

Die Bildung von Nanopartikeln und Nanostrukturen – CaCO_3 , Zement und Polymere aus Sicht der Industrie

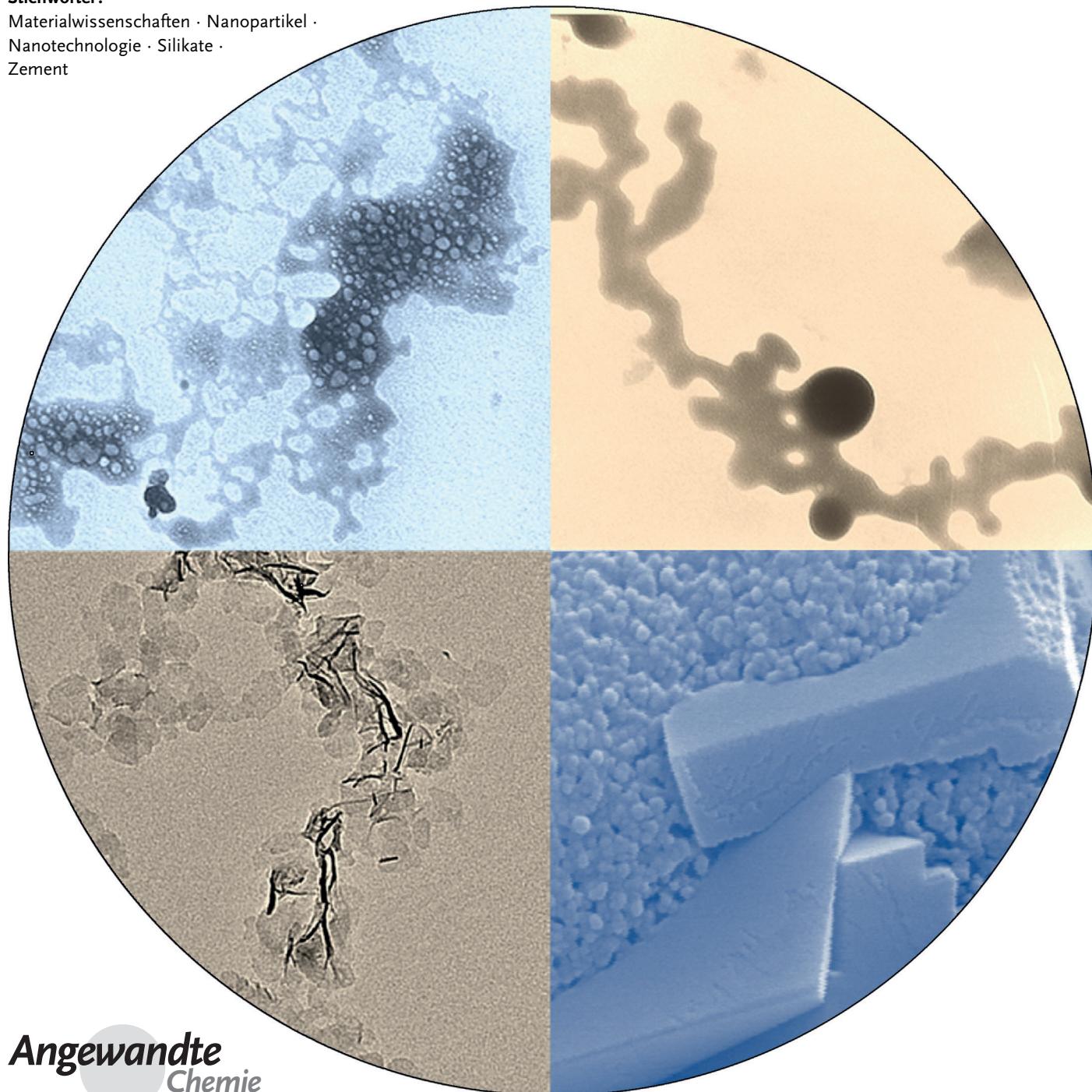
Jens Rieger,* Matthias Kellermeier und Luc Nicoleau

Stichwörter:

Materialwissenschaften · Nanopartikel ·

Nanotechnologie · Silikate ·

Zement



Nanotechnologie ermöglicht die Herstellung von Materialien mit hervorragenden Leistungscharakteristika. Ein Schlüsselement der Nanotechnologie ist die Fähigkeit, Materie auf der Nanoskala zu manipulieren und zu steuern, um einen gewünschten Mix aus spezifischen Eigenschaften zu erhalten. Hier stellen wir jüngste Erkenntnisse zu den Bildungsmechanismen von anorganischen Nanopartikeln im Rahmen von Fällungsreaktionen vor. Am Beispiel von Calciumcarbonat beschreiben wir die verschiedenen Zwischenstufen, die auf dem Weg von den gelösten Ionen bis zu stabilen Makrokristallen auftreten können – einschließlich gelöster Ionocluster, flüssiger Phasen, amorpher Zustände und Nanopartikeln. Die Rolle von Polymeren bei der Nukleation, Templatierung, Stabilisierung und/oder Verhinderung dieser Strukturen wird skizziert. Als Beispiel für angewandte Nanotechnologie diskutieren wir die Eigenschaften von Zement, die durch die Bildung und das Ineinandergreifen von Calcium-Silikat-Hydrat-Nanoplättchen festgelegt werden. Die Aggregation dieser Plättchen hin zu mesoskaligen Gebilden kann mithilfe von Polymeren gesteuert werden.

1. Einleitung

Die Nanotechnologie bietet einen einzigartigen Ansatz zur Erschaffung von Materialien mit spezifischen Eigenschaften, indem diese in Form von Nanopartikeln oder mit einer geeigneten Nanostruktur hergestellt werden. Beispiele für solche Eigenschaften sind Farbe, Reaktivität, Magnetismus oder Bioverfügbarkeit, die sich in vielen Fällen vom Verhalten sowohl des entsprechenden Bulkmaterials als auch der Einzelmoleküle unterscheiden. Genutzt wurden diese spezifischen Nanoeffekte zur Entwicklung einer Vielzahl von Produkten im Bereich von Hochleistungsmaterialien und -lacken sowie auf den Gebieten der Katalyse, Elektronik, Energie- und Wassermanagement, Sensoren, Wirkstofftransport und anderen medizinischen Anwendungen.^[1] Ein viel seltener diskutierter Aspekt der Nanotechnologie – und das eigentliche Thema dieses Aufsatzes – ist ihre Bedeutung für die Materialwissenschaften, wo die Bildung von Nanostrukturen ein fester Bestandteil von Fällungs- und Formulierungsprozessen ist. In diesem Zusammenhang haben wir zwei Modellsysteme ausgewählt: die Kristallisation eines sehr gut untersuchten anorganischen Stoffes, dem Calciumcarbonat, und – sogar noch spezifischer – der Hydratation von Zement-Silikat-Phasen. Die Kenntnisse, die an diesen bekannten Beispielen gewonnen wurden, sollten theoretisch auch auf andere Bereiche anwendbar sein, in denen Selbstorganisation und „Bottom-up“-Prinzipien eingesetzt werden, um die Eigenschaften eines Materials durch Maßschneidern seiner Nanostruktur festzulegen. In der Natur finden sich die faszierendsten Ausprägungen einer erfolgreichen und scheinbar perfekten Kontrolle der Mineralisierung auf der Nanoebene, die sich in hierarchischen Hybridstrukturen mit außergewöhnlicher und aufgabenspezifischer Leistungsfähigkeit niederschlagen, wie etwa in Knochen oder Zähnen.^[2]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	12587
2. Die Bildung von Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien	12588
3. Die Nanostruktur von Zement	12595
4. Schlusswort	12600

Der Begriff Nanotechnologie deckt nicht nur die Synthese von Nanopartikeln ab, sondern schließt allgemein gefasst auch die Herstellung von Bulkmaterialien und Dünnfilmen mit spezifischen Nanostrukturen ein. Dies wird in den folgenden Definitionen berücksichtigt:^[3] „Nanotechnologie: die Anwendung wissenschaftlicher Erkenntnisse zur Manipulierung und Kontrolle von nanoskaligen Materialien, aus denen größtenteils strukturabhängige Eigenschaften und Phänomene entstehen können, die sich vom Verhalten einzelner Atome, Moleküle oder Bulkmaterialien unterscheiden.“ Und: „Nanoskala: Größenbereich von etwa 1 nm bis 100 nm“. Abgesehen von der weiter gefassten Definition der Nanotechnologie, die ein-, zwei- und dreidimensionale Systeme und nicht nur Nanopartikel abdeckt, liegt also ein Schlüsselement dieses Forschungsgebiets im Verständnis, wie man ein Material mit speziellen Eigenschaften durch geeignetes Design im Nanomaßstab entwerfen kann; das heißt, (Nano)Struktur-Eigenschafts-Beziehungen stellen einen zentralen Punkt in der Nanotechnologie dar.

Im vorliegenden Aufsatz werden die zuvor genannten Punkte aus zwei verschiedenen Blickwinkeln erörtert: 1) Es wird gezeigt, wie sich die Vorstellung der Nanopartikelbildung in Fällungsreaktionen in den vergangenen Jahren durch die Beobachtung von transienten Nanostrukturen verändert hat und wie wir von diesen Erkenntnissen für die Erzeugung neuer Materialien profitieren können. 2) In hydratisiertem Zement, einem echten multiskaligen Material, spielen Nanostrukturen eine Schlüsselrolle sowohl in der Erstarrungs-

[*] Dr. J. Rieger
Advanced Materials and Systems Research, BASF SE
GM/I – B1, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)
E-Mail: jens.rieger@basf.com
Dr. M. Kellermeier
Material Physics, BASF SE
GMC/O – G201, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Dr. L. Nicoleau
Construction Materials and Systems
BASF Construction Solutions GmbH
GMB/M – B08, 83308 Trostberg (Deutschland)

als auch in der Aushärtungsphase; hier diskutieren wir den derzeitigen Wissensstand und Methoden zur Kontrolle der Strukturbildung auf der Nanoebene.

2. Die Bildung von Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien

Die Kristallisation ist häufig ein entscheidender Schritt bei der Herstellung und Verarbeitung vieler Materialien, z. B. Katalysatoren, Pharmazeutika, Pigmente oder Beton,^[4,5] und bestimmt darüber hinaus das Vorkommen von Mineralien in der Natur, sowohl in unbelebter Form^[6] als auch in Zusammenhang mit lebenden Organismen.^[7] Unter anderem deshalb wurden Kristallisationsprozesse Jahrzehntelang eingehend untersucht.^[8] Mittlerweile ist weitgehend akzeptiert, dass viele Eigenschaften eines entstehenden Feststoffs im Wesentlichen bereits zu Beginn der Ausfällung bestimmt werden können, d.h. im Nanomaßstab. Ferner mehren sich die Hinweise, dass die Kristallisation in den meisten Fällen nicht über einen einzigen Schritt direkt von den gelösten monomeren Bestandteilen zur makroskopisch stabilen kristallinen Phase führt, sondern dass daran vielmehr eine Reihe von Vorstufen und Zwischenspezies beteiligt sein kann, die sich sukzessive ineinander umwandeln.^[9–12] Natürlich bedingt ein solcher aus mehreren Schritten bestehender Reaktionsweg zusätzliche und zuvor nicht erkannte Möglichkeiten, um den Verlauf der Kristallisation in bestimmte gewünschte Richtungen zu lenken. In Abbildung 1 sind die verschiedenen Stufen zusammengefasst, die während der Bildung von (Nano)Partikeln aus übersättigten Lösungen auftreten können und die im Folgenden ausführlich beschrieben werden.

Der grundlegendste und wichtigste Schritt bei der Entstehung eines Partikels ist der eigentliche Prozess der Phasentrennung, d.h. die Nukleation. Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet ist es interessanterweise immer noch eine recht verbreitete Praxis, Daten aus Fällungsexperimenten mittels der klassischen Nukleationstheorie (CNT) auszuwerten, die in ihrer ursprünglichen Form bereits vor fast 100 Jahren entwickelt wurde^[13] und seitdem Thema zahlreicher Bücher und Artikel war.^[6,14] Die Beliebtheit dieser Methode geht zum einen auf die konzeptionelle Einfachheit der CNT zurück. Zum anderen ist ein tieferer Einblick in den Nukleationsprozess in der Regel dadurch beschränkt, dass

man die sehr frühen Stadien der Kristallisation experimentell nur schwer mit der erforderlichen zeitlichen und räumlichen Auflösung von mindestens Millisekunden bzw. Nanometern abbilden kann. Eine vollständige Kontrolle über die Kristallisation kann jedoch nur mit einem gründlichen Verständnis dieser ersten Schritte – die sich häufig von dem Bild unterscheiden, das klassische Nukleations- und Wachstumstheorien zeichnen – erreicht werden. CNT versagt in der Tat häufig bei der Vorhersage korrekter Werte für reale Systeme.^[15] Eine Erklärung für diese Schwächen liegt in dem in Abbildung 1 dargestellten sequenziellen Szenario, d.h. die anfangs nukleierte Phase kann sich von der letztendlich erhaltenen festen Phase erheblich unterscheiden (wie im Folgenden exemplarisch für Calciumcarbonat gezeigt wird). Ein anderer Grund ist, dass die Eigenschaften einer gegebenen Phase sich ändern können, wenn die Partikelgröße auf nanoskopische Abmessungen verringert wird. So könnte beispielsweise die Tendenz von makroskopisch metastabilen Phasen, niedrigere Oberflächenenergien aufzuweisen als die entsprechende stabile Phase, zu einer Umkehr der thermodynamischen Stabilität auf der Nanoebene führen (wo das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis hoch ist).^[16–18] Während dies die empirische Regel von Ostwald erklären mag,^[19] bleibt jedoch immer noch ein zentrales Problem, nämlich dass der Verlauf von größenabhängigen Änderungen in der Phasenenergetik derzeit nicht bekannt ist.^[20] Für tiefergehende Diskussionen zu Erweiterungen und Einschränkungen der CNT wird der interessierte Leser auf die Artikel von Erdemir et al.^[21] und Sear^[22] verwiesen.

2.1. Pränukleationscluster

Eine wesentliche Schlussfolgerung der klassischen Nukleationstheorie ist, dass sich vor der Partikelbildung keine signifikanten Mengen an Keimen oder Clustern in Lösung befinden sollten. Schon vor mehreren Jahrzehnten wurden Beobachtungen an bestimmten organischen Verbindungen gemacht, die dieser Behauptung widersprechen.^[23] Im Falle des Calciumcarbonats wurde schon lange vermutet, dass durch Ionenpaarung eine stabile Population von assoziierten Spezies in Lösung neben den freien Ionen im Gleichgewicht vorliegt (Stufen (a)–(c) in Abbildung 1).^[24] In neueren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Assoziation über einfache Ionenpaare hinausgeht und eher zu einer Verteilung größerer



Jens Rieger promovierte 1989 in theoretischer Physik und trat dann in die BASF ein, wo er in F&E-Projekte in den Bereichen Kunststoffe, Lacke und Farben, Schaumstoffe, Kosmetika, pharmazeutische Formulierungen usw. involviert war. Als Senior Vice President ist er verantwortlich für Scouting und die Implementierung neuer Technologien im Bereich Advanced Materials & Systems Research. Er ist Ehengastprofessor am Changchun Institute of Applied Chemistry (Chinesische Akademie der Wissenschaften) und Gastwissenschaftler an der Harvard Universität, USA.



