

# Preiswerte Herstellung Janus-artiger Emulgatoren in großem Maßstab durch selektive Oberflächenmodifizierung natürlicher Kaolinitplättchen\*\*

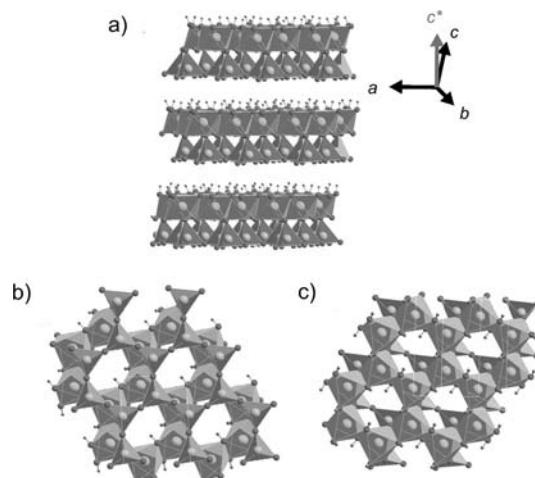
Dunja Hirsemann, Sankaranarayananpillai Shylesh, Roger A. De Souza, Bashar Diar-Bakerly, Bernhard Biersack, David N. Mueller, Manfred Martin, Rainer Schobert und Josef Breu\*

Difunktionelle und/oder anisometrische Janus-Partikel<sup>[1]</sup> haben sich in einer Reihe vielversprechender Anwendungen – von Nanorobotern<sup>[2]</sup> und physikalischen Sensoren<sup>[3]</sup> über die Mikrorheologie,<sup>[4]</sup> Pharmakotherapie,<sup>[5]</sup> und magnetische Speicherung<sup>[6]</sup> bis hin zu elektronischen Anwendungen,<sup>[7]</sup> Tensiden und Kompatibilisatoren<sup>[8]</sup> – als überlegen gegenüber sphärischen und chemisch isotropen Kolloiden erwiesen. Großtechnischen Anwendungen steht jedoch die begrenzte Verfügbarkeit dieser polaren Kolloide im Wege. Die etablierten Synthesevorschriften, die einen Symmetriebruch ermöglichen, sind arbeitsaufwändig und teuer.<sup>[9–11]</sup> Bis jetzt wurden Mikrophasentrennung von Triblock-Terpolymeren,<sup>[12]</sup> die Anordnung von symmetrischen Kolloiden an der Grenzfläche, gefolgt von einer Modifizierung der exponierten Hemisphäre durch Mikrokontaktdruck,<sup>[9]</sup> und verschiedenste Maskierungstechniken<sup>[13,14]</sup> verwendet. Der Vollständigkeit halber sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Natur durchaus multifunktionelle, sphärische Nanopartikel, wie Proteine, zur Verfügung stellt. Eine spezifische Modifizierung der verschiedenen funktionellen Regionen von Proteinen, z.B. von Ferritin oder Transthyretin, wurde bereits beschrieben.<sup>[15,16]</sup> Vor kurzem haben Kotov et al.<sup>[17,18]</sup> herausgestellt, dass

Halbleiter-Nanopartikel solche Proteinstrukturen insofern imitieren können, als es durch eine spezielle lokale Packung zu gekappten Tetraeder-Morphologien zu einem Bruch der Symmetrie dieser Nanopartikel kommt, der dann wiederum die Selbstorganisation der Nanopartikel auf der Mesoskala durch gerichtete, im Wesentlichen elektrostatische Wechselwirkungen induziert. Der Bruch der Symmetrie in Festkörpern und Mineralien ist jedoch nicht auf die Mesoskala beschränkt. Kristallstrukturen, die einen inhärenten polaren Charakter auf atomarer Ebene aufweisen, sind häufig zu finden.<sup>[19]</sup> Als Konsequenz der polaren Kristallstruktur können gegenüberliegende Kristallflächen durch unterschiedliche funktionelle Gruppen terminiert werden.

Hier werden wir zeigen, dass das natürliche Mineral Kaolinit  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , ein ubiquitärer und sehr preiswertes (200 €/Tonne) Industriemineral, Janus-Charakter hat. Kaolinit tritt in Form anisotroper Plättchen mit einem großen Aspektverhältnis (typischerweise 20:1–40:1) auf. Wegen dieser Morphologie dominieren die polaren basalen Flächen die äußere Oberfläche des Kaolinit.

