindigkeit und suboptimaler thermischer Leitfähigkeit, bei denen keine kontinuierlichen Verbrennungsfronten entstehen (z.B. den MBTAs der Gruppe-10-Metalle). So scheint ein Tempern von MBTA-Pellets der Gruppe 10 auf 120 °C zu einer veränderten Verbrennungswellencharakteristik zu führen, einhergehend mit einem übermäßigen Kornwachstum und einem Verlust der Fein-

struktur innerhalb des Nanoschaums. Eine Aktivierung durch elektrischen Strom ist in erster Linie thermischer Natur und bewirkt eine lokalisierte joulesche Wärmezufuhr mit Einfluss auf Wellengeschwindigkeit und -eigenschaften. Darüber hinaus kann elektrischer Strom selbstausbreitende Reaktionswellen bei höheren Gründichten auslösen, was ein bestimmender Faktor für die Größe, Form und Verteilung der Poren im Endprodukt sein kann. Durch eine bessere Kontrolle der Welleneigenschaften könnte die nachfolgende Behandlung des Rohverbrennungsprodukts vermieden und eine bessere Kontrolle der Strukturparameter der Poren und der Streben des Schaums erreicht werden.

4.4.2. Druck

Die Verbrennungssynthese von Metall-Nanoschäumen wird normalerweise in einer Brennkammer unter Inertgas bei einem Überdruck von bis zu 10.4 MPa durchgeführt. Im Unterschied zu den meisten energetischen Übergangsmetallmaterialien, bei denen die Verbrennungphase schnell zur Detonation übergeht, zeigen MBTAs eine druckabhängige Brenngeschwindigkeit. Ein Beispiel ist FeBTA, das beim Erhöhen des Überdrucks von 0.1 auf 7 MPa fünfmal schneller abbrennt.^[116] Die Morphologie des Schaums hängt von zahlreichen Faktoren ab, darunter der Brenngeschwindigkeit und der Wärmeübertragung. Es ist daher keine Überraschung, dass sich ein Verändern des Überdrucks auf das Schaumgefüge auswirkt. Auch beim Wechsel des Inertgases von Stickstoff zu Argon ändert sich die Morphologie des Schaums, vermutlich wegen der unterschiedlichen thermischen Leitfähigkeit der Gase. In Abbildung 13 ist die Druckabhängigkeit der Mikrostruktur von Nanoschäumen, die durch Verbrennung von FeBTA erhalten wurden, dargestellt (SANS-Messungen).

4.4.3. Nachglühung

Metall-Nanoschäume enthalten nach der Verbrennungssynthese noch große Mengen an organischen Kohlenstoff- und Stickstoff-Verunreinigungen (bis zu 50 Gew.-%). Diese

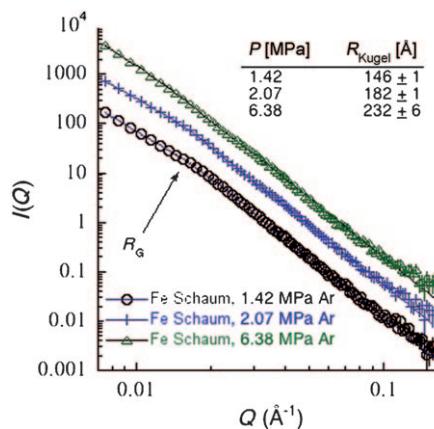


Abbildung 13. SANS-Analyse von Fe-Nanoschäumen, die durch Verbrennungssynthese bei unterschiedlichen Überdrücken hergestellt wurden. R_{kugel} = Radius der sphärischen Mikrostrukturen im Schaum; $I(Q)$ = Streuungsintensität; Q = Impulstransfer.

können durch Verflüchtigen in Inertgas oder durch Glühen des Nanoschaums unter H_2 bei erhöhten Temperaturen (500 °C) entfernt werden. Interessant ist, dass die Fe- und Co-Nanoschäume trotz ihres vorwiegend metallischen Charakters vor der Reinigungsprozedur nicht magnetisch sind, während Ni-Nanoschäume stark magnetisch sind. Nach Wärmebehandlung zeigen alle drei Nanoschäume starken Ferromagnetismus, zum Teil durch die Reinigungsprozedur, aber vor allem aufgrund der geordneten Ausrichtung der nanokristallinen und amorphen Phasen.

4.4.4. Beimengung von Treibmitteln

Wie in Abschnitt 4.2.3 bereits erwähnt wurde, führt die Verbrennung von Ag_2BTA hauptsächlich zu einem verdichten Ag -Produkt anstelle eines Ag -Nanoschaums. Teile des Produkts weisen zwar einige Merkmale eines typischen Nanoschaums auf, im Wesentlichen ist der Monolith aber durch Sinterung glatt. Zurückzuführen ist dies auf eine hohe adiabatische Flamenttemperatur bei der Zersetzung und den relativ hohen Gehalt an Ag im Ag_2BTA -Komplex (in anderen MBTA-Komplexen ist das Metall/BTA-Verhältnis kleiner eins).

Um dieses Problem zu umgehen, untersuchten wir verschiedene Verbrennungen der Ag_2BTA -Pellets unter Zusatz eines externen Treibmittels. Unsere Auswahl von Dihydraziniumbistetrazol beruhte auf der Überlegung, dass eine reduktive Umgebung notwendig ist (Dihydraziniumbistetrazol enthält große Gewichtsanteile Wasserstoff) und man außerdem eine relativ niedrige Verbrennungswärme braucht, um die adiabatische Flamenttemperatur unter den Schmelzpunkt von Ag zu senken. Allerdings ergab die Verbrennungssynthese dieser Hybridpellets einen Rauch disperter Ag -Nanopartikel anstelle eines monolithischen Materials. Die Idee war daher, dass eine innigere Vermengung zwischen Ag_2BTA und dem Treibmittel zu einem besseren Verbrennungsverhalten führen könnte.

In einem anschließenden Versuch erhitzten wir Pellets von Ag_2BTA mit 10 bis 50 Gew.-% Dihydraziniumbistetrazol langsam in einer reduzierenden Umgebung (z. B. in H_2) auf 500 °C und erhielten einen intakten Monolithen eines Ag -Nanoschaums (Abbildung 14) mit annähernd dem Seitenverhältnis des Vorstufenpellets. Dieser In-situ-Prozess ist nicht unähnlich einer Synthese von Erri et al., die die Pyrolyse und Reduktion von $AgNO_3$ in einer Dextranmatrix

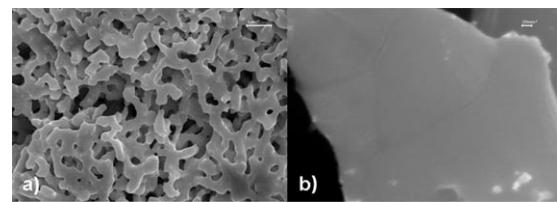


Abbildung 14. Ag -Nanoschaum, gebildet durch langsame Zersetzung von Ag_2BTA + 10% Dihydraziniumbistetrazol als Treibmittel: a) 10000-fache Vergrößerung (Maßstab 1 µm), b) 200000-fache Vergrößerung (Maßstab 20 nm).

durchführten, obgleich die aus Ag_2BTA hergestellten Nanoschäume eine sehr viel feinere Struktur zeigen.