Matthias Kellermeyer promovierte 2011 in physikalischer Chemie an der Universität Regensburg und erhielt für seine Doktorarbeit den H.C. Starck-Promotionspreis für Festkörperchemie und Materialforschung. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Helmut Cölfen an der Universität Konstanz begann er 2013 bei der BASF als Wissenschaftler in der Materialphysik. Seine Forschungsschwerpunkte reichen von biomimetischer Kristallisation und Selbstorganisation über allgemeine Mechanismen der Nukleation bis zur physikalischen Charakterisierung von Oberflächen.

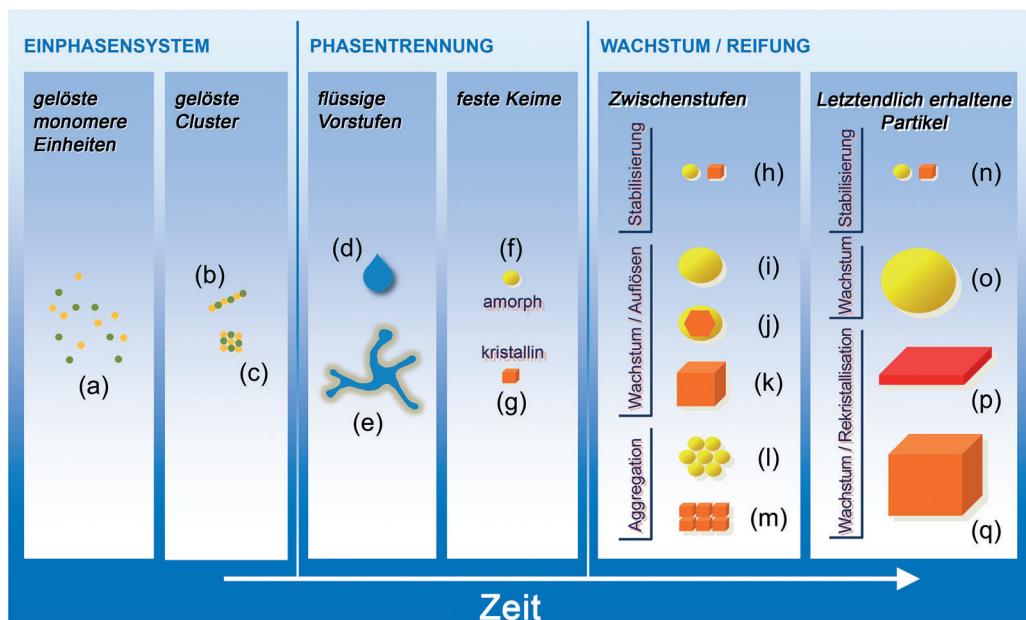


Abbildung 1. Die verschiedenen Spezies, die als Vorläufer und Zwischenstufen der Nanopartikelbildung und Kristallisation von anorganischen und organischen Substanzen aus Lösung vorgeschlagen wurden. Im homogenen Einphasensystem können die gelösten monomeren Einheiten (z. B. Kationen und Anionen) (a) in Cluster mit kettenartigen (b) oder kompakteren Strukturen (c) assoziieren. Oberhalb einer kritischen Schwelle der Übersättigung kommt es zur Phasentrennung und es bilden sich dichte Flüssigkeitströpfchen (binodale (l)-(l)-Entmischung (d), bikontinuierliche Flüssigkeitsmuster (spinodale (l)-(l)-Zersetzung) (e) oder feste Keime (binodale (s)-(l)-Entmischung) mit amorpher (f) oder kristalliner (g) Struktur. Mit der Zeit entwickeln sich die flüssigen Vorstufen und/oder festen Keime zu Nanopartikeln, die stabil sein können (h), zu größeren amorphen (i) oder kristallinen (k) Teilchen wachsen, eventuell verbunden mit einer Amorph-zu-kristallin-Feststoffumwandlung (j), und zufällig (l) oder geordnet (m) aggregieren können. Weitere Reifung führt dann schließlich zum Endprodukt, das eine stabile kolloidale Suspension von Nanopartikeln (n), mikrometergroße amorphe Partikel (o) oder Kristalle mit unterschiedlichem Habitus (p,q) sein können, was von den Versuchsbedingungen und der Anwesenheit von Additiven abhängt.

Cluster führt, die bis zu einigen zehn CaCO_3 -Einheiten umfassen.^[25–27] Auf die Anwesenheit und Größe dieser Spezies wurde mittels analytischer Ultrazentrifugation^[25] und hochauflösender Kryo-TEM-Experimente geschlossen.^[28] Außerdem konnte über die Messung von Calciumaktivitäten in Titrationsversuchen nachgewiesen werden, dass solche Ionencluster in Lösung in der Tat nicht selten sind, sondern vielmehr einen bevorzugten Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht darstellen.^[25] Anders ausgedrückt, diese „Pränukleationscluster“ scheinen stabile Komplexe zu sein, die gelöst innerhalb der Grenzen eines Einphasensystems



Luc Nicoleau promovierte an der Universität Dijon in der Gruppe von Prof. A. Nonat und begann 2005 als Postdoc am LCPP in Lyon. 2006 trat er in die BASF ein, und seit 2009 ist er Senior Scientist in der Bauchemie-Forschung. Seine Spezialgebiete sind die Hydratation hydraulischer Bindemittel und Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Zement. Aktuelle Schwerpunkte seiner Forschung liegen auf der Entwicklung von stabilisierten Zementhydraten für die Anwendung als Härtungsbeschleuniger sowie der Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Beton und Geopolymer-Materialien.

vorliegen, und eben keine festen Partikel oder Keime – alles völlig im Widerspruch zum Konzept der CNT.^[27] Computersimulationen bestätigen die thermodynamische Stabilität von Pränukleationsclustern und deuten darauf hin, dass es sich hierbei um ionische Polymere handelt, die aus Ketten bestehen, in denen sich Calcium- und Carbonat-Ionen abwechseln. Diese können lineare, ringartige oder verzweigte Strukturen annehmen (siehe Stufe (b) in Abbildung 1).^[29]

Während Ionenassoziation in CaCO_3 -Lösungen mittlerweile breite Akzeptanz findet, hat die bloße Existenz solcher Cluster an sich keine direkte Bedeutung für die Nukleation, d.h. diese Spezies fungieren nicht zwingend als Vorstufen von Kristallen.^[26] Es gibt jedoch Hinweise, dass sie unter

bestimmten Bedingungen relevant für die Nukleation werden können, nämlich durch Aggregation in Lösung,^[25,28] was zu diffusen Gebilden (ca. 30 nm) führt, die später anscheinend in feste Nanopartikel aus amorphem Calciumcarbonat (ACC) umgewandelt werden^[30] (d.h. entlang eines Weges über die Stufen (a), (b) und (f) in Abbildung 1).

Die Entdeckung der Pränukleationscluster hat in den vergangenen Jahren zahlreiche Forschungsarbeiten zu den frühen Stadien der Kristallisation angeregt, und zwar auch zu anderen Substanzen als nur CaCO_3 , zum Beispiel Calciumphosphat^[31] oder Aminosäuren.^[32] Das Konzept dieser Cluster und ihre tatsächliche Rolle bei der Phasentrennung ist jedoch noch heftig umstritten; umfassende aktuelle Übersichten zu diesem Thema wurden von Gebauer et al.^[27] und Kellermeier et al.^[33] vorgelegt.

2.2. Flüssig-flüssig-Phasentrennung

Ein weiterer Aspekt, der der klassischen Vorstellung der Nukleation widerspricht, ist die Beobachtung von flüssigen Vorstufen während der Kristallisation. Diese sind vermutlich auf die Entmischung einer übersättigten und ursprünglich homogenen Lösung in zwei flüssige Phasen, eine davon reich und eine verarmt an gelösten Stoffen, zurückzuführen. Im Fall

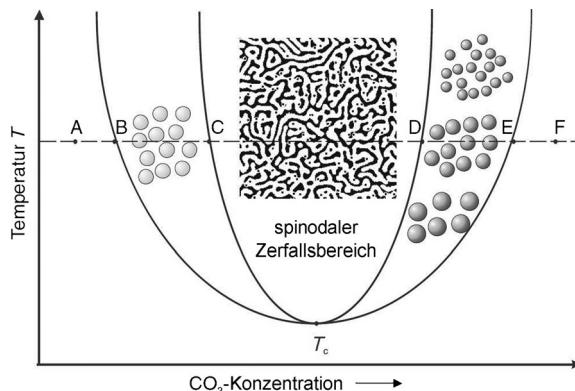


Abbildung 2. Schematisches Phasendiagramm des wässrigen Calciumcarbonat-Systems nach Faatz et al. (die horizontale Achse entspricht der Zusammensetzung). Weitere Erklärungen finden sich im Text. Wiedergabe nach Lit. [34] mit Genehmigung von John Wiley & Sons, Copyright 2004.

von Calciumcarbonat haben Faatz et al.^[34] die Theorie aufgestellt, dass sphärische Nanopartikel von ACC – die erste Phase, die nach der Nukleation von CaCO_3 unter den meisten Versuchsbedingungen beobachtet wird^[11,35] – sich über einen Flüssig-flüssig-Entmischungsprozess bilden könnten. Diese Autoren stellten ein hypothetisches Phasendiagramm mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST; siehe Abbildung 2) vor, das stabile homogene Bereiche sowohl bei niedrigen (A) als auch hohen (F) Konzentrationen beinhaltet, metastabile binodale Regionen (B-C und D-E), in denen die Phasentrennung thermodynamisch begünstigt ist, sowie ein spinodales Gebiet, in dem das System instabil wird und spontan zerfällt.

Konzeptionell entspricht die Flüssig-flüssig-Phasentrennung im binodalen Bereich der Nukleation im klassischen Sinne, mit der einzigen Ausnahme, dass eine flüssige anstelle einer festen Phase nukleiert wird. Binodale Entmischung sollte (sphärische) Tröpfchen der neuen flüssigen Phase ergeben, fein verteilt in der Mutterlösung (Stufe (d) in Abbildung 1), die sich in der Folge durch progressive Dehydratation in feste Partikel umwandeln können. Dieser Weg wurde von Wolf et al. diskutiert, um das flüssigartige Aussehen von Carbonat-Nanopartikeln zu erklären, die aus kontaktfreien Kristallisationsexperimenten in einem akustischen Levitator isoliert wurden.^[36] Diese Beobachtungen wurden jedoch nach Trocknen der Proben auf einem festen Substrat gemacht, was möglicherweise zu strukturellen Veränderungen führen könnte. Später konnten Bewernitz et al. den flüssigen Charakter von frühen CaCO_3 -Vorstufen in situ mittels NMR-Spektroskopie nachweisen.^[37] Interessanterweise wurde Calciumcarbonat in all diesen Studien durch allmähliche Erhöhung der Übersättigung bei einem relativ niedrigen pH-Wert gefällt. Man könnte daher vermuten, dass dichte Flüssigphasen generell als transiente Zwischenstufen in der CaCO_3 -Kristallisation auftreten, dass aber ihre Lebensdauer – und somit ihre experimentelle Nachweisbarkeit – von bestimmten Faktoren, wie etwa der Gegenwart von intrinsisch stabilisierenden Hydrogencarbonationen, abhängt.

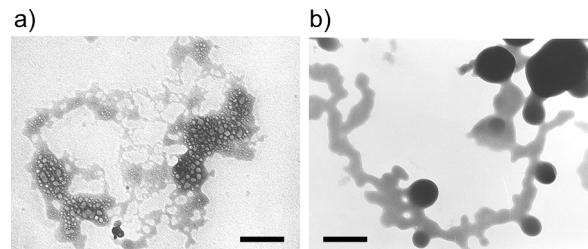


Abbildung 3. Kryo-TEM-Aufnahmen der Calciumcarbonat-Fällung etwa a) 100 ms und b) 2 min nach Mischung von 0.01 M Lösungen von CaCl_2 und Na_2CO_3 . Wiedergabe nach Lit. [11] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2007.

Ähnliche Mechanismen wurden auch für andere Mineralsysteme vorgeschlagen, zum Beispiel für Magnesiumsulfat, wo sich MgSO_4 -Polymere in konzentrierten, phasengetrennten Tröpfchen unter hydrothermalen Bedingungen gebildet haben.^[38] Dichte Flüssigkeitscluster sind außerdem auf dem Gebiet der Proteinkristallisation recht bekannt; hier scheinen mesoskopische proteinreiche Objekte eine Schlüsselrolle bei dem so genannten Two-Step-Mechanismus der Nukleation zu spielen.^[39]

Spinodale Entmischung sollte indes zu komplexeren, bi-kontinuierlichen Mustern führen (siehe Einschub in Abbildung 2 und Stufe (e) in Abbildung 1). Im Fall von Calciumcarbonat konnten mögliche Signaturen dieses inhärent instabilen Zustands mittels ultraschneller Abschreckung der sehr frühen Stadien der Fällung verfolgt werden, wie in Abbildung 3 dargestellt ist:^[11] zunächst bildet sich eine ungeordnete emulsionsähnliche Struktur (Abbildung 3a), die dann mit der Zeit größer wird, und schließlich nanoskalige amorphe Kugeln ergibt (Abbildung 3b). Die Existenz solcher emulsionsähnlicher Zustände als mögliches Ergebnis einer spinodalen Phasentrennung, oder alternativ von Strukturbildung während des (turbulenten) Mischens der Reaktantlösungen, wird immer noch kontrovers diskutiert; so basiert unseres Wissens der einzige direkte experimentelle Hinweis auf einen spinodalen Mechanismus auf Kryo-TEM-Untersuchungen, die aufgrund von möglichen strukturellen Umordnungen während der Vitrifizierung der Probe mit Vorsicht zu interpretieren sind. Frühe Versuche, die Entwicklung der kristallisierenden Systeme mittels Röntgenkleinwinkelstreuung *in situ* zu verfolgen, lieferten leider keinen eindeutigen Nachweis für dieses Phänomen.^[40] Kryo-TEM-Messungen, die unabhängig in einer neueren Arbeit durchgeführt wurden, deuten jedoch erneut auf eine Flüssig-flüssig-Entmischung in übersättigten Calciumcarbonatlösungen hin, da gleichmäßige Netzwerke elektronendichter Bereiche (vermutlich eine CaCO_3 -reiche Phase) mit flüssigkeitsähnlichen Strukturen verteilt in einer weniger dichten Matrix (restliche, CaCO_3 -verarmte Bulklösung) gefunden wurden.^[41] Außerdem zeigte sich eine ähnliche morphologische Entwicklung – von phasengetrennten emulsionsartigen Zuständen hin zu größeren Partikelformen – auch während der Fällung von Chinacridon, einem organischen Pigment, und Böhmit (Aluminiumoxohydroxid).^[40] Es gibt also verschiedene experimentelle Beobachtungen, die für die Relevanz spinodaler Entmischungsprozesse bei der Mineralisierung sprechen, aber ganz

klar müssen weitere Arbeiten durchgeführt werden, um die zugrunde liegenden Mechanismen im Einzelnen vollständig aufzuklären.