Kaolinit gehört zur Klasse der dioktaedrischen Schichtsilicate (Abbildung 1a).<sup>[20]</sup> Jeweils eine Oktaederschicht und eine Tetraederschicht sind zu einer 1:1-Lamelle verknüpft,



**Abbildung 1.** a) Die Kristallstruktur von Kaolinit mit Blick senkrecht zu der Stapelrichtung ( $c^*$ ), der den polaren Charakter sowohl der einzelnen 1:1-Lamellen als auch der Stapelung derselben verdeutlicht. b) Draufsicht auf die äußere tetraedrische Oberfläche (TS), die durch die basalen Sauerstoffatome der Tetraederschicht begrenzt wird. c) Draufsicht auf die äußere oktaedrische Oberfläche (OS), die durch  $\mu$ -Hydroxygruppen abgeschlossen wird.

[\*] D. Hirsemann, B. Diar-Bakerly, Prof. Dr. J. Breu  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth (Deutschland)  
E-Mail: josef.breu@uni-bayreuth.de  
Homepage: [http://www.ac1.uni-bayreuth.de/de/team/Breu\\_Josef/index.html](http://www.ac1.uni-bayreuth.de/de/team/Breu_Josef/index.html)

Dr. S. Shylesh  
Department of Chemical & Biomolecular Engineering  
University of California Berkeley (USA)

Dr. R. A. De Souza, Dr. D. N. Mueller, Prof. Dr. M. Martin  
Institut für Physikalische Chemie  
RWTH Aachen (Deutschland)

Dr. B. Biersack, Prof. Dr. R. Schobert  
Lehrstuhl für Organische Chemie I  
Universität Bayreuth (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 840), dem Elitestudiengang „Macromolecular Science“ sowie dem internationalen Doktorandenkolleg „Structure, Reactivity and Properties of Oxide Materials“ im Elitenetzwerk Bayern und Bayer Material Science für die finanzielle Unterstützung. Dank gilt auch Prof. Dr. Jürgen Senker für die Bereitstellung des Festkörper-NMR-Spektrometers.

Hintergrundinformationen (experimentelle Details) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106710> zu finden.

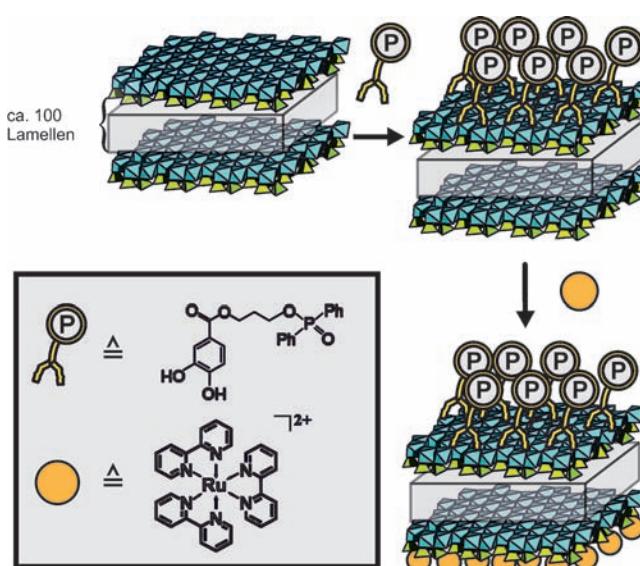
deren Basalflächen durch unterschiedliche funktionelle Gruppen begrenzt sind (Abbildung 1b,c). Die einzelnen polaren Lamellen werden über starke Wasserstoffbrücken wiederum in einer polaren Art und Weise gestapelt (Abbildung 1a). Da zudem in der Regel keine Zwillingsbildung beobachtet wird,<sup>[21]</sup> bestehen die zwei gegenüberliegenden äußeren basalen Oberflächen der Kaolinitplättchen zum einen aus einer  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ -Oktaederschicht (oktaedrische Oberfläche, OS), die mit  $\mu$ -Hydroxygruppen an der äußeren Oberfläche abschließt, und zum anderen aus einer  $\text{SiO}_4$ -Tetraederschicht (tetraedrische Oberfläche, TS). Bereits unbehandelter, natürlicher Kaolinit zeigt damit einen Janus-Charakter; die Oberflächenspannungen der beiden unmodifizierten äußeren Oberflächen sind aber sehr ähnlich. Natürlicher Kaolinit, der entsprechend seiner idealisierten Summenformel eigentlich keine Ladung trägt, hat dennoch eine kleine Kationenaustauschkapazität (KAK) aufgrund einer nur schwach ausgeprägten isomorphen Substitution in der Tetraederschicht. Diese Ladung kann nur an der äußeren TS ausgeglichen werden. Dieser Ausgleich erfolgt durch hydratisierte Kationen,<sup>[22]</sup> die die Oberfläche hydrophilisieren. Die OS hingegen wird durch ebenfalls hydrophile  $\mu$ - $\text{Al}_2\text{OH}$ -Gruppen nach außen hin begrenzt. Deshalb ist der intrinsische Janus-Charakter der Kaolinitstruktur ohne zusätzliche selektive Modifizierung der äußeren Oberflächen, die den Unterschied in der chemischen Natur der gegenüberliegenden basalen Oberflächen (dargestellt in Abbildung 2) deutlich verstärkt, nicht erkennbar. Wir haben für unsere Arbeiten natürlichen, grobkörnigen Kaolinit verwendet, mit typischen Abmessungen der idealisiert-hexagonalen Plättchen von 2  $\mu\text{m}$  im Durchmesser und 70 nm in der Höhe (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Die spezifische Oberfläche beträgt ca. 4  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , und ca. 90% dieser Fläche können den äußeren basalen Oberflächen zugeschrieben werden. Der Nachweis einer Monoschichtbelegung der ex-

