

**Anorganische Templatssynthesen**

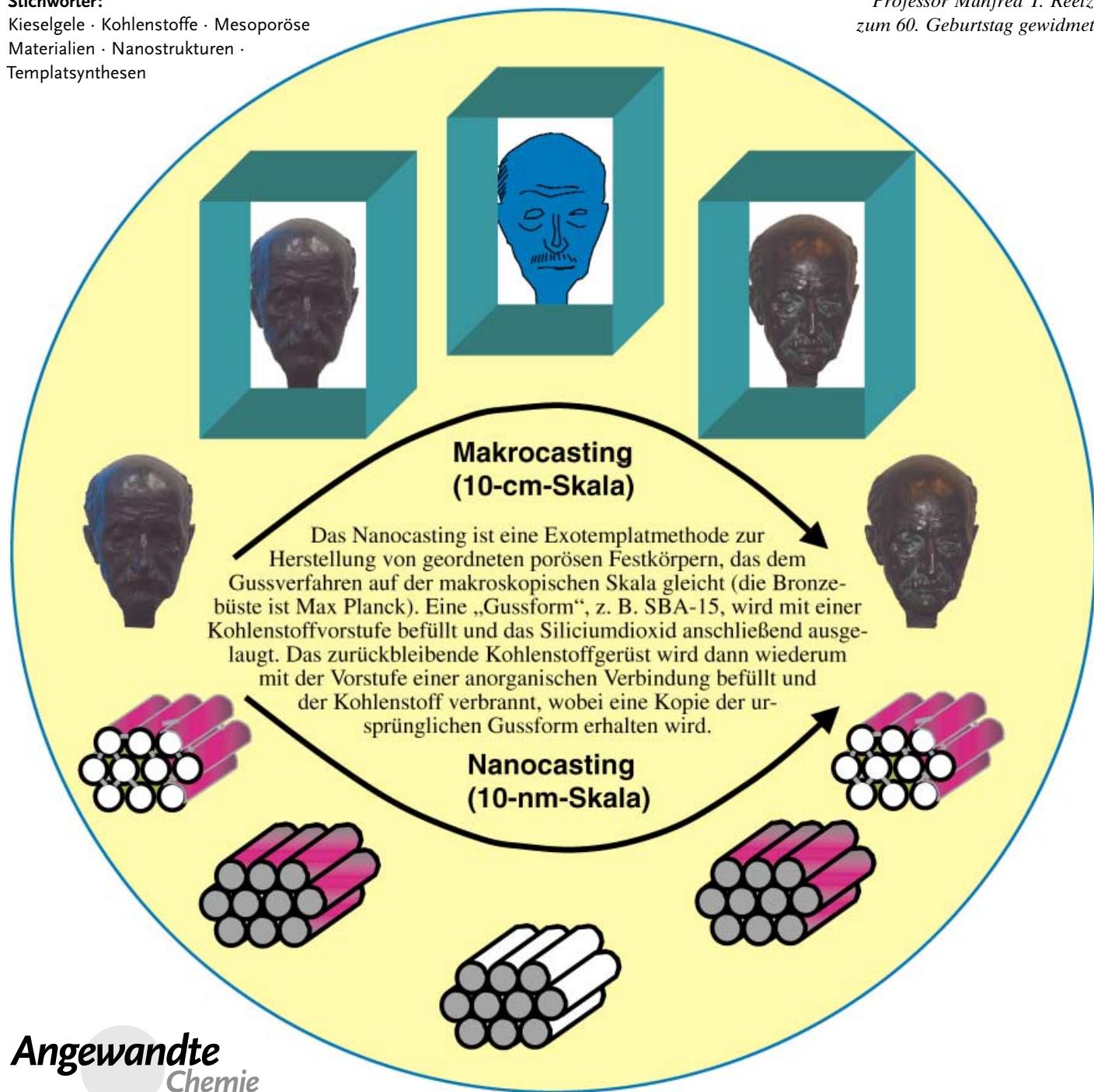
# Endo- und Exotemplate zur Erzeugung von anorganischen Materialien mit großer spezifischer Oberfläche

Ferdi Schüth\*

**Stichwörter:**

Kieselgele · Kohlenstoffe · Mesoporöse Materialien · Nanostrukturen · Templatssynthesen

Professor Manfred T. Reetz  
zum 60. Geburtstag gewidmet

**Angewandte  
Chemie**

**P**oröse Materialien und Materialien mit großer Oberfläche sind in vielen wissenschaftlichen Bereichen von Interesse. Templatverfahren können genutzt werden, um solche Materialien unter Steuerung ihrer Struktur- und Textureigenschaften zu synthetisieren, wobei molekulare oder supramolekulare Einheiten als Template der Synthesemischung hinzugefügt werden. Sie werden in einem wachsenden Festkörper eingeschlossen und hinterlassen nach ihrer Entfernung ein Poresystem. Für solche Template wird der Begriff „Endotemplat“ eingeführt. Alternativ können porenhaltige Gerüstmaterialien eingesetzt werden, innerhalb derer ein Feststoff synthetisiert wird. Nach Entfernung des Gerüsts verbleibt je nach Verknüpfung der Poren im Templat entweder ein poröser oder feinteiliger Feststoff. Solche Template werden als „Exotemplate“ bezeichnet. Durch geeignete Wahl des Templatverfahrens gelang es in den letzten Jahren, die Steuerung von Struktur und Textur auf der Größenskala zwischen Nanometern und Mikrometern zu optimieren.

### 1. Einführung: poröse Materialien und Materialien mit großer Oberfläche

Die Synthese von porösen Materialien und Materialien mit großer Oberfläche ist ein weltweit erforschtes Gebiet, da solche Stoffe für vielfältige Anwendungen interessant sind, z.B. in der heterogenen Katalyse, der Adsorption, für Sensoren sowie zur Wasserstoff- und Methanspeicherung. Synthesewege zur Herstellung poröser Festkörper sind vielfältig und hängen häufig stark vom Typ des Festkörpers ab, der das Syntheseziel ist. Sowohl allgemeine Strategien zur Erzeugung von porösen Festkörpern<sup>[1,2]</sup> als auch spezifische Materialien (Zeolithe,<sup>[3,4]</sup> geordnete mesoporöse Oxide,<sup>[5-7]</sup> Kohlenstoffe,<sup>[8,9]</sup> Sol-Gel-Materialien,<sup>[10]</sup> gefällte Oxide<sup>[11]</sup>) wurden in Übersichtsartikeln zusammengefasst.

Prinzipiell können Materialien mit großer Oberfläche auf zwei Routen hergestellt werden. Im einen Fall entsteht feinteiliges Bulkmaterial mit großer spezifischer Oberfläche, im andern poröses Bulkmaterial. Eine Abschätzung verdeutlicht, welche spezifischen Oberflächen unter Anwendung der jeweiligen Methoden zugänglich sind. Die spezifische Oberfläche eines Materials, das in Form kugelförmiger Partikel vorliegt, ergibt sich aus Gleichung (1) ( $A$  ist die Oberfläche,  $r$  der Radius und  $m$  die Masse eines Partikels):

$$A = \frac{4\pi r^2}{m} \quad (1)$$

Mit Ausdruck (2) ( $\rho$  ist die Dichte des Festkörpers) lässt sich die Oberfläche durch Gleichung (3) beschreiben.

$$m = \rho \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (2)$$

$$A = \frac{3}{\rho r} \quad (3)$$

Bei einer Dichte von  $3 \text{ g cm}^{-3}$ , einem typischen Wert für viele Oxide, ergibt sich daraus eine spezifische Oberfläche

### Aus dem Inhalt

1. Einführung: poröse Materialien und Materialien mit großer Oberfläche	3731
2. Endotemplatverfahren: poröse Materialien durch Einschluss von molekularen und supramolekularen Spezies in den wachsenden Festkörper	3733
3. Exotemplatverfahren: Materialien mit großer Oberfläche durch Synthese innerhalb starrer poröser Feststoffe	3738
4. Ausblick: neuartige Zusammensetzungen und Strukturen	3746

von  $1 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  für einen Feststoff, der aus Partikeln mit einem Radius von  $1 \text{ cm}$  zusammengesetzt ist. Eine Verkleinerung der Partikelgröße um eine Größenordnung vergrößert die spezifische Oberfläche um ebenfalls eine Größenordnung, d.h., Partikel mit  $r = 1 \mu\text{m}$  haben spezifische Oberflächen von ca.  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und solche mit  $r = 1 \text{ nm}$  von  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Eine ähnliche Überlegung gilt für poröse Festkörper. Bei charakteristischen Größen der Poren und Porenabstände im Mikrometerbereich resultieren Oberflächen in der Größenordnung von  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Bei Hohlräumen im Nanometerbereich liegen entsprechend Oberflächen von etwa  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vor. Alle Strategien zur Herstellung von Materialien mit großer Oberfläche müssen daher das Strukturieren im Nanometerbereich zum Ziel haben, da nur so sehr große Oberflächen zugänglich sind. Die Frage, ob der Festkörper geordnet oder ungeordnet vorliegt, ist von eingeschränkter Bedeutung in Bezug auf große Oberflächen. Materialien mit großer Oberfläche können vollständig kristallin sein (z.B. Zeolithe), sie können im mesoskopischen Längsbereich geordnet, aber amorph im atomaren Längsbereich sein (z.B. Materialien, die durch ein Flüssigkristall-Templatverfahren hergestellt wurden), und sie können völlig ungeordnet sein (z.B. Silicagеле). Die spezifischen Eigenschaften hängen von der kristallinen Anordnung ab, aber es sind sowohl kristalline als auch amorphe Materialien mit großer Oberfläche zugänglich.

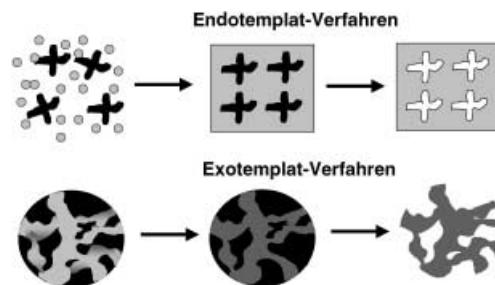
Bei der Strukturierung von Festkörpern im Nanometerbereich wurde anfangs auf experimentelle Erfahrungswerte zurückgegriffen. Zur Synthese der Materialien wurden die Herstellungsbedingungen so variiert und angepasst, dass hochdisperse Feststoffe entstanden. Die frühen Synthesen

[\*] Prof. Dr. F. Schüth  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2995  
E-mail: schueth@kofo.mpg.de

von porösen Festkörpern können somit eher als Handwerkskunst denn als Wissenschaft betrachtet werden.<sup>[12]</sup> Beispiele hierfür sind gefällte Oxide und Aktivkohlen, die unter geeigneten Bedingungen mit sehr großen Oberflächen und/oder hoher Porosität gewonnen werden. Die erste verzeichnete Nutzung der Porosität von Festkörpern führt ins alte Ägypten, wo Holzkohle als Adsorptionsmittel medizinisch angewendet wurde.<sup>[13]</sup> Stärker wissenschaftliche Ansätze zur Synthese von porösen Festkörpern begannen sich in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts durchzusetzen. Zum einen wurde nun die Synthese von Materialien mit großer Oberfläche, z.B. von Silicagelen oder Kohlenstoffen, systematischer untersucht, zum anderen wurden Methoden wie Gasadsorptionstechniken entwickelt, die die Untersuchung von porösen Festkörpern zuließen. Diese bahnbrechenden Arbeiten verbindet man mit den Namen Zsigmondy, Anderson, Patrick, Weiser, Langmuir, Brunauer, McBain, Barrer, Breck und vielen anderen. Die Synthese, obgleich besser verstanden, beruhte allerdings nach wie vor auf der erfahrungsgemäßen Manipulation von Syntheseparametern und weniger auf Designprinzipien zur Anpassung der Materialeigenschaften.

Erste Leitlinien zur Synthese von porösen Materialien mit großer Oberfläche wurden durch Einführung des Templatkonzeptes in die Zeolithforschung entwickelt. So sehr jedoch das Wort „Templat“ (zu Deutsch: Schablone) suggeriert, dass das Poresystem eine direkte Nachbildung des Templaats ist, so falsch ist dieser Gedanke. Es gibt Fälle, in denen tatsächlich die Form und die Größe des Templaats dem späteren Poresystem zu entsprechen scheint, vielfach ist aber die Funktion des Templaats wenig oder überhaupt nicht verstanden – zumindest bei mikroporösen<sup>[\*]</sup> Festkörpern. Anders verhält es sich bei geordneten mesoporösen Festkörpern oder kolloidalen Kristallen, z.B. inversen Opalen. Hier nähert sich die Situation während der Synthese in der Tat einem Templatprozess an, bei dem eine Eins-zu-Eins-Nachbildung des Templaats entsteht. Dieses Replikationsverfahren kann so perfekt sein, dass der Begriff „Nanocasting“ zur Beschreibung des Verfahrens gerechtfertigt erscheint.<sup>[14,15]</sup>

Hinsichtlich der Funktion eines Templaats bei der Synthese von porösen Festkörpern lassen sich zwei Templattypen unterscheiden, die analog zur Verwendung der Begriffe „Endoskelett“ und „Exoskelett“ in der Biologie als „Endotemplat“ und „Exotemplat“ bezeichnet werden. Das Endotemplat ist eine isolierte Vorstufe, die als isolierte Einheit in das wachsende Festkörperpartikel eingebunden wird. Das Exotemplat dagegen stellt eine Art Baugerüst mit Hohlräumen bereit (Abbildung 1). Entfernen des Gerüsts nach Auffüllen der Hohlräume liefert abhängig vom dreidimensionalen Aufbau des Exotemplats entweder ein Material mit großer Oberfläche, bestehend aus kleinen Partikeln, oder



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung des Endotemplat- und Exotemplat-Verfahrens zur Synthese von porösen Materialien mit großer Oberfläche. Beim Endotemplatverfahren werden die Template in den Feststoff eingebettet, beim Exotemplatverfahren wird ein starker poröser Festkörper mit der Vorstufe eines anderen Feststoff infiltriert. Sowohl Endotemplate als auch Exotemplate werden vom Komposit entfernt, um das poröse Material mit großer Oberfläche zu erhalten.

einen porösen Festkörper. Im Unterschied hierzu handelt es sich bei den gelegentlich als „Scaffolding“<sup>[16,17]</sup> bezeichneten Verfahren höchstwahrscheinlich um Synthesen, bei denen Tensidmoleküle kleine, in einer Lösung gebildete Partikel stabilisieren und so ein weiteres Wachstum unterbinden. Die Porosität solcher Materialien nach Calcinierung hat typischerweise interpartikulären (texturellen) Charakter, d.h., die Poren resultieren aus den Hohlräumen, die durch die Packung von Festkörperpartikeln erzeugt werden und sind nicht integraler Bestandteil einer kontinuierlichen Festkörperstruktur (strukturelle Porosität).