4.4.5. Beimengung von Metallnanopartikeln

Die Beimengung von Nanopartikeln zum Metallkomplex ist ein weiterer Ansatz, um eine Nanoschaumbildung bei schwierig zu bildenden Nanoschäumen zu erleichtern. Dieser Ansatz verringert die Gasproduktion und bietet zusätzliche Masse zur Wärmeabführung, die bei der Kühlung der Flamme behilflich ist. Tatsächlich konnte durch Beimengung von Ag-Nanopartikeln zu den Pellets eine einwandfreie Verbrennungssynthese von Ag_2BTA -Pellets erzielt werden (entgegen der In-situ-Reduktion in Abschnitt 4.4.4). Es entstanden Monolithe mit sehr feiner Nanostruktur, demzufolge blieb aber die äußere Form des Vorstufenpellets nicht erhalten. Es wird vermutet, dass die Nanopartikel überschüssige Wärme, die aus der Verbrennung von Ag_2BTA entsteht, aufnehmen (indem sie schmelzen) und damit ein Zerstäuben des freigesetzten Ag verhindern. Auch die langsame Zersetzung durch In-situ Reduktion der Pellets funktioniert gut. EDAX-Spektren zeigen, dass die Ag-Nanoschäume wie üblich kleine Mengen an Kohlenstoff- und Stickstoffrückständen enthalten. Die Nebenprodukte konnten durch Wärmebehandlung in einem Gasgemisch aus 6% H_2 und Argon bei 500°C vollständig entfernt werden (thermogravimetrische Analyse). Das EDAX-Spektrum des wärmebehandelten Materials zeigte eine Zusammensetzung aus reinem metallischem Silber an.

Es besteht auch die Möglichkeit, andere Sorten von Nanopartikeln den gepressten MBTA-Pellets beizumengen und auf diese Weise zusätzliche Komponenten in den resultierenden Nanoschaum einzuführen. So wurden z. B. CeO_2 -Nanopartikel in Cu-Nanoschaum, Kohlenstoff-Nanoröhren in Cu- und Fe-Nanoschäume und verschiedene Kombinationen von Metallnanopartikeln in Metallnanoschäume eingebaut. Cu- CeO_2 -Nanokomposite haben sich als vielversprechende Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen erwiesen, während Cu-CNT-Komposite Anwendung in Feldemissionselektroden finden könnten.

4.5. Anwendungen von Metall-Nanoschäumen

4.5.1. Ti-Nanoschäume für medizinische Implantate und Solarzellen

Ti-Nanoschäume zeichnen sich durch eine beeindruckende mechanische Festigkeit aus, und die erfolgreiche Synthese dieser Materialien belegt die Flexibilität der MBTA-Methode. Die meisten Ti-Vorstufen, die zur Herstellung von MBTA-Komplexen geeignet sind, reagieren auch mit Wasser (z. B. TiCl_4), weshalb ein nicht-wässriger Syntheseweg zur Herstellung dieser Komplexe entwickelt werden musste. BTA ist in vielen aprotischen polaren organischen Lösungsmitteln (wie DMF) unlöslich. Stattdessen erwies sich ein einfacher Weg unter Verwendung von Titanalkoxiden in Ethanol als erfolgreich, und TiBTA konnte durch die Reaktion von $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ mit zwei Äquivalenten BTA in wasserfreiem Alkohol (Schema 2) synthetisiert werden.

Mit Blick auf mögliche Anwendungen ist Titan außerordentlich wertvoll, weil es das höchste Festigkeits-Gewichts-Verhältnis aller Metalle aufweist, sehr korrosionsbeständig ist und als physiologisch inert gilt. Die Kombination dieser Eigenschaften macht Ti sehr nützlich für Anwendungen von der Raumfahrt bis hin zu medizinischen Implantaten. Titan ist osseointegrativ, d. h., es stellt eine direkte Verbindung zwischen dem lebenden Knochen und dem Strukturimplantat her.^[117] In Form poröser Strukturen wie Nanoschäumen bietet Titan die Möglichkeit noch leichterer, aber gleichbleibend struktursteifer Materialien, die Anwendungen als Schaumkerne in Verbundwerkstoffen finden könnten.^[118] Abbildung 15 a zeigt eine SEM-Aufnahme eines Ti-Nanoschaums,

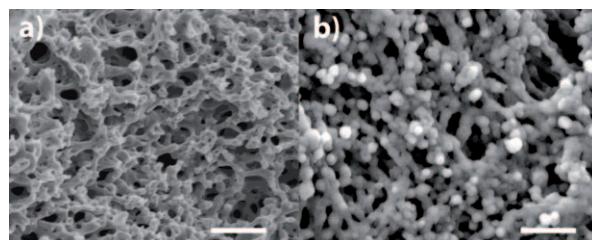


Abbildung 15. a) SEM-Aufnahme von Ti-Nanoschaum, hergestellt unter Schutzgas (Maßstab 500 nm). b) SEM-Aufnahme von TiO_2 -Nanoschaum, erhalten durch Oxidation von Ti-Nanoschaum an der Luft (Maßstab 1 μm).

der durch Zünden von TiBTA unter Inertgas erhalten wurde. Ti-Nanoschäume weisen Flächen von $5590 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), robuste Monolithstrukturen, Poren in der Größenordnung von mehreren 100 nm und einen beträchtlichen Anteil an Makroporen mit Mikrometerdurchmessern auf. Letzteres ist ein Vorteil für biomedizinische Anwendungen; z. B. erfordert die Osseointegration ein Eindringen von Körnerzellen in das Material.

Durch Entzünden von TiBTA-Pellets an Luft anstatt unter Inertgas wurde ein kohärenter TiO_2 -Nanoschaum mit deutlicher Makroporosität hergestellt (Abbildung 15 b). Im Unterschied zu den durch Verbrennungssynthese hergestellten Metallschäumen zeigt der TiO_2 -Nanoschaum eine weitgehend amorphe Anatas-Struktur (XRD-Analyse). Etwas unerwartet wurde gefunden, dass Ti-Nanoschäume an der Luft zu kristallinen TiO_2 -Nanoschäumen oxidiert werden können, und dies unter Erhaltung der strukturellen Integrität. So erzeugte TiO_2 -Nanoschäume liegen als Gemisch aus Anatas- und Rutil- TiO_2 vor (Abbildung 16). Ihre Oberfläche ist wahrscheinlich nicht so groß wie die von TiO_2 -Aerogelen, dafür macht sie ihre Makroporosität und Kristallinität in anderer Hinsicht wertvoll. Eine mögliche Anwendung kristalliner makroporöser TiO_2 -Nanoschäume liegt im Bereich farbstoffempfindlicher Solarzellen (DSSC).^[119] In DSSCs werden photogenerierte Elektronen normalerweise durch eine Monolage eines metallorganischen, auf TiO_2 -Nanopartikeln abgeschiedenen Ruthenium-Farbstoffs erzeugt. Das TiO_2 (n-Typ) transportiert die Elektronen, während die Löcher zu einem Elektrolyten geleitet werden. TiO_2 -Nanoschäume bieten ein kohärentes nanostrukturiertes Substrat für die Abscheidung des Farbstoffs, ermöglichen zudem einen

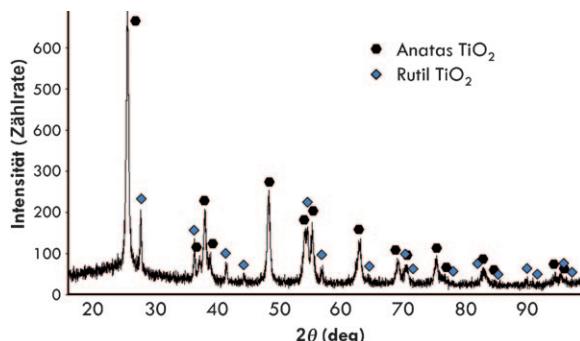


Abbildung 16. XRD von TiO_2 -Nanoschaum, hergestellt durch Oxidation von Ti-Nanoschaum.

leichten Stofftransport und bieten außerdem Platz für das Aufbringen mehrerer Schichten.