Erhebliche Unterstützung für die Hypothese, dass Flüssig-flüssig-Entmischung ein möglicher Weg für die Nukleation von CaCO_3 ist, liefern jüngste Computersimulationen.^[52] So konnten Wallace et al. das Wachstum von kleinen Clustern in größere Gebilde modellieren, die die vermeintliche kritische Größe überschreiten. Es wurde festgestellt, dass die anfänglich dynamischen gelösten Spezies sich nach Zugabe weiterer Ionen rasch zu dichten Zuständen hin entwickelten. Die berechneten Ionendiffusivitäten nahmen mit steigender Clustergröße ab, blieben aber merklich höher als in festem ACC. Dies weist darauf hin, dass die Cluster an Dynamik verlieren, wenn die Triebkraft für Phasentrennung steigt, und irgendwann in Tröpfchen einer dichten, ionenreichen flüssigen Phase übergehen. Die nachfolgende Aggregation und Dehydratation/Verfestigung führt schließlich zur Bildung von Nanopartikeln, was experimentellen Beobachtungen entspricht.^[43] Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Simulationen von Wallace et al. ist, dass die freie Energie mit steigender Clustergröße kontinuierlich abnimmt und dass es keine signifikante Barriere für das Wachstum oder den Zusammenschluss der Cluster gibt.^[42] Dies wurde als Hinweis darauf interpretiert, dass spinodale Entmischung in eine dichte flüssige Phase und eine ionenverarmte Bulklösung der tatsächlichen Mechanismus der Nukleation unter den für die Simulationen gewählten Bedingungen (d.h. bei 0.015 M CaCO_3) ist. Interessanterweise wurden bei der in Abbildung 3 dargestellten Arbeit recht ähnliche Bedingungen gewählt.^[11] Aus experimenteller Sicht liegt die Annahme nahe, dass die spinodale Region nur erreicht werden kann, wenn ein hoher Grad an Übersättigung in einer hinreichend kurzen Zeitspanne erreicht wird (d.h. durch rasches Mischen von Lösungen bei hoher Konzentration und/oder hohem pH-Wert), sodass das System das binodale Regime passieren und instabil gegenüber Dichteschwankungen werden kann, was zu den oben beschriebenen emulsionsähnlichen Strukturen führt (Abbildung 3). Aus der Praxis weiß man, dass die Nukleation häufig eine Energiebarriere voraussetzt, die überwunden werden muss, vor allem bei niedriger Übersättigung. Zwar kann spinodale Entmischung unter bestimmten Bedingungen auftreten, jedoch kann sie kaum als allgemeiner Mechanismus für die Calciumcarbonat-Nukleation dienen. Weitere Einzelheiten und kontroverse Diskussionen zu diesem faszinierenden Thema finden sich an anderer Stelle.^[27]

2.3. Amorphe Nanopartikel und ihre Umwandlung in kristalline Polymorphe

Unabhängig vom eigentlichen Mechanismus der Nukleation ergibt die Ausfällung von Calciumcarbonat aus wässrigen Lösungen häufig amorphe Nanopartikel als erstes festes Produkt, wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt wurde. Dies wurde für verschiedene Versuchsbedingungen bestätigt, einschließlich schneller Reaktionen bei hoher Übersättigung^[11,44,45] (Abbildung 4a) und erhöhten pH-Werten^[46] sowie langsamer Mineralisation in diffusions- oder

reaktionskontrollierten Prozessen.^[34,47] Außerdem gibt es verschiedene Methoden zur Erhöhung der Ausbeute und/oder Verlängerung der Lebenszeit von ACC in lösungsbasierten Synthesen, z.B. durch Zugabe von Magnesium-Ionen,^[48] über Abschreckung in Ethanol,^[49,50] durch Einschränkung des Reaktionsraums^[51] oder durch die Einführung bestimmter Additive, vornehmlich Polymere^[52] (die im folgenden Kapitel eingehender erörtert werden), aber auch kleiner Moleküle,^[53] Tenside,^[54] Proteine^[55,56] und anorganisches Silikat.^[44] Eine interessante Beobachtung in diesem Zusammenhang ist, dass es offenbar mehr als nur eine strukturelle Form von amorphem Calciumcarbonat gibt – ein Phänomen, das für biogenes ACC seit geraumer Zeit bekannt ist.^[51] Einerseits kann die amorphe Phase über unterschiedliche Hydrationsgrade verfügen, die ihre (Meta)Stabilität beeinflussen und auch wichtig für die Transformation in stabilere Zustände sein können.^[58,59] Andererseits wurde gezeigt, dass sich die Nahordnung in festen ACC-Materialien je nach den für ihre Herstellung gewählten Bedingungen unterscheiden kann – ein Verhalten, das kürzlich als Polyamorphismus bezeichnet wurde.^[60] So wurde zum Beispiel festgestellt, dass ACC-Partikel, die aus mäßig übersättigten Lösungen gewonnen wurden, Strukturmerkmale aufweisen, die bis zu einem gewissen Grad mit der regelmäßigen Anordnung in den kristallinen Polymorphen Calcit und Vaterit vergleichbar sind.^[49] Außerdem konnte durch Druckbehandlung die Bildung einer ACC-Phase mit einer Protostruktur ähnlich der des Aragonits induziert werden.^[61] Umgekehrt wurde für ACC, das aus Lösungen bei höherer Übersättigung

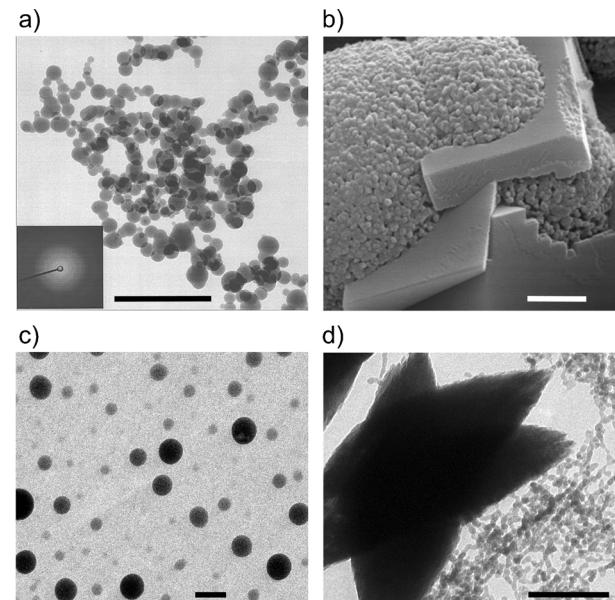


Abbildung 4. a) Kryo-TEM- und b) REM-Aufnahmen, die den Fortschritt der Calciumcarbonat-Fällung etwa a) 1 min und b) 10 min nach Mischen von 0.01 M CaCl_2 - und Na_2CO_3 -Lösungen zeigen. Maßstabsbalken: 1 μm . Wiedergabe von (a) nach Lit. [11] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2007, und von (b) nach Lit. [64], Copyright 2002 Carl Hanser Verlag, München. c,d) Kryo-TEM-Bilder von Zinkoxid/hydroxid-Partikel, die c) 6 min und d) 15 min nach Beginn der Ausfällung aufgenommen wurden. Maßstabsbalken: 200 nm (unveröffentlichte Daten).

gefällt wurde, ein anderes Strukturmodell vorgeschlagen, das von einem calciumreichen Netzwerk mit Kanälen ausgeht, welche Wasser und Carbonationen enthalten.^[62]

Wenn keine speziellen Maßnahmen zur Stabilisierung der ACC-Partikel ergriffen werden, wandelt sich die amorphe Phase schließlich in die thermodynamisch stabile Form um (Stufen (i)–(k) und (o)–(q) in Abbildung 1), was unter Umgebungsbedingungen Calcit ist. In diesem Prozess kann Vaterit als Zwischenstufe beteiligt sein,^[11,63] typischerweise in Form von Aggregaten kleiner Nanopartikel, die letztlich den glatten rhomboedrischen Calcitkristallen weichen (Abbildung 4b).^[11,45,64] Calcit kann jedoch auch ohne Vaterit als Zwischenstufe direkt aus ACC gebildet werden.^[44] Um zu zeigen, dass amorphe Vorstufen und metastabile kristalline Zwischenstufen nicht ausschließlich bei der CaCO_3 -Kristallisation auftreten, stellen wir hier auch den Fall von Zinkoxid vor, das durch Mischung von 0.05 M Lösungen von Zinknitrat und Natriumhydroxid bei 40 °C ausgefällt wurde: Anfänglich bilden sich sphärische amorphe Nanopartikel (Abbildung 4c), die erst in eine granuläre Struktur mit einer Korngröße von etwa 20 nm (vermutlich Zinkhydroxid) übergehen und sich anschließend in die thermodynamisch stabile kristalline Form umwandeln, d.h. hexagonales Wurtzit-ähnliches ZnO (Abbildung 4d). Ein anderes System mit recht komplexem Ausfällungsverhalten ist Calciumsulfat, ein in der Natur reichlich vorkommendes Mineral, das in großem Maßstab für Anwendungen in der Bauindustrie zum Einsatz kommt. Neuere Arbeiten lassen vermuten, dass die stabile Modifikation (Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nicht direkt aus wässrigen Lösungen kristallisiert, sondern dass möglicherweise vorher eine amorphe Phase und/oder Nanopartikel von metastabilem Bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) auftreten,^[65–67] die in der Folge geordnet aggregieren („oriented attachment“) und sich schließlich kollektiv in Gips umwandeln.^[67] Weitere Beispiele für anorganische Stoffe, die (transiente) Vorstufen und Zwischenphasen bilden, finden sich an anderer Stelle.^[68]

Ein weiterer offener Diskussionspunkt ist der eigentliche Mechanismus der Transformation von ACC in kristalline Phasen. Bei der Kristallisation von Vaterit unter selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) konnten Pouget et al. Zusammenschlüsse von amorphen Nanopartikeln beobachtet, in denen sich mit der Zeit kristalline Bereiche entwickelten (wie in Schritt (j) in Abbildung 1 dargestellt).^[28] Weitere Hinweise auf solche Festphasenumwandlungen – jedoch ohne Kontakt mit einer Lösung – wurden vor Kurzem in einer Versuchsreihe erbracht, bei der ACC durch Erwärmung kristallisiert wurde.^[59] Anderseits konnten Rieger et al. im Röntgenmikroskop zeigen, dass sich ACC-Partikel vollständig auflösen, während kristallines Calciumcarbonat an anderer Stelle in der Probe (siehe auch Abschnitt 2.4.3) gebildet wird.^[69] Dieses Szenario wird auch von einer Reihe anderer Studien unterstützt.^[36,44,70] Somit ist die einzige Schlussfolgerung, die wir bis jetzt ziehen können, dass beide Mechanismen möglich sind, also Festphasenumwandlung innerhalb anfänglich amorpher Partikel oder Auflösung dieser Partikel und anschließende erneute Ausfällung, die räumlich von der Position der Vorstufen entkoppelt sein kann. Ferner kann man sich auch vorstellen, dass die beiden Mechanismen parallel oder aufeinanderfolgend ablaufen, z.B. wenn ein kris-

talliner Keim anfangs durch Umlagerung in festem ACC gebildet wird und dann durch den Einbau von Einheiten wächst, die durch gleichzeitiges Auflösung der amorphen Phase in der Umgebung freigesetzt werden.

Ein alternativer Ansatz zur Herstellung von Nanopartikeln ist Wachstum über Anlagerung noch kleinerer Unterheiten (typischerweise 1–3 nm). Diese Primärpartikel werden häufig über klassische Nukleation gebildet und können bereits über die Kristallstruktur des Endproduktes (Stufen (f) und (g) in Abbildung 1) verfügen – oder auch nicht. Die Aggregation solcher Bausteine kann entweder zufällig oder gerichtet erfolgen (Stufen (m) und (l) in Abbildung 1), was Superstrukturen mit mehr oder minder stark ausgeprägtem Ordnungsgrad ergibt.^[71] Eine umfassende Übersicht über Kristallarchitekturen, die aus kleineren Untereinheiten aufgebaut sind (so genannte Mesokristalle), und zu partikelbasierten Kristallisationsmechanismen im Allgemeinen finden sich in der Literatur.^[9,72]

2.4. Polymere steuern die Bildung von Nanopartikeln

Die Beteiligung von wasserlöslichen Polymeren oder polymeren Templatstrukturen an den beschriebenen Prozessen liefert weitere Freiheitsgrade zur Steuerung der Partikelbildung und Kristallisation. Hier liegt offensichtliches Potenzial für industrielle Anwendungen und auch für das Verständnis (und eventuell die Nachahmung) von Biomineralisationsphänomenen.^[2,7,9,73] Jüngste Fortschritte auf diesem vielversprechenden Gebiet wurden von Meldrum und Cölfen zusammengestellt.^[74] Einige der im Folgenden beschriebenen Effekte sind unerwartet, wie etwa die Stabilisierung amorpher Flüssigphasen, während andere eher den Erwartungen entsprechen, so beispielsweise die Inhibierung/Beschleunigung der Nukleation, Templatierung, Stabilisierung von Nanopartikeln oder die Modifikation des Kristallhabitus.

2.4.1. Polymerinduzierte flüssige Vorprodukte (PILP) und Dünnschichten

Noch vor der Arbeit von Faatz et al.^[34] wurde die Flüssig-flüssig-Phasentrennung experimentell von Gower und Mitarbeitern^[75] nachgewiesen, die eine Calciumcarbonat-Lösung in Anwesenheit von Polymeren wie z.B. Poly(asparaginsäure) übersättigten und flüssige Tröpfchen beobachteten, die groß genug waren, um unter dem Lichtmikroskop sichtbar zu sein. Ursprünglich wurden diese Spezies „polymerinduzierte flüssige Vorstufen“ („polymer-induced liquid precursors“, PILP) genannt, weil angenommen wurde, dass sie nur mithilfe von Polymeren gebildet werden können, die Calcium- und/oder Carbonat-Ionen lokal in einer verdichteten Umgebung anreichern.^[76] Mittlerweile hat sich herausgestellt, dass solche flüssigen CaCO_3 -Vorläufer auch ohne Additive auftreten können (siehe Abschnitt 2.2) und es somit eher die Rolle der Polymere ist, diesen ansonsten kurzebigen Zustand zu stabilisieren als ihn tatsächlich zu induzieren.^[56] Ein weiterer interessanter Befund auf diesem Gebiet ist, dass auch positiv geladene Polymere PILP-Phasen aufrechterhalten können.^[77] Vom Standpunkt der Kristallisationskontrolle und der Ma-

terialwissenschaften aus gesehen liegt der Hauptvorteil dieser flüssigkeitsähnlichen Mineralvorstufen darin, dass sie quasi beliebige Formen annehmen können und sich somit komplexe Nichtgleichgewichtsmorphologien ergeben, die am Ende durch Kristallisation konserviert werden. Die wichtigste Aufgabe des Polymers ist es also, die Verfestigung so lange zu verzögern, bis die Strukturbildung abgeschlossen ist. Die PILP-Methode scheint sich besonders gut für die Herstellung dünner Filme zu eignen.^[12] Darüber hinaus können die flüssigen Phasen problemlos in poröse Matrizen oder Templatstrukturen eindringen, wodurch komplexe Hybridmaterialien,^[78] wie etwa künstliche Knochen,^[79] auf relativ einfachem Wege zugänglich sind. Weitere Anwendungsmöglichkeiten werden im Folgenden noch vorgestellt. Einzelheiten zur Wechselwirkung zwischen den gelösten Polymeren und den unterschiedlichen Calciumcarbonatspezies in Lösung sind immer noch nicht hinreichend verstanden, es wird aber angenommen, dass das PILP-Phänomen eine wesentliche Rolle bei der Biomineralisation spielt.^[12,80]