Im Folgenden werden Verfahrenswege, die auf Endo- oder Exotemplatprozessen zur Erzeugung von großen Oberflächen und/oder porösen anorganischen Festkörpern beruhen, vorgestellt und diskutiert. Der Aufsatz greift in vielen Fällen auf Beispiele aus der Arbeitsgruppe des Autors zurück, die aber im Kontext mit den Forschungen vieler anderer Arbeitsgruppen betrachtet werden. Nicht diskutiert wird die Templat-gestützte Synthese von organischen porösen Materialien oder organischen Materialien, die in einer kürzlich erschienenen Übersicht von Hentze und Antonietti ausführlich behandelt wurde.<sup>[18]</sup> Ebenso ausgenommen sind Templatansätze, die, auf einer größeren Längskala als hier diskutiert, in Richtung Morphosynthese zielen, d.h. auf die Steuerung der Gestalt von Partikeln wie Hohlkugeln, Röhren, Spiralen usw. Diese Aspekte wurden in einem



Ferdi Schüth studierte Chemie und Jura an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, wo er 1988 in Chemie promoviert und 1989 das erste Staatsexamen ablegte. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei L. D. Schmidt an der University of Minnesota wechselte er als Habilian an die Arbeitsgruppe von K. Unger an der Universität Mainz. Nach seiner Habilitation 1995 wurde er Professor an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt. Seit 1998 ist er Direktor am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim. Seine Forschungsinteressen umfassen unter anderem poröse Festkörper und Hochdurchsatzmethoden in der Katalyseforschung.

[\*] Im Folgenden wird bei der Bezeichnung von porösen Materialien die IUPAC-Nomenklatur angewendet, wonach Poren mit Größen unterhalb 2 nm als Mikroporen, zwischen 2–50 nm als Mesoporen und oberhalb 50 nm als Makroporen definiert sind. Der häufig verwendete, aber nicht klar definierte Begriff „nanoporös“ deutet auf poröse Materialien mit Poren im Nanometerbereich hin.

jüngst publizierten Aufsatz behandelt, der sich auf Templatprozesse in Längenbereichen von einigen hundert Nanometern konzentriert.<sup>[19]</sup> Desgleichen nicht behandelt werden molekular geprägte Polymere,<sup>[20,21]</sup> deren Porosität und große Oberfläche nicht als ihre herausragenden Merkmale aufgefasst werden. Die Eigenschaften solcher Materialien werden vorwiegend in Anwendungen genutzt, in denen eine molekulare Wiedererkennung erwünscht ist, z.B. in Trennprozessen. Da eine vollständige Abhandlung des gesamten Gebiets viele Bände füllen könnte, ist die thematische Auswahl subjektiv, und ich bitte an dieser Stelle um Verständnis dafür, dass auf einige Punkte mehr, auf andere weniger Gewicht gelegt wird.

## **2. Endotemplatverfahren: poröse Materialien durch Einschluss von molekularen und supramolekularen Spezies in den wachsenden Festkörper**

In diesem Abschnitt werden die Synthese von porösen Materialien mit großer Oberfläche durch molekulare und supramolekulare Endotemplatverfahren abgedeckt und insbesondere die folgenden Punkte angesprochen:

- 1) Synthese von zeolithischen Materialien mit molekularen Templanten, ein Prozess, der in vielen Fällen unzureichend verstanden ist.
- 2) Anwendung von supramolekularen Aggregaten, insbesondere solchen aus Tensidmolekülen, zur Strukturierung von Festkörpern auf einer zehnmal größeren Längenskala als bei Zeolithen.
- 3) Weitere, ausgewählte Ansätze aus einer Vielzahl von Endotemplatverfahren, die durch spezielle Eigenschaften des resultierenden Festkörpers charakterisiert sind.

Das Endotemplatverfahren erzeugt Hohlräume in Festkörpern durch Einschluss von Templanten, die den Raum besetzen, um den herum der Festkörper geformt wird. Durch anschließendes Entfernen des Templat wird der Raum zugänglich und somit ein Poresystem gebildet. Die möglichen Hohlraumgrößen erstrecken sich von molekularen Längenskalen (Moleküle als Template) bis hin zu makroskopischen Größenordnungen, wobei z.B. Latexpartikel als Vorstufen zur Erzeugung des Poresystems eingesetzt werden. Die Mechanismen, durch die sich das Poresystem entwickelt, sind unterschiedlich. In jedem Falle bedarf es jedoch einer günstigen Wechselwirkung zwischen dem Templat und dem Festkörper, der mit einem Templatverfahren hergestellt werden soll, da ansonsten das Templat nicht eingeschlossen würde, sondern eine Phasentrennung auftrate. Dies wird umso wichtiger, je kleiner die Größenskala ist, da die Grenzfläche zwischen Templat und Festkörper mit wachsender Dispergierung zunimmt. Andererseits reicht es bei einem Templatprozess im Mikrometerbereich üblicherweise aus, dass das Template mit dem Vorstufenmaterial des Festkörpers benetzbar ist und der Dichteunterschied zwischen dem Templat und den anderen Komponenten hinreichend klein ist (andernfalls setzt sich das Templat am Boden des Gefäßes ab oder schwimmt auf der Lösung auf).

### **2.1. Molekulare Template: Herstellung von Zeolithmaterialien**

Das Templatkonzept ebenso wie der Begriff „Templat“ wurden in der Zeolithforschung (der Begriff „Zeolith“ wird hier im allgemeineren Sinne gebraucht und schließt neben kristallinen mikroporösen Aluminosilicaten auch andere Gerüstverbindungen mit ein) erstmals Anfang der 80er Jahre im Zusammenhang mit organischen strukturdireigierenden Reagentien verwendet<sup>[22–24]</sup> – wenngleich Zeolith-Beta, der erste siliciumreiche Zeolith, der durch Zusatz von organischen Additiven zum Synthesegel synthetisiert wurde, bereits 1968 beschrieben worden war.<sup>[25]</sup> Auch war in Publikationen zur Silicalit-Synthese die Rolle des Tetrapropylammonium-Ions bei der Strukturbildung bereits diskutiert worden, ohne allerdings den Begriff „Templat“ zu gebrauchen.<sup>[26]</sup> Es gestaltet sich schwierig, den Ursprung des Templatkonzepts mit organischen Additiven zurückzuverfolgen; das Aufkommen des Konzepts scheint mit der Beobachtung zusammenzuhängen, dass eine einzelne organische Molekülspesies (in den ersten Experimenten Tetraalkylammonium-Ionen) die Bildung einer bestimmten Zeolithstruktur direkt und spezifisch beeinflusst. Zur historischen Entwicklung der Zeolithforschung, insbesondere der Zeolith-Synthese, sei ein kürzlich publizierter Übersichtsartikel von Cundy und Cox empfohlen.<sup>[27]</sup>

Eine erste ausführliche Behandlung des Templatkonzepts unter Verwendung von organischen Molekülen bei der Zeolithsynthese wurde 1979 publiziert;<sup>[28]</sup> einige der Prinzipien waren bereits zuvor von Flanigan beschrieben worden.<sup>[24]</sup> Das Templatkonzept wurde schon in den 60er Jahren herangezogen, um den Einfluss von anorganischen Kationen auf die gebildeten Zeolithstrukturen zu verstehen.<sup>[29,30]</sup> Eine Zusammenfassung dieser frühen Studien findet sich in Lit. [24].

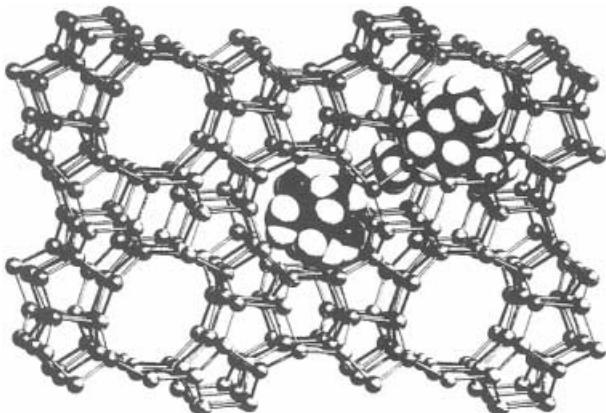
Im Nachhinein erscheint die Wahl des Begriffes „Templat“ unglücklich, denn häufig werden nun sämtliche organische Additive in Zeolith-Synthese-Mischungen ohne Unterscheidung als Template bezeichnet. In vielen Fällen aber existiert lediglich eine indirekte Beziehung zwischen dem Templat und der gebildeten Struktur. Häufig ist die organische Spezies nicht einmal im Zeolith eingebettet, z.B. im Falle des Alumophosphats VPI-5.<sup>[31]</sup> Der Begriff „Templatprozess“ erweckt den Eindruck einer Eins-zu-eins-Übereinstimmung zwischen der Form des Templatmoleküls und der Gestalt der Hohlräume, die nach Entfernung des Templat zurückbleiben. In den Fällen, in denen die Übereinstimmung nicht nachgewiesen wurde, erscheint es besser von „strukturdireigende Reagentien“ (SDAs, structure directing agents)<sup>[31–34]</sup> oder, als neutralere Variante, von „organischen Additiven“ zu sprechen.

Ein Additiv kann auf mindestens vier unterschiedliche Weisen in die Zeolithsynthese eingreifen:<sup>[1]</sup>

- 1) Es kann schlicht als „Raumaufüller“ fungieren, der die Hohlräume im Gerüst besetzt und so zur energetischen Stabilisierung einer gegenüber einer dichteren Struktur weniger raumerfüllenden Struktur beiträgt.
- 2) Es kann die Gleichgewichte in der Synthesemischung beeinflussen, z.B. den pH-Wert oder Komplexbildungsgleichgewichte.

- 3) Es kann Lösungsmittelmoleküle präorganisieren und so die Keimbildung einer speziellen Struktur begünstigen.
- 4) Es kann als „echtes“ Templat wirken, d.h., das Gerüst wird um die organischen Moleküle herum geformt, wodurch die Gestalt und die Größe der späteren Hohlräume innerhalb der Struktur bestimmt werden.

In einigen Fällen scheint der letztgenannte Prozess verwirklicht zu sein. Gies und Marler<sup>[35]</sup> haben eine umfassende Studie durchgeführt, in der zahlreiche organische Additive zur Synthese von Silicamolekularsieben eingesetzt wurden. Der maßgebliche Faktor – sofern keine Ladungswechselwirkung vorhanden ist – scheint die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem organischen Molekül und dem Zeolithmaterial zu sein, eine Auffassung, die später von anderen Autoren untermauert wurde.<sup>[36]</sup> Unter derartigen Bedingungen bestimmen Form und Größe des Moleküls tatsächlich Form und Ausmaß des Hohlräums oder des Kanals, der im Gerüst gebildet wird. Kugelförmige Templatmoleküle führen somit bevorzugt zur Bildung von Käfigen und Hohlräumen und längliche, z.B. geradkettige Alkylamine, zur Bildung von Strukturen mit eindimensionalem, kanalartigem Poresystem. Durch verzweigte Additive wird die Synthese hin zu Zeolithen mit dreidimensionalen Poresystemen gelenkt. Das bekannteste Beispiel hierfür dürfte die Synthese von MFI-artigen Materialien wie ZSM-5 oder Silicalit-I mithilfe von Tetrapropylammonium-Ionen ( $\text{TPA}^+$ ) sein.<sup>[\*]</sup> Im frisch bereiteten Materials befindet sich das  $\text{TPA}^+$  genau auf der Kreuzung zwischen den geraden und sinusförmigen Kanälen der Struktur (Abbildung 2). Die vier Propyl-Gruppen erstrecken sich jeweils in die vier Kanäle und sind in den



**Abbildung 2.** Struktur von  $\text{TPA}^+$ -ZSM-5, die die Anordnung des Tetrapropylammonium-Ions in den Kanalkreuzungen verdeutlicht. Wiedergabe mit Genehmigung nach: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 137, 207.

[\*] Die Kurzschreibweisen zeolithischer Materialien sind zumeist historisch gewachsen und folgen keiner rationalen Nomenklatur. Zur Benennung von Strukturtypen wird ein Dreibuchstaben-Code vom Namen desjenigen Materials abgeleitet, dessen Struktur als erste beschrieben wurde (z. B. MFI für die ZSM-5-Struktur; ZSM steht für Zeolite Socony Mobil, MFI für Mobil Five). Informationen zum Code eines Strukturtyps sind auf der Homepage der Structure Commission der International Zeolite Association (IZA) unter <http://www.iza-structure.org> zugänglich.

Kanalkreuzungen am Stickstoffatom verknüpft.<sup>[37]</sup> Die Struktur weist auf das Vorliegen eines „echten“ Templateffekts hin, wie er schon in der Originalpublikation zur Synthese von ZSM-5 beschrieben wurde. Dort wurde die Bildung eines Silicat-Clathrals um die  $\text{TPA}^+$ -Ionen angenommen.<sup>[26]</sup> In der Folge wurden mehrere Experimente zur Aufklärung der Funktion von  $\text{TPA}^+$  während der Bildung von ZSM-5 ausgeführt. Dabei kamen zahlreiche Techniken zum Einsatz, und die Ergebnisse sind in einer Reihe von Publikationen zusammengefasst.<sup>[38,39]</sup> Basierend auf diesen Ergebnissen und eigenen Experimenten formulierte Burkett und Davis einen detaillierten Mechanismus des Templateffekts von  $\text{TPA}^+$ ,<sup>[173]</sup> der als eine Kombination der oben erwähnten Fälle 3 und 4 aufgefasst werden kann. Demgemäß ist  $\text{TPA}^+$  anfangs durch Wassermoleküle solvatisiert, die nacheinander durch Silicat-Spezies ersetzt werden; diese werden dadurch präorganisiert, sodass der Prozess letztlich zur MFI-Struktur führt.