Die Alkoxidmethode kann auch zur Synthese von MBTA-Komplexen anderer Metalle, für die es keine wasserkompatiblen Vorstufen gibt (z.B. Zr, Hf, Si), eingesetzt werden. Ähnlich wie im Fall von Ti behalten viele solcher Metall-Nanoschäume nach Oxidation an der Luft ihr Gefüge bei und können in die entsprechenden Oxide und Nitride umgesetzt werden.

4.5.2. Ni-Nanoschäume als kostengünstige Katalysatoren

Nanostrukturiertes Nickel ist eine kostengünstige Alternative zu Edelmetall-Katalysatoren. Voraussetzung hierfür ist eine elektronische Bandstruktur, die die betreffende Reaktion fördert, und eine hohe spezifische Oberfläche, um die Kontaktfläche zu maximieren. Beispiele für poröse Nickelkatalysatoren mit großen Oberflächen sind Gerüst- und Metallschwamm-Katalysatoren oder Raney-Nickel, die durch Auswaschung oder Entlegierung von Al aus NiAl-Legierungen mit Natronlauge hergestellt werden. Poröse Ni-Katalysatoren werden für viele organische Prozesse eingesetzt, darunter Hydrierungen, Ammonolysen, reduktive Alkylierungen und Dehydrierungen.^[68] Wichtig zu wissen ist, dass nach dem Auswaschvorgang ein erheblicher Anteil an Al im Material verbleibt (bis zu 25 Gew.-%).^[68]

Poröses Nickel wird auch als Elektrode in Brennstoffzellen, Batterien und Hybrid-Superkondensatoren verwendet.^[120] Poröse Metalle haben aufgrund der höheren Oberfläche eine größere Angriffsfläche für den Elektrolyten, was zu schnelleren Lade/Entlade-Eigenschaften führt. Nickel wird normalerweise als positive Elektrode verwendet, wobei es eines der wenigen Materialien ist, das mehrfachen Zyklen und den damit verbundenen Volumenänderungen standhalten kann.^[121]

Ni-Nanoschäume wurden durch die Verbrennung von NiBTA hergestellt. Abbildung 17 zeigt eine SEM-Aufnahme eines typischen Ni-Nanoschaums. Frisch hergestellte Ni-Nanoschäume sind nur gering monolithisch, erreichen aber Oberflächen von etwa $2110 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), was in der Größenordnung von Raney-Nickel liegt (1200 – $5900 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$; 20 – $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^[68] Abbildung 18 zeigt das XRD-Diagramm

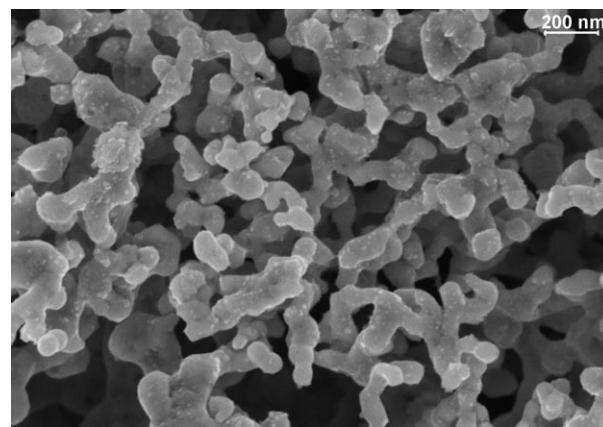


Abbildung 17. SEM-Aufnahme von durch Verbrennungssynthese hergestelltem Ni-Nanoschaum mit einer mit Raney-Ni vergleichbaren Oberfläche.

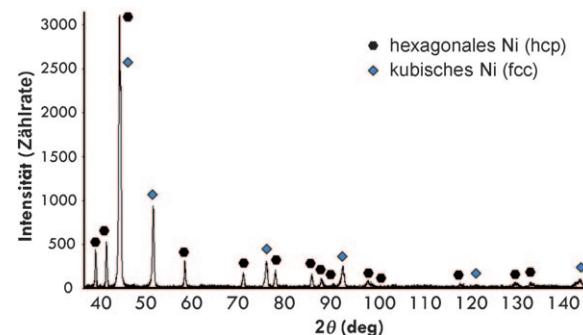


Abbildung 18. XRD von Ni-Nanoschaum mit kubischen (blaue Rauten) und hexagonalen Kristallphasen (schwarze Sechsecke) von Ni.

eines Ni-Nanoschaums. Interessant ist, dass die Verbrennungssynthese neben der häufigen kubischen Ni-Form auch die seltene hexagonale Form liefert. Mögliche Auswirkungen auf die katalytische Aktivität sind noch nicht untersucht worden. Im Unterschied zu Raney-Ni-Katalysatoren, die Al-Rückstände enthalten, bestehen die durch Verbrennungssynthese hergestellten Ni-Nanoschäume aus metallisch reinem Ni.^[122]

4.5.3. Nanoschaum-Nanopartikel-Komposite

Wie schon in Abschnitt 4.4.5 diskutiert, können Nanoschäume der schwierig umzusetzenden MBTA-Komplexe durch die Beimengung von Nanopartikeln des betreffenden Metalls zu den Pellets stabilisiert werden. Nanokomposite aus Metall-Nanoschäumen mit diskreten Metallnanopartikeln anderer Metalle können ebenfalls auf diese Weise hergestellt werden. Zum Beispiel wurde ein Dimetallkomposit durch die Beimengung von Ni-Nanopartikeln zu einer Cu-Nanoschaummatrix produziert (Abbildung 19a). Das erhaltene Material ist für katalytische Anwendungen interessant, weil die Ni- und Cu-Komponenten ihre spezifischen Eigenschaften bezüglich elektrischer und thermischer Leitfähigkeit beibehalten (im Unterschied etwa zu NiCu-Legierungen). Dies zeigt einen Weg auf für die Herstellung heterogener Metall-

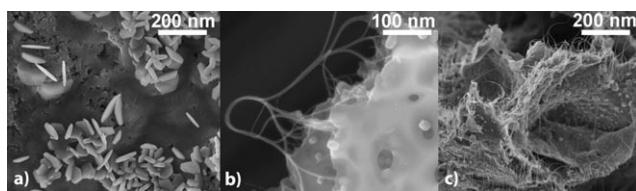


Abbildung 19. a) Cu-Nanoschaum mit eingebetteten hexagonalen Ni-Nanopartikeln, b) Cu-Nanoschaum mit CNTs, c) Fe-Nanoschaum mit CNTs.

katalysatoren hoher katalytischer Spezifität aus mehrfach segregierten Metallen.

Als mögliche Katalysatoren für die direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen (für Brennstoffzellen) und die Wasser-gasreaktion^[123] haben wir Komposite aus Cu-Nanoschaum mit CeO₂-Nanopartikeln (11 nm) hergestellt und untersucht. Die CeO₂-Nanopartikel behielten ihre Zusammensetzung und Struktur innerhalb der Cu-Nanoschaummatrix bei und liegen homogen verteilt vor (Rückstremessungen und EDAX).

Der Einbau von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) in Metallmatrices hat in letzter Zeit für große Aufmerksamkeit gesorgt, vor allem wegen der drastisch erhöhten Festigkeit und der Zunahme der thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten. Der Aufbau solcher Systeme ist jedoch schwierig, denn die meisten Techniken zur Herstellung von Metall-CNT-Kompositen beruhen auf pulvermetallurgischen Verfahren, die zu Einschränkungen bezüglich der Homogenität der Komposite und des Kontakts zwischen den CNTs und dem Metall führen. Konventionelle Verhüttungsprozesse sind nicht nutzbar, weil die erforderlichen hohen Temperaturen die CNTs schädigen. Groven und Puszynski beschrieben eine interessante Verbrennungssynthesetechnik, die den Einbau von CNTs in NiAl-Legierungen und TiB₂-Keramiken unter Nutzung der Bildungswärme dieser intermetallischen Verbindungen nutzt.^[124] Das Verfahren liefert den Nachweis, dass CNTs auch bei den hohen Temperaturen, die in intermetallischen Reaktionen erreicht werden, intakt bleiben können. Allerdings ist die Anwendung bislang auf binäre Systeme begrenzt, ebenso wie die Dispersion durch die Korngröße des Vorstufenpulvers eingeschränkt ist. Der Einbau von CNTs in metallische Nanoschäume wurde bislang für Fe und Cu nachgewiesen, wobei ein enger Kontakt des Metalls mit den CNTs und ein hoher Grad an Homogenität erzielt werden konnten (Abbildung 19b,c).