2.4.2. Die Wirkung von Polymeren während der Frühphasen der Kristallisation

Anionische Polymere werden bereits seit vielen Jahren als Additive zur Verhinderung von Kalkablagerungen eingesetzt, d.h. um die Bildung von Mineralpartikeln auf Wärmetauschern, in Ölbohrlöchern oder in Haushaltsgeräten zu vermeiden.^[64,81] Aus den bisherigen Diskussionen wird die Schwierigkeit ersichtlich, den Wirkmechanismus dieser Additive zu verstehen. Die wesentlichen Gründe hierfür sind die folgenden: 1) Es gibt verschiedene mögliche Vorläuferspezies, die allesamt durch die Anwesenheit von Polymeren beeinflusst oder sogar gesteuert werden; da diese Strukturen sich aber im Nanometerbereich bewegen, streuen sie kein Licht und erscheinen somit nicht trübe, weshalb sie von industriellen Standardtests nicht erfasst werden.^[82] 2) Die Wechselwirkung von z.B. Polycarboxylaten mit zweiwertigen Kationen ist komplex und kann entropisch getriebene, nichtbenachbarte Bindung von Ionen an Carboxylatgruppen,^[83,84] ioneninduzierte Polymeraggregation^[83,85] und ionenspezifische Nichtgleichgewichtseffekte^[86] beinhalten. 3) Polymere können sich an CaCO₃-Ionenpaare^[87] oder größere Cluster^[88] anlagern, anstatt einfach Calcium-Ionen zu sequestrieren. 4) Polymer-Ionen-, Polymer-Ionenpaar- oder Polymer-Cluster-Komplexe können als Nukleationszentren fungieren.^[89] Dies alles weist darauf hin, dass der Wirkmechanismus von Polymeren auf der Ebene von Vorläufern und Primärpartikeln nicht gut verstanden ist und dass weitere Untersuchungen erforderlich sind, um ein rationales Design dieser Polymeren zu ermöglichen. Ein vielversprechender Schritt in diese Richtung wurde vor kurzem durch die Entwicklung eines quantitativen Kristallisationsexperiments auf Titrationsbasis gemacht, das die Charakterisierung der verschiedenen Stufen während der Pränukleations- und frühen Postnukleationsphase ermöglicht.^[90] Mithilfe dieser Methode wurde eine recht breite Palette von Additiven untersucht und hinsichtlich ihrer Effekte klassifiziert, z.B. Ionenkomplexierung, (De)Stabilisierung von Pränukleationsclustern, Nukleationsinhibition und Änderungen in der Natur der an-

fangs gebildeten festen Phase.^[88,91] Noch tieferer Einblick in die ablaufenden Prozesse kann gewonnen werden, wenn solche experimentellen Daten mit Ergebnissen aus Computersimulationen kombiniert werden, wie es beispielsweise in einer aktuellen Studie zum Einfluss einfacher Additive, die sich nur in der Anzahl der Carboxylatgruppen unterscheiden, getan wurde.^[92] Hinsichtlich der Hemmung von Kalksteinbildung ist eine besonders interessante Beobachtung, dass moderne Wasserenthärter die Nukleation in Konzentrationen von nur wenigen ppm effektiv verhindern können. Diese Additive wirken also bereits in deutlich geringeren Mengen als man für einen Mechanismus auf Basis einer einfachen Ionensequestrierung erwarten würde. Man könnte daher argumentieren, dass die Schlüsselrolle der Inhibitoren in ihrer Wechselwirkung mit Ionengruppen und/oder Flüssigkeitströpfchen liegt; so ist zum Beispiel die kolloidale Stabilisierung dieser Spezies gegen Aggregation und Koaleszenz ein vorstellbares Szenario für die polymerinduzierte Inhibition der Nukleation bei niedrigen Additivkonzentrationen.^[30,88]

2.4.3. Stabilisierung von Nanopartikeln

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Beobachtungen zu nanoskaligen Vorläuferstrukturen in Mineralisationsprozessen sind wegen der vielfältigen Verhaltensweisen ausfallender Systeme und der zahlreichen noch ungelösten Fragen in diesem Zusammenhang von grundlegendem wissenschaftlichem Interesse. Ein Aspekt von industrieller Bedeutung ist die Möglichkeit, die intermediären Nanopartikel – unabhängig davon ob amorph oder kristallin – mithilfe von bestimmten Zusatzstoffen, z.B. Polymeren oder Tensiden, gegen weiteres Wachstum bzw. Reifung zu stabilisieren (Stadien (h) und (n) in Abbildung 1).^[52,93] Die Menge des während der Fällung anwesenden Additivs spielt eine entscheidende Rolle für die Entwicklung der festen Phase. Für Calciumcarbonat wurde gezeigt, dass sich Nanopartikel auflösen, wenn die Polymerkonzentration nicht zur effizienten Abdeckung ihrer Oberfläche ausreicht, und sich in der Folge Kristalle mit mesoskopischen Abmessungen bilden.^[11] Dieser Effekt ist beispielhaft in Abbildung 5 anhand einer zeitlichen Sequenz von Bildern dargestellt, die mit einem Röntgenmikroskop (TXM) direkt in Lösung aufgenommen wurden. Zuerst werden amorphe, in ein Polymernetz eingebettete Nanopartikel beobachtet (vergleiche den vergrößerten Ausschnitt im linken Teil der Abbildung 5). In der zweiten Aufnahme haben diese Partikel begonnen, sich aufzulösen, und es sind Objekte mit einer Größe von etwa einem Mikrometer entstanden. Die regelmäßige Form dieser Objekte (die im dritten Bild noch deutlicher zu sehen sind) lässt vermuten, dass die Calcium- und Carbonat-Ionen, die während der Auflösung der amorphen Spezies freigesetzt wurden, als kristalline Partikel in der näheren Umgebung erneut ausgefällt werden. Diese Kristalle lösen sich jedoch selbst wieder auf (viertes und fünftes Bild der Folge in Abbildung 5), was darauf hindeutet, dass sie aus einer metastabilen Phase bestehen. Dies legt nahe, dass entweder eine der weniger stabilen Modifikationen von Calciumcarbonat gebildet und gegen weiteres Wachstum durch die Adsorption von Polymeren stabilisiert wird, oder dass der Kristall selbst durch die

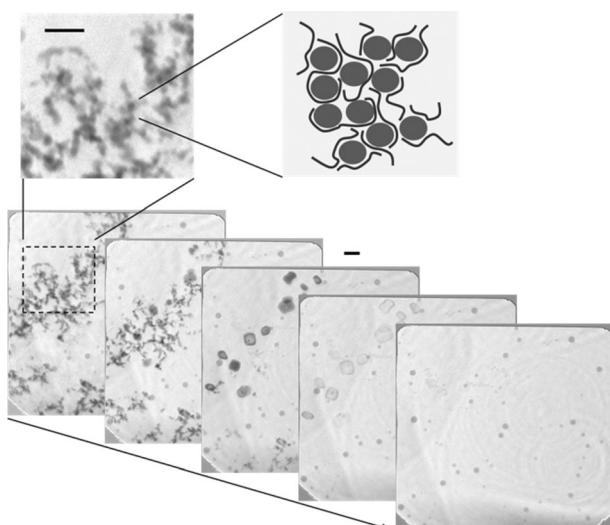


Abbildung 5. Direkte In-situ-Erfassung des Fortschritts der Calciumcarbonat-Kristallisation mittels TXM. Das erste Bild (links) wurde etwa 10 min nach Mischen von je 0.01 m CaCl₂- und Na₂CO₃-Lösungen in Anwesenheit von 200 ppm Polycarboxylat aufgenommen. Die fünf Aufnahmen decken einen Zeitraum von 4 Minuten ab. Maßstabsbalken: 1 μm. Wiedergabe nach Lit. [11] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2007.

Anwesenheit von – möglicherweise eingebauten – Polymeren destabilisiert wird. Da es eine Senke für die bei Auflösung der beobachteten Strukturen freigesetzten Ionen geben muss, haben sich während des Vorgangs vermutlich stabilere Kristalle außerhalb des vom Röntgenmikroskop erfassten Bereichs gebildet.

Weitere Informationen über die Rolle des Polymers während der Entstehung der festen Phase können anhand von Calciumaktivitätsmessungen mit ionenselektiven Elektroden gewonnen werden. Auf diese Weise lässt sich die Polymermenge, die zur Stabilisierung der Partikel erforderlich ist, quantitativ bestimmen und ins Verhältnis zur Oberfläche der Partikel setzen. So konnte auch gezeigt werden, dass ein Teil des Polymers in den Partikeln eingeschlossen ist, während der Rest nach wie vor frei in Lösung vorliegt und mit Ionen oder Ionenclustern wechselwirken kann.^[11]

2.5. Industrielle Bedeutung – Nutzung der Vorläuferstrukturen

Das Auftreten zahlreicher Vor- und Zwischenstufen bei der Kristallisation von Feststoffen – sowie die Eigenschaften und Wechselwirkungen dieser verschiedenen Spezies in Lösung – hat zahlreiche potenziell wichtige Implikationen für industrielle Verfahren, von denen einige im Folgenden skizziert werden. Wir wollen hier ausgewählte Beispiele vorstellen, die wir für besonders interessant halten, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Eines davon bezieht sich auf die Entdeckung, dass amorphe Minerale, sowohl biogen als auch synthetisch, offenbar in verschiedenen strukturellen Formen vorliegen können.^[49,57,60,61] Noch faszinierender ist, dass die Nahordnung in amorphen Partikeln (und vielleicht sogar in Pränukleationsspezies) offenbar bis zu einem gewissen Grad

den Weg zu den thermodynamisch stabileren kristallinen Phasen vorbestimmen kann, d.h. die Wahl des Polymorphen könnte bereits in diesen frühen Vorstufen kodiert sein.^[25,60] Dieses Forschungsgebiet steckt noch in den Kinderschuhen, aber man kann durchaus spekulieren, ob es eines Tages möglich sein wird, den Polymorphismus von Pharmazeutika oder Pigmenten über eine gezielte Beeinflussung der Protostruktur ihres amorphen Zustandes zu steuern – was wiederum durch die Anpassung von Verfahrensbedingungen oder die Einführung geeigneter Additive erreicht werden könnte

In der besonderen Eignung von PILP-Phasen zur Bildung von dünnen Mineral-Polymer-Filmen liegt offensichtlich großes Potenzial für die Herstellung von Hybridbeschichtungen.^[12] Außerdem kann die PILP-Methode zur Synthese von Mineralfasern genutzt werden.^[94] Dies wird noch interessanter, wenn man bedenkt, dass das Phänomen nicht auf Calciumcarbonat beschränkt ist. So wurde beispielsweise gezeigt, dass einheitliche und gleichmäßige Zinkoxid-Filme durch Mineralisierung über eine amorphe, durch Poly(vinylpyrrolidon) stabilisierte Zwischenphase erreicht werden können.^[95] Ferner wurde kürzlich berichtet, dass polymerinduzierte flüssige Vorstufen auch bei der Kristallisation organischer Substanzen auftreten können.^[96] In Gegenwart von Poly(acrylsäure) bildete die Aminosäure Lysin PILP-Tröpfchen, die zu sphärolitischen Dünnschichten koaleszierten, in welchen durch spätere Rekristallisation schließlich ein mesokristallines Mosaikmuster entstand. Derzeit ist jedoch noch nicht erforscht, in welchem Ausmaß solche Konzepte zur Herstellung von Beschichtungen und Fasern dienen können, die in ihren Eigenschaften Produkten aus etablierten Verfahrensprozessen ebenbürtig oder sogar überlegen wären.^[97]

Eine andere Möglichkeit, von transienten Kristallisationsvorstufen zu profitieren, besteht darin, (amorphe) Nanopartikel direkt während der Ausfällung durch Einbau in eine organische Matrix abzufangen und so Hybridnanostrukturen in einem einfachen einstufigen Prozess zu erhalten. Umgesetzt wurde dies von Oaki et al., die rissfreie transparente Kompositmaterialien herstellten, bestehend aus etwa 2 nm großen ACC-Körnchen, die in einem Netzwerk aus Poly(acrylsäure) eingebettet waren.^[98] Diese Strukturen können eine Reihe von funktionellen organischen Molekülen und anorganischen Partikeln aufnehmen, was die Palette der möglichen Anwendungen merklich erweitert. Mit einer ähnlich angelegten Methode synthetisierten Gebauer et al. Verbundstoffe aus nanokristalliner Zellulose und amorphem Calciumcarbonat, die vielversprechende optische und mechanische Eigenschaften aufwiesen und somit als multifunktionelle bioabbaubare Hybridmaterialien dienen könnten.^[99]

Wie bereits im vorigen Kapitel angesprochen, hat sich der Einsatz von Polymeren zur Verhinderung von Kalkablagerungen sowohl in Haushalts- als auch Industrieanwendungen etabliert.^[64,81] Obwohl der genaue Wirkmechanismus dieser Additive auf der Nanoebene noch nicht völlig geklärt ist, lässt das wachsende Interesse an der Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyten und anorganischen Vorläuferspezies in den vergangenen Jahren hoffen, dass auf diesem Gebiet in Zukunft schnellere Fortschritte gemacht werden. Vielleicht ermöglichen die aus solchen Studien gewonnenen Erkenntnisse irgendwann eine rationellere Entwicklung von noch besseren

(d.h. selektiveren und effizienteren) Additiven für die Wasserenthärtung sowie auch für die Herstellung und/oder Verarbeitung von Hybrid- und Baumaterialien (wie im Folgenden noch eingehender erläutert wird).

Die Stabilisierung interner Nanopartikel durch geeignete Additive ist außerdem ein wertvolles Konzept zur Ausnutzung der spezifischen Größenabhängigkeit von Materialeigenschaften, die für Anwendungen im Bereich von Pigmenten, Ionentauschern, Füllstoffen usw. relevant sind. Ein konkretes Beispiel hierfür ist die Entwicklung eines Herstellungsprozesses für nanoskalige Zinkoxidpartikel, die für transparenten UV-Schutz eingesetzt werden.^[100] Erreicht wurde dies durch Fällung aus Lösungen, die Zinkacetat (0.2 M), Natriumhydroxid (0.4 M) und beispielsweise Poly(asparaginsäure) (4 g L^{-1}) enthielten. Unter diesen Bedingungen bilden sich ZnO-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 50 nm (Abbildung 6), die durch das Polymer stabilisiert werden und dispergiert vorliegen.

Auf ähnliche Art und Weise können stabile Vaterit-Partikel in Anwesenheit von Additiven wie Poly(vinylsulfonsäure)^[101] oder durch Kristallisation in Membranreaktoren unter dem Einfluss von Alkoholen^[102] gewonnen werden. Nudelman et al. stabilisierten durchschnittlich 50 nm große ACC-Partikel, indem sie diese direkt nach der Synthese mit Poly(asparaginsäure) vor weiterer Umwandlung schützen.^[103] Im Fall von Calciumsulfat konnte die kinetische Stabilität sowohl der amorphen als auch der Hemihydrat-Phase durch Zugabe von Polymeren wie Poly(acrylsäure) oder Poly(styrolsulfonat)^[104] sowie mithilfe von niedermolekularen Additiven wie Citrat^[66] deutlich verbessert werden. Dies ist von besonderem Interesse, da Bassanit, ein in Zement und Mörteln häufig eingesetztes Bindemittel, derzeit durch Erhitzen von Gips hergestellt wird und ein Verfahren mit Additiven bei Raumtemperatur daher ein kosteneffizienter alternativer Syntheseweg sein könnte. Trotz all dieser Beispiele einer erfolgreichen Stabilisierung von Nanopartikeln entwickelt sich unser Verständnis für die Wahl des richtigen Polymers für ein gegebenes anorganisches System immer noch relativ langsam.

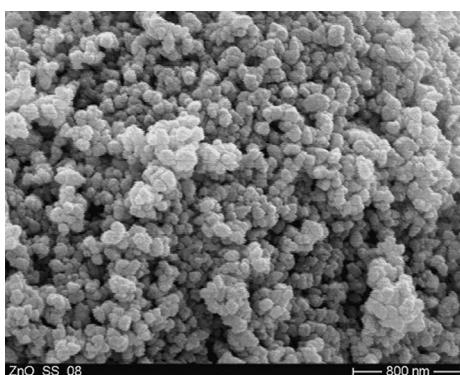


Abbildung 6. REM-Aufnahme von ZnO-Nanopartikeln, die durch Fällung in Gegenwart von Poly(asparaginsäure) gewonnen wurden (unveröffentlichte Daten).