ternen Oberflächen erfordert folglich sehr empfindliche Methoden, und es ist natürlich erst recht schwierig, die Selektivität der Modifizierung schlüssig zu belegen.

Die selektive Modifizierung der TS erfolgte durch einen simplen Ionenaustrausch<sup>[23]</sup> von hydratisierten anorganischen Gegenionen (typischerweise  $\text{Na}^+$ ) gegen organische Kationen oder Komplexkationen, wodurch die Hydrophobisierung dieser externen Oberfläche und damit einer Änderung der Oberflächenspannung erreicht wurde. Aus analytischen Gründen wählten wir hierfür den Komplex  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  [ $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridyl})\text{ruthenium(II)}$ ], der bekanntermaßen eine hohe Selektivität für Silicatoberflächen aufweist und dessen Emissionseigenschaften, adsorbiert auf verschiedenen Tonmineralen, intensiv untersucht wurden.<sup>[24]</sup> Ein erfolgreicher Kationenaustausch konnte sogar visuell durch eine Farbänderung des Kaolinit von Weiß (unbehandelt) nach Orange (modifiziert) verfolgt werden. Die Adsorptionsisotherme von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  wurde photometrisch bestimmt (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Die beobachtete Adsorptionskapazität (2.6 mval/100 g) ist in Einklang mit der KAK von unbehandeltem Kaolinit, die durch die  $\text{Ba}^{2+}$ -Methode ( $(2.7 \pm 0.1)$  mval/100 g) bestimmt wurde.<sup>[25]</sup>

Obwohl bereits alleine die einseitige Änderung der Oberflächenspannung der TS den Janus-Charakter von Kaolinit stark erhöht, ist eine zusätzliche, selektive Modifizierung der zweiten äußeren Oberfläche erstrebenswert, um den Janus-Charakter fein abstimmen zu können. Die Modifizierung der OS ist jedoch schwieriger als die der TS. Vor Kurzem zeigten wir, dass die  $\mu$ - $\text{Al}_2\text{OH}$ -Gruppen reaktiv genug sind, um Glycol kovalent anbinden zu können.<sup>[26]</sup> Des Weiteren ist bekannt, dass Catechol starke innersphärische Oberflächenkomplexe mit Titandioxidoberflächen bilden, die der OS von Kaolinit chemisch ähnlich sind.<sup>[27,28]</sup> Dieses Siderophil sollte also eine ausgeprägte chemische Affinität zu den Aluminolgruppen des Kaolinit aufweisen. Aus analytischen Gründen wählten wir ein Phosphor-markiertes Catechol, das eine Detektion der Immobilisierung mithilfe von  $^{31}\text{P}$ -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS = Rotation im magischen Winkel) ermöglicht. Das Spektrum des unbehandelten Kaolinit (Abbildung S3a der Hintergrundinformationen) zeigt jedoch bereits ein scharfes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $-4.23$  ppm, das einer bekannten phosphathaltigen Nebenphase namens Gorcexit [ $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] zugeordnet werden konnte.<sup>[29]</sup> Diese nur in Spuren vorhandene Verunreinigung (P-Anteil von ca. 0.12 Gew.-%) kann weder physikalisch noch chemisch selektiv abgetrennt werden. Eine mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) aufgenommene Elementverteilung von Phosphor und Barium zeigt aber, dass die Verunreinigung klar getrennt von den Kaolinitplättchen in separierten Domänen vorliegt und dass die externen basalen Oberflächen des Kaolinit völlig frei von Phosphor- und Barium-haltigen Verunreinigungen sind (Abbildung S4 der Hintergrundinformationen).