In den letzten Jahren wurden außerdem beachtliche Fortschritte hinsichtlich rechnergestützter Ansätze zur Aufklärung der Templat-vermittelten Bildung von Zeolithmaterialien verzeichnet.<sup>[40]</sup> Erklärt werden konnte die Wirkung bestimmter strukturdirezierender Reagentien<sup>[41]</sup> sowie die Stabilisierung von Silicat-Einheiten durch organische Moleküle in einer Anordnung, die in Gegenwart von Wasser zusammenbrechen würde.<sup>[40]</sup> Komplexere Mechanismen, durch die ein strukturdirezierendes Reagens die Bildung einer Zeolith-Struktur steuern könnte, sind zurzeit mit computergestützten Verfahren allerdings noch nicht zugänglich. Dessen ungeachtet kann das von Gies und Marler<sup>[35]</sup> entwickelte Konzept zur Entwicklung von Algorithmen eingesetzt werden, die das De-novo-Design von Templaten für eine gewünschte Zeolithstruktur ermöglichen.<sup>[42-44]</sup> Dabei wird versucht, infrage kommende Moleküle an die Hohlräume der gewünschten Struktur anzupassen. Getestet wird die Passform einer Vielzahl computergenerierter Moleküle, wobei diejenigen mit der günstigsten Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Molekül und Gerüst für Synthese-Experimente vorgeschlagen werden.

Ein markantes Beispiel für ein erfolgreiches Templatdesign ohne Anwendung computergestützter Verfahren ist die Synthese von EMT,<sup>[45]</sup> einer hexagonalen Variante von Faujasit, die als die so genannte „Breck Structure Six“ theoretisch vorhergesagt worden war.<sup>[46]</sup> Zur Synthese von EMT wurden Kronenether eingesetzt; es wurde gezeigt, dass [18]Krone-6 die Bildung von EMT steuert, während mit [15]Krone-5 konventioneller kubischer Faujasit entsteht. Die perfekte Passform der Template lässt sich anhand beider Strukturen erkennen.<sup>[47]</sup> Ein „echter“ Templatmechanismus scheint bei der Bildung von Clathrasil im Allgemeinen relativ häufig, bei der Bildung offener Zeolithe dagegen eher selten vorzuliegen.

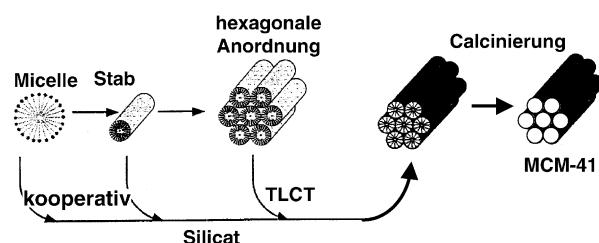
Ein wichtiger Aspekt der Templat-vermittelten Bildung von Zeolithmaterialien betrifft die Verwendung von Molekülen mit templatartigen funktionellen Gruppen. Mit diesem Ansatz lassen sich funktionelle Moleküle in das Kanalsystem einbetten. Das Konzept wurde von der Arbeitsgruppe um Wöhrle und Schulz-Ekloff<sup>[48]</sup> entwickelt und genutzt, um die Aufnahme von Laserfarbstoffen in Alumophosphate, z. B.  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ , zu verbessern.<sup>[49-51]</sup> Den Experimenten zufolge

werden insbesondere solche Laserfarbstoffmoleküle problemlos *in situ* ohne nennenswerte Störung des Alumophosphat-Wachstums eingebaut, deren funktionelle Gruppen den in der Synthese eingesetzten strukturdireigierenden Reagenzien entsprechen (z. B. Aminogruppen). Die Aufnahme anderer Laserfarbstoffe gestaltet sich schwieriger und führt zu niedrigeren Beladungen. Ein besseres Verständnis des Templatmechanismus bei Zeolithmaterialien kann somit dazu beitragen, das Design von funktionellen Festkörpern durch den Einbau von Molekülen mit spezifischen Funktionen in das Kanalsystem poröser Kristalle zu erleichtern.

## 2.2. Supramolekulare Tensid-Aggregate als Template: geordnete mesoporöse Materialien

Die Templat-vermittelte Herstellung von mesoporösem Material kann mithilfe kleiner Moleküle als Template, wie sie in Abschnitt 2.1 beschrieben wurden, nicht gelingen. In der Zeolith-Chemie wird seit vielen Jahren versucht, Materialien mit immer größeren Poren zu synthetisieren. Allerdings wurden hinsichtlich der Porenweiten nur allmähliche Fortschritte erzielt: Die Entwicklung verlief ausgehend von ca. 0.75 nm Porenweite bei Faujasiten (z. B. Zeolith Y und Zeolith X) zunächst hin zu 1.2–1.3 nm großen Kanälen im Alumophosphat VPI-5. Von daher war es ein großer Durchbruch, als Mobil Oil die Synthese ihrer so genannten M41S-Materialien bekannt gab.<sup>[52,53]</sup> Die bekannteste Verbindung dieser Klasse ist MCM-41, das eine hexagonale Anordnung von hexagonalen Kanälen<sup>[54]</sup> mit einem Durchmesser von 4 nm aufweist. Die Kanäle sind durch amorphe Siliciumdioxidwände voneinander getrennt. Diese Materialien wurden durch einen Templatprozess mit einem lytropen Flüssigkristall aus oberflächenaktiven Molekülen hergestellt. Um das Templat herum kondensieren auf kooperative Weise Silicat-Ionen unter Bildung des Siliciumdioxidgerüstes. Auf diesem Wege konnten geordnete poröse Materialien mit einer Porengröße zwischen 2 und 10 nm synthetisiert werden. Etwa zeitgleich und unabhängig davon entdeckte die Arbeitsgruppe um Kuroda ein ähnliches Material.<sup>[55]</sup> Dabei wurden Tensid-Moleküle zur Intercalierung eines Schichtsilicats verwendet, das sich nachfolgend in geordnetes Siliciumdioxid umwandelt. Allerdings ist es nicht angemessen, in diesem Fall von einem Templatprozess zu sprechen, da die Reaktion in ihrer prototypischen Form eher einer Festkörperreaktion gleicht, bei der ein Schichtmaterial in eine dreidimensionale vernetzte Struktur überführt wird. Materialien, die mithilfe von Tensid-Templatverfahren oder ähnlichen Methoden hergestellt werden, sind in einer Reihe von Übersichtsartikeln aus unterschiedlichen Blickwinkeln beschrieben.<sup>[5–7,56–58]</sup>

Der genaue Mechanismus der Bildung von MCM-41 und verwandten Materialien blieb zunächst unklar. Bereits in einer der ersten Publikationen zum Thema<sup>[52]</sup> wurde ein sehr allgemein gehaltenes Schema aufgestellt, das mögliche Routen beschreibt, auf denen geordnetes Kieselgel entstehen könnte (Abbildung 3). Ein stärker detaillierter kooperativer Mechanismus wurde bereits kurze Zeit später formuliert.<sup>[59–61]</sup> Dieser Mechanismus ist für viele Synthesebedingungen nach wie vor der allgemein anerkannte, auch wenn kleine Varia-



**Abbildung 3.** Allgemeiner Reaktionsweg der Bildung von Siliciumdioxid nach einem Tensid-Templatverfahren. Die Wege, die von kugelförmigen und zylindrischen Micellen zu einem hexagonalen Siliciumdioxid-Tensid-Komposit führen, sind kooperativ; der direkte Weg vom hexagonalen reinen Tensid-Flüssigkristall zum hexagonalen Siliciumdioxid-Tensid-Komposit wird als „True Liquid Crystal Templating“ (TLCT) bezeichnet. Nach Lit. [52].

tionen vorgeschlagen wurden.<sup>[62,63]</sup> Unter den meisten Bedingungen für die Synthese von geordneten mesoporösen Materialien dominiert der kooperative Mechanismus, dem zufolge die anorganische und die oberflächenaktive Komponente zur Kompositbildung zusammenwirken. Allerdings gibt es durchaus Bedingungen, unter denen der ursprüngliche, von der Mobil-Arbeitsgruppe vorgeschlagene Weg der direkten Nachbildung des Tensid-Flüssigkristalls die treibende Kraft zur Bildung einer bestimmten Struktur ist. Diesen Verlauf nimmt der Prozess dann, wenn das Tensid so konzentriert ist, dass ein Flüssigkristall vorliegt, bevor die Vorstufe des anorganischen Gerüstmaterials hinzugegeben wird; erstmal beschrieben wurde dies von Attard et al.<sup>[64]</sup>

Die Syntheserouten sind nicht auf die Beteiligung von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Tensid und der negativ geladenen Silicat-Komponente beschränkt. Es sind auch ladungsinverse und Gegenionenvermittelte Reaktionswege möglich.<sup>[65]</sup> Pinnavaia et al. führten zudem ungeladene Tenside, z. B. Amine,<sup>[66]</sup> oder Polyethylenoxid enthaltende Tenside<sup>[67]</sup> zur Erzeugung mesostrukturierter Materialien ein. In diesen Fällen wird die Wechselwirkung zwischen der organischen und anorganischen Komponente durch Wasserstoffbrücken vermittelt.

Obwohl die Synthesebedingungen einen gewissen Einfluss auf die Struktur des Festkörperprodukts haben, sind sicher die Eigenschaften des Tensids der dominierende Faktor bei der Bildung einer bestimmten Struktur. Der Einfluss, den ein Tensid in der Synthese eines mesoporösen Materials ausübt, konnte in vielen Fällen mit dem ursprünglich von Israelachvili entwickelten Konzept des „packing parameter“ erklärt werden.<sup>[68,69]</sup> Viele verschiedene Strukturen von geordneten mesoporösen Siliciumdioxiden wurden entweder durch die Verwendung von speziellen Tensiden oder die Variation der Syntheseparameter hergestellt. Einige dieser Strukturen haben Analogien in der Tensidchemie, andere wiederum waren zuvor noch nicht beschrieben worden.<sup>[70,71]</sup>

Die Bildung der Mesophase verläuft überraschend schnell. Obwohl in üblichen Syntheseprotokollen Reaktionszeiten von Stunden oder sogar Tagen angewendet werden, wurde gezeigt, dass die kooperative Anordnung unter idealen Bedingungen auf einer Zeitskala von Minuten oder noch schneller abläuft.<sup>[72–74]</sup> Nach der anfänglichen Bildung der

Mesophasen verändern die Materialien weiterhin ihre Struktur, hauptsächlich verursacht durch andauernde Kondensationsprozesse in den anorganischen Gerüsten.<sup>[74]</sup> Die mit konventionellen Labor-Röntgenquellen in Kombination mit Durchflussreaktoren erhaltenen Ergebnisse wurden durch detailliertere In-situ-Synchrotronuntersuchungen untermauert, bei denen ähnliche Reaktoraufbauten verwendet wurden. Besonders zweckmäßig war dies bei der Untersuchung des Einflusses von „swelling agents“. Schon in frühen Veröffentlichungen wurde beschrieben, dass der Zusatz von organischen Molekülen wie Mesitylen zu einer Expansion der Porengröße führt, da das Öl im hydrophoben Teil der Micellen eingelagert wird.<sup>[52]</sup> Laut zeitaufgelösten Synchrotronuntersuchungen ist die Einlagerung solcher Moleküle in den ersten Minuten der Synthese möglich, weil sich die anorganischen Wände zu diesem Zeitpunkt noch nicht verfestigt haben und die Kanäle expandieren können. Nach einigen Minuten ist die Flexibilität des Materials durch Kondensation zum Siliciumdioxid so stark reduziert, dass zugesetzte hydrophobe Moleküle die Porengröße nicht mehr erweitern können und damit wirkungslos bleiben.<sup>[75]</sup>

Dass eine breite Vielfalt an Materialien mit dem supramolekularen Templatprozess zugänglich ist, wird der Tatsache verdankt, dass die Synthese von geordneten mesoporösen Siliciumdioxiden auf andere Materialien ausgeweitet werden konnte. Vorausgesagt wurde dies bereits in einer frühen Veröffentlichung, in der der kooperative Mechanismus vorgestellt wurde.<sup>[59]</sup> Zwei 1994 publizierte Beiträge<sup>[65,76]</sup> beschreiben die konzeptuelle Erweiterung der Synthese von mesostrukturierten Materialien über Siliciumdioxid-Materialien hinaus. Allerdings gelang es bei keinem dieser Materialien, das Tensid ohne Zusammenbruch der Gerüststruktur durch Calcinierung zu entfernen, sodass mesoporöse nichtsilicatische Materialien zu diesem Zeitpunkt noch nicht zugänglich waren. Im Wesentlichen können dafür drei Gründe ausgemacht werden:<sup>[6,77]</sup>

- 1) Einige der beschriebenen Materialien hatten kein vollständig kondensiertes Gerüst, so wie z.B. mesostrukturiertes Wolframoxid, sondern eher salzartige Strukturen.<sup>[78]</sup> Die Beseitigung der organischen Komponente führt dann zwangsläufig zum Zusammenbruch der Struktur.
- 2) Die untersuchten nichtsilicatischen Materialien waren redox-instabil. Während der Calcinierung findet eine Reduktion und Reoxidation des Gerüsts statt, was zur Zerstörung der Mesostruktur führt.
- 3) Die zur Bildung der Mesoporen erforderlichen Krümmungen sind am besten mit amorphen Wandstrukturen realisierbar. Siliciumdioxid bleibt selbst bei hohen Temperaturen amorph, während die meisten anderen Substanzen kristallisieren, was normalerweise mit einer Verschiebung von Atomen einhergeht und zum Zusammenbruch der Struktur führt. Zudem sind die starken Krümmungsradien der Poren nur schlecht mit kristallinen Strukturen vereinbar.