3. Die Nanostruktur von Zement

3.1. Die industrielle Bedeutung von Zement

Der Baustoff Beton besteht aus Zement, Sand, Kies und Wasser. Auf die Gesamtmasse bezogen ist es das im größten Maßstab vom Menschen hergestellte Material. Obwohl Beton schon viele tausend Jahre bekannt ist, bietet er der Industrie immer noch viele Innovationsmöglichkeiten, wie etwa den Einsatz nachhaltiger Rohstoffe in der Zementherstellung (ohne Nachteile bei den Eigenschaften des Endproduktes), um die betonbedingten CO₂-Emissionen zu verringern. Wegen des enormen jährlich produzierten Volumens (etwa 8 Milliarden Kubikmeter) ist Beton für etwa 7% der vom Menschen verursachten CO₂-Emissionen verantwortlich. Die Reduzierung dieser Emissionen ist eine der größten Herausforderungen in Sachen Nachhaltigkeit.^[105] Für die Lösung dieses Problems wurden zwei Ansätze identifiziert. Der erste basiert auf der Optimierung der mit der Betonherstellung verbundenen Technologien, z.B. des Brenns oder Mahlens, die Umstellung auf Biomasse-Brennstoffe und die Verwendung von zementähnlichen Sekundärstoffen, die entweder als Nebenprodukte anderer Verfahren anfallen oder einfach zugängliche natürliche Materialien sind. Der zweite Ansatz – um den es hier geht und der im Folgenden weiter erläutert wird – basiert auf der Modifizierung der mechanischen Eigenschaften des Zements, und zwar über die Entwicklung von wirksameren Nano-, Mikro- und Mesostrukturen, um ein Material mit höherer Festigkeit, aber geringerer Reaktivität zu erhalten. In der Vergangenheit hat das Aufkommen hocheffizienter organischer Verflüssiger die Entwicklung von Hochleistungsbeton („ultra-high performance concrete“, UHPC) mit Druckfestigkeiten über 200 MPa ermöglicht, der trotz seines hohen Feststoffanteils immer noch fließfähig ist. Die Leistung des UHPC wurde der geometrischen Optimierung der Packung aller im Beton enthaltenen Elementen zugeschrieben. Diese Herangehensweise stellt eine typische „Top-down“-Methode zur drastischen Reduzierung der Porosität dar, wodurch die mechanische Festigkeit erhöht wird.^[106]

Seit etwa einem Jahrzehnt beschäftigen sich Chemiker und Physiker auch verstärkt mit der Nanoskala, wenn es darum geht, die Eigenschaften von Zement und verwandten Materialien zu verbessern. Dabei werden insbesondere auch „Bottom-up“-Verfahren angestrebt. Ziel ist es, die Eigenschaften von Beton aus seinen Grundbestandteilen (Atome) in makroskopischen Strukturen „aufzubauen“,^[107] zum Beispiel um plastische Verformungen zu minimieren.^[108] Es bedarf jedoch noch erheblichen Aufwands, um die richtigen Moleküle oder Additive für die Bildung einer Zementstruktur im Nanobereich mit den gewünschten verbesserten Eigenschaften zu entwerfen. Der Erfolg dieser Bemühungen hängt entscheidend davon ab, ob es möglich sein wird, die Lücken in unserem Verständnis der Prozesse auf den verschiedenen Längenskalen zu füllen. Dennoch wurde durchaus schon ein gewisser Fortschritt bei der Steuerung der Bildung von Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H) erzielt – der wichtigsten Phase in hydratisiertem Zement, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

3.2. Die C-S-H-Phase: Nanoklebstoff für Zement

Zement ist ein komplexes nanostrukturiertes Multiphasen-Material, das hauptsächlich aus Tricalciumsilikat (C_3S), Dicalciumsilikat (C_2S), wässrigen Aluminatphasen (C_3A und C_4AF)^[109] und Sulfaträgern besteht (im Wesentlichen Basanit und Anhydrit). All diese Phasen lösen sich in Kontakt mit Wasser und ergeben verschiedene Spezies, die Zementhydrate. Schlüsselreaktionen sind die Auflösung von C_3A und C_4AF , die rasch Ettringit-Phasen ergeben, und allen voran die Hydratation von C_3S und C_2S , die zur Bildung von C-S-H-Phasen und Portlandit ($Ca(OH)_2$) führt. Die typische Entwicklung der Zusammensetzung von regulärem Zement über einen Zeitraum von drei Jahren ist in Abbildung 7 dargestellt,^[110] während die Mikrostruktur, die man 24 Stunden nach der Hydratation üblicherweise beobachtet, in Abbildung 8 zu sehen ist. Die Kohäsion von Zement und seine mechanischen Eigenschaften werden vorwiegend von den C-S-H-Phasen bestimmt, wie im Einzelnen noch erklärt werden wird.

Obwohl C-S-H im Alltag allgegenwärtig ist, konnte der grundlegende Aufbau dieser Phase(n) – d.h. die Kristallstruktur – in Zementpasten bis dato noch nicht völlig aufgeklärt werden und ist nach wie vor Gegenstand kontroverser Diskussionen. Eine gewisse Übereinstimmung besteht darüber, dass die C-S-H-Struktur dem Tobermorit-11 Å ähnelt, einem natürlichen Calciumsilikat, das aus Schichten von Calcium-Ionen besteht, die zwischen parallelen Silikatkettchen eingelagert sind. Während die Silikatkettchen in der Tobermorit-Struktur endlos sind, findet man in den C-S-H-Körnchen jedoch typischerweise kürzere Oligomere. Abbildung 8d zeigt eine der möglichen C-S-H-Strukturen, die ausschließlich dimere Silikate enthält, wie von Richardson vorgeschlagen wurde.^[111] Da schlüssige experimentelle Nachweise fehlen, basieren die meisten Versuche zur Aufklärung der Kristallstruktur von C-S-H auf Computermodellierung^[112] und sind in der Regel umstritten.^[113] Die Aufklärung der C-S-H-Struktur ist von größter Wichtigkeit, da

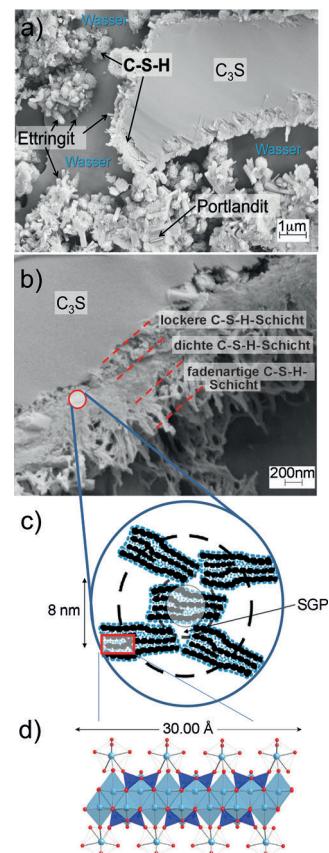


Abbildung 8. a,b) Kryo-REM-Aufnahmen von Zement mit derselben Zusammensetzung wie in Abbildung 7, ein Tag nach Beginn der Hydratation. Die wichtigsten Hydrationsprodukte sind deutlich sichtbar (unveröffentlichte Arbeit; siehe Lit. [117] für weitere Angaben zur Probenpräparation). c) Die Anordnung der C-S-H-Plättchen führt laut dem kolloidalen Modell von Jennings zu Nanoporosität (SGP = „small gel pore“; kleine Gelporo). Wiedergabe aus Lit. [116] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2008. d) Vorgeschlagene C-S-H-Struktur mit einem Calcium-Silicium-Verhältnis von 1.5. Wiedergabe aus Lit. [111] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2004.

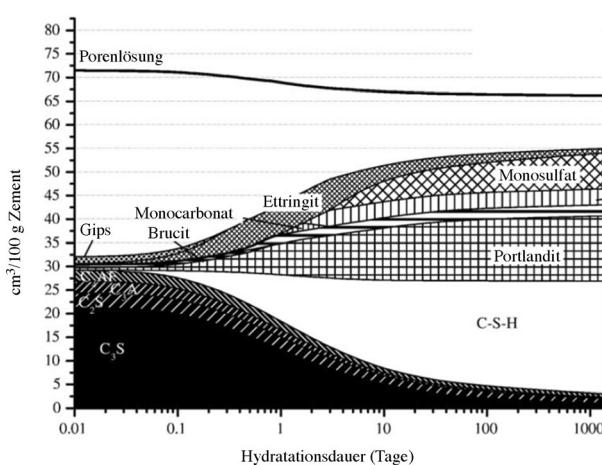


Abbildung 7. Entwicklung der Zusammensetzung von normalem Zement mit zunehmender Hydrationsdauer (nach Mischung von 1 g Zement mit 0.4 g Wasser). Wiedergabe nach Lit. [110] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2008.

entsprechende Daten für fortgeschrittene meso- oder makroskopische Modelle entweder bereits verwendet werden^[118] und/oder in der Zukunft verwendet werden könnten, um die letztendlichen mechanischen Eigenschaften und somit die Langlebigkeit zementöser Stoffe zu bewerten. Außerdem könnten genauere Kenntnisse über die C-S-H-Struktur und ihre Fähigkeit, z.B. Aluminiumionen aufzunehmen, die Nachhaltigkeit von Beton vorantreiben^[114] und zur Formulierung eines besseren thermodynamischen Modells beitragen, was eine notwendige Voraussetzung für die langfristige Vorhersage der Lebensdauer von Beton aus Zement-Nukleabfällen ist.^[115]

Die C-S-H-Partikel treten üblicherweise in Form von Nanoplättchen mit Größen im Bereich von 50 nm (Abbildung 9c)^[116] oder als fadenartige Strukturen^[111,113] auf (Abbildung 8b);^[117] sie bilden sich in einem Gel, das die C_3S -Körnchen umgibt. Die mechanischen Eigenschaften zementöser Stoffe werden aus zwei Gründen durch die C-S-H-Bildung beeinflusst: erstens fällt C-S-H als kleine, miteinander verzahnte Kristallite aus, d.h. mit einer großen spezifischen

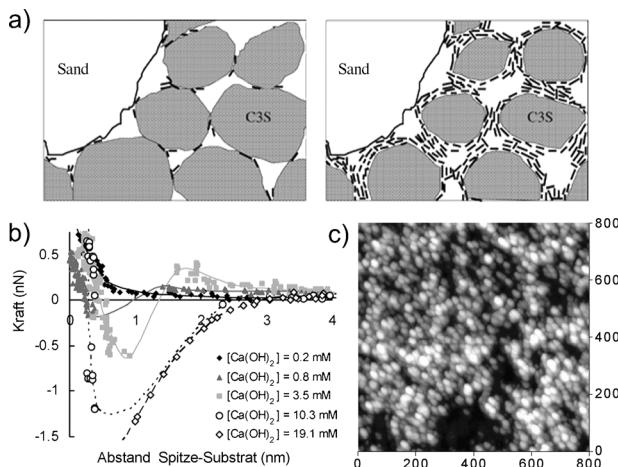


Abbildung 9. a) Skizze von C-S-H-Nanoplättchen, die sich um C₃S-Körnchen bilden, und ihrer Rolle bei der Entwicklung einer kohäsiven Nano- und Mikrostruktur. In sehr frühen Stadien sind die Körnchen nur an einigen wenigen Punkten verbunden, wodurch das Netzwerk schwach ist. Mit zunehmender Hydratation bilden sich weitere C-S-H-Plättchen und vergrößern so die Kontaktfläche zwischen den Körnchen, was das Netzwerk verstärkt. Wiedergabe nach Lit. [121] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2005. b) Kraft als Funktion des Abstandes zwischen C-S-H-Oberflächen, gemessen mit Rasterkraftmikroskopie in Calciumhydroxid-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen. Bei mehr als 1 mM Ca(OH)₂ ändert sich die Kraft aufgrund der Ionen-Ionen-Korrelationseffekte von abstoßend zu anziehend. Wiedergabe nach Lit. [118] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2005. c) AFM-Aufnahme von C-S-H-Nanopartikeln, die auf einer Zementoberfläche ausgefällt wurden. Wiedergabe nach Lit. [113e] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2004.

Oberfläche, was eine große Kontaktfläche zwischen den einzelnen Bausteinen ergibt. Zweitens ziehen sich die C-S-H-Oberflächen bei den für Zement typischen pH-Werten (ca. 13) und in Anwesenheit von Calcium-Ionen stark an (Abbildung 9b).^[118] Diese elektrostatischen Kräfte werden durch die hohe Oberflächenladungsdichte von C-S-H (4.8 e⁻ nm⁻²)^[119] verursacht, die sich infolge der Deprotonierung von Silanolgruppen an der Oberfläche unter alkalischen Bedingungen ergibt. In Gegenwart von zweiwertigen Kationen wie Ca²⁺ führt diese negative Ladungsdichte zu starken Ionen-Ionen-Korrelationseffekten.^[120]

Ein charakteristisches Merkmal dieser Kräfte ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber der Zusammensetzung der Zementporenlösung, die je nach den für die Produktion verwendeten lokalen Rohstoffen stark schwanken kann. Trotz einer Ionenstärke von bis zu 1 M bleibt die Kraft anziehend, solange der pH-Wert hoch genug ist und die Calciumkonzentration über 2 mM liegt. Andererseits ist die Stärke dieser Kräfte auch für die irreversible Aggregation der C-S-H-Partikel verantwortlich, die zu einer mehr oder weniger ungeordneten Verzahnung dieser Nanobausteine führt (Abbildung 8c und 9a);^[116,121] deshalb weisen die entstandenen Nanoporen eine bestimmte Größenverteilung auf, die mittels ¹H-NMR-Relaxometrie während der Hydratation oder durch Streumethoden gemessen werden kann.^[122]

Die Bildung eines ungeordneten anorganischen Netzwerkes aus geschichteten Nanoplättchen stellt eine Heraus-

forderung für Chemiker dar, die an der Entwicklung von zementösen Materialien mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften interessiert sind. Erste Bemühungen, diese auf der Basis von Polymer-Zement-Verbundstoffen herzustellen, wurden 1920 unternommen und resultierten in erhöhter Flexibilität, guten Adhäsions- und Abnutzungseigenschaften sowie verbesserter chemischer Resistenz.^[123] Typischerweise werden die Zementmatrix und das Polymer im Mikromästab gemischt. Die Zugabe von hochmolekularen wasserlöslichen Polymeren wie Poly(vinylpyrrolidon) oder Poly(vinylalkohol) verbessert die Zähigkeit von Zementpasten, da so die Energieschwelle ansteigt, die zur Erzeugung von Rissen überwunden werden muss; außerdem wird die Rissausbreitung durch Polymer-Zement-Brücken erschwert.^[124] Die hohe Leistungsfähigkeit von Verbundmaterialien auf Basis der Hybridisierung auf der Mikrometerebene ist durch zahlreiche Beispiele belegt.^[125] Noch bessere mechanische Eigenschaften sind jedoch zu erwarten, wenn die Zementhydrate und organischen Substanzen im Nanomästab engmaschig miteinander verknüpft sind. So ist es beispielsweise möglich, Polymere zwischen C-S-H-Kristalliten einzufügen^[126] oder Organosilikathybride zu bilden.^[127] Franceschini et al. zeigten, dass der E-Modul für silanbasierte C-S-H-Hybridmaterialien durch die Einarbeitung von 2% silanisierten Polymeren fast verdoppelt werden kann.^[126] In einer anderen Studie bewirkte die Zugabe von Poly(ethylenglycol) oder Poly(acrylsäure) eine Erhöhung des Polymerisationsgrades der in C-S-H befindlichen Silikatketten.^[128] Ziel der Autoren war die Verbesserung der chemischen Resistenz und somit der Langlebigkeit des Materials, jedoch konnte kein schlüssiger experimenteller Nachweis hierfür erbracht werden. Da die C-S-H-Struktur einige Ähnlichkeiten mit Tonen (Smektiten) hat – in denen die Einlagerung von Polymeren auf atomarer Ebene zur Bildung von Nanoverbundstrukturen mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften führt^[129] – wurde versucht, dieses Konzept auf C-S-H zu übertragen. C-S-H quillt jedoch nicht wie Smektit, und es ist daher unmöglich, Polymere in seine geschichtete Struktur zu interkalieren,^[130] obwohl andere Arbeiten gewisse Hinweise dafür lieferten.^[131] Somit ist die kleinste Längenskala, auf der die Hybridisierung von C-S-H und Polymeren bisher realisiert wurde, auf die Größe der C-S-H-Kristallite beschränkt. Andere Zementhydrate, und zwar Calciumhydroaluminate (die so genannten AFm-Phasen), scheinen jedoch geschichtete Strukturen aus Polymeren und anorganischen Bestandteilen in noch kleinen Maßstäben bilden zu können.^[132] Dies könnte neue Möglichkeiten im Bereich der zementösen Verbundstoffe auf Basis von aluminiumreichen Materialien oder für aluminiumhaltigen Zement eröffnen.