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des modifizierten Kaolinit (Abbildung S3b der Hintergrundinformationen) weisen neben dem Signal von Gorcexit bei  $-4.2$  ppm ein zusätzliches Signal bei  $34.0$  ppm auf. Dieses kann dem Phosphor-haltigen Linker des Catechols zugeschrieben werden, der auf dem Kaolinit immobilisiert ist. Weder die Signalposition noch die



**Abbildung 2.** Verstärkung des Janus-Charakters: selektive Modifizierung der TS und OS von Kaolinit durch kovalentes Aufpropfen von Catechol und Kationenaustausch mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Die molekularen Strukturen der Modifikatoren sind im grau hinterlegten Kasten gezeigt.

normalisierte Intensität des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals bei 34 ppm (Abbildung S3c der Hintergrundinformationen) werden durch eine anschließende Modifizierung der TS durch Kationenaustausch beeinträchtigt. Dies lässt bereits darauf schließen, dass die Immobilisierung des Catechols und der Kationenaustausch unabhängig voneinander sind und daher wahrscheinlich auf den zwei gegenüberliegenden, unterschiedlichen, basalen Flächen erfolgen. Die chemische Umgebung des Phosphors in der kristallinen Nebenphase ist, im Unterschied zum immobilisierten Linker auf der Oberfläche, wohldefiniert. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des Linkers ist daher erwartungsgemäß breiter.

Günstigerweise kann die Phosphor-haltige Verunreinigung als interner Standard genutzt werden, was eine Bestimmung der winzigen Adsorptionskapazität des Catechols ermöglicht. Wegen des kleinen Volumen/Oberflächen-Verhältnisses der Kaolinitpartikel kann diese Adsorptionskapazität nicht durch andere analytische Methoden bestimmt werden.

Ein Vergleich der integrierten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von Catechol und Gorcexit (Abbildung S3b der Hintergrundinformationen) ergibt, dass durch die Catecholadsorption zusätzlich ca. 0.03 Gew.-% Phosphor aufgenommen wurden, was einer Adsorptionskapazität von ca. 1 mval/100 g entspricht (Details der Berechnung sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen). Unter der Annahme gleichgroßer, hexagonaler Kaolinitplättchen (Dicke 70 nm, Durchmesser 2  $\mu\text{m}$ ) lässt sich eine hohe Aufpropfdichte an Catechol von ungefähr einem Linker pro zwei Elementarzellen ( $92\text{ \AA}^2$ ) ableiten. Neben der OS tragen auch die Kanten der Kaolinitplättchen Hydroxygruppen, die ebenfalls Catechol adsorbieren sollten. Wegen des hohen Aspektverhältnisses der Plättchen summiert sich der Beitrag der Kanten aber auf weniger als 16% der OS und ist deshalb für die Catecholadsorption in erster Näherung vernachlässigbar.

Zwar deutet die Orthogonalität der Adsorption von Catechol und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  bereits stark darauf hin, dass eine selektive Adsorption der beiden Modifikatoren auf den unterschiedlichen äußeren Oberflächen stattfindet, allerdings ist für den eindeutigen Beweis der Selektivität der Modifizierung eine empfindliche analytische Methode mit einer guten Ortsauflösung nötig.