4.5.4. Pd-Nanoschäume für die Katalyse und Wasserstoffspeicherung

Palladium ist ein verbreiteter Katalysator in der organischen Synthese,^[125] z.B. für C-C-Kupplungen. Festes Palladiummetall ist für seine Wasserstoffpermeabilität bekannt und speichert reversibel eine beachtliche Menge an Wasserstoff (bis zur 900-fachen Menge seines eigenen Volumens bei Raumtemperatur). In nanoskaligem Palladium ist die Desorption allerdings nicht vollständig reversibel.^[126] Obwohl diese Beobachtungen bis ins 19. Jahrhundert zurückreichen, erfuhr Pd erst mit der Einführung von Wasserstoff-Brenn-

stoffzellen ein verstärktes Interesse, zum einen als Material zur Wasserstoffspeicherung, zum anderen zur Filterung von Verunreinigungen aus dem Wasserstoffzustrom.

Wir synthetisierten Pd-Nanoschäume als Modellsystem für die Untersuchung der Adsorptions-/Desorptionskinetik und Reversibilität der Wasserstoffspeicherung, mit dem Ziel der Verbesserung kommerziell erhältlicher Wasserstoffspeicherlegierungen wie LaNi₅.

PdBTA-Pellets verdoppeln bei der Verbrennung ungefähr ihr Volumen, wobei fragile schwarze Monolithe aus Pd-Nanoschäum entstehen. SEM-Aufnahmen (Abbildung 20)

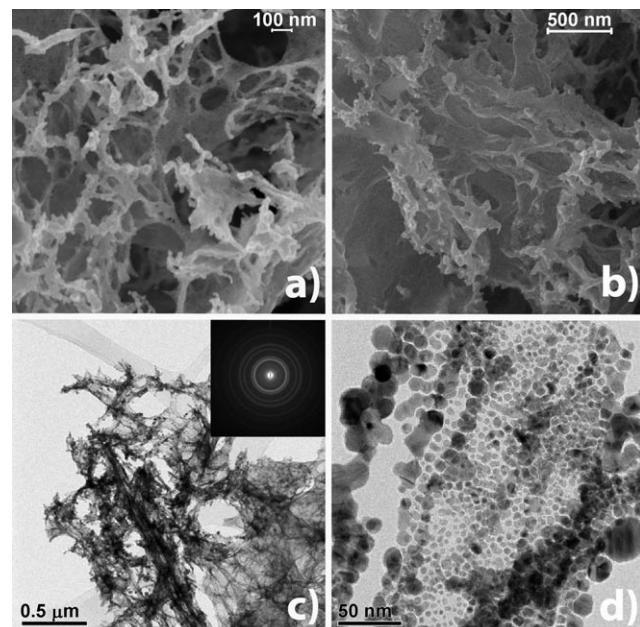


Abbildung 20. a,b) SEM-Aufnahmen von Pd-Nanoschaum, erzeugt bei 3.5 MPa Stickstoffüberdruck: a) vor der Wasserstoffaufnahme und -abgabe und b) nach 20 Zyklen von Wasserstoffaufnahme und -abgabe. c) TEM-Aufnahme von Pd-Nanoschaum. d) TEM-Aufnahme der feinkörnigen Struktur des Pd-Nanoschaums.

zeigen eine extrem feine Struktur mit einer polymodalen Porengrößenverteilung im Bereich von 100 und 200 nm und einzelnen Partikeln von 10 bis 20 nm Größe. Die Feinstrukturen der Wände werden durch TEM gut sichtbar (Abbildung 20c,d). Die BET-Oberfläche von Pd-Nanoschäumen, die bei 3.5 MPa Überdruck erzeugt wurden, beträgt rund $3900 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($36.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Die Wasserstoffsorptionseigenschaften von Pd-Nanoschäumen wurden durch Messung der Isothermen in statischem Wasserstoff bei Drücken bis 1000 mbar und unterschiedlichen Temperaturen ermittelt und mit Isothermen für makrozellulären Pd-Schaum, Pd-Pulver (mittlerer Durchmesser 0.5 µm) und Pd-Schichten (mittlere Dicke 0.1 mm) verglichen. Als ein Beispiel zeigt Abbildung 21 Isothermen bei 50°C für einen Pd-Nanoschaum und Pd-Pulver. Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, ist die Adsorptionskinetik in beiden Fällen recht schnell, allerdings gibt es einen deutlichen Unterschied im Kurvenprofil. Der Pd-Nanoschaum adsorbiert Wasserstoff rascher als das Pulver, nimmt aber nur etwa

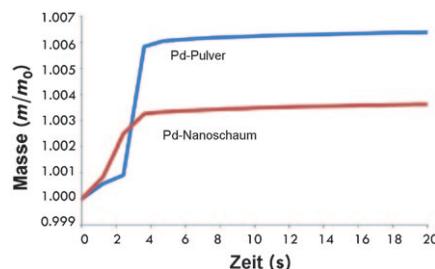


Abbildung 21. Wasserstoffaufnahmekapazität eines Pd-Nanoschaums im Vergleich zu einem handelsüblichen Pd-Pulver. Der Pd-Nanoschaum zeigt eine vielversprechende schnelle Anfangsadsorption.

die Hälfte des Volumens auf. Ein solcher Rückgang der Wasserstoffkapazität wurde aufgrund der geringeren Reinheit des verbrennungssynthetisch hergestellten Pd auch erwartet. Abbildung 20d zeigt eine SEM-Aufnahme des Nanoschaums nach 20 Adsorptions-/Desorptions-Zyklen von Wasserstoff. Das Schaumgefüge ist weitgehend intakt geblieben. Insgesamt haben Pd-Nanoschäume ein großes Potenzial für die schnelle Speicherung von Wasserstoff, und die Eigenschaften solcher Materialien können sicher durch weitere Reinigung und zusätzliche Vergrößerung der Oberfläche noch weiter verbessert werden.

4.5.5. Au-Nanoschaumkatalysatoren: Größeneffekte

Trotz des vollständig besetzten 5d-Orbitals und der hohen ersten Ionisierungsenergie von elementarem Gold^[127] hat sich nanostrukturiertes Gold als katalytisch aktiv erwiesen. Einige Beispiele für die Anwendung von Gold in der Katalyse sind die Epoxidierung von Propenen,^[128] die Tieftemperaturoxidation von CO zu CO₂^[5] und die Synthese von ein- und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren durch chemische Gasphasenabscheidung.^[129–131] Infolgedessen könnte nanostrukturiertes Au die massiven und deshalb teuren Pt-, Pd- und Rh-Metalle in der heterogenen Katalyse ersetzen.