3.3. C-S-H-Nukleation und Pränukleationszustände

Die Mechanismen, die der Nukleation von C-S-H-Partikeln zugrunde liegen, sind bisher nur spärlich erforscht. Bis heute stammen die einzigen Informationen über die Nukleation in realen Systemen von zeitabhängigen Daten des Hydratationsgrades von Zement (oder C₃S), die mit verschiedenen Modellen analysiert wurden – nicht immer mit

übereinstimmenden Ergebnissen.^[117,133] Es überrascht kaum, dass alle Modelle dem Nukleationsschritt eine zentrale Rolle bei der Hydratationskinetik zuweisen, zumindest in den sehr frühen Stadien, wodurch die mechanischen Eigenschaften vom Beginn des Abbindens an beeinflusst werden. Diese Erkenntnis ist essentiell zur Verbesserung der Kosteneffizienz bei der industriellen Betonherstellung, vor allem in der Fertigteilproduktion. Nur durch ein grundlegendes Verständnis der C-S-H-Nukleation können wirksame Strategien entworfen werden, um erstens den Hydratationsvorgang zu beschleunigen und zweitens eine bessere Kontrolle über die Zementreaktivität zu gewinnen – ein Schlüsselaspekt in der Betonindustrie.

Für die Untersuchung von komplexen Nukleations- und Pränukleationsprozessen ist es natürlich wichtig, die letztendliche Kristallstruktur zu kennen, die, wie bereits ausgeführt, im Fall von C-S-H noch umstritten ist. Experimentelle Arbeiten von Garrault-Gauffinet und Nonat führten zu einer Abschätzung der Grenzflächenenergie des kritischen C-S-H-Nukleus und ergaben etwa $10\text{--}15 \text{ mJ m}^{-2}$,^[145] ein im Vergleich mit anderen Kristallen relativ kleiner Wert. Dies deutet darauf hin, dass C-S-H bereits bei niedriger Übersättigung ausfallen sollte. Die elementaren Schritte, die vor und nach der Bildung dieses kritischen Keims durchlaufen werden, sind noch weitgehend unbekannt; zum Beispiel weiß man nicht, ob eine Sequenz von Phasenübergängen, wie sie für CaCO_3 in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurde, in Betracht zu ziehen ist. Aus aktuellen Untersuchungen geht jedoch hervor, dass zunächst negativ geladene Silikatketten (Oligomere) durch Kondensation von monomeren Spezies unter dem ladungsabschirmenden Einfluss von Ca^{2+} -Gegenionen gebildet werden und sich dann in eine C-S-H-Phase umwandeln.^[135] Ein solches katalytisches Verhalten der Calcium-Ionen war bereits im Zusammenhang mit der Bildung von Alkali-Calco-Silica-Gelen vorgeschlagen worden.^[136]

Trotz der relativ begrenzten Kenntnisse zu den Mechanismen der C-S-H-Nukleation (z.B. im Vergleich zum Calciumcarbonat) setzen Beton- und Mörtelhersteller schon seit langer Zeit organische Additive ein, um die Nukleation von C-S-H in Zementpasten zu verlangsamen.^[137] Dieser Effekt dient hauptsächlich dazu, die Zeit der Bearbeitbarkeit vom Transport der fertigen Betonmischung von der Anlage bis auf die Baustelle lang genug zu machen. Eine erfolgreiche Modifizierung des Nukleationsprozesses könnte sich nicht nur auf die frühe Hydratation und anfängliche Stärke des Zements auswirken,^[133a] sondern auch die Eigenschaften des gealterten Betons nachhaltig verändern.^[138] Garrault et al. haben die C-S-H-Nukleation systematischer untersucht^[139] und konnten zweifelsfrei zeigen, dass die erzeugte Anzahl an Keimen die Zementhydratation über mehrere Tage hinweg beeinflusst. In der Tat können Parameter wie die Porosität, Dicke und Struktur der dichten C-S-H-Schicht (Abbildung 8a), die sich um die Zementpartikel bildet, durch die Nukleation bestimmt werden. So wird beispielsweise eine lose gepackte – und somit einfacher durchdringbare – C-S-H-Schicht die nachfolgende Hydratation erleichtern, insofern der Prozess zu diesem Zeitpunkt durch die Diffusion von Ionen limitiert ist.^[140] Im Allgemeinen stimmen alle derzeitigen Hydratationsmodelle dahingehend überein, dass die

Nukleation und die damit einhergehende strukturelle Entwicklung einen starken Einfluss auf die frühe Nano- und Mikrostruktur von Zementpasten haben. Andererseits ändert sich die Druckfestigkeit nach 28 Tagen,^[141] die Hauptkenngröße von Beton, nicht wesentlich in Gegenwart von Additiven, die in den Nukleationsprozess eingreifen. Somit lässt sich schlussfolgern, dass es nach derzeitigem Wissensstand möglich ist, die Bildung der Nano- und Mikrostruktur in den frühen Phasen zu beschleunigen, wohingegen die gezielte Modifikation der finalen Mikrostruktur und der damit verbundenen Eigenschaften von Beton nach wie vor eine Herausforderung darstellt.

3.4. C-S-H-Suspensionen – Steuerung der Aggregation

Aufgrund der oben erwähnten Anziehungskräfte (Abbildung 9b) neigen die C-S-H-Partikel zur Aggregation und sind dann schwer zu handhaben. Es ist daher wünschenswert, eine unkontrollierte Aggregation zu verhindern und stabile kolloidale Suspensionen zu erzeugen, mit deren Hilfe modifizierte C-S-H-Materialien mit verbesserten Eigenschaften hergestellt werden könnten. Ein interessantes Beispiel ist die Verwendung von suspendierten C-S-H-Keimen als Härtungsbeschleuniger für Beton. Solche Impfverfahren, die sich in vielen anderen Gebieten durchgesetzt haben, werden seit langem auch für Betonanwendungen genutzt,^[142] waren aber bis vor kurzem nur unzureichend erforscht.^[133,143] Mittlerweile wurde jedoch ein Durchbruch erzielt und es konnten kolloidal stabile Impfsuspensionen synthetisiert werden. Dies kann beispielsweise durch Zusatz von hydrophilen, phosphatierten Kammpolymeren erreicht werden, die die Aggregation von C-S-H so steuern, dass sich die scheibenförmigen Partikel zwar immer noch zusammenlagern, aber bevorzugt in Kante-zu-Kante-Anordnung.^[144] Dadurch ergeben sich offene fraktale Strukturen, in denen die C-S-H-Partikel so gut stabilisiert sind, dass die Bildung kompakterer Aggregate verhindert wird (Abbildung 10).

Die so erhaltenen Suspensionen zeigen einzigartige Eigenschaften, wie man sie weder von perfekt dispergierten Nanopartikeln noch von dichten Aggregaten kennt. Vor allem bei kleinen fraktalen Dimensionen weisen die C-S-H-Aggregate eine offene Struktur mit großer Oberfläche auf, die günstig für die Anwendung als Impfadditiv ist.^[145] Dieses Ergebnis ist auch ein schönes Beispiel dafür, dass Aggregate von Nanopartikeln nicht zwingend regelmäßig geordnet sein müssen, um für industrielle Prozesse relevant zu werden. Fraktale Objekte sind eine Klasse ungeordneter Strukturen mit interessanten Eigenschaften in vielerlei Hinsicht; so können z.B. entsprechende pyrogene Silika-Materialien als Verdickungs-, Schleif- oder Trockenmittel verwendet werden. Außerdem können fraktale Strukturen nachträglich durch Anlegen eines externen Feldes orientiert werden (z.B. in magnetorheologischen Flüssigkeiten).^[146] Weitere Anwendungen für diese Strukturklasse finden sich in den pharmazeutischen Wissenschaften^[147] sowie bestimmten analytischen Methoden.^[148]

Abgesehen von der gezielten Aggregation in fraktale Cluster können C-S-H-Teilchen auch durch Zugabe von ad-

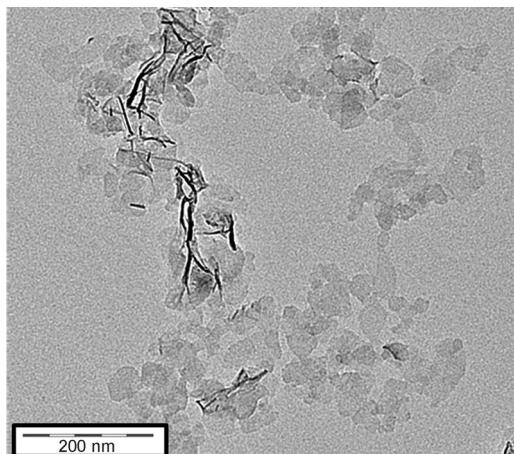


Abbildung 10. TEM-Abbildung eines Aggregats von C-S-H-Plättchen, die in Gegenwart eines Kammpolymers synthetisiert wurden. Die Teilchen sind nur 1.4 nm dick und meistens über ihre Kanten miteinander verbunden. Deshalb weisen sie große spezifische Oberflächen auf und dienen als Impfsubstrate. Wiedergabe nach Lit. [144] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2013.

sorbierenden hochmolekularen Polymeren stabilisiert werden. Zum Beispiel schützen Kammpolymere aus Acrylsäure und Poly(ethylenglycol)-Makromonomeren einzelne C-S-H-Teilchen gegen Aggregation.^[144] Ein wichtiges Merkmal dieser Polymere ist, dass sie Gruppen enthalten, die eine Adsorption begünstigen (z.B. Carboxylatfunktionalitäten), aber auch neutrale hydrophile Segmente, die zu sterischer Abstoßung zwischen den C-S-H-Plättchen führen.^[149] Die Wechselwirkungen zwischen anorganischen Oberflächen und Polymeren können komplex sein, und die Auswahl von (Co)Polymeren, die zum Erzielen bestimmter Effekte verfügbar sind, ist groß. Die Methode des Phagendisplays hat sich als wertvolles Instrument zur Identifizierung des Polymers erwiesen, das für die Bindung an ein gegebenes Substrat das geeignete chemische Muster und/oder die beste Sequenz funktioneller Gruppen aufweist.^[150] Diese Technik wird in erster Linie für das Hochdurchsatz-Screening von Protein-Protein-Wechselwirkungen eingesetzt, aber auch für Protein-Substrat-Wechselwirkungen. Im Fall von C-S-H hat sich gezeigt, dass Peptide, die Aminosäuren mit anionischen Funktionalitäten und Protonendonor-Gruppen enthalten, bei pH 13 spezifisch an C-S-H-Partikel binden können, also unter den für Zement typischen Bedingungen.^[151]

3.5. Anordnung der C-S-H-Teilchen in mesokristallinen Strukturen

Inspiriert durch den Einfallsreichtum der Natur bei der Schaffung von Hybridmaterialien mit nahezu unbegrenzter Komplexität in lebenden Organismen^[7] haben Wissenschaftler viele Versuche unternommen, Materie in immer kompliziertere Systeme zu organisieren, wie zum Beispiel auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie^[152] oder in der Entwicklung von Nano-Verbundstoffen.^[1] Ein häufig angewendetes Konzept zur Erzeugung komplexer Strukturen im Labor ist die Bildung so genannter Mesokristalle,^[9, 72, 153] wie

bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt. Diese Architekturen sehen aus (und streuen) wie Einkristalle, obwohl sie aus Nanopartikeln bestehen, die jedoch alle perfekt ausgerichtet sind. Mesokristalle können sich in ihrem Verhalten außerdem völlig von den Nanokristalliten unterscheiden, aus denen sie aufgebaut sind, wobei ihre Leistungsfähigkeit bisweilen die der entsprechenden Referenzmaterialien übertrifft. Sie zeigen teilweise sehr interessante Eigenschaften wie anomalen Magnetismus, ausgezeichnete Festigkeit, kollektives Schwingungsverhalten, hohe innere Porosität oder verbesserte Stabilität. Einige anschauliche Beispiele für solche Überstrukturen aus Nanokristallen sind in Abbildung 11

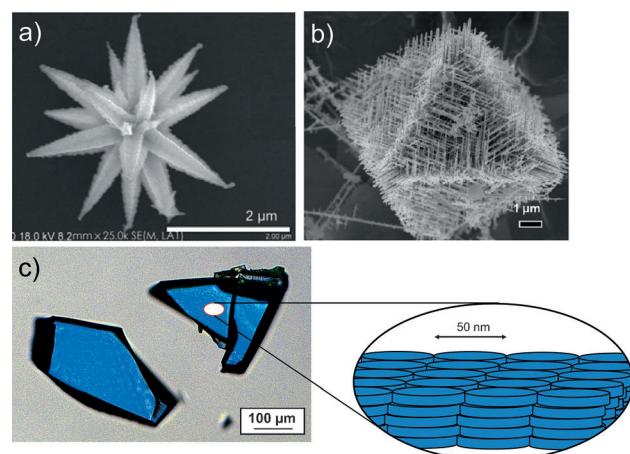


Abbildung 11. a) REM-Abbildung einer goldfarbenen „Mesoblume“ mit hervorragenden Absorptionseigenschaften im (Nah)Infrarottbereich, die sich für Anwendungen in optischen Filtern eignen. Wiedergabe nach Lit. [153] mit Genehmigung von Springer, Copyright 2009. b) Mesokristalliner Cu₂O-Octaeder, der aus „Nanodrähten“ besteht und hohe Empfindlichkeit bei der Gasdetektion zeigt. Wiedergabe nach Lit. [154] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2012. c) Polariserte Lichtmikroskopieaufnahme von großen C-S-H-Mesokristallen (die Abbildung wurde freundlicherweise von H. Cölfen zur Verfügung gestellt). Die Aggregate bestehen aus einzelnen C-S-H-Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 50 nm. Bei Betrachtung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern zeigen beide Stücke einen einheitlichen Farbverlauf, was bedeutet, dass alle Partikel in gleicher Weise angeordnet sind.^[155]

wiedergegeben. Sie alle zeichnen sich durch eine spezifische Eigenschaft aus, die ihre Anwendung als neue Materialien attraktiv macht.^[153, 154] Mithilfe von Mesokristallen scheint es mittlerweile möglich, eine Brücke zwischen Biomaterialien und funktionellen synthetischen Materialien – neuen Sensoren,^[154] photonischen Bauelementen,^[155] Katalysatoren^[156] und anderen^[9, 72, 157] – zu schlagen.