Time-of-Flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) kombiniert eine hohe Oberflächenempfindlichkeit mit einer ausreichenden lateralen Auflösung ( $<1\text{ }\mu\text{m}$ ), die es ermöglicht, individuelle Plättchen zu analysieren. Diese wurden aus einer verdünnten Suspension auf ein geeignetes Substrat aufsedimentiert, wobei das hohe Aspektverhältnis eine Texturierung mit paralleler Orientierung der basalen Flächen zum Substrat sicherstellt. Wir verwendeten zwei verschiedene Substrate: Siliciumwafer und mit Gold bedampfte Siliciumwafer. Die aufsedimentierten Kaolinitplättchen wiesen unterschiedliche Orientierungen auf den unterschiedlichen Substraten auf. Zusätzlich erzeugten die Modifikatoren für die TS ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) und für die OS (P-Catechol) deutlich unterschiedliche sekundäre Ionenfragmente. Die Expositionzeit der Probe zum primären Ionenstrahl (Analysenzeit) wurde so gewählt, dass nicht nur die Sekundärionenfragmente der Modifikatoren, sondern auch die Se-

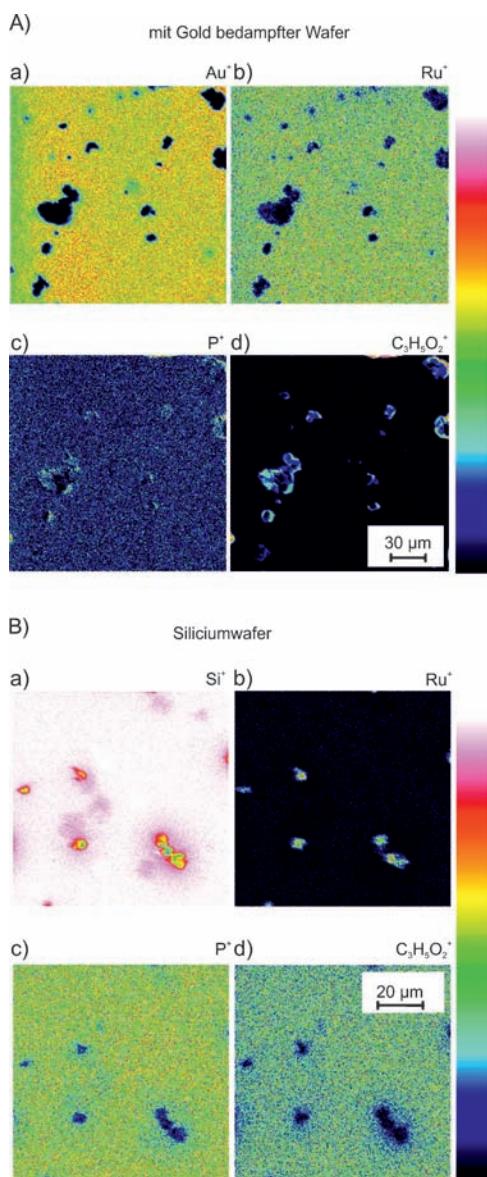
kundärionen der darunter liegenden externen Oberflächen detektiert wurden. Schätzungsweise wurden insgesamt 1–2 nm des Materials während der Analyse abgetragen. Da dies deutlich weniger als die typische Dicke der Kaolinitpartikel ist, ist gewährleistet, dass die gemessenen Werte nur von exponierten, bestrahlten Oberflächen stammten.

Die Sekundärionenbilder wurden durch mehrmaliges Abrastern einer ausgewählten Region mit dem Ionenstrahl aufgenommen, wobei für jedes Pixel das gesamte Massenspektrum (bei hoher Empfindlichkeit, allerdings auch niedriger Massenauflösung) aufgezeichnet wurde. In Abbildung 3 sind ausgewählte Sekundärionenbilder zusammengestellt, die sich eindeutig zu den atomaren oder molekularen Sekundärionenfragmenten der OS- und TS-Modifikatoren zuordnen lassen. Die limitierte Massenauflösung spricht dafür, dass nicht aufgelöste Masseninterferenzen auftreten, z.B. erscheint bei  $m/z = 102$  zusätzlich zu  $\text{Ru}^+$  ein zweites Sekundärion.

Auf beiden Substraten lassen sich die Kaolinitplättchen leicht durch die Silhouetten lokalisieren, die sich in den Sekundärionenbildern von  $\text{Au}^+$  und  $\text{Si}^+$  abzeichnen. Die Lokalisation der Plättchen gelingt auch über die hohen Intensitäten der Silicium- und Aluminiummassen, die die Hauptbestandteile von Kaolinit sind (Abbildungen S5 und S6 der Hintergrundinformationen).