Über die ersten mesoporösen nichtsilicatischen Materialien wurde 1995 (Titandioxid)<sup>[79]</sup> und 1996 (Zirconiumoxophosphat)<sup>[80]</sup> berichtet. Der Einsatz früher Übergangselemente löste das Problem der Redoxinstabilität, da sowohl Titandio-

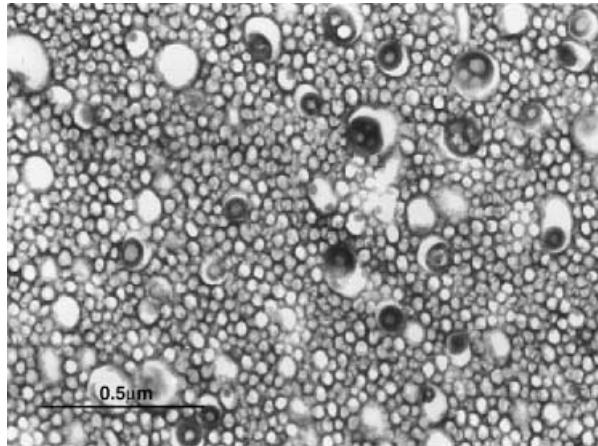
xid als auch Zirconiumdioxid nur schwer zu niedrigeren Oxidationszuständen als +IV reduziert werden. Die Adaption der Lösungsschemie an die Synthese von mesostrukturierten Titan- oder Zirconiumverbindungen gestaltete sich jedoch schwieriger, da die Ladungen der gelösten anorganischen Spezies an die der Tensidkopfgruppen angepasst werden müssen, um eine hinreichend starke Wechselwirkung für die kooperative Bildung der Mesostruktur zu erzeugen. Ein Lösungsweg ist das Liganden-unterstützte Verfahren,<sup>[81]</sup> bei dem eine Tensidgruppe mit dem Metallzentrum durch chemische Bindung verknüpft wird. Die supramolekulare Chemie dieses Metallotensids kann zur Erzeugung des mesostrukturierten nichtsilicatischen Materials genutzt werden.

Alternativ kann das Metall-Gegenion verwendet werden, um die anorganischen und tensidischen Komponenten anzupassen. Im Fall von Zirconium und Titan sind Sulfate und Phosphate grundsätzlich geeignet, allerdings scheinen Phosphate zu stark zu koordinieren, sodass ausschließlich Schichtverbindungen resultieren.<sup>[82]</sup> Sulfate ermöglichen demgegenüber die Bildung von hexagonalen Materialien<sup>[77,80,83-85]</sup> und der kubischen *Ia3d*-Phase.<sup>[86-88]</sup> Wegen ihrer thermischen Instabilität müssen die Sulfate vor der Calcinierung gegen Phosphate ausgetauscht werden. Dies führt zu einem stabilen mesoporösen Material mit einer amorphen Wandstruktur.<sup>[77]</sup> Der amorphe Charakter der Wand ist höchstwahrscheinlich eine Voraussetzung für die Aufrechterhaltung der geordneten Mesoporosität – zumindest in den Fällen, in denen kein anderes Agens eingesetzt wird, um einen Zusammenbruch zu verhindern. Ein anderer Ansatz, der in Abschnitt 3.2 ausführlicher diskutiert wird, ist die Stabilisierung durch ein Kohlenstoffgerüst innerhalb der Poren.<sup>[89]</sup>

Durch Feineinstellung des ursprünglich für Siliciumdioxid<sup>[52]</sup> entwickelten Syntheseprotokolls können größere Poren in nichtsilicatischen Materialien mithilfe von lipophilen Additiven erhalten werden.<sup>[90,91]</sup> Als flexibler jedoch erweist sich eine von Stucky und Mitarbeitern eingeführte Methode, die eine größere Variabilität hinsichtlich der Porengröße und Wandstärke zulässt.<sup>[92]</sup> Der Ansatz ist analog zu dem für die Synthese von SBA-15-artigen Materialien mithilfe von Triblock-Copolymer-Tensiden entwickelten Verfahren. Das Tensid und die anorganischen Lösungsbestandteile wechselwirken in diesem Fall über eine Wasserstoffbrücke, was darüber hinaus zu einer größeren Flexibilität der anorganischen Komponente führt. Das Triblock-Copolymer-Verfahren wurde somit zum Aufbau von nichtsilicatischen Materialien erweitert, ein Prozess, der typischerweise auf der Verwendung von Chloridvorstufen in Alkohol als Lösungsmittel beruht.<sup>[93]</sup> Für einige der auf diesem Wege erzeugten Syntheseprodukte, z.B. Titanoxid, konnte gezeigt werden, dass die Wände aus kristallinen Oxidnanopartikeln bestehen, die in einer amorphen Matrix eingebettet zu sein scheinen. Die gegenüber MCM-41-artigen Materialien wesentlich dickeren Wände von SBA-15 ermöglichen die Unterbringung von kleinen oxidischen Partikeln mit Bulk-Kristallstruktur. Die einbettende amorphe Matrix liefert die nötige Flexibilität, um die in der Struktur auf Nanoebene vorliegenden Krümmungen zu realisieren. Es gibt sogar Hinweise darauf, dass zeolithische Strukturelemente in den Wänden der

geordneten mesoporösen Siliciumdioxide vorhanden sind.<sup>[94,95]</sup> Solche Materialien sind durch Zugabe von Tensiden zu einem vorreagierten Zeolithsynthesegel zugänglich. Es wird angenommen, dass die in den Zeolithen gefundenen Struktureinheiten in die Wände des mesoporösen Materials eingebunden werden. Allerdings können Zeolithgitter-artige Strukturen in den Wänden der Materialien nicht direkt nachgewiesen werden, und es wird keine Periodizität in den Materialien auf atomarer Größenordnung beobachtet. Dennoch weisen die hohe Säurestärke und die thermische Stabilität stark darauf hin, dass die Materialien einen höheren Ordnungsgrad haben als konventionell geordnete mesoporöse Siliciumdioxide.

Nicht unerwähnt sollte bleiben, dass die Struktur des gebildeten Festkörpers genutzt werden kann, um Informationen zur Tensidstruktur in Lösung zu erhalten.<sup>[96]</sup> Insbesondere wurde nachgewiesen, dass Tensidsysteme nahe den Phasenübergängen zwischen unterschiedlichen Tensidphasen durch die Nachbildung als Siliciumdioxid eingefroren werden können. Damit sind Strukturen analysierbar, die sonst aufgrund ihrer Fragilität sehr schwierig abzubilden sind.<sup>[97]</sup> Abbildung 4 zeigt als Beispiel ein Block-Copolymer-System, das nahe am Übergang zur lamellaren Mesophase als Siliciumdioxidnachbildung erhalten wurde. Es wird angenommen, dass die Bildung der „rattles“ mit dem Auftreten von blasenförmigen Elementen im Block-Copolymer nahe am Übergang zur lamellaren Phase zusammenhängt. Die Replikationstechnik erweist sich somit als brauchbare Alternative zur Gefrierbruch-Technik mit anschließender TEM-Analyse.



**Abbildung 4.** „Nanorattles“, wie sie aus der Kopie eines Blockpolymer-Tensid-Systems nahe dem Übergang zur lamellaren Mesophase erhalten werden. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [97].

### 2.3. Sonstige Ansätze

Bis hierhin haben wir uns bei der Diskussion des Endotemplatprozesses auf die Bildung von mehr oder weniger geordneten Materialien mit periodischen Poresystemen beschränkt. Allerdings wird jedes Füllmaterial, das während der Bildung eines Festkörpers eingelagert wird, zu Poren führen, wenn es in anschließenden Schritten wieder

entfernt wird. Dies trifft sogar für makroskopische Objekte zu. Die Diskussion der verschiedenartigen Prozesse würde den Rahmen dieses Aufsatzes weit übersteigen, sodass wir uns auf solche Vorgänge konzentrieren, die zu Porengrößen unterhalb 1 μm und enger Größenverteilung führen.

In einem von Antonietti et al.<sup>[98]</sup> gewählten Ansatz, der an die Abformung von kolloidalen Kristallen zur Herstellung geordneter makroporöser Festkörper erinnert, werden Polymerkugeln als Template zur Erzeugung der Poren verwendet. Die Polymerkugeln sind in dem Fall nicht zu einem kolloidalen Kristall organisiert, sondern werden als Additive im Sol-Gel-Prozess zur Siliciumdioxid-Herstellung eingesetzt. Vorausgesetzt, die Dispersion ist hinreichend stabil und die Oberfläche so konditioniert, dass günstige Wechselwirkungen zwischen Polymer und Siliciumdioxid vorliegen, wird der Einbau der Polymerkugeln in das kondensierende Siliciumdioxid-Gel beobachtet. Nach Entfernung des Polymers durch Calcination bleibt ein Siliciumdioxid zurück, dessen Porengröße den Polymertemplaten entspricht. Der Prozess lässt die Einstellung der Porengröße über einen weiten Bereich zu. Durch Verwendung von Latices unterschiedlicher Größe kann die Gesamtporosität und die Stärke der Siliciumdioxidwand über das Verhältnis Polymer/Siliciumdioxidvorstufe eingestellt werden.

In einem verwandten Ansatz verwendeten Imhof und Pine<sup>[99]</sup> monodisperse Emulsionströpfchen zur Herstellung von porösem Titanoxid, Zirconiumoxid und Siliciumoxid. Bei der Umsetzung dieses Ansatzes in die Praxis mussten einige Probleme gelöst werden: Zum einen sind die meisten Alkoxidvorstufen zu reaktiv, um in einer wasserhaltigen Emulsion gehandhabt werden zu können, sodass ein nichtwässriges System angewendet werden musste. Zum zweiten musste der Sol-Gel-Prozess an dieses nun geänderte System angepasst werden. Die Lösung fand sich letztendlich in der Verwendung von stabilisierten Öl-in-Formamid-Emulsionen, die fraktioniert worden waren, um Emulsionen mit monodispersen Tröpfchen zu erhalten. Beim Mischen eines vorhydrolisierten Alkoxid-in-Formamid-Sols mit dieser Emulsion und Zugabe von Ammoniak (zur Auslösung der Gelbildung) setzten sich die Emulsionströpfchen zu einem relativ gut geordneten kolloidalen Kristall zusammen, um den herum sich der anorganische Festkörper formte. Nach der Calcination wurde eine Struktur erhalten, die der Struktur inverser Opale ähnelt.

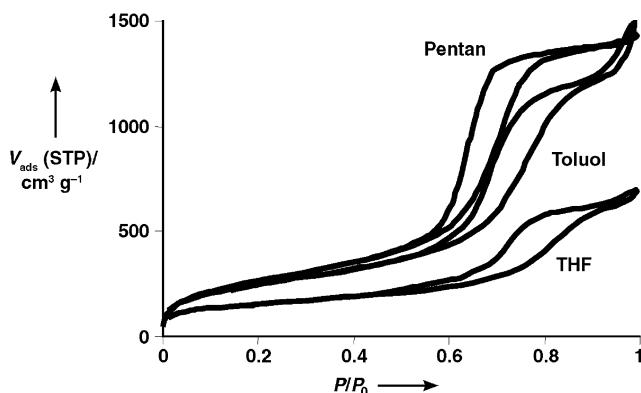
Zwei weitere Ansätze zum Templatprozess, die jüngst von Kaskel et al. entwickelt wurden, ermöglichen die Synthese von Siliciumnitrid und Siliciumimidnitrid mit sehr großer Oberfläche. Der Prozess zur Herstellung von mikroporösem Siliciumimidnitrid beruht auf der Entwicklung einer SiO<sub>2</sub>-analogen Sol-Gel-Chemie für Siliciumimide, wie sie von Bradley et al. entwickelt worden war.<sup>[100]</sup> Ausgangspunkt war die Idee, in Analogie zu den Synthesen von MCM-41 oder SBA-15, Si(NH)<sub>2</sub> anstelle von SiO<sub>2</sub> zu geordneten mesoporösen Materialien zu kondensieren. Da Siliciumimid anders als Siliciumdioxid in wässriger Lösung unverzüglich hydrolysiert würde, kam ausschließlich ein nichtwässriges System in Frage. Trotz zahlreicher Versuche, unter anderem mit flüssigem Ammoniak, Acetonitril, Formamid und Dimethylformamid als Lösungsmittel, gelang es nicht, ein mesostruk-

turiertes Siliciumimid in Gegenwart von Tensiden herzustellen. Die Experimente resultierten dagegen in der erfolgreichen Synthese von mikroporösem Siliciumimidnitrid durch Ammonolyse von Tris(dimethylamino)silylamin in Acetonitril in Gegenwart langkettiger Alkylamine und nachfolgende Calcinierung in Ammoniak.<sup>[101]</sup> Allein die Mikroporosität des Materials beweist keineswegs das Vorliegen eines Templatprozesses, da auch ohne Alkylamine mikroporöses Material hergestellt werden kann.<sup>[100]</sup> Die Porengrößen des Materials hängen allerdings deutlich von der Länge der Alkylketten des Aminadditivs ab, was stark auf einen Templateffekt hinweist. Die Berechnung der Porengrößen auf Grundlage der Sorptionsisotherme erwies sich als schwierig, da die Isothermen auf das Auftreten von Supermikroporosität hindeuten und geeignete Algorithmen für diesen Porengrößenbereich nicht zur Verfügung stehen. Die Porengrößen können für alle verwendeten Amine auf unter 2 nm geschätzt werden, was darauf hinweist, dass die Moleküle selbst als Template wirken, und nicht supramolekulare Aggregate wie im Falle der Synthese von MCM-41-artigen Materialien. Bislang erwies sich dieser Templatansatz als ungeeignet zur Herstellung von geordnetem mesoporösem Siliciumiminonitrid. Zumindest können die erhaltenen Materialien nach Modifikation mit Alkalimetallen als basischen Molekularsieben angewendet werden, die in Alken-Isomerisierungreaktionen hinreichend aktiv sind.<sup>[101]</sup>

Ein verwandter Ansatz ermöglicht tatsächlich die Synthese von mesoporösem Siliciumimidnitrid mit einer sehr engen Porengrößenverteilung bei allerdings mäßig geordneten Poren.<sup>[102, 103]</sup> In Abbildung 5 sind exemplarisch Stickstoff-Sorptionsisothermen dargestellt. Die steilen Stufen weisen auf sehr großen Porenvolumina und eine enge Porengrößenverteilung hin. Die Materialien wurden durch Ammonolyse von Siliciumhalogeniden in unterschiedlichen Lösungsmitteln ohne Zusatz von Porenbildnern synthetisiert. Abhängig vom Lösungsmittel und dem als Ausgangsmaterial verwendetem Halogenid kann die Porengröße in einem

Bereich zwischen 5.6 und 9.1 nm eingestellt werden. Als Templat zur Bildung der Poren fungiert Ammoniumhalogenid, das bei der Ammonolyse entsteht. Beim Erhitzen des anfangs gebildeten Gels in Ammoniak zersetzen sich die Halogenide und hinterlassen Poren im Material. Die Ammonolysebedingungen sind ausschlaggebend für die Größe der Ammoniumhalogenidkristalle, die wiederum die Größe der resultierenden Poren beeinflusst.