Au-Nanoschäume wurden durch Verbrennungssynthese aus zwei verschiedenen BTA-Vorstufen hergestellt: einem überraschend energetischen Komplex mit drei BTA-Liganden und einem weniger energetischen Komplex mit zwei BTA- und einem Aquo-Liganden (röntgenkristallographisch aufgeklärt). Dementsprechend unterscheiden sich die Abbrenggeschwindigkeiten beider um fast eine Größenordnung (16 bzw. 1.3 cm s⁻¹). Nanoschäume, die aus diesen beiden Vorstufen hergestellt wurden, enthalten auch unterschiedliche Konzentrationen an flüchtigen Bestandteilen. Im unbehandelten Zustand ergibt der schneller brennende Komplex Schaumstoffe mit ca. 95 Gew.-% Au (EDAX-Analyse) und einer Oberfläche (BET-Analyse) von 2030 m² mol⁻¹ (10.9 m² g⁻¹), was unseres Wissens die größte bislang vermeldete Oberfläche einer kohärenten Form von Au ist. Der langsam brennende Komplex liefert Nanoschäume mit einer Rohdichte von nur 0.057 g cm⁻³ (entsprechend 0.3% relativer Dichte), was unseres Wissens die niedrigste bislang erreichte Dichte von kohärentem Gold ist. Bezuglich der mechanischen Eigenschaften sind die Au-Schäume, im Unterschied zu anderen Metall-Nanoschäumen, elastisch. Abbildung 22 zeigt

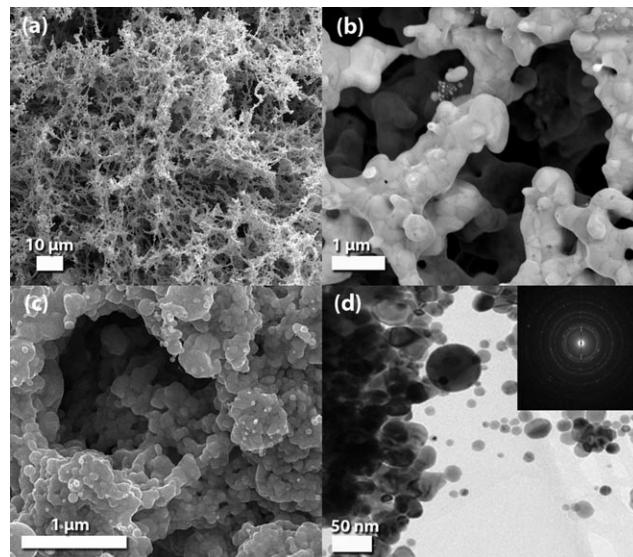


Abbildung 22. SEM-Aufnahmen von Au-Schäumen, hergestellt aus a) [Au(BTA)₂(NH₄)(H₂O)]·2H₂O und b,c) [Au(BTA)₃(NH₄)₃] unter 6.89 MPa Ar-Überdruck. d) TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsmuster eines von Au(BTA)₃(NH₄)₃ abgeleiteten Au-Nanoschaums mit feiner Nanostruktur.

SEM- und TEM-Aufnahmen von Au-Nanoschäumen, die aus diesen beiden Komplexen erhalten wurden.

Die elektrische Leitfähigkeit von Au-Nanoschäumen kann durch kontrolliertes Ausglühen von Verunreinigungen aus dem Schaum gezielt abgestimmt werden. Das Gold wurde unter einem Gasstrom von 40 sccm (= cm³ min⁻¹) 6 % H₂ in Ar bei 550 °C für 4 h geglüht. Zweipunktmessungen der geglühten Schäume ergaben eine Leitfähigkeit von 150 Ω cm⁻¹ für den langsam brennenden Schaum und nur 5 Ω cm⁻¹ für den schnell brennenden Schaum. Die Leitfähigkeiten der geglühten Schäume waren 10⁶-mal höher als die der ungetemperten Vorstufen, vermutlich infolge einer erhöhten Kristallinität und der Entfernung nichtleitender Verunreinigungen.

In weiteren Studien untersuchten wir die katalytische Aktivität von Au-Nanoschäumen in der Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren durch eine chemische Gasphasenabscheidung. Es wurde bereits gezeigt, dass Au-Nanopartikel als Katalysatoren für das CVD-Wachstum von CNTs dienen können, sodass wir von der Annahme ausgingen, dass die Au-Nanoschäume mit ihren nanoskaligen Oberflächenstrukturen ebenfalls dazu in der Lage wären. Der CVD-Prozess wurde in einem elektrischen Ofen (Lindberg/Blue M; 2.54 cm Durchmesser der Quarzröhre) durchgeführt. Flüchtige organische Verunreinigungen aus den schnell brennenden Komplexen wurden aus dem Au-Nanoschaum durch Erhitzen von Raumtemperatur auf 750 °C unter einem He-Strom (73 sccm) über einen Zeitraum von 20 min entfernt, gefolgt von einem Abkühlsschritt auf Raumtemperatur unter 925 sccm He. Die geglühten Schaumstoffe wurden durch CVD über eine gestufte Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf 750 °C über einen Zeitraum von 20 min unter 73 sccm He und 400 sccm H₂ weiterverarbeitet; anschließend wurden 121 sccm C₂H₄ appliziert und 30 min gewartet, bevor ein

Abkühlschritt auf Umgebungstemperatur unter 925 sccm He folgte. SEM-Aufnahmen (Abbildung 23) lassen im Vergleich zu ungetemperten Schäumen größere Streben (ca. 1.5 μm) nach dem Glühen erkennen. Nach der CVD fanden sich

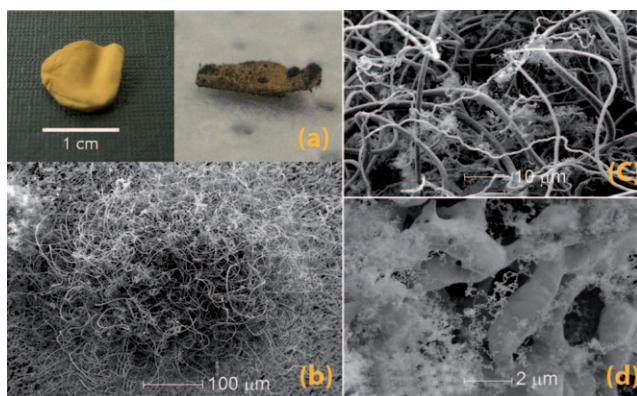


Abbildung 23. Nachweis des katalytischen Wachstums von CNTs und CNFs auf Au-Nanoschaum, hergestellt aus dem schnell brennenden AuBTA₃-Komplex. a) Makroskopische Ansicht vor und nach dem CNT-Wachstum; b) SEM-Aufnahme eines großen Büschels von CNTs und CNFs; c) Vergrößerung der CNT-/CNF-Büschele aus (c); d) CNTs, die direkt aus den Streben des Nanoschaums herauswachsen.

makroskopisch sichtbare schwarze Bündel (ca. 0.5 mm hoch) auf dem ansonsten gelben Au-Nanoschaummonolithen. Die SEM-Aufnahmen der Schäume illustrieren ein ausgeprägtes Wachstum von Bündeln von Kohlenstoffnanofasern (CNFs) und CNTs. Bündel von defekten mehrwandigen CNTs konnten auf den Streben der Nanoschäume überall im Monolith gefunden werden. Unseres Wissens ist dies der erste Nachweis für ein derart ergiebiges Wachstum von fasrigen Kohlenstoff-Nanostrukturen auf einem monolithischen Goldsubstrat. Da zudem die Leitfähigkeit von Au-Nanoschäumen durch kontrolliertes Glühen gezielt eingestellt werden kann, steht somit eine Methode für das Wachstum von CNTs auf einem leitfähigen Substrat mit abstimmbarer elektrischer Leitfähigkeit zur Verfügung.