In Abbildung 3 sind nur die Sekundärionenbilder selektiert, die charakteristisch für die Modifikatoren der TS ( $\text{Ru}^+$ , Abbildung 3b) und der OS ( $\text{P}^+$  und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ , Abbildung 3c bzw. d) sind; zusätzliche Sekundärionenbilder sind in den Abbildungen S5 und S6 der Hintergrundinformationen zu finden. Auf dem mit Gold bedampften Substrat (Abbildung 3A b) ist die Intensität der  $\text{Ru}^+$ -Masse auf den Kaolinitplättchen unter der Nachweisgrenze, das  $\text{Ru}^+$ -Signal ist sogar auf dem Substrat höher als auf den Kaolinitplättchen (nicht aufgelöste Masseninterferenz). Im Unterschied dazu sind die Intensitäten der Fragmente, die dem Phosphorlinker ( $\text{P}^+$ , Abbildung 3A c und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ , Abbildung 3A d) zuzuordnen sind, deutlich höher auf den Kaolinitplättchen als auf dem Substratuntergrund. Aus noch ungeklärten Gründen ist die Intensität dieser beiden Massen auf den Partikeln nicht gleichmäßig, was auf eine inhomogene Reaktivität der OS mit dem Catechol schließen lässt, die in der stärkeren Adsorption des Modifikators an den reaktiveren basalen Versetzungen (Kinks) begründet sein könnte. Auf dem mit Gold bedampften Substrat ist die TS der Kaolinitplättchen also zum Wafer hin orientiert, während die OS, die mit P-markierten Catechol selektiv modifiziert ist, zur Analysekammer hin ausgerichtet ist.

Die für das Siliciumsubstrat gemessenen Sekundärionenbilder (Abbildung 3B) unterschieden sich deutlich von jenen für das Gold-bedampfte Substrat. An den Positionen, an denen die Kaolinitplättchen lokalisiert waren, waren die Massensignale, die von den Fragmenten des Phosphor-markierten Catechols hervorgerufen wurden, unterhalb der Detektionsgrenze. Im Unterschied dazu war eine hohe Intensität für das Massensignal von  $\text{Ru}^+$  beobachtbar. Folglich ist davon auszugehen, dass die Kaolinitplättchen auf dem Siliciumsubstrat mit der TS dem Ionenstrahl zugewandt sind und dass die TS selektiv mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  modifiziert wurde.

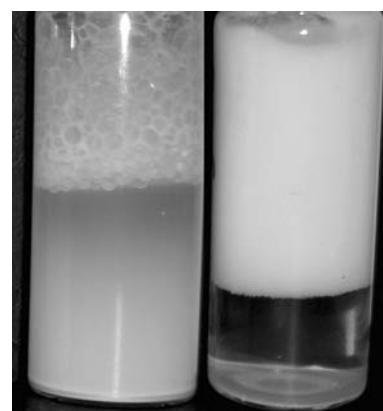


**Abbildung 3.** Massenfragmente, die mithilfe von SIMS-Messungen A) auf einem mit Gold bedampften Wafer (200 µm × 200 µm) und B) auf einem Siliciumwafer (100 mm × 100 µm) gemessen wurden. Sekundärionenbilder von: a) Au<sup>+</sup> ( $m/z=197$ ) (A) bzw. Si<sup>+</sup> ( $m/z=28$ ) (Wafermaterial, B), b) Ru<sup>+</sup> ( $m/z=102$ ) (TS-Modifizierung), c) P<sup>+</sup> ( $m/z=31$ ) (OS-Modifizierung) und d) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z=73$ ) (OS-Modifizierung). Die Größenmaßstäbe sind für die verschiedenen Substrate jeweils nur in den Bildern (d) gezeigt, und die Skala auf der rechten Seite gibt die relativen Intensitäten der Massenfragmente wieder (niedrig: schwarz; hoch: weiß).

Die Kaolinitplättchen waren auf den beiden Substraten definiert und nicht beliebig ausgerichtet. Ein Vergleich der Sedimente auf dem mit Gold bedampften Wafer und auf dem Siliciumwafer in Abbildung 3 zeigt, dass entweder nur das Phosphor-markierte Catechol oder [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> detektiert werden konnte. Folglich konnte nicht nur eine selektive Modifizierung der Kaolinitplättchen, sondern überraschenderweise auch eine selektive Anordnung auf einer spezifischen Basalfläche erreicht werden.