Ein interessanter Templatansatz wurde zur Synthese von Zeolithen mit einem zusätzlichen mesoporösen System entwickelt. Dies ist für die Optimierung des Stoffübergangs bei der Zeolithkatalyse von Bedeutung, da hiermit eine weitere Verbesserung der Materialleistung in bestimmten katalytischen Prozessen erzielt werden kann. Bei den Templatarten handelt es sich in diesem Fall um unterschiedliche Kohlenstoffallotrope wie Ruß<sup>[104]</sup> oder Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[105]</sup> Der Prozess beginnt im Allgemeinen mit der Imprägnierung einer Kohlenstoffquelle mit einer Lösung oder einem Gel des Zeolith-Vorstufenmaterials, gefolgt von der Hydrothermalsynthese und Calcinierung, durch die sowohl das molekulare strukturdirezierende Templat als auch die zur Erzeugung des mesoporösen Systems verwendeten Kohlenstofftemplate entfernt werden. In diesem Kohlenstoff-Templatprozess entstehen intrakristalline Mesoporen, die einen verbesserten Stofftransport ermöglichen, wobei die Größe der Mesoporen durch die Größe des Kohlenstofftemplates eingestellt werden kann. Interessanterweise können die Kristalle die nahezu perfekte externe Morphologie eines gut entwickelten ZSM-5- oder Silicalit-1-Kristalls aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass das Wachstum der Zeolithkristalle durch die Gegenwart des Kohlenstofftemplates wenig beeinträchtigt wird. Die resultierenden Zeolithpartikel werden am besten als Einkristalle<sup>[105]</sup> oder als komplexe Zwillingskristalle beschrieben,<sup>[106]</sup> die jeweils von einem Poresystem durchdrungen sind. Die Erzeugung eines Transportporesystems in Zeolithen unter Verwendung von Kohlenstoffen als Porenbildnern stellt eine interessante Alternative zu bisher angewendeten Verfahren zur Herstellung von mesoporösen Zeolithmaterialien bereit, die zumeist auf einer postsynthetischen Modifizierung z.B. durch kontrollierte Dampfbehandlung und Auslaugung beruhen.<sup>[107]</sup>



**Abbildung 5.** Sorptionsisothermen von mesoporösem Siliciumimidnitrid, das durch Ammonolyse von Siliciumhalogeniden erhalten wurde. Die zunächst gebildeten Ammoniumhalogenid-Nanopartikel werden durch Wärmebehandlung zerstört und bilden ein Poresystem. Die Porengrößenverteilung kann durch Wahl des Lösungsmittels (wie in der Abbildung gezeigt) oder durch Wahl der Halogenide eingestellt werden. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [103].  $V_{\text{ads}}$  (STP) = adsorbiertes Volumen bei Standardtemperatur und -druck.

### 3. Exotemplatverfahren: Materialien mit großer Oberfläche durch Synthese innerhalb starrer poröser Feststoffe

Das Konzept des Exotemplatverfahrens wurde erst in den letzten Jahren entwickelt, als erkannt wurde, dass Strukturkopien in der Größenordnung von Nanometern zugänglich sind. Drei Ansätze zur Herstellung von porösen Materialien mit großer Oberfläche mithilfe des Exotemplatkonzeptes werden im Folgenden diskutiert:

- 1) Anwendung einer Aktivkohlematrix, die ein Poresystem bereitstellt, in dem oxidische Materialien erzeugt werden können. Nach Wärmebehandlung wurde die Bildung ungewöhnlicher Phasen beobachtet. Da die Aktivkohlen kein vollständig verknüpftes Poresystem aufweisen, resultieren kleine Partikel.

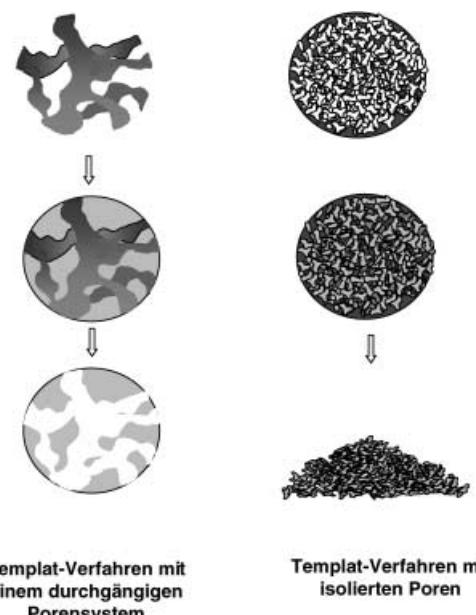
- 2) Das Nanocasting-Verfahren, bei dem ein mesoporöses Material mit dreidimensionalem Poresystem mit einer Vorstufensubstanz eines anderen Feststoffs gefüllt wird. Das Produkt wird nach Entfernen des Exotemplats als dessen Negativ in reiner Form erhalten. Das Verfahren ermöglicht die Synthese unterschiedlicher Kohlenstoffe, die wiederum als Exotemplate dienen können.
- 3) Die Synthese von inversen Opalen durch Auffüllen von Hohlräumen in regelmäßigen Kugelpackungen mit einem Feststoff und anschließende Entfernung der Kugeln. Dies ermöglicht die Synthese von Festkörpern mit interessanten photonischen Eigenschaften.

Exotemplate haben ausgedehnte Hohlraumstrukturen, die Platz zur Bildung von dispersen Festkörpern zur Verfügung stellen. Der Ansatz wurde auch als „confined space synthesis“<sup>[108]</sup> und „compartment solidification“ bezeichnet.<sup>[109]</sup> Wir sprechen vom Exotemplatprozess, wenn die Struktur des Templants im Wesentlichen nicht durch den Prozess der Festkörperbildung beeinflusst wird. Es gibt Grenzfälle, z.B. beim Nanocasting-Verfahren zur Synthese von geordneten mesoporösen Materialien, bei dem eine vorgeformte flüssigkristalline Phase als Platzhalter für die poröse Struktur verwendet wird.<sup>[14]</sup> In speziellen Fällen scheinen tatsächlich die in Lösung vorhandenen Tensidstrukturen repliziert zu werden. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen der während der Hydrolyse der anorganischen Vorstufe gebildete Alkohol die Tensidstrukturen beeinflusst und daher entfernt werden muss, bevor sich die flüssigkristalline Struktur wieder herausbildet (z.B. beim „true liquid crystal templating“).<sup>[64]</sup> Die Synthese von Metalloxiden durch Abformung von vorliegenden Flüssigkristallen fällt zwar nicht eindeutig unter den Exotemplat-Begriff, soll aber ebenfalls kurz in diesem Abschnitt behandelt werden. Ein vollständiger Überblick findet sich in Lit. [14]. Der Prototyp des Exotemplatverfahrens beruht jedoch auf der Verwendung von porösen starren Festkörpern und fällt somit in die Domäne der „harten Materie“.

Abhängig vom Verknüpfungsmuster des als Exotemplat genutzten Festkörpers werden unterschiedlich disperse Produkte gebildet (Abbildung 6): Ein bikontinuierliches Festkörpertemplat, d.h., ein Festkörper, der aus einer vollständig kontinuierlichen festen Phase und einem vollständig kontinuierlichen Poresystem besteht, wird typischerweise zu einem porösen Festkörperprodukt führen, der das Negativ des Exotemplats ist. Im Unterschied hierzu wird ein Festkörpertemplat, das nicht über ein dreidimensional vernetztes Poresystem verfügt, sondern viele unterschiedliche, nicht-verbindene Poren aufweist, zur Bildung von kleinen Partikeln mit großer Oberfläche tendieren. Die resultierende Porosität hat eher texturellen Charakter, d.h., die Poren entstehen aufgrund der Packung der Partikel. Beispiele für beide Exotemplattypen werden im Folgenden gegeben.

### 3.1. Aktivkohleverfahren zur Erzeugung kleiner Oxidpartikel mit großer Oberfläche

Aktivkohle, ein hochporöser Kohlenstoff mit großer Oberfläche, der durch einen Aktivierungsprozess aus vielen unterschiedlichen Vorstufenmaterialien zugänglich ist, ist ein



**Abbildung 6.** Die zwei Prototypen des Exotemplatverfahrens. Links: Wenn das Poresystem des Exotemplats kontinuierlich ist und ein hoher Beladungsgrad erreicht werden kann, resultiert ein durchgehender Feststoff mit Hohlräumen entsprechend dem Templat („Nanocasting“). Rechts: Wenn die Poren des Templants nicht dreidimensional verbunden und/oder die Beladung des Poresystems nicht hinreichend hoch ist, resultieren kleine Partikel mit großer Oberfläche, vorwiegend jedoch mit Textur-Porosität.

ideales Exotemplat zur Erzeugung von Materialien mit großer Oberfläche. Aktivkohlen können einfach durch Verbrennung entfernt werden und sind mit vielen verschiedenen Porengrößen und Porenvolumina erhältlich, außerdem sind ihre Oberflächenpolaritäten einstellbar. Sie sind relativ preisgünstig, sodass ein Prozess basierend auf diesem Material auch aus ökonomischer Sicht interessant wäre. In einem Forschungsprojekt zur Templantsynthese von Oxiden mit großer Oberfläche waren Aktivkohlen somit für uns das Templat der Wahl.<sup>[110,111]</sup> Ein isolierter Bericht über eine ähnliche Verwendung von Aktivkohle wie in unseren Untersuchungen war bereits zuvor erschienen,<sup>[112]</sup> allerdings existierten keine systematischen Untersuchungen über Kohlenstoffe als Template für Festkörper mit großer Oberfläche, die das Potenzial dieses Materials aufgezeigt hätten. Ruß, der üblicherweise aus nichtporösen, vorwiegend kugelförmigen Partikeln besteht, war zuvor als Matrix in der Zeolithsynthese verwendet worden.<sup>[108]</sup> Wenngleich solche sphärischen Rußpartikel mitunter mikroporöse Eigenschaften aufweisen,<sup>[113]</sup> ist nicht völlig klar, ob in dieser Studie die Zeolithe innerhalb der strukturellen Poren des Kohlenstoffs oder innerhalb der Hohlräume zwischen den Partikeln kristallisierten. Ungeachtet des tatsächlichen Mechanismus resultierten Zeolithproben mit bemerkenswert kleinen Partikeln. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden Aktivkohlen und Aktivkohlefasern als Template zur Synthese von nanoporösen Oxiden verwendet. Diese Kohlen waren zuvor mit Lösungen von Metalloxid-Vorstufen in überkritischen Lösungsmitteln imprägniert worden.<sup>[114–118]</sup> Es wird angenommen, dass die

innere Porenoberfläche und/oder die Poren zwischen den Partikeln des Kohlenstofftemplets von der Vorstufe überzogen werden, die daraufhin während der Calcination zum Oxid reagiert. Nach Entfernung des Kohlenstoffs verbleibt der anorganische Überzug mit Poren, deren Größe den im vorhergehenden Kohlenstofftempel vorhanden Graphit-Einheiten entspricht. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Morphologie im Makrobereich der Probe nachgebildet wird, sodass geformte Körper hergestellt werden können.

Unser Ansatz unterscheidet sich von dieser Strategie in zwei Punkten: 1) Statt die Poren des Kohlenstofftemplets nur zu überziehen, versuchen wir, eine größtmögliche Beladung zu erreichen, indem wir die Poren vollständig füllen. 2) Wir verwenden reine Alkoxide oder wässrige Salzlösungen

anstelle von überkritischen Lösungsmitteln, wodurch das Verfahren erheblich vereinfacht wird. Wakayama et al.<sup>[117]</sup> hatten angenommen, dass überkritische Bedingungen bei der Erzeugung des Materials zwingend notwendig seien. Schematisch besteht unser Syntheseprozess aus der Imprägnierung einer Aktivkohle mit konzentrierter wässriger Salzlösung oder reinen flüssigen Alkoxiden, Trocknung und nachfolgender Verbrennung des Kohlenstoffs. Bei Verwendung reiner Metallvorstufen wird das binäre Oxid als Endprodukt erhalten. Aus gemischten Metallvorstufen (passender Stöchiometrie) sind ternäre Oxide mit großer Oberfläche wie Spinelle und Perowskite zugänglich.

Es gibt eine Reihe von wesentlichen Faktoren, die die spezifische Oberfläche des resultierenden Oxi ds beeinflussen. Die Kohlenstoff-Vorstufe muss hydrophil sein, sodass die Lösung der Metalloxid-Vorstufe das Poresystem durchdringen kann. Hierbei zeigte sich, dass höhere Beladungen zu größeren Oberflächen führen, weshalb konzentrierte Vorstufen-Lösungen oder wiederholte Imprägnierungsschritte angewendet werden. Zum Beispiel wurde bei Verwendung einer konzentrierten Lösung ( $3.83 \text{ mol L}^{-1} \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) ein Magnesiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von etwa  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten; eine Vorstufen-Lösung, die nur ein Viertel dieser Konzentration enthielt, führte dagegen zu einem Material mit ca.  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  spezifischer Oberfläche. Auch die Ausbeute an Festkörper sinkt bei Verwendung weniger konzentrierter Vorstufen-Lösungen.