4.5.6. Festkörperumwandlung von Kohlenstoff zu CNTs und CNFs

Interessanterweise haben wir gefunden, dass die organischen Verunreinigungen aus der Verbrennungssynthese durch einen Festkörperprozess in CNTs und CNFs umgewandelt werden können. Nach der Bestrahlung von frisch hergestellten Co-Nanoschäumen mit einem kontinuierlichen CO₂-Laser (63 W, 10.6 μm) in Inertgas beobachteten wir die Bildung von CNTs und CNFs auf der Oberfläche des Nanoschaums (Abbildung 24 oben). Die einzige Quelle von Kohlenstoff, die zur Bildung der CNTs und CNFs beitragen konnte, ist der Kohlenstoff aus den organischen Verunreinigungen im Nanoschaum, und es scheint, dass hier eine Festkörperumwandlung der Kohlenstoffrückstände zu Kohlenstoffnanostrukturen stattfindet. Bemerkenswert ist, dass die CNTs/CNFs nach 1 s Bestrahlungsdauer bereits eine Länge von 10 μm aufweisen. Bewachsene und unbewachsene Anteile konnten leicht mit einem Magneten voneinander getrennt werden: Nur dem Laser ausgesetzte Regionen waren

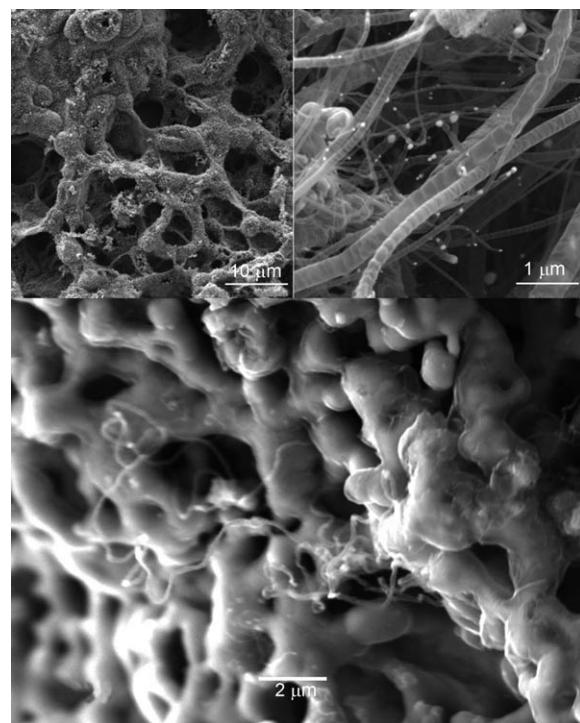


Abbildung 24. Oben: laserinduzierte Bildung von CNTs und CNFs aus Kohlenstoffverunreinigungen auf Co-Schäumen (10.6- μm -Laser). Unten: CNTs mit kleinerem Durchmesser, erzeugt durch CVD auf geglühtem Co-Nanoschaum.

bewachsen, und das Co in diesen Regionen wird magnetisch, sobald die Verunreinigungen entfernt, d.h. in CNTs umgewandelt werden. Regionen, die nicht dem Laser ausgesetzt waren, blieben nichtmagnetisch.

Wir betrachten diese Technik als einen neuen Weg für das Wachstum von CNTs auf elektrisch leitfähigen Substraten, was sonst wegen der Reaktivität von Kohlenstoff mit Metallen bei den typischen CVD-Temperaturen ($> 750^\circ\text{C}$) als ein schwieriges Unterfangen gilt. Da die Methode nur eine lokale Erwärmung vornimmt, könnte sie für CMOS-kompatible Anwendungen infrage kommen (CMOS = komplementärer Metalloxidhalbleiter), z.B. zur Herstellung von CNT-basierten Transistoren (da die Temperaturen beim CVD von CNTs normalerweise deutlich über dem Schmelzpunkt typischer CMOS-Materialien liegen, ist die CVD der ganzen CMOS-Substrate normalerweise unmöglich).

Geglühte Co-Nanoschäume sind ebenfalls wirksame Katalysatoren für die CVD von CNTs. Mit dieser Methode sind kleinere CNT-Durchmesser erreichbar als mit der Laser-technik, allerdings sind sehr viel geringere Mengen erhältlich. In einem typischen Experiment wird ein Co-Nanoschaum unter einem Strom von 200 sccm H₂ bei 500 °C für 30 min geheißt und danach unter 400 sccm H₂ und 100 sccm He gestuft bis auf 700 °C erhitzt. Anschließend werden bei dieser Temperatur 100 sccm C₂H₄ appliziert, um das CNT-Wachstum einzuleiten. Nach 10 min werden C₂H₄ und H₂ entfernt, und der Nanoschaum wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Man beobachtet eine enge Anordnung von CNTs auf der Oberfläche des Nanoschaums (Abbildung 24 unten), was auf das Vorhandensein von nanoskaligen Co-Teilchen im ge-

samtens Co-Nanoschaum hinweist, die als Startpunkte für das CNT-Wachstum dienen. Die Existenz dieser Co-Nanopartikel wurde durch TEM nachgewiesen.

4.5.7. Weitere Anwendungen

Weitere vielversprechende Anwendungen von Metall-Nanoschäumen finden sich in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie, als Substrate für die Kaltfeldemission, in Hochfeldmagneten und in Brennstoffzellenanoden (Cu/CeO₂-Nanoschaum für die direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen). Untersuchungen von Metall-Nanoschäumen als Katalysatoren für verschiedene industriell bedeutsame Reaktionen sind ebenfalls im Gange.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Aufkommen der Aerogele in den 1930er Jahren wurde das Gebiet der nanoporösen Schäume begründet, das in den letzten zwei Jahrzehnten um eine Vielzahl von neuen Stoffen und Morphologien erweitert wurde und nun auch Metalle und Legierungen einschließt. Vor allem im Feld der nanoporösen Metallschäume sind mit Blick auf die vielseitigen Eigenschaften solcher Materialien große Fortschritte zu erwarten.

In diesem Aufsatz haben wir einen Überblick über den aktuellen Kenntnisstand zur Synthese von nanoporösen Metallschäumen gegeben und mögliche Anwendungen aufgezeigt. Basierend auf den gut etablierten Synthesewegen zur Herstellung von NMFs kann nun mit der Entwicklung von anwendungsbezogenen Technologien begonnen werden, z. B. von neuen nanostrukturierten Katalysatoren, elektrochemischen Energiespeichern, Wasserstoffspeichermaterialien, elektromagnetischen Kompositen und Leichtbaumaterialien. Die vielversprechendsten Verfahren für die Herstellung von NMFs scheinen die Nanoverhüttung und die Verbrennungssynthese ausgehend von MBTA-Komplexen zu sein. Beide Ansätze ermöglichen die Herstellung von echten nanoporösen Materialien, sind auf die meisten Metalle übertragbar und sollten gut skalierbar sein.

Erhebliche Forschungsanstrengungen verbleiben noch, um die katalytischen Eigenschaften und elektrochemischen Aktivitäten von NMFs zu charakterisieren, insbesondere im Vergleich mit entsprechenden Nanopartikeln und Bulk-Metallen. Die Entwicklung von Methoden zur Steuerung der Porosität auf der Nano-, Mikro- und Makroskala und zur Stabilisierung von Monolithstrukturen wird sich als ungemein wichtig erweisen. Ebenfalls sehr wichtig wird die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der NMFs für Anwendungen in Ultraleichtbauten und als Dämpfungs materialien sowie des thermischen und elektrischen Transportverhaltens für Anwendungen in der Energiespeicherung sein.