Hinter dem Bestreben, Mesokristalle auf C-S-H-Basis herzustellen, steht die Hoffnung, die schlechte Zähigkeit von Beton zu verbessern. Die Anziehungskräfte zwischen C-S-H-Kristalliten sind relativ kurzreichweitig, was sich negativ auf die Zugfestigkeit auswirkt. Wie bei natürlichen Hybridmaterialien, deren Hauptbestandteil meistens fragile Mineralien sind, soll die Zugabe von Polymeren der anorganischen Struktur Zähigkeit verleihen.^[158] Das Potenzial dieses Ansatzes wird in einer aktuellen Arbeit zur Kristallisation von

Calciumcarbonat unter dem Einfluss eines Silicatein-Proteins veranschaulicht. Dabei wurden Calcit-Nadeln mit hervorragender Flexibilität und beispiellosem elastischem Biegeverhalten erhalten, die sich in ihrem Verhalten komplett vom reinen Mineral unterscheiden und sogar entsprechende natürliche Materialien übertreffen.^[159,160] Es wäre selbstverständlich wünschenswert, diese Konzepte auf die C-S-H-Bausteine von Zement zu übertragen, jedoch müssen hierfür erst geeignete organische Komponenten identifiziert werden. So können C-S-H-Nanoplättchen beispielsweise mithilfe von hydrophilen Blockcopolymeren stabilisiert und zu größeren Mesokristallen angeordnet werden, wie in Abbildung 11 c zu sehen ist.^[155,161] Diese Hybridstrukturen zeigen deutlich bessere mechanische Eigenschaften als normaler Zement, vor allem hinsichtlich der Flexibilität, und sind somit vielversprechende Kandidaten für Baumaterialien in erdbebengefährdeten Gebieten, da die Sprödigkeit von Beton dadurch drastisch reduziert werden könnte.

Die meisten Eigenschaften von Beton hängen direkt mit dem nanostrukturierten C-S-H-Netzwerk zusammen. Erst wenn die Bildung von C-S-H – von der Nukleation über die Kristallstruktur bis hin zur Anordnung der Kristallite – wirklich verstanden ist, können leistungsfähigere und nachhaltigere zementöse Materialien gezielt entwickelt werden. Zum Beispiel würde der Einbau von mehr Aluminium- oder Alkali-Ionen in die Kristallstruktur die Verwendung größerer Mengen von Zusatzstoffen während der Verklinkerung ermöglichen und so die Nachhaltigkeit verbessern.^[152] Bei vorgegebener Zusammensetzung scheint ein grundlegendes Verständnis und rationales Design der Zementmatrix auf allen Längenskalen der einzige Weg hin zu „grüneren“ Betonmaterialien zu sein.^[163] Aufgrund der Komplexität des Materials werden bahnbrechende Entwicklungen in der Zukunft vermutlich stark von multiskaligen Modellierungsansätzen getragen werden müssen, die alle relevanten Aspekte erfassen können.^[164] Polymere bieten die Möglichkeit, die Eigenschaften von Beton zu modifizieren. Hier wurden bereits einige vielversprechende Fortschritte erzielt. Der nächste große Schritt wäre die Übertragung solcher neuen Erkenntnisse aus dem Labormaßstab auf die industrielle Massenproduktion von Beton, was aufgrund von Kostenerwägungen jedoch nur langsam vorangeht.

4. Schlusswort

Clusterbildung, Flüssig-flüssig-Phasentrennung, Nukleation, Wachstum und Reifung, polymorphe Umwandlungen, Teilchenaggregation und Überstrukturierung sind Stadien, die in vielen Fällungs- und Kristallisierungsprozessen auftreten. Einblick in diese komplexen und häufig gekoppelten Schritte ist unerlässlich, um Biomineralisationsphänomene zu verstehen, hat aber auch grundlegende Bedeutung für die Industrie, wo man sich von der Nachahmung der Selbstorganisationsprinzipien der Natur einen möglichen Weg zu neuen Materialien verspricht. Es herrscht stetiger Bedarf nach besseren und nachhaltigeren Materialien, um den wichtigen Herausforderungen der Gegenwart zu begegnen. Die Leistungsfähigkeit von Materialien hängt jedoch oft

entscheidend von strukturellen Aspekten auf verschiedenen Hierarchieebenen ab, d.h. von der Nano- über die Meso- bis zur Makroskala. Die Optimierung bestehender – und Schaffung zukünftiger – Hochleistungsmaterialien bedarf daher gründlicher Kenntnisse zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf allen relevanten Längenskalen. Am Ende sollte man im Idealfall in der Lage sein, Wechselwirkungen zwischen vorzugsweise einfachen Ausgangsverbindungen vorherzusagen und ihre Selbstorganisation in komplexere Architekturen zu „programmieren“, d.h. rationale „Bottom-up“-Konzepte zur Herstellung von Materialien mit spezifischen Strukturen und somit Eigenschaften aufzuzeigen. Es gibt zwar einige Modellsysteme, in denen dies teilweise erreicht wurde,^[165] aber es ist zweifelsohne noch ein langer Weg zu vollständiger Kontrolle über die Kristallisation.

Vor allem auf der Nanoskala wissen wir noch zu wenig über die Prozesse, die makroskopischen Materialeigenschaften zugrunde liegen – obwohl einige dieser Materialien schon seit Jahrzehnten oder sogar Jahrhunderten in großem Umfang genutzt werden, wie das Beispiel Zement belegt. Es gibt nach wie vor zahlreiche offene Fragen, vor allem hinsichtlich der Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften von Vorstufen, die während der Bildung von Materialien in Kristallisationsreaktionen auftreten. Eines der Haupthindernisse liegt in der Schwierigkeit, die Zeit- und Längenskalen, auf denen Nukleationsprozesse stattfinden, experimentell zu erfassen, d.h. Methoden zu entwickeln, die eine zeitliche Auflösung von Mikro- bis Millisekunden und eine räumliche Auflösung im (Sub)Nanometer-Bereich ermöglichen. Hier könnten Modellierungsansätze wichtige alternative, oder vielmehr ergänzende Beiträge zur Erforschung der Frühphasen von Fällungsreaktionen liefern. Obwohl echte multiskalige Simulationen von dynamischen Phänomenen momentan noch nicht möglich sind, wurden in den letzten Jahren beeindruckende Fortschritte gemacht. Wir sind überzeugt, dass zumindest einige der in diesem Aufsatz erörterten Fragen in der nahen Zukunft zufriedenstellend beantwortet werden können.

Eingegangen am 4. März 2014
Online veröffentlicht am 26. August 2014

- [1] a) L. Cademartiri, G. A. Ozin, *Concepts of Nanochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; b) *Advanced Nanomaterials* (Hrsg.: K. E. Geckeler, H. Nishide), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; c) H. F. Tibbals, *Medical Nanotechnology and Nanomedicine*, CRC, Boca Raton, **2011**; d) W. Pompe, G. Rödel, H. J. Weiss, M. Mertig, *Bio-Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**; e) *Nanotechnology for the Energy Challenge*, 2 (Hrsg.: J. Garcia-Martinez), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**; f) *Nanomaterials in Catalysis* (Hrsg.: P. Serp, K. Philippot), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [2] a) F. Nudelman, K. Pieterse, A. George, P. H. H. Bomans, H. Friedrich, L. J. Brylka, P. A. J. Hilbers, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 1004–1009; b) P. A. Fang, J. F. Conway, H. C. Margolis, J. P. Simmer, E. Beniash, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, 108, 14097–14102.
- [3] ISO/TS 80004-1:2010(E).
- [4] A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Woburn, **2002**.

- [5] R. J. Davey, S. L. M. Schroeder, J. H. ter Horst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2220–2234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2166–2179.
- [6] F. Otálora, J. M. García-Ruiz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2013–2026.
- [7] a) H. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**; b) S. Mann, *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**; c) L. Addadi, S. Weiner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 159–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 153–169; d) S. Weiner, L. Addadi, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 21–40.
- [8] a) A. A. Chernov, *Modern Crystallography III: Crystal Growth*, Springer, Berlin, **1984**; b) O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1992**; c) J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [9] H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, Wiley, Chichester, **2008**.
- [10] A. V. Radha, T. Z. Forbes, C. E. Killian, P. U. P. A. Gilbert, A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 16438–16443.
- [11] J. Rieger, T. Frechen, G. Cox, W. Heckmann, C. Schmidt, J. Thieme, *Faraday Discuss.* **2007**, *136*, 265–277.
- [12] L. B. Gower, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4551–4627.
- [13] a) M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **1925**, *119*, 277–301; b) R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* **1935**, *416*, 719–752.
- [14] a) K. F. Kelton, A. L. Greer, *Nucleation in Condensed Matter*, Elsevier, Amsterdam, **2010**; b) D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**; c) J. J. De Yoreo, P. Vekilov, *Rev. Mineral. Geochem.* **2003**, *54*, 57–93.
- [15] P. G. Vekilov, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2346–2357.
- [16] A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 12096–12101.
- [17] T. Z. Forbes, A. V. Radha, A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 7893–7905.
- [18] P. Raiteri, J. D. Gale, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17623–17634.
- [19] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- [20] Q. Hu, M. H. Nielsen, C. L. Freeman, L. M. Hamm, J. Tao, J. R. I. Lee, T. Y. J. Han, U. Becker, J. H. Harding, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, *Faraday Discuss.* **2012**, *159*, 509–523.
- [21] D. Erdemir, A. Y. Lee, A. S. Myerson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 621–629.
- [22] R. P. Sear, *Int. Mater. Rev.* **2012**, *57*, 328–356.
- [23] a) M. A. Larson, J. Garside, *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 1285–1289; b) A. S. Myerson, P. Y. Lo, *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 26–33.
- [24] a) J. R. Clarkson, T. J. Price, C. J. Adams, *Faraday Trans.* **1992**, *88*, 243–249; b) J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gache, *Talanta* **1996**, *43*, 1497–1509.
- [25] D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science* **2008**, *322*, 1819–1822.
- [26] D. Gebauer, H. Cölfen, *Nano Today* **2011**, *6*, 564–584.
- [27] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2348–2371.
- [28] E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Science* **2009**, *323*, 1455–1458.
- [29] R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 590.
- [30] M. Kellermeier, D. Gebauer, E. Melero-Garcia, M. Drechsler, Y. Talmon, L. Kienle, H. Cölfen, J. M. Garcia-Ruiz, W. Kunz, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4301–4311.
- [31] W. J. E. M. Habraken, J. Tao, L. J. Brylka, H. Friedrich, L. Bertinetti, A. S. Schenk, A. Verch, V. Dmitrovic, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, J. Laven, P. van der Schoot, B. Aich-
- mayer, G. de With, J. J. De Yoreo, N. A. J. M. Sommerdijk, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1507.
- [32] M. Kellermeier, R. Rosenberg, A. Moise, U. Anders, M. Przybylski, H. Cölfen, *Faraday Discuss.* **2012**, *159*, 23–45.
- [33] M. Kellermeier, A. Picker, A. Kempfer, H. Cölfen, D. Gebauer, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 752–757.
- [34] M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 996–1000.
- [35] a) D. Pontoni, J. Bolze, N. Dingenuots, T. Narayanan, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5123–5125; b) M. Faatz, W. Cheng, G. Wegner, G. Fytas, R. S. Penciu, E. N. Economou, *Langmuir* **2005**, *21*, 6666–6668; c) J. Liu, J. Rieger, K. Huber, *Langmuir* **2008**, *24*, 8262–8271.
- [36] a) S. E. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12342–12347; b) S. E. Wolf, L. Müller, R. Barrea, C. J. Kampf, J. Leiterer, U. Panne, T. Hoffmann, F. Emmerling, W. Tremel, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1158–1165.
- [37] M. A. Bewernitz, D. Gebauer, J. R. Long, H. Cölfen, L. B. Gower, *Faraday Discuss.* **2012**, *159*, 291–312.
- [38] X. Wang, I. M. Chou, W. Hu, R. C. Burruss, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2013**, *103*, 1–10.
- [39] a) P. G. Vekilov, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5007–5019; b) P. G. Vekilov, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 838–840.
- [40] H. Haberkorn, D. Franke, T. Frechen, W. Goesele, J. Rieger, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 112–126.
- [41] J. Lee, A. Saha, S. Montero-Pancera, A. Kempfer, J. Rieger, A. Bose, A. Tripathi, *Langmuir* **2012**, *28*, 4043–4046.
- [42] A. F. Wallace, L. O. Hedges, A. Fernandez-Martinez, P. Raiteri, J. D. Gale, G. A. Waychunas, S. Whitelam, J. F. Banfield, J. J. De Yoreo, *Science* **2013**, *341*, 885–889.
- [43] M. P. Schmidt, A. J. Ilott, B. L. Phillips, R. J. Reeder, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 938–951.
- [44] M. Kellermeier, E. Melero-Garcia, F. Glaab, R. Klein, M. Drechsler, R. Rachel, J. M. Garcia-Ruiz, W. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17859–17866.
- [45] J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L. G. Benning, *Nanoscale* **2011**, *3*, 265–271.
- [46] N. Koga, Y. Nakagoe, H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **1998**, *318*, 239–244.
- [47] J. Ihli, P. Bots, A. Kulak, L. G. Benning, F. C. Meldrum, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1965–1973.
- [48] a) E. Loste, R. M. Wilson, R. Seshadri, F. C. Meldrum, *J. Cryst. Growth* **2003**, *254*, 206–218; b) J. Jiang, M. R. Gao, Y. H. Qiu, S. H. Yu, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2358–2361.
- [49] D. Gebauer, P. N. Gunawidjaja, J. Y. P. Ko, Z. Bacskai, B. Aziz, L. Liu, Y. Hu, L. Bergström, C. W. Tai, T. K. Sham, M. Eden, N. Hedin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9073–9075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8889–8891.
- [50] H. S. Lee, T. H. Ha, K. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 376–382.
- [51] a) C. C. Tester, C. H. Wu, S. Weigand, D. Joester, *Faraday Discuss.* **2012**, *159*, 345–356; b) C. J. Stephens, S. F. Ladden, F. C. Meldrum, H. K. Christenson, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2108–2115.
- [52] a) B. Guillemet, M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, Y. Gnanou, *Langmuir* **2006**, *22*, 1875; b) X. R. Xu, A. H. Cai, R. Liu, H. H. Pa, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 3779; c) J. Ihli, Y. Y. Kim, E. H. Noel, F. C. Meldrum, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1575–1585.
- [53] A. W. Xu, Q. Yu, W. F. Dong, M. Antonietti, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2217–2221.
- [54] J. J. J. M. Donners, B. R. Heywood, E. W. Meijer, R. J. M. Nolte, C. Roman, A. P. H. J. Schenning, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Commun.* **2000**, 1937–1938.
- [55] J. Aizenberg, G. Lambert, L. Addadi, S. Weiner, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 222–226.
- [56] S. E. Wolf, J. Leiterer, V. Pipich, R. Barrea, F. Emmerling, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12642–12649.