Der Typ des als Vorstufe eingesetzten Metallsalzes hat ebenfalls einen starken Einfluss. Sofern verschiedene hochlösliche Salze verglichen werden können, wird durchgängig beobachtet, dass die Nitrate zu den größten Oberflächen führen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Oxi dtypen, die mit dem Aktivkohleverfahren hergestellt werden können. Nicht alle Metalle eignen sich gleichermaßen gut für die

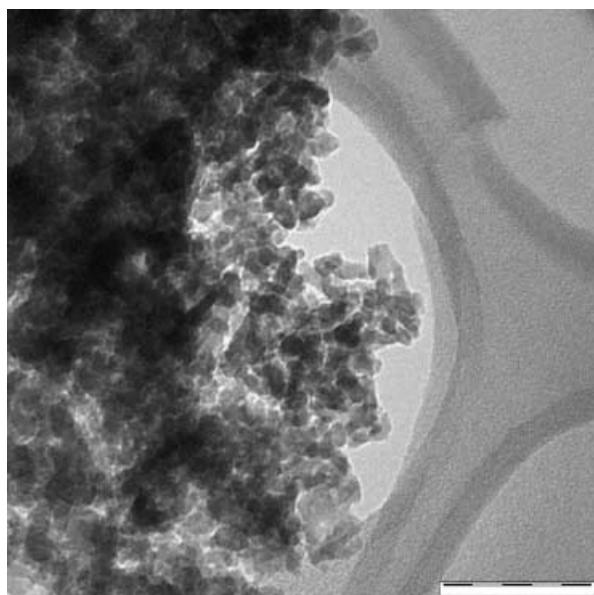
**Tabelle 1:** Auswahl von Produkten, die durch Imprägnierung von Aktivkohle mit konzentrierten Nitrat-Vorstufen-Lösungen oder Alkoxiden hergestellt wurden. Titanitetra butoxid wurde in reiner Form verwendet.<sup>[110]</sup>

Vorstufe	Aktivkohle	Calcinierung	Produkt	Oberfläche [ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Darco KB-B	1 h, 500°C	$\text{MgO}$	201
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	–	1 h, 500°C	$\text{MgO}$	9
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Fluka 05120	1 h, 450°C	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	123
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Darco KB-B	1 h, 450°C	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	113
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	–	1 h, 450°C	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	36
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Fluka 05120	1.5 h, 450–500°C <sup>[b]</sup>	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	156
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	–	1 h, 500°C	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	10
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	Fluka 05120	1 h, 450°C	$\text{TiO}_2$	200
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	–	1 h, 450°C	$\text{TiO}_2$	43
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Fluka 05120	15 min, 800°C	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	72
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	–	15 min, 800°C	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	8
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Darco KB-B	1 h, 500°C	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	126
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Darco KB-B	45 min, 600°C	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$	111
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	–	45 min, 600°C	$\text{CoCr}_2\text{O}_4^{[c]}$	27
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Darco KB-B	5 h, 800°C	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$	165
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Darco KB-B	15 min, 800°C	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$	220
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	–	15 min, 800°C	$\text{NiAl}_2\text{O}_4^{[c]}$	106
$\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Fluka 05120	20 min, 700°C	$\text{LaFeO}_3$	49
$\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	–	20 min, 700°C	$\text{LaFeO}_3^{[c]}$	14

[a] Aus BET-Messungen. [b] Mit Ar/Luft im Rohrofen. [c] Mehrere Phasen.

Nanostrukturierung mit diesem Verfahren. Einige Metallionen, z.B. Kupfer, Mangan und Chrom, katalysieren in hohem Maße die Kohlenstoffverbrennung. Bei Verwendung der Nitratsalze entsteht eine hochreaktive Mischung, die beim Erhitzen heftig unter Materialentzündung reagiert. Bei der Herstellung und Handhabung solcher Mischungen ist demgemäß Vorsicht angebracht. Besonders mit Mangan konnte eine sehr aktive Katalyse der Kohlenstoffverbrennung beobachtet werden. Die vollständige Entfernung des Kohlenstoffs gelingt bereits ab 180°C, wobei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  mit einer spezifischen Oberfläche von ungefähr  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  entsteht. Abbildung 7 zeigt ein typisches TEM-Bild eines Produkts aus dem Aktivkohleverfahren. Die generellen Merkmale sind im Wesentlichen unabhängig vom Typ des hergestellten Oxi ds: Die Oxide fallen stets in Form kleiner Partikel in der Größenordnung von unter 10 nm bis zu einigen 10 nm und entsprechend großer Oberfläche an.<sup>[110,111,119]</sup>

Ausschlaggebende Parameter bei der Oxi dsynthese mit hilfe des Aktivkohleverfahrens sind zum einen die Atmosphäre während der Wärmebehandlung des imprägnierten Kohlenstoffs und zum anderen die dabei angewandte Temperatur. Wie oben angeführt, sind einige der Metallionen bei der Kohlenstoffverbrennung so aktiv, dass sie das Abbrennen des Kohlenstofftemplets katalysieren bevor das Oxid vollständig gebildet wurde. Unter diesen Bedingungen können die oxidischen Zwischenprodukte zu größeren Partikeln aggregieren, verbunden mit einem entsprechenden Verlust an Oberfläche. Zum Beispiel entsteht bei der Synthese von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ohne besondere Vorkehrungen (d.h. beim bloßen Erhitzen des imprägnierten Kohlenstoffs in einem Ofen auf 450°C) ein Material mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Allein das Abdecken des Tiegs mit einer D2-Fritte reduziert die Geschwindigkeit des Sauerstofftransfers zur Probe und führt bereits zu einer Oberfläche von

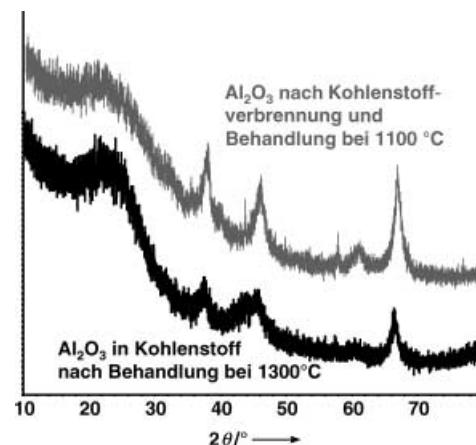


**Abbildung 7.** Ein mit dem Aktivkohleverfahren hergestelltes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit einer Oberfläche von  $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Das TEM-Bild ist typisch für Materialien (auch anderer Zusammensetzung), die über die Templat-Route mit Aktivkohle hergestellt werden. Üblicherweise werden Partikel der Größenordnung 10 nm erhalten; die Skalierung entspricht 50 nm (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Manfred Schwickardi).

$100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Wenn die Kohlenstoffentfernung unter kontrollierten Atmosphärenbedingungen vorgenommen wird – d. h. 160 Minuten Aufheizen im Argonstrom von Raumtemperatur auf  $450^\circ\text{C}$ , dann Wechsel zu einem Argon/Sauerstoff-Strom (5:1) und Weitererhitzen auf  $500^\circ\text{C}$  –, resultiert eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einer Oberfläche von  $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ein ähnliches Ergebnis wurde bei Verbrennung in einer Argon/Sauerstoff-Wirbelschicht (5:1) erhalten, wobei von Raumtemperatur auf  $450^\circ\text{C}$  aufgeheizt wurde.<sup>[110]</sup>

Diese ersten Resultate bildeten die Grundlage für die Weiterentwicklung des Verfahrens.<sup>[120]</sup> Da der Kohlenstoff eine inerte Templatmatrix bereitstellt, die die Partikel voneinander trennt, können die gebildeten Oxidmaterialien bei hoher Temperatur im Inertgasstrom ohne die Gefahr von Sinterung vorbehandelt werden. Es sollte daher möglich sein, Hochtemperaturphasen von Materialien ohne die sonst üblichen Oberflächenverluste zu erzeugen. Ein Beispiel, das außerdem die Schwierigkeiten bei der praktischen Umsetzung des Ansatzes verdeutlicht, ist die Synthese von  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit großer Oberfläche. Der Ansatz war, Aktivkohle mit gesättigter Aluminiumnitratlösung zu imprägnieren, in Argon oberhalb derjenigen Temperatur zu tempern, die zur Umwandlung der zuerst gebildeten Aluminiumoxide erforderlich ist, und den Kohlenstoff bei niedrigerer Temperatur zu verbrennen. Ein Komposit, das durch Imprägnieren mit Aluminiumnitratlösung und Erhitzen auf  $1300^\circ\text{C}$  unter Argon erhalten wird, zeigt im Röntgendiffraktogramm jedoch keine Reflexe von  $\alpha$ -Aluminiumoxid: Vielmehr werden nach wie vor ausschließlich die Reflexe von  $\gamma$ -Aluminiumoxid beobachtet, die von einem breiten Aktivkohlehintergrund überlagert sind (Abbildung 8). Die höchsten Temperaturen, die normalerweise für die Umwandlung zu

$\alpha$ -Aluminiumoxid gemessen werden, liegen bei  $1100^\circ\text{C}$ . Das Kohlenstofftemplat kann nun zur Gewinnung des Oxids bei niedrigen Temperaturen entfernt werden. Nach der Kohlenstoffverbrennung bei  $500^\circ\text{C}$  und zusätzlichem Tempern bei  $600^\circ\text{C}$  (45 min) wird ein  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten. Dieses Material weist sogar ohne die Kohlenstoffmatrix eine sehr hohe thermische Stabilität auf: Nach dreistündiger Wärmebehandlung bei  $1100^\circ\text{C}$  war zwar die Oberfläche reduziert worden, betrug aber trotz dieser drastischen Behandlung noch ca.  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Abbildung 8).

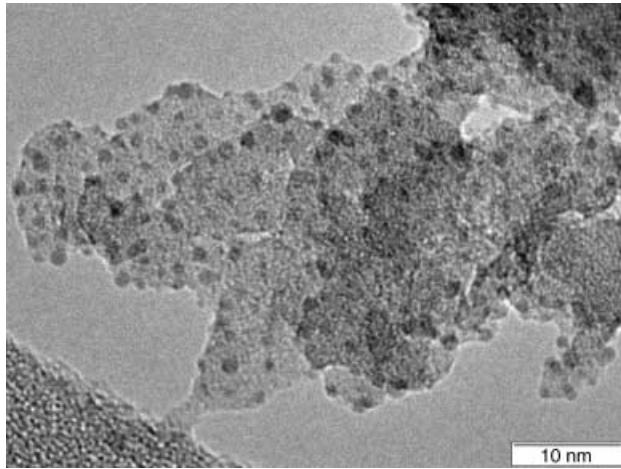


**Abbildung 8.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von zwei Aluminiumoxid-Proben, die nach Hochtemperaturbehandlung von Aluminiumnitrat-imprägnierter Aktivkohle im Inertgas erhalten wurden. Untere Kurve: Kohlenstoff/Aluminium-Komposit nach Behandlung bei  $1300^\circ\text{C}$ . Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt nur die Charakteristika der Aktivkohle und Reflexe, die  $\gamma$ -Aluminiumoxid zugeordnet werden können. Obere Kurve: Diffraktogramm nach der Verbrennung des Kohlenstoffs der unten gezeigten Probe bei  $500^\circ\text{C}$  und 3 h Wärmebehandlung bei  $1100^\circ\text{C}$  in Luft. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm entspricht immer noch dem von  $\gamma$ -Aluminiumoxid, wobei die breiten Reflexe auf kleine Partikel hindeuten. Die Oberfläche des Aluminiumoxids beträgt ca.  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Manfred Schwickardi).

Die Ursache dieser ungewöhnlichen Stabilisierung des  $\gamma$ -Aluminiumoxids in der Kohlenstoffmatrix ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es könnte ein Effekt durch Verunreinigungen vorliegen, die auch in hochreiner Aktivkohle vorhanden sind (ca. 1000 ppm). Solche Verunreinigungen könnten die Spinellstruktur des  $\gamma$ -Aluminiumoxids substituieren und es so gegen eine Umwandlung in ein  $\alpha$ -Aluminiumoxid stabilisieren.<sup>[121]</sup> Alternativ könnte die Partikelgröße einen Einfluss auf die Stabilisierung haben, wobei zwei unterschiedliche Mechanismen vorstellbar sind: 1) Wenn die Oberflächenenergie des  $\alpha$ -Aluminiumoxids größer ist als die des  $\gamma$ -Aluminiumoxids, existiert eine kritische Partikelgröße (im Größenbereich, in dem die Oberflächenenergie gegenüber der Gesamtenergie des Systems nicht vernachlässigbar ist), unterhalb der die  $\gamma$ -Phase die stabilere ist. Dieser Effekt wurde für Zirconiumdioxidphasen intensiv diskutiert.<sup>[122]</sup> Bei Aluminiumoxiden, die nicht innerhalb einer Matrix eingeschlossen sind, wurde jedoch gezeigt,

dass sich kleinere  $\gamma$ -Aluminiumoxidpartikel leichter in ein  $\alpha$ -Aluminiumoxid umwandeln als größere,<sup>[123]</sup> was eher gegen diesen Mechanismus spricht. In der Kohlenstoffmatrix kann die Situation allerdings anders sein, da die Oberflächenergien der Aluminiumoxide im Kontakt mit dem Kohlenstoff anders sein könnten. 2) Alternativ dazu könnte die Keimbildung der stabileren Phase aufgrund zu kleiner Partikel stark gehindert sein. Das Auftreten eines  $\gamma$ -Aluminiumoxids in der Kohlenstoffmatrix bei 1300°C wäre somit Folge einer kinetischen Barriere. Auch dieser Effekt wurde anhand von Zirconiumdioxid<sup>[124]</sup> diskutiert, ähnliche Argumente wurden für Aluminiumoxide herangezogen.<sup>[125]</sup>

Der oben beschriebene Syntheseweg – Wärmebehandlung des Materials in der Kohlenstoffmatrix unter inerter Atmosphäre bei hohen Temperaturen und anschließende Kohlenstoffverbrennung bei niedrigen Temperaturen – wurde zur Synthese einer Vielzahl anderer thermisch stabiler Materialien mit großer Oberfläche angewendet, einschließlich unterschiedlicher Spinelle und tetragonaler Zirconium-Cer-Oxide. Interessanterweise kann die Templatmethode nach dem Aktivkohleverfahren auch zur Herstellung von trägerfixierten Edelmetallkatalysatoren genutzt werden. Beladen von Aktivkohle mit Aluminiumnitrat, Trocknen, Imprägnieren mit  $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$  in THF, Tempern in Argon bei 1100°C und anschließend an Luft bei 500°C führt zu einem  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von  $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , auf dem ca. 1–1.5 nm große  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -Partikel homogen fein verteilt sind (Abbildung 9).