Wir vermuten, dass für die selektive Orientierung die Plättchen noch hinreichend weit vom Substrat entfernt sein müssen, um eine Rotation (> 2 µm) zuzulassen. Daher ist davon auszugehen, dass die spezifische Wechselwirkung mit dem Substrat langreichweitig sein muss und dass folglich elektrostatische Wechselwirkungen eine übergeordnete Rolle spielen sollten. Obwohl das Zeta-Potential der Plättchen nach Kationenaustausch mit [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> verringert wurde, verbleibt das Oberflächenpotential auf der TS negativ (-36 mV für unbeschalteten Kaolinit und -18 mV für [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-ausgetauschten Kaolinit). Das Oberflächenpotential des mit Gold bedampften Wafers ist laut Literatur<sup>[30]</sup> bei pH 5 positiv, da während des Reinigungsprozesses eine Oxidation stattfindet. Im Unterschied dazu ist das Oberflächenpotential des Siliciumwafers negativ.<sup>[31]</sup> Wenn die Elektrostatik eine selektive Orientierung induziert, sollte die negativ geladene TS vom negativ geladenen Siliciumsubstrat weggedrückt werden und vom mit Gold bedampften, positiv geladenen Substrat angezogen werden – was in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden wäre (Abbildung 3).

Als ersten Test, um die Überlegenheit von Janus-artigen Kaolinitpartikeln gegenüber reinen Pickering-Emulgatoren zu zeigen, untersuchten wir ihre Eignung als Stabilisatoren in einer Öl-in-Wasser-Emulsion. Für eben diesen Emulsionstyp muss aber eine der externen Basalflächen von Kaolinit hydrophil bleiben, und folglich wurde nur die TS hydrophobiert, während die OS nicht modifiziert und somit hydrophil belassen wurde. Der Austausch der hydrophilen, hydratisierten anorganischen Kationen gegen hydrophobe Hexylammoniumionen gewährleistet eine ausreichende Benetzbarkeit der modifizierten TS mit der hydrophoben Ölphase. Zum Vergleich wurden Emulsionen mit unbeschaltetem und mit TS-modifiziertem Kaolinit hergestellt (Abbildung 4). Der unbeschaltete Kaolinit spiegelte hierbei die Stabilisierung der Emulsion durch einen einfachen Pickering-Effekt wider. Die Emulsion, die mit unbeschaltetem Kaolinit hergestellt wurde, koaleszierte schnell, und nach 48 Stunden wurden bereits Öltropfen mit mm-Durchmessern beobachtet. Zudem verblieb ein Teil des eingesetzten Kaolinit nicht stabilisierend in der Emulsion, sondern sedimentierte auf den Boden des



**Abbildung 4.** Öl-in-Wasser-Emulsion, stabilisiert durch unmodifizierte (links) und durch Hexylammonium-modifizierte Kaolinit (rechts) nach 48 h.

Probengefässes. Die Emulsion mit dem TS-modifizierten Kaolinit hingegen war für Monate stabil und lieferte wesentlich kleinere Tröpfchengrößen. Die typische Tröpfchengröße für die mit dem modifizierten Kaolinit stabilisierte Emulsion lag im Bereich von 100 µm (Abbildung S7 der Hintergrundinformationen).

Die Emulsionskraft des modifizierten Kaolinites lässt auf eine hohe Affinität zur Anordnung an der Öl-Wasser-Grenzfläche schließen, was wiederum indirekt die selektive Natur der hydrophoben Modifizierung bestätigt. Beidseitig modifizierte Kaolinitplättchen, die also sowohl auf der TS als auch auf der OS modifiziert wären, würden vermutlich wegen des organophilen Charakters beider externen Oberflächen in die Ölphase gezogen werden.

Zusammenfassend konnte ein Nachweis für den Janus-Charakter von preiswerten, natürlichen Kaolinitplättchen geführt werden. Allerdings sind sowohl die TS als auch die OS des unbehandelten Kaolinit hydrophil, weshalb der Janus-Charakter zunächst nicht erkennbar ist. Die selektive Modifizierung von TS und OS ist jedoch einfach und konnte durch Kationenaustausch und ein kovalentes Aufpropfen von Catecholliganden erreicht werden. Die zugänglichen Modifizierungen sind aber natürlich nicht auf die exemplarischen Modellreaktionen in dieser grundlegenden Untersuchung beschränkt. Vielmehr ist eine breite Palette an selektiven Modifizierungen möglich, was eine feine Abstimmung der Oberflächenspannungen der Janus-Oberflächen auf beliebige Zweikomponentensysteme ermöglicht. Darüber hinaus wird der Janus-Charakter durch die plättchenförmige Morphologie und das große Aspektverhältnis verstärkt. Wegen der einfachen Modifizierbarkeit, ökologischen Unbedenklichkeit und kostengünstigen Verfügbarkeit des Kaolinit ist die Spannweite möglicher Anwendungen enorm. Von einem industriellen Standpunkt aus betrachtet ist die einmalige Oberflächenaktivität der Kaolinitplättchen, die von einer Kombination aus Pickering-Effekt und der amphiphilen Natur der Janus-Partikel herröhrt, am vielversprechendsten, z.B. als guter Emulgator, mit dem man die Mikrostruktur eines Polymerblends kontrollieren kann.