- [57] a) L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 959–970; b) Y. U. T. Gong, C. E. Killian, I. C. Olson, N. P. Appathurair, A. L. Amasino, M. C. Martin, L. J. Holt, F. H. Wilt, P. U. P. A. Gilbert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 6088–6093.
- [58] Siehe Lit. [10].
- [59] J. Ihli, W. C. Wong, E. H. Noel, Y. Y. Kim, A. N. Kulak, H. K. Christenson, M. J. Duer, F. C. Meldrum, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3169.
- [60] J. H. E. Cartwright, A. G. Checa, J. D. Gale, D. Gebauer, C. I. Sainz-Diaz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12126–12137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11960–11970.
- [61] A. Fernandez-Martinez, B. Kalkan, S. M. Clark, G. A. Waychunas, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8512–8515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8354–8357.
- [62] A. L. Goodwin, F. M. Michel, B. L. Phillips, D. A. Keen, M. T. Dove, R. J. Reeder, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3197–3205.
- [63] M. Kellermeier, F. Glaab, R. Klein, E. Melero-Garcia, W. Kunz, J. M. Garcia-Ruiz, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7054–7065.
- [64] J. Rieger, *Tenside Surfactants Deterg.* **2002**, *39*, 221–225.
- [65] Y. W. Wang, Y. Y. Kim, H. K. Christenson, F. C. Meldrum, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 504–506.
- [66] A. Saha, J. Lee, S. M. Pancera, M. F. Bräu, A. Kempfer, A. Tripathi, A. Bose, *Langmuir* **2012**, *28*, 11182–11187.
- [67] A. E. S. Van Driessche, L. G. Benning, J. D. Rodriguez-Blanco, M. Ossorio, P. Bots, J. M. García-Ruiz, *Science* **2012**, *336*, 69–72.
- [68] V. V. Hoang, D. Ganguli, *Phys. Rep.* **2012**, *518*, 81–140.
- [69] J. Rieger, J. Thieme, C. Schmidt, *Langmuir* **2000**, *16*, 8300–8305.
- [70] J. R. I. Lee, T. Y. J. Han, T. M. Willey, D. Wang, R. W. Meullenberg, J. Nilsson, P. M. Dove, D. J. Terminello, T. van Buuren, J. J. De Yoreo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10370–10381.
- [71] a) F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5–21; b) J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 18–34; c) N. D. Burrows, C. R. H. Hale, R. L. Penn, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 3396–3403; d) J. Baumgartner, A. Dey, P. H. H. Bomans, C. Le Coadou, P. Fratzl, N. A. J. M. Sommerdijk, D. Faivre, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310–314; e) L. Zhou, P. O’Brien, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 620–628.
- [72] a) R. Q. Song, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1301–1330; b) L. Zhou, P. O’Brien, *Small* **2008**, *4*, 1566–1574.
- [73] F. Nudelman, N. A. J. M. Sommerdijk, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6686–6700; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6582–6596.
- [74] F. C. Meldrum, H. Cölfen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4332–4432.
- [75] L. B. Gower, D. J. Odom, *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 719–734.
- [76] L. Dai, E. P. Douglas, L. B. Gower, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1845–1854.
- [77] B. Cantaert, Y. Y. Kim, H. Ludwig, F. Nudelman, N. A. J. M. Sommerdijk, F. C. Meldrum, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 907–915.
- [78] J. K. Berg, T. Jordan, H. G. Börner, D. Gebauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12512–12515.
- [79] T. T. Thula, F. Svedlund, D. E. Rodriguez, J. Podschun, L. Pendi, L. B. Gower, *Polymer* **2010**, *3*, 10–35.
- [80] A. Schenk, H. Zope, Y. Y. Kim, A. Kros, N. A. J. M. Sommerdijk, F. C. Meldrum, *Faraday Discuss.* **2012**, *159*, 327–344.
- [81] C. Wildebrand, H. Glade, S. Will, M. Essig, J. Rieger, K. H. Büchner, G. Brodt, *Desalination* **2007**, *204*, 448–463.
- [82] P. Zini, *Polymeric Additives for High Performance Detergents*, Technomic, Lancaster, **1995**.
- [83] R. E. Bulo, D. Donadio, A. Laio, F. Molnar, J. Rieger, M. Parrinello, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3437–3442.
- [84] C. G. Sinn, R. Dimova, M. Antonietti, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3444–3450.
- [85] a) F. Fantinel, J. Rieger, F. Molnar, P. Hübner, *Langmuir* **2004**, *20*, 2539–2542; b) F. Molnar, J. Rieger, *Langmuir* **2005**, *21*, 786–789.
- [86] S. Lages, R. Michels, K. Huber, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3027–3035.
- [87] G. A. Tribello, C. Liew, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7081–7085.
- [88] D. Gebauer, H. Cölfen, A. Verch, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 435–439.
- [89] J. Liu, S. Pancera, V. Boyko, J. Gummel, R. Nayuk, K. Huber, *Langmuir* **2012**, *28*, 3593–3605.
- [90] M. Kellermeier, H. Cölfen, D. Gebauer, *Methods in Enzymology*, Bd. 532 (Hrsg.: J. J. De Yoreo), Academic Press, Burlington, **2013**, S. 45–69.
- [91] a) A. Verch, D. Gebauer, M. Antonietti, H. Cölfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16811–16820; b) A. Picker, M. Kellermeier, J. Seto, D. Gebauer, H. Cölfen, *Z. Kristallogr.* **2012**, *227*, 744–757.
- [92] P. Raiteri, R. Demichelis, J. D. Gale, M. Kellermeier, D. Gebauer, D. Quigley, L. B. Wright, T. R. Walsh, *Faraday Discuss.* **2012**, *159*, 61–85.
- [93] a) S. C. Huang, K. Naka, Y. Chujo, *Langmuir* **2007**, *23*, 12086–12095; b) G. B. Cai, G. X. Zhao, X. K. Wang, S. H. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12948–12954; c) P. B.-Y. Ofir, R. Govrin-Lippman, N. Garti, H. Füredi-Milhofer, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 177–183; d) J. Luo, A. Qiu, X. Zhou, R. Lai, P. Dong, X. Xie, *Colloids Surf. A* **2014**, *444*, 81–88.
- [94] M. J. Olszta, S. Gajjeraman, M. Kaufman, L. B. Gower, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2355–2362.
- [95] P. Lipowsky, N. Hedin, J. Bill, R. C. Hoffmann, A. Ahniyaz, F. Aldinger, L. Bergström, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5373–5383.
- [96] Y. Jiang, H. Gong, M. Grzywa, D. Volkmer, L. B. Gower, H. Cölfen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1547–1555.
- [97] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- [98] Y. Oaki, S. Kajiyama, T. Nishimura, H. Imai, T. Kato, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3633–3637.
- [99] D. Gebauer, V. Oliynyk, M. Salajkova, J. Sort, Q. Zhou, L. Bergström, G. Salazar-Alvarez, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3563–3566.
- [100] V. Andre, H. Debus, J. Rieger (BASF AG), Patent WO 2005/094156, **2005**.
- [101] A. T. Nagaraja, S. Pradhan, M. J. McShane, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *418*, 366–372.
- [102] Z. Jia, Z. Liu, F. He, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *266*, 322–327.
- [103] F. Nudelman, E. Sonmezler, P. H. H. Bomans, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2436–2439.
- [104] Y. W. Wang, F. C. Meldrum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22055–22062.
- [105] K. Van Vliet, R. Pellenq, M. J. Buehler, J. C. Grossman, H. Jennings, F.-J. Ulm, S. Yip, *MRS Bull.* **2012**, *37*, 395–402.
- [106] a) C. Vernet, J. Lukasik, E. Prat, *Proceedings of the International Symposium on HPC and RPC* (Hrsg.: P. C. Aitcin, Y. Delagrange), Sherbrooke, **1998**, S. 17–36; b) V. Morin, F. Cohen-Tenoudji, A. Feylessoufi, P. Richard, *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 1907–1914.
- [107] F. J. Ulm, R. Pellenq, *Damage Mechanics of Cementitious Materials and Structures* (Hrsg.: G. Pijaudier-Cabot, F. Dufour), Wiley-Blackwell, New York, **2011**, S. 1–18.
- [108] M. Vandamme, F. J. Ulm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10552–10557.
- [109] In der Zementforschung wird üblicherweise eine Notation verwendet, bei der die jeweiligen Oxide durch Buchstaben abgekürzt werden: C für CaO, S für SiO₂, H für H₂O, A für Al₂O₃ und F für Fe₂O₃.
- [110] B. Lothenbach, G. L. Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 848–860.
- [111] I. G. Richardson, *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 1733–1777.

- [112] R. J. M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari, K. J. Van Vliet, M. J. Buehler, S. Yip, F. J. Ulm, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 16102–16107.
- [113] a) H. F. W. Taylor, *Adv. Cem. Based Mater.* **1993**, *1*, 38–46; b) X. Cong, R. J. Kirkpatrick, *Adv. Cem. Based Mater.* **1996**, *3*, 144–156; c) I. G. Richardson, G. W. Groves, *Cem. Concr. Res.* **1993**, *23*, 999–1000; d) H. F. W. Taylor, *Z. Kristallogr.* **1992**, *202*, 41–50; e) A. Nonat, *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 1521–1528; f) J. J. Thomas, H. M. Jennings, A. J. Allen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7594–7601.
- [114] a) L. Pegado, C. Labbez, S. V. Churakov, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3477–3483; b) I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Eco-Efficient Concrete* (Hrsg.: F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, V. M. John), Woodhead, Cambridge, **2013**, S. 439–487; c) I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Cem. Concr. Res.* **2013**, *52*, 112–122.
- [115] *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage* (Hrsg.: C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, S. Lorente), Springer, New York, **2013**.
- [116] H. M. Jennings, *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38*, 275–289.
- [117] L. Nicoleau, *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 1339–1348.
- [118] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, A. Nonat, *Langmuir* **2005**, *21*, 7263–7270.
- [119] C. Labbez, B. Jönsson, I. Pochard, A. Nonat, B. Cabane, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9219–9230.
- [120] B. Jönsson, H. Wennerström, A. Nonat, B. Cabane, *Langmuir* **2004**, *20*, 6702–6709.
- [121] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, *Langmuir* **2005**, *21*, 9211–9221.
- [122] a) A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, A. M. Gajewicz, P. J. McDonald, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 403–412; b) J. J. Thomas, H. M. Jennings, A. Allen, *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28*, 897–905; c) P. J. McDonald, J. Mitchell, M. Mulheron, P. S. Aptaker, J. P. Korb, L. Monteillet, *Cem. Concr. Res.* **2007**, *37*, 303–309.
- [123] Y. Ohama, *Cem. Concr. Compos.* **1998**, *20*, 189–212.
- [124] R. Morlat, G. Orange, Y. Bomal, P. Godard, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 4858–4869.
- [125] Y. Ohama in *Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars*, (Hrsg.: V. Ramachandran), Noyes, Park Ridge, **1995**.
- [126] A. Franceschini, S. Abramson, V. Mancini, B. Bresson, C. Chassenieux, N. Lequeux, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 913–922.
- [127] a) J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, C. Sanchez, V. Montouillout, N. Lequeux, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3955–3962; b) J. Minet, S. Abramson, B. Bresson, A. Franceschini, H. Van Damme, N. Lequeux, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1379–1383.
- [128] J. J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, *Cem. Concr. Compos.* **2009**, *31*, 585–590.
- [129] B. Theng, *Formation and Properties of Clay Polymer Composites*, Elsevier, New York, **1979**.
- [130] F. Merlin, H. Lombois, S. Joly, N. Lequeux, J. L. Halary, H. Van Damme, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3308–3315.
- [131] H. Matsuyama, J. F. Young, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 16–19.
- [132] a) C. Giraudeau, J. B. D'Espinose De La妻allerie, Z. Sougir, A. Nonat, R. J. Flatt, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 2471–2488; b) J. Plank, H. Keller, P. R. Andres, Z. Dai, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4901–4908.
- [133] a) J. J. Thomas, H. M. Jennings, J. J. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4327–4334; b) S. Bishnoi, K. L. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* **2009**, *39*, 849–860.
- [134] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, *J. Cryst. Growth* **1999**, *200*, 565–574.
- [135] A. Picker, Dissertation, Universität Konstanz, **2012**.
- [136] a) P. Nieto, H. Zanni, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 3419–3425; b) F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, B. Hanquet, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2091–2099.
- [137] P. Noel, R. Rixom, *Chemical Admixtures for Concrete*, 3 E&FN Spon, London, **1999**.
- [138] M. Zajac, A. Nonat, J. P. Korb, *Proceedings of the 12th ICCC*, Montreal, **2007**.
- [139] S. Garrault, A. Nonat, *Langmuir* **2001**, *17*, 8131–8138.
- [140] L. Nicoleau, A. Nonat, *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 881–887.
- [141] Gewöhnlicher Portlandzement ist zu dieser Zeit stark oder fast vollständig hydratisiert.
- [142] M. Duriez, *Ann. Inst. Tech. Batim. Trav. Publics* **1956**, *98*, 482–483.
- [143] a) O. Bayard, U. Holland, D. Dressel, H. M. Ludwig, *Proceedings of the 18th IBAUSIL*, Weimar, **2012**, S. 338–345; b) M. H. Hubler, J. J. Thomas, H. M. Jennings, *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 842–846.
- [144] L. Nicoleau, T. Gaedt, L. Chitu, G. Maier, O. Paris, *Soft Matter* **2013**, *9*, 4864–4874.
- [145] Master X-Seed von BASF: <http://www.bASF-cc.ae/en/Literatures/Brochures/Pages/MasterX-Seed-Solutions.aspx>.
- [146] P. Domínguez-García, M. A. Rubio, *Colloids Surf. A* **2010**, *358*, 21–27.
- [147] H. P. Koch, *Pharmazie* **1993**, *48*, 643–659, zit. Lit.
- [148] B. Jefferson, P. R. Jarvis, *Interface Science in Drinking Water Treatment* (Hrsg.: G. Newcombe and D. Dixon), Elsevier, Amsterdam, **2006**, S. 45–61.
- [149] D. Napper, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *58*, 390–407.
- [150] a) M. Sarikaya, C. Tamerler, A. Y. Jen, K. Schulten, F. Baneyx, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 577–585; b) C. Tamerler, D. Khatayevich, M. Gungormus, T. Kacar, E. E. Oren, M. Hnilova, M. Sarikaya, *Biopolymers* **2010**, *94*, 78–94.
- [151] A. Picker, L. Nicoleau, A. Nonat, C. Labbez, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1135–1140.
- [152] J. M. Lehn, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 348–361, zit. Lit.
- [153] P. Sajanlal, T. Pradeep, *Nano Res.* **2009**, *2*, 306–320.
- [154] S. Deng, V. Tjoa, H. M. Fan, H. R. Tan, D. C. Sayle, M. Olivo, S. Mhaisalkar, J. Wei, C. H. Sow, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4905–4917.
- [155] X. Wu, S. Xiong, Z. Liu, J. Chen, J. C. Shen, T. Li, P. Wu, P. Chu, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 103–106.
- [156] T. Tachikawa, P. Zhang, Z. Bian, T. Majima, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3381–3388.
- [157] Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–9.
- [158] a) H. D. Espinosa, J. E. Rim, F. Barthelat, M. J. Buehler, *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 1059–1100; b) E. Munch, M. E. Launey, D. H. Alsem, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Science* **2008**, *322*, 1516–1520.
- [159] F. Natalio, T. P. Corrales, M. Panthöfer, D. Schollmeyer, I. Lieberwirth, W. E. G. Müller, M. Kappl, H. J. Butt, W. Tremel, *Science* **2013**, *339*, 1298–1302.
- [160] D. Gebauer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8366–8367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8208–8209.
- [161] A. Picker, L. Nicoleau, A. Nonat, C. Labbez, H. Cölfen, in *Proceedings of the 11th International Materials Research Congress*, Cancun, **2012**.
- [162] K. L. Scrivener, A. Nonat, *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 651–665.
- [163] H. M. Jennings, J. W. Bullard, *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 727–735.
- [164] J. S. Dolado, K. van Breugel, *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 711–726.
- [165] a) M. Kellermeier, H. Cölfen, J. M. Garcia-Ruiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *5123*–*5144*; b) W. Noorduin, A. Grinthal, L. Mahadevan, J. Aizenberg, *Science* **2013**, *340*, 832–837.