**Abbildung 9.** TEM-Bild eines mit dem Aktivkohleverfahren erhaltenen trägerfixierten Katalysators. Die Probe besteht aus  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit einer Gesamtoberfläche von  $320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Rhodium-oxid-Partikel haben eine Größe von ungefähr 1 nm (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Manfred Schwickardi).

Angesichts der großen Auswahl an Materialien, die mit dem templatbasierten Aktivkohleverfahren zugänglich sind, könnte sich die Methode als skalierbares Verfahren zur Herstellung größerer Produktmengen von Materialien mit großer Oberfläche erweisen. In Betracht ziehen lässt sich beispielsweise die Produktion von Oxiden in einem rotierenden Ofen: Dabei würde von einer Seite ein vorgetrockneter,

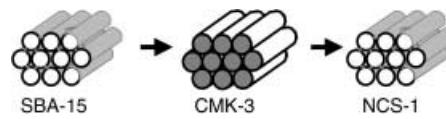
imprägrierter Kohlenstoff dem Ofen zugeführt werden, und im Gegenstrom träte Luft mit dem Material in Kontakt. Mit geeigneten Schutzmaßnahmen gegen mögliche Explosionen sollte ein derartiges Verfahren kontrollierbar und aufskalierbar sein.

### 3.2. Nanocasting: Replikation von Strukturen auf der Nanometerskala

Beim oben beschriebenen Aktivkohleverfahren wird das Poresystem des Kohlenstofftemplates nicht perfekt repliziert. Vielmehr stellt die Aktivkohle Hohlräume zur Bildung des Festkörpers bereit und verhindert so das Wachstum von größeren Partikeln.

Der erfolgreiche Einsatz des Aktivkohleverfahrens veranlasste uns dazu, von Aktivkohle-Templaten mit ihrem ungeordneten und diskontinuierlichen Poresystem zu geordneten Kohlenstoffen mit einem Mesoporesystem überzugehen. Das Ziel war die exakte Replikation dieser Materialien, was die Verwendung des Begriffs „Nanocasting“<sup>[14]</sup> rechtfertigen würde, da das Templat als echte Schablone mit charakteristischen Dimensionen im Nanometerbereich verwendet wird. Die geordneten mesoporösen Kohlenstoffe, die als Template für ein „Oxidnanocasting“ genutzt werden, sind selbst wiederum als Produkt eines Nanocasting-Verfahrens aus geordneten mesoporösen Siliciumdioxiden zugänglich. Bahnbrechende Arbeiten zum Nanocasting unter Verwendung von geordneten mesoporösen Siliciumdioxiden als Exotemplates stammen von der Arbeitsgruppe um Ryoo.<sup>[126]</sup> Ähnliche Ansätze beschrieben wenig später unabhängig davon Hyeon und Mitarbeiter (mit als SNU-X bezeichneten Materialien).<sup>[127]</sup> Ungeordnete poröse Kohlenstoffe waren bereits Mitte der 80er Jahre unter Verwendung von Siliciumoxidpartikeln als Templat erzeugt worden.

Der Nanocasting-Ansatz, dessen Prinzip in Abbildung 10 dargestellt ist, beruht auf der Herstellung eines Polymers, das anschließend verkohlt wird.<sup>[128]</sup> Zunächst wird ein geordnetes mesoporöses Siliciumdioxid mit einer Kohlenstoff-Vorstufe imprägniert. Unterschiedliche Vorstufen können verwendet werden, z.B. Saccharose,<sup>[126]</sup> Furfurylalkohol,<sup>[129]</sup> Resorcinol-Formaldehyd<sup>[130]</sup> und viele andere, die auch oft als Vorstufen



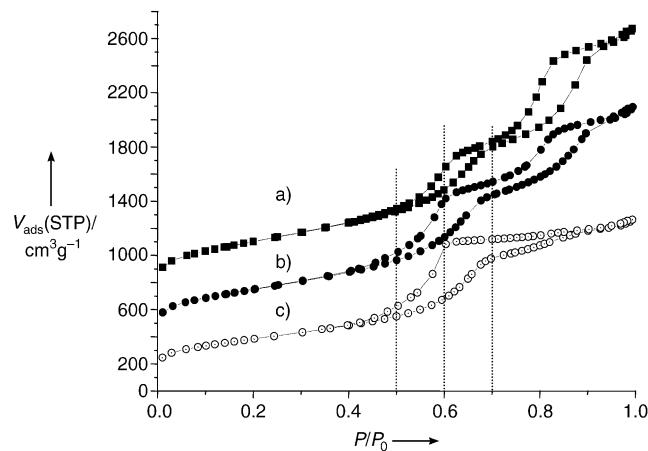
**Abbildung 10.** Schematische Darstellung des Nanocasting-Verfahrens. Ein geordnetes mesoporöses Siliciumdioxid-Templat (SBA-15, MCM-48 oder andere Strukturen mit dreidimensionalem Poresystem) wird mit einem Kohlenstoff-Vorstufenmaterial imprägniert (Saccharose, Furfurylalkohol, Resorcinol-Formaldehyd). Die Vorstufe wird bei hohen Temperaturen in inerter Atmosphäre carbonisiert. Das Siliciumdioxid wird mit NaOH oder HF aufgelöst, wodurch der geordnete mesoporöse Kohlenstoff erzeugt wird. Dieser kann wiederum selbst als Templat verwendet werden. Dazu wird der Kohlenstoff z.B. mit einer hydrolysierten und kondensierbaren Oxid-Vorstufe wie TEOS (Tetraethoxysilan) gefüllt und anschließend verbrannt, wobei das geordnete mesoporöse Oxid erhalten wird.

bei der Herstellung von Kohlenstoff-Aerogelen Verwendung finden.<sup>[131]</sup> In der ersten Veröffentlichung zu diesem Thema<sup>[126]</sup> wurde das kubische *Ia3d*-Material MCM-48 als Templat verwendet und das Poresystem mit Saccharose gefüllt. Die Behandlung des Kompositen bei 800–1100 °C im Vakuum oder im Inertgas führte zur Bildung von reinem Kohlenstoffmaterial aus der Kohlenstoff-Vorstufe. Nach Entfernung des Siliciumdioxids mit NaOH- oder HF-Lösung wurde ein geordneter mesoporöser Kohlenstoff erhalten (CMK-1). MCM-48 hat eine bikontinuierliche Struktur mit zwei enantiomeren Kanalsystemen, die durch eine Siliciumdioxid-Minimalfläche getrennt sind. Nach Entfernung des Siliciumdioxids wurde die ursprüngliche *Ia3d*-Symmetrie des Siliciumdioxidtemplats zu einer Raumgruppe mit niedrigerer Symmetrie reduziert, worauf zusätzlich auftretende Reflexe hinweisen. In einer späteren Veröffentlichung<sup>[132]</sup> wurden Kohlenstoffe beschrieben, die mit MCM-48 als Templat hergestellt wurden. Tatsächlich werden mithilfe von MCM-48 zwei unterschiedliche Kohlenstoffstrukturen erhalten. Bei CMK-1 ist die Raumgruppensymmetrie auf *I4<sub>1</sub>/a* reduziert. Dies wird der Tatsache zugeschrieben, dass der Kohlenstoff zuerst gleichmäßig in beiden Kanalsystemen gebildet wird, diese sich aber nach Auflösung des Siliciumdioxids aufeinander zu bewegen. Einem anderen Syntheseverfahren folgend resultiert das Kohlenstoffreplikat CMK-4, das die Raumgruppe *Ia3d* des MCM-48-Templats beibehält. Dieser Weg beruht auf der Kohlenstoffabscheidung bei 800 °C im Aluminiumsilicat MCM-48 aus der Gasphase mit Acetylen als Kohlenstoffquelle.

Auf den ersten Blick erschien es überraschend, dass auch SBA-15, eine Anordnung von hexagonal geordneten zylindrischen Kanälen,<sup>[92]</sup> durch Nanocasting als Kohlenstoffkopie (CMK-3) erzeugt werden konnte (Abbildung 10).<sup>[133]</sup> Zu erwarten wäre, dass nichtverbundene Kanäle bevorzugt zu nichtverbundenen Kohlenstoffstäben führen, und nicht zu freitragenden dreidimensionalen Strukturen. Seit der Entdeckung von SBA-15<sup>[92]</sup> wurden jedoch zunehmend Hinweise auf das Vorliegen von Mikroporen erhalten, die die hexagonal gepackten Mesoporen verbinden.<sup>[134,135]</sup> Da diese Mikroporen ebenfalls mit der Kohlenstoffvorstufe gefüllt werden, bilden sie zwischen den Kohlenstoffstäben Brücken, die die dreidimensionale Konnektivität erklären.<sup>[136,137]</sup>

Werden die Mesoporen von SBA-15 nicht vollständig gefüllt, sondern nur mit Kohlenstoff ausgekleidet, so entsteht keine Anordnung von Kohlenstoffstäbchen, sondern eine Anordnung von Kohlenstoffnanoröhren (als CMK-5 bezeichnet).<sup>[138]</sup> Die nachfolgende Entfernung des Siliciumdioxids ergibt zwei unterschiedliche Typen von Poren: Solchen im Zentrum der Kohlenstoffnanoröhren und solchen, die aus der Entfernung des Siliciumdioxids resultieren. Der in dieser Studie erzeugte Kohlenstoff wurde als hochbeladener Träger für hochdisperse Platin genutzt. Informationen über strukturelle Eigenschaften und die Steuerung des Poresystems waren kaum verfügbar.<sup>[138]</sup> Da die Poren innerhalb der Röhren und zwischen den Röhren auf unterschiedliche Weise gebildet werden, scheint es möglich, die Eigenschaften zweier Poresystems unabhängig zu steuern.<sup>[139]</sup> Die Wandstärke (die mit den Poren zwischen den Röhrchen in der Kohlenstoffreplika zusammenhängt) und die Porengrößen

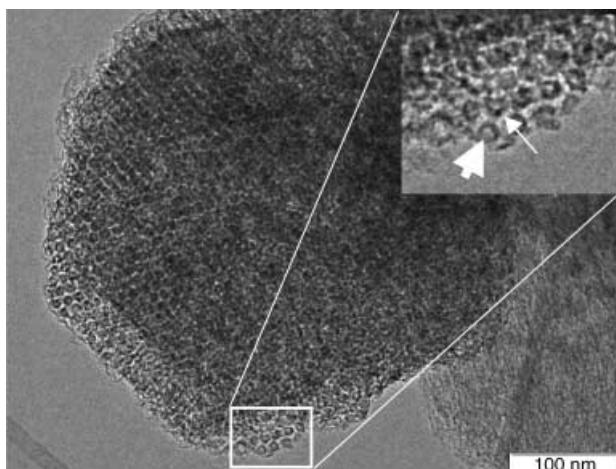
des SBA-15-Templats (die mit den Poren innerhalb der Nanoröhren zusammenhängt) können in gewissem Maße durch die Auswahl des Templat und die Hydrothermalbehandlung gesteuert werden.<sup>[92,140]</sup> Einen direkteren Einfluss auf die Poren innerhalb der Nanoröhren hat jedoch die Stärke der Kohlenstoffauskleidung der SBA-15-Kanäle. Durch die Wahl unterschiedlicher Konzentrationen von Furfurylalkohol in 1,3,5-Trimethylbenzol zum Beladen von SBA-15 gelang es, die Wandstärke der Kohlenstoff-Nanoröhren zu steuern. Abbildung 11 zeigt die Sorptionsisothermen für Kohlenstoffe,



**Abbildung 11.** Stickstoff-Sorptions-Isothermen von Kohlenstoff NCC-1, hergestellt mit dem Nanocasting-Verfahren: a) NCC-1-25, b) NCC-1-40, c) NCC-1-80. Das Material besteht aus einer dreidimensionalen Anordnung von Kohlenstoff-Nanoröhren. Die erste Stufe in der Isotherme bei niedrigem Relativdruck ( $P/P_0$ ) hängt mit den Poren zwischen den Nanoröhren (ca. 5 nm) zusammen, die zweite Stufe mit den Poren innerhalb der Röhren (ca. 11 nm). Das Material wurde – ähnlich wie CMK-5 – durch Beschichtung der Wände von SBA-15 mit einem Kohlenstoff-Vorstufenmaterial, nachfolgende Verkohlung und Auflösung von  $\text{SiO}_2$  erhalten (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Anhui Lu).

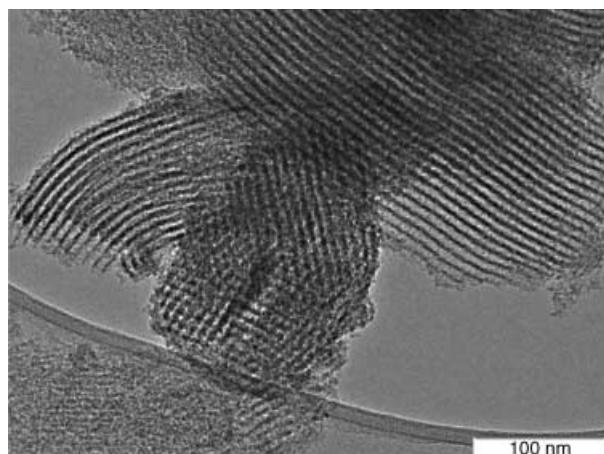
die nach diesem Templatverfahren mit unterschiedlichen Konzentrationen an Furfurylalkohol hergestellt wurden. Die zweistufige Isotherme beweist das Vorliegen eines bimodalen Poresystems. Die Stufe bei niedrigerem Relativdruck markiert Porenbildung durch die Entfernung des Siliciumdioxids, die Stufe bei höherem Druck wird durch Poren im Innern der Nanoröhren hervorgerufen.

Bei Verwendung einer Lösung aus hochkonzentrierten Kohlenstoff-Vorstufen geht im Wesentlichen die zweite Stufe verloren, da die SBA-15-Kanäle so hoch beladen werden, dass eine vollständige Blockierung auftritt. Das entsprechende TEM-Bild (Abbildung 12) zeigt die Projektion dieser Struktur entlang der Kanalachse. Die beiden Poresysteme können in dieser Abbildung deutlich ausgemacht werden. Dieser Ansatz sollte die Erzeugung von maßgescheiderten Poren über einen weiten Größenbereich ermöglichen. Zusätzlich ergibt sich die Möglichkeit, unabhängige Poresysteme zu erzeugen, da die beiden Porentypen nicht gleichzeitig entstehen: Der innere Teil der Nanoröhren wird während der Verkohlung gebildet, das übrige Poresystem entsteht bei der Entfernung des Siliciumdioxids.