Die Verbrennung von MBTA-Komplexen hat sich als ein flexibler, universeller Ansatz für die Synthese einer breiten Auswahl an nanoporösen Metallschäumen mit unterschiedlichsten Metallen erwiesen. Im Unterschied zu vielen anderen Techniken zur Herstellung poröser Metalle ermöglicht die Verbrennungssynthese – in Kombination mit einfachen

Wärmenachbehandlungen – die Herstellung von metallisch reinen NMFs. Darüber hinaus können die durch Verbrennungssynthese erhaltenen Nanoschäume derivatisiert werden, ohne die Strukturintegrität zu beeinträchtigen. Nachbehandlungen können durchgeführt werden, um die Festigkeit zu erhöhen, Oberflächen zu vergrößern oder Phasenänderungen zu bewirken. Dies ist vor allem für die Herstellung von nanoporösen Legierungen wertvoll, wo eine Kontrolle über die Korngrößen und kristallographische Phasen äußerst wichtig ist. Während das allgemeine Konzept der NMF-Synthese bereits dargelegt wurde, sind noch viele MBTA-Komplexe nicht synthetisiert und charakterisiert worden. Ein Verständnis des energetischen Verhaltens dieser Komplexe ist sehr wichtig, um so das volle Potenzial der Methode ausschöpfen zu können, z. B. zur Herstellung von Nanoschäumen aus Legierungen wie Edelstahl und amorphen Metallen. Komplexere BTA-Komplexe mit verbrückenden Metallatomen, mehreren Metallsorten und Kombinationen von nichtenergetischen und energetischen Liganden könnten weitere Zusammensetzungen und Morphologien von NMFs ermöglichen, die bislang noch nicht erzielt wurden. Darüber hinaus darf auf andere energetische Liganden mit ähnlichen Reaktivitäten wie die BTA-Liganden spekuliert werden, um zusätzliche Freiheitsgrade in der Verbrennungssynthese zu gewinnen.

Derzeit existiert kein Zugang zur Herstellung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-NMFs. Synthesestrategien für die Herstellung z. B. von Li-NMFs wären für die Batterie-Industrie wertvoll. Mg-NMFs könnten Anwendungen in Leichtbaulegierungen, als Grignard-Reagentien und für Sprengstoffe finden.

Innovation und Zufall scheinen bei der Methodenentwicklung Hand in Hand zu gehen. Während Brute-Force-Methoden versagen (und wir es trotz allem weiter versuchen), können elegante Vorgehensweisen völlig überraschend und wie aus dem Nichts auftauchen – die zufällige Entdeckung der Verbrennungssynthese von Metall-Nanoschäumen mag hierfür als Bestätigung dienen.

Wir danken dem US Department of Energy (LANL/LDRD Program) für die Unterstützung dieser Arbeit. Das Los Alamos National Laboratory wird von der Los Alamos National Security für das US Department of Energy's National Nuclear Security Agency geleitet. Wir danken Dr. Daniel Pressl für die Übersetzung, Prof. Nicholas Leventis und Dr. Jürgen Biener für wissenschaftliche Beiträge, Dr. Joseph Mang für USANS-Messungen, Dr. Brian Scott für die Bestimmung der Röntgen-Kristallstruktur von CoBTA, Dr. Oktay Uzun für die Schenkung von Nanopartikeln und Prof. Petey Young, Prof. Robert West, Dr. Jackie Veauthier, Dr. Gregor Lang, Dr. Desirée Plata, Prof. A. John Hart, Dr. John Mills und Dr. Lauren DeFlores für hilfreiche Gespräche und Kommentare zum Manuskript.

Eingegangen am 3. Juni 2009,
veränderte Fassung am 10. September 2009
Online veröffentlicht am 31. Mai 2010

[1] I. Zuburtikudis, H. Saltsburg, *Science* **1992**, *258*, 1337.

[2] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405.

[3] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota, Y. Nakahara, *Chem. Express* **1988**, *3*, 159.

[4] D. Cunningham, S. Tsubota, N. Kamijo, M. Haruta, *Res. Chem. Intermed.* **1993**, *19*, 1.

[5] *Nanoparticles and Catalysis* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[6] M. C. Dixon, T. A. Daniel, M. Hieda, D. M. Smilgies, M. H. W. Chan, D. L. Allara, *Langmuir* **2007**, *23*, 2414.

[7] T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *145*, 44.

[8] K. A. DeFriend, B. Espinoza, B. Patterson, *Fusion Sci. Technol.* **2007**, *51*, 693.

[9] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.

[10] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 52.

[11] A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, Jr., L. W. Hrubesh, R. L. Simpson, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 22.

[12] J. F. Poco, J. H. Satcher, Jr., L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 57.

[13] W. Dong, B. Dunn, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 135.

[14] F. Chaput, B. Dunn, P. Fuqua, K. Salloux, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *188*, 11.

[15] R. A. Reibold, J. F. Poco, T. F. Baumann, R. L. Simpson, J. H. Satcher, Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *319*, 241.

[16] J. H. Harrel, J. Sakamoto, B. Dunn, *J. Power Sources* **2003**, *115*, 19.

[17] Q. Yao, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2800.

[18] S. L. Brock, I. U. Arachchige, J. L. Mohanan, *Science* **2005**, *307*, 397.

[19] K. Senevirathne, R. Tackett, P. R. Kharel, G. Lawes, A. Burns, M. E. Bussell, S. L. Brock in *Abstracts of the Central Regional Meeting of the American Chemical Society*, Cleveland, **2009**.

[20] R. W. Pekala, C. T. Alviso, J. D. LeMay, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *125*, 67.

[21] R. Brandt, R. Petricevic, H. Pröbstle, J. Fricke, *J. Porous Mater.* **2003**, *10*, 171.

[22] R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *145*, 90.

[23] M. A. Worsley, S. O. Kucheyev, J. D. Kuntz, A. V. Hamza, J. H. Satcher, Jr., T. F. Baumann, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3370.

[24] M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, L. A. Hough, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 661.

[25] M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, H. N. G. Wadley, *Metal Foams: A Design Guide*, Butterworths Heinemann, Oxford, **2000**.

[26] L. J. Gibson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 191.

[27] C.-J. Yu, H. Eifert, *Adv. Mater. Processes* **1998**, November, 45.

[28] J. Baumeister, USPTO patent 5,151,246, **1988**.

[29] ERG Aerospace Corporation, DUOCEL Aluminum Foam, http://www.ergaerospace.com/foamproperties/literature/erg_duocel.pdf, **2009**.

[30] J. Babjak, V. A. Ettel, V. Paserin, USPTO patent 4,957,543, **1990**.

[31] Y. Sharpalov, *MRS Bull.* **1994**, April, 24.

[32] A. E. Simone, Jr., PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, MA), **1997**.

[33] J. Erlebacher, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C614.

[34] Y. Ding, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7772.

[35] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sleradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450.

[36] K. Shin, K. A. Leach, J. T. Goldbach, D. H. Kim, J. Y. Jho, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 933.

[37] C. L. Liao, C. W. Chu, K. Z. Fung, I. C. Leu, *J. Alloys Compd.* **2007**, *441*, L1.

[38] O. Näh, A. Stephen, J. Rösler, F. Vollertsen, *J. Mater. Process. Technol.* **2009**, *209*, 4739.

[39] G. W. Nyce, J. R. Hayes, A. V. Hamza, J. H. Satcher, Jr., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 344.

[40] N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, C. Sotiriou-Leventis, H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4576.

[41] N. Chandrasekaran, N. Leventis, C.-S. Leventis, A. Mumtaz, Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, USA, March 22–26, **2009**, COLL.

[42] B. C. Tappan, M. H. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, E. P. Luther, J. T. Mang, S. F. Son, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6589.

[43] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 581.

[44] J. Wang, S. Q. Zhang, Y. Z. Guo, J. Shen, S. M. Attia, B. Zhou, G. Z. Zheng, Y. S. Gui, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D75.

[45] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226.

[46] B. Dunn, J. W. Long, D. R. Rolison, *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, Fall, 49.

[47] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190.

[48] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, *Int. J. Energy Res.* **2007**, *31*, 637.

[49] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1121.

[50] E. J. Wollack, D. J. Fixsen, R. Henry, A. Kogut, M. Limon, P. Mirel, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **2008**, *29*, 51.