Eingegangen am 21. September 2011  
Online veröffentlicht am 27. Dezember 2011

**Stichwörter:** Emulsionen · Kaolinit ·  
Organisch-anorganische Hybridmaterialien · Polare Plättchen

- 
- [1] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645–648.
  - [2] T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6*, 159–167.
  - [3] B. H. McNaughton, R. R. Agayan, J. X. Wang, R. Kopelman, *Sens. Actuators B* **2007**, *121*, 330–340.

- [4] C. J. Behrend, J. N. Anker, B. H. McNaughton, R. Kopelman, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *293*, 663–670.
- [5] K. H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759–763.
- [6] M. Lattuada, T. A. Hatton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12878–12889.
- [7] T. Nisisako, T. Hatsuzawa, *Microfluid. Nanofluid.* **2010**, *9*, 427–437.
- [8] J. W. Kim, D. Lee, H. C. Shum, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3239–3245.
- [9] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. B. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745–3760.
- [10] S. M. Yang, S. H. Kim, J. M. Lim, G. R. Yi, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2177–2190.
- [11] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. H. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379–382.
- [12] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663–668.
- [13] C. C. Lin, C. W. Liao, Y. C. Chao, C. Kuo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3185–3191.
- [14] S. G. Jang, S. H. Kim, S. Y. Lee, W. C. Jeong, S. M. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 387–395.
- [15] P. R. Leroueil, S. Y. Hong, A. Mecke, J. R. Baker, B. G. Orr, M. M. B. Holl, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 335–342.
- [16] M. Uchida, S. Kang, C. Reichhardt, K. Harlen, T. Douglas, *Biochim. Biophys. Acta Gen. Subj.* **2010**, *1800*, 834–845.
- [17] Z. Zhang, Z. Tang, N. A. Kotov, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1670–1675.
- [18] S. Srivastava, A. Santos, K. Critchley, K. S. Kim, P. Podsiadlo, K. Sun, J. Lee, C. Xu, G. Lilly, S. C. Glotzer, N. A. Kotov, *Science* **2010**, *327*, 1355–1359.
- [19] „Anorganische oberflächenaktive Partikel und Verfahren zu ihrer Herstellung“: T. Büsgen, D. Hirsemann, A. Nennemann, R. Deinlein, J. Breu, DE102011003829, **2011**.
- [20] R. B. Neder, M. Burghammer, T. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler, *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 487–494.
- [21] T. Kogure, J. Elzea-Kogel, C. T. Johnston, D. L. Bish, *Clays Clay Miner.* **2010**, *58*, 62–71.
- [22] P. V. Brady, R. T. Cygan, K. L. Nagy, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 356–364; A. Weiss, J. Russow, *Proc. Int. Clay Conf. Stockholm* **1963**, *1*, 203–213.
- [23] K. M. Spark, J. D. Wells, B. B. Johnson, *Eur. J. Soil Sci.* **1995**, *46*, 633–640.
- [24] J. K. Thomas, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 301–320; J. Breu, C. R. A. Catlow, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4504–4510.
- [25] DIN ISO 11260:1997-05 „Soil quality—Determination of the effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution“, **1997**.
- [26] D. Hirsemann, K. J. Koester, J. Wack, L. Wuellen, J. Breu, J. Senker, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3152–3158.
- [27] S. T. Martin, J. M. Kesselman, D. S. Park, N. S. Lewis, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2535–2542.
- [28] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 122–131.
- [29] B. Rasmussen, *Am. J. Sci.* **1996**, *296*, 601–632.
- [30] R. F. Tabor, A. J. Morfa, F. Grieser, D. Y. C. Chan, R. R. Daigastine, *Langmuir* **2011**, *27*, 6026–6030.
- [31] M. Giesbers, J. M. Kleijn, M. A. C. Stuart, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 88–95.