[51] A. I. Maaroof, A. Gentle, G. B. Smith, M. B. Cortie, *J. Phys. D* **2007**, *40*, 5675.

[52] J. Biener, G. W. Nyce, A. M. Hodge, M. M. Biener, A. V. Hamza, S. A. Maier, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1211.

[53] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, J. F. Poco, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 159.

[54] M. Nishizawa, V. P. Menon, C. R. Martin, *Science* **1995**, *268*, 700.

[55] A. P. Padilla, J. A. Rodriguez, H. A. Saitua, *Desalination* **1997**, *114*, 203.

[56] P. A. Busch, S. P. Cheston, D. S. Greywall, *Cryogenics* **1984**, *24*, 445.

[57] K. A. DeFriend, D. A. Loy, USPTO patent application no. 20060216219, **2006**.

[58] A. J. Hunt, M. R. Ayers, W. Cao, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *185*, 227.

[59] J. S. King, A. Wittstock, J. Biener, S. O. Kucheyev, Y. M. Wang, T. F. Baumann, S. K. Giri, A. V. Hamza, M. Baeumer, S. F. Bent, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2405.

[60] J. T. Mang, R. P. Hjelm, S. F. Son, P. D. Peterson, B. S. Jorgenson, *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 1907.

[61] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

[62] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

[63] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7957.

[64] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003.

[65] Y. Ding, M. Chen, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6876.

[66] M. Raney, USPTO patent no. 1,628,190, **1927**.

[67] R. J. Kokes, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5032.

[68] J. Freel, W. Pieters, R. Anderson, *J. Catal.* **1969**, *14*, 247.

[69] A. Wittstock, B. Neumann, A. Schaefer, K. Dumbuya, C. Kuebel, M. M. Biener, V. Zielasek, H.-P. Steinrueck, J. M. Gottfried, J. Biener, A. Hamza, M. Baeumer, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5593.

[70] V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8241.

[71] Siehe Lit. [52].

[72] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7964.

[73] S. L. Brock, K. Senevirathne, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1552.

[74] J.-P. Boilot, P. Larregaray, K. Lahli, T. Gacoin, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10228.

[75] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, **1990**.

[76] O. Uzun, Y. Hu, A. Verma, S. Chen, A. Centrone, F. Stellacci, *Chem. Commun.* **2008**, 196.

[77] N. Leventis, N. Chandrasekaran, C. Sotiriou-Leventis, A. Mumtaz, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 63.

[78] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6138.

[79] N. Leventis, persönliche Mitteilung.

[80] Siehe Lit. [40].

[81] F. K. McTaggart, *Nature* **1961**, *191*, 1192.

[82] M. D. Sacks, C.-A. Wang, Z. Yang, A. Jain, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 6057.

[83] A. Maitre, P. Lefort, *Actual. Chim.* **1999**, *5*, 35.

[84] J. N. Armor, E. J. Carlson, G. Carrasquillo, *Mater. Lett.* **1986**, *4*, 373.

[85] D. Walsh, L. Arcelli, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 386.

[86] A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, S. Hwang, *Adv. Chem. Eng.* **1998**, *24*, 79.

[87] P. Erri, J. Nader, A. Varma, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1243.

[88] E. M. Hunt, M. L. Pantoya, R. J. Jouet, *Intermetallics* **2006**, *14*, 620.

[89] D. E. Chavez, M. A. Hiskey, D. L. Naud, *J. Pyrotech.* **1999**, *17*.

[90] M. Friedrich, J. C. Galvez-Ruiz, T. M. Klapötke, P. Mayer, B. Weber, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8044.

[91] G. Geisberger, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4743.

[92] A. Hammerl, G. Holl, T. M. Klapötke, P. Mayer, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 834.

[93] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1164.

[94] T. M. Klapötke, P. Mayer, J. Stierstorfer, J. J. Weigand, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5248.

[95] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1605.

[96] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1750.

[97] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2671.

[98] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *New Trends Res. Energ. Mater., Proc. Semin., 10th*, **2007**, 230.

[99] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3629.

[100] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, *Dalton Trans.* **2009**, 1835.

[101] T. M. Klapötke, C. M. Sabate, J. M. Welch, *Dalton Trans.* **2008**, 6372.

[102] T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 2132.

[103] T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, B. Weber, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2311.

[104] J. Stierstorfer, K. R. Tarantik, T. M. Klapötke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5775.

[105] L. R. Bates, *Proc. Symp. Explos. Pyrotech., 13th Symp.*, **1986**, III1.

[106] P. M. Dickson, J. E. Field, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1993**, *441*, 359.

[107] J. Sawkill, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1955**, *229*, 135.

[108] Siehe Lit. [60].

[109] Die adiabatischen Flammentemperaturen wurden mit Cheetah V4.0 unter Verwendung der physikalischen Daten aus Tabelle 2 berechnet; L. E. Fried, K. R. Glaesemann, W. R. Howard, P. C. Souers, P. A. Vitello, *Cheetah V4.0 User's Manual*, UCRL-CODE-155944, 4.0; Lawrence Livermore National Laboratory: **2004**.

[110] Pd und Pt waren in der Produktdatenbank der Cheetah-Software nicht berücksichtigt, und die adiabatischen Flammentemperaturen für die Verbrennung der beiden Komplexe konnten deshalb nicht berechnet werden. Basierend auf den gemessenen Bildungswärmen dieser Komplexe, ihren ähnlichen Molekulargewichten und ähnlichen chemischen Formeln kann man erwarten, dass ihre adiabatischen Flammentemperaturen weit unter dem Schmelzpunkt der Metalle liegen.

[111] A. C. Frank, F. Stowasser, H. Sussek, H. Pritzkow, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3512.

[112] D. L. Naud, M. A. Hiskey, USPTO patent 6,570,022, **2003**.

[113] N. Liu, Q. Yue, Y.-Q. Wang, A.-L. Cheng, E.-Q. Gao, *Dalton Trans.* **2008**, *34*, 4621.

[114] T. M. Klapötke, P. Mayer, K. Polborn, J. Stierstorfer, J. J. Weigand in *37th International Annual Conference of ICT (Energetic Materials)*, **2006**, S. 134/1.

[115] Z. A. Munir, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, 287, 125.

[116] Siehe Lit. [42].

[117] H. Li, S. Oppenheimer, S. Stupp, D. Dunand, L. Brinson, *Mater. Trans.* **2004**, *45*, 1124.

[118] F. Zok, S. Waltner, Z. Wei, H. Rathbun, R. McMeeking, A. Evans, *Int. J. Solids Struct.* **2004**, *41*, 6249.

[119] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813.

[120] M. Bursell, A. Lundblad, P. Bjoernbom, *Proc. Electrochem. Soc.* **2002**, *7*, 116.

[121] S. F. Corbin, R. M. C. Clemmer, Q. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 331.

[122] Frisch hergestellte Ni-Nanoschäume enthalten Kohlenstoff- und Stickstoff-haltige Verunreinigungen, die aber durch Wärmebehandlung oder chemisches Ätzen leicht entfernt werden können.

[123] H. Kusar, S. Hocevar, J. Levec, *Appl. Catal. B* **2006**, *63*, 194.

[124] L. J. Groven, J. A. Puszynski, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **2007**, *16*, 189.

[125] *Palladium in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. Tsuji), Springer, Berlin, **2005**.

[126] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1828.

[127] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.

[128] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *178*, 566.

[129] S. Bhaviripudi, E. Mile, S. A. Steiner III, A. T. Zare, M. S. Dresselhaus, A. M. Belcher, J. Kong, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1516.

[130] S. Y. Lee, M. Yamada, M. Miyake, *Carbon* **2005**, *43*, 2654.

[131] M. Yamada, M.-A. Kawana, M. Miyake, *Appl. Catal. A* **2006**, *302*, 201.