**Abbildung 12.** TEM-Bild von NCC-1, hergestellt bei niedriger Konzentration der Kohlenstoff-Vorstufe (25 Vol.-% Furfurylalkohol in Trimethylbenzol). Die Anordnung der Röhren ist eine Kopie der SBA-15-Vorstufe. Der große Pfeil markiert die großen Poren innerhalb der Nanoröhren, der kleine die kleineren Poren zwischen den Röhren (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Anhui Lu).

Kohlenstoff wiederum ist ein ideales Exotemplat zur Erzeugung von geordneten Materialien, da es durch einfache Calcinierung entfernt werden kann, prinzipiell aber auch durch andere Techniken, darunter durch Reaktion mit Schwefel oder Wasserstoff und durch Fluorierung. Es konnte gezeigt werden, dass auch ein wiederholtes Nanocasting möglich ist. Dabei wird SBA-15 zunächst als Gussform für CMK-3-Kohlenstoff verwendet, der daraufhin als neue Form für Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid genutzt wird.<sup>[141, 142, 91]</sup> Das Nanocasting eines Siliciumdioxids mit CMK-3 kann als Machbarkeitsstudie betrachtet werden, da grundsätzlich das Ausgangsmaterial SBA-3 zurückgewonnen wird, wenn auch mit etwas veränderten strukturellen Eigenschaften. Sollte sich das Prinzip als tragfähig erweisen, wäre der Weg frei für viele andere Zusammensetzungen. Unterschiedliche Siliciumdioxidquellen können bei der Replikation von CMK-3 Verwendung finden. Eine Vorstufe, die leicht in das Poresystem eingebracht werden kann, ist Tetraethoxysilan (TEOS). Die Hydrolyse von TEOS wird z. B. durch Behandlung mit HCl-Lösung ausgelöst, Ethanol und Wasser werden durch Erhitzen auf 80°C entfernt. Dieser Vorgang kann wiederholt werden, bis die gewünschte Beladung erreicht ist.<sup>[141]</sup> Alternativ wird eine wässrige Lösung von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> als Ausgangsmaterial verwendet.<sup>[142]</sup> Die Probe wird erhitzt (um Wasser zu verdampfen) und durch Exposition mit HCl-Dampf kondensiert. Beide Berichte über das Nanocasting von Siliciumdioxid aus CMK-3-Kohlenstoff weisen auf eine „echte“ Replikation des ursprünglichen SBA-15 hin. In Abbildung 13 ist das durch wiederholtes Nanocasting erhaltenen Siliciumdioxid NCS-1 gezeigt. Die Ähnlichkeit von NCS-1 mit der Struktur und Morphologie von SBA-15 ist offensichtlich. Die Texturparameter werden während des Nanocasting-Prozesses allerdings in geringem Umfang verändert. Normalerweise werden die Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößen reduziert, ein Prozess, der sich vermutlich der wiederholten Wärmebehandlung bei hohen



**Abbildung 13.** TEM-Bild von Siliciumdioxid NCS-1, das durch wiederholtes Anwenden des Nanocasting-Prozesses entsprechend dem Schema in Abbildung 10 hergestellt wurde. Die Morphologie ähnelt der von SBA-15 (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Anhui Lu).

Temperaturen zuschreiben lässt, die ein Schrumpfen der Struktur bewirkt.

Im Prinzip sollte das Verfahren auch zur Bildung von anderen als Siliciumdioxid-Gerüsten geeignet sein. Es wurde postuliert,<sup>[142]</sup> dass auch Aluminiumoxid, Titandioxid und Zirconiumdioxid auf diesem Weg strukturiert werden können, jedoch steht ein stichhaltiger Beleg noch aus. Von einem durch Nanocasting hergestellten Aluminiumoxid wurde in Lit. [90] berichtet; die Replikation ist allerdings weit davon entfernt, perfekt zu sein, und das Poresystem ist im Wesentlichen ungeordnet. Ein verwandter Ansatz wurde zur Synthese eines kristallinen, aber mesoporösen Niob-Tantal-Oxids angewendet.<sup>[89]</sup> Dabei wurde zuerst ein amorphes Niob-Tantal-Oxid synthetisiert,<sup>[143]</sup> dessen Poresystem anschließend mit einer Kohlenstoff-Vorstufe gefüllt wurde. Nach Pyrolyse der Kohlenstoff-Vorstufe wurde das Niob-Tantal-Oxid-Templat allerdings nicht entfernt, sondern in der Probe belassen. Eine Wärmebehandlung des Kompositen führte bei hohen Temperaturen zur Kristallisation der Niob-Tantal-Oxid-Wände. Das resultierende Material scheint einkristalline Domänen aufzuweisen, die von Mesoporen durchdrungen sind. Die Entfernung des Kohlenstofftemplates (das in diesem Fall eher als stabilisierendes Gerüst denn als Templat aufzufassen ist) führte anschließend zur Freilegung der Mesoporosität. Diese Methode könnte auch zur Kristallisierung der Wände anderer nichtsilicatischer mesoporöser Materialien geeignet sein. Wenngleich die Replikation nichtsilicatischer Materialien schwieriger sein dürfte als die von Siliciumdioxid, lässt sich vorhersagen, dass das Nanocasting-Verfahren auf andere Strukturen und andere Gerüstzusammensetzungen (vermutlich auch über Oxidmaterialien hinaus) ausgeweitet werden wird.

### 3.3. Templatverfahren mit kolloidalen Kristallen

Während der Templatprozess mit Molekülen, z. B. bei der Zeolithsynthese, poröse Materialien mit Porendimensionen in der Größenordnung der Moleküle ergibt und der Tem-

platprozess mit supramolekularen Aggregaten, z.B. Flüssigkristallen, oder das Nanocasting-Verfahren zur Porenbildung im mesoporösen Bereich führt, sind geordnete makroporöse Materialien durch den Templatprozess mit kolloidalen Kristallen zugänglich, die durch monodisperse kugelförmige Partikel mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern gebildet werden. Zwei ausgezeichnete Übersichtsartikel zum Kolloidkristall-Templatverfahren wurden vor kurzem veröffentlicht.<sup>[144,145]</sup> Regelmäßige Anordnungen sphärischer Partikel beugen das Licht, da die Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die Gitterparameter der Kristallpackung liegt. Die Anwendungsperspektiven dieser Materialien, die eine optische Bandlücke aufweisen,<sup>[146–148]</sup> haben zu weltweiten Forschungsaktivitäten auf einer Reihe von Gebieten geführt. Zum Beispiel werden mit Opalen als Templanten nach Entfernung der Kugeln so genannte „inverse Opale“ erhalten (Abbildung 14). Grundvoraussetzung für die Synthese von Opalen ist die Verfügbarkeit von monodispersen kugelförmigen

Siloxanbindungen auftreten, die das kolloidale Templat verstetigen.

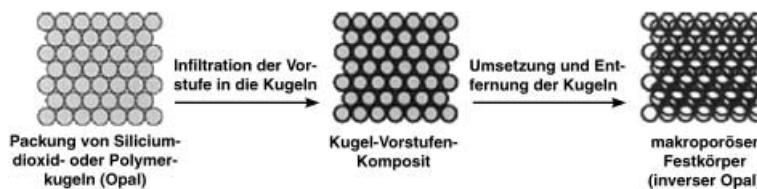
Wegweisende Arbeiten zur Abformung von kolloidalen Kristallen gehen auf die zweite Hälfte der neunziger Jahre zurück.<sup>[151–153]</sup> Die erste relativ regelmäßige Struktur wurde in Form eines dünnen Films aus Siliciumdioxid gewonnen,<sup>[151]</sup> im Anschluss gelang auch die Synthese von Bulkmaterial mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.<sup>[154]</sup> Ein Material mit vollständiger Bandlücke – eines der häufigsten Forschungsziele – verlangt eine hohe Strukturperfektion, die bislang mit Bulkmaterialien nicht erreicht werden konnte. Darüber hinaus ist ein hoher Brechungsindex des Festkörpers zwingend erforderlich. Als ein wesentlicher Fortschritt wurde daher die Synthese eines inversen Opals aus Silicium eingestuft, auch wenn die Bandlücke in diesem Fall im nahen Infrarot und nicht im sichtbaren Bereich liegt.<sup>[155]</sup>

Mehrere Schritte sind bei der Synthese von inversem Opal maßgeblich. Zum einen wird die Anordnung des Opal-

Templats die Perfektion des resultierenden Replikats beeinflussen. Sofern lediglich ein Transportporen-System bereitgestellt werden soll, z.B. für Katalyseanwendungen, gibt es keinen Bedarf für eine hohe Perfektion des Templat. Falls andererseits ein Material mit einer photonischen Bandlücke angestrebt wird, hat die Perfektion der Anordnung höchste Priorität.<sup>[156]</sup> Kolloidale Kristalle weisen im Prinzip die gleichen Defekte auf wie „normale“ Kristalle, z.B. Punktdefekte, Liniendefekte und Korngrenzen. Viele Faktoren beeinflussen die Perfektion der Opalstruktur,

darunter die Dispersität der Latices, die Trocknungs- oder Filtrationsgeschwindigkeit, die Oberflächenladungen und das Lösungsmittel. Gegenwärtig ist die Synthese von kolloidalen Kristallen mit einer niedrigen Defektkonzentration noch eine große experimentelle Herausforderung.

Auch der Infiltrationsprozess hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Materials. Häufig wird die Infiltration des Vorstufenopals in der flüssigen Phase mit reinen Metallalkoxiden<sup>[154]</sup> oder mit Alkoxid-Lösungen ausgeführt.<sup>[154,157]</sup> Alternativ können auch Sole von kolloidalen Partikeln mit Größen weit unterhalb der Porengröße des Opaltemplats eingebracht werden; anschließend werden die Sole im Templat gelöst.<sup>[158]</sup> Die Benetzung des Opaltemplats ist ausschlaggebend für eine gute Verteilung der Infiltrationslösung über die Form. Zur Optimierung des Infiltrationsverhaltens können die Oberflächen der Opalbildenden Kugeln modifiziert werden. Alternativ wird Chemische Dampfabscheidung (CVD) zum Füllen der Opalhohlräume eingesetzt.<sup>[155,159,160]</sup> Im CVD-Verfahren erfordert die Zersetzung der Vorstufengase (z.B. Silane) üblicherweise Temperaturen, bei denen die Polymerlatices zerstört werden. Unter solchen Bedingungen ist es daher sinnvoll, Opaltemplate aus Siliciumdioxidkugeln zu nutzen, die ohne Beeinträchtigung der Struktur erhitzt werden können. Für eine erfolgreiche Replikation eines inversen Opals sollte die Vorstufe vor der Entfernung des Templat in ein Oxid umgewandelt werden. Dies wird durch Hydrolyse und Kondensation des Alkoxids erreicht (bei CVD meist durch Verdampfen). Da die Hydrolyse des Alkoxids durch Verdün-



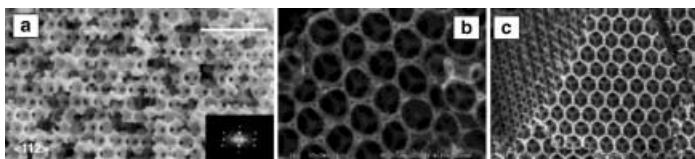
**Abbildung 14.** Syntheseprozess zur Herstellung von inversen Opalen. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [144].

gen Partikeln mit einer Größe zwischen 0,1 und 1 µm. Methoden zur Synthese solcher monodisperser Partikel sind für Siliciumdioxid (Stöber-Prozess<sup>[149]</sup>) und verschiedene Polymere (am einfachsten durch Emulsionspolymerisation<sup>[150]</sup>) beschrieben. Natürliche Opale bestehen aus Packungen von Siliciumdioxidkugeln, während künstliche Opale häufiger aus Polymerlatices zusammengesetzt sind. Durch die Verwendung der Polymere kann eine breitere Variabilität erreicht werden.

Durch Einbringen der Vorstufe eines anorganischen Festkörpers in die Opale (die häufig als raumfüllende Kugelpackungen wie fcc oder hcp aufgebaut sind) und anschließendes Entfernen der Kugeln wird ein geordnetes makroporöses Material erhalten. Im Falle des Templatprozesses mit kolloidalen Kristallen kann keine scharfe Grenze zwischen Exotemplat- und Endotemplatverfahren gezogen werden. Betrachtet man die Kugeln, die den kolloidalen Kristall bilden, als einzelne Einheiten, dann können sie als Endotemplate aufgefasst werden. Wird dagegen der kolloidale Kristall insgesamt als Einheit mit gefüllten Hohlräumen angesehen, dann sollte das Templat gemäß der in Abschnitt 1 gegebenen Definition als Exotemplat gelten. Für beide Kategorisierungen von Templatprozessen mit kolloidalen Kristallen lassen sich Argumente finden. Polymerlatices behalten typischerweise ihre Individualität im kolloidalen Kristall; zwar werden zwischen den Kugeln keine chemischen Bindungen gebildet, aber die Packung kann aufgrund anderer Wechselwirkungen relativ fest sein. In Packungen von monodispersen Siliciumdioxidkugeln können demgegenüber

nung, Lösungsmittel, Wasserkonzentration und andere Faktoren gesteuert werden kann, ermöglicht diese Stufe prinzipiell die Feinabstimmung des Verfahrens, macht es andererseits aber äußerst anfällig gegen äußere Einflüsse. In einigen Fällen, z.B. zur Herstellung von inversen Metallopalen, wurden auch andere Techniken eingesetzt, darunter die stromlose Abscheidung im Hohlraum<sup>[161]</sup> und die Reduktion des ursprünglich gebildeten Oxiids.<sup>[162]</sup>

Wichtige Faktoren, die die resultierende Struktur bestimmen, sind der Füllgrad der Hohlräume des ursprünglichen Opals sowie die Bedingungen der Kondensation und der Templatentfernung. Unlängst entdeckten Marlow et al.<sup>[163]</sup> eine neue inverse Opalstruktur und schlugen vor, inverse Opale in drei Klassen einzuteilen (eine Klassifizierung in zwei Kategorien, volumen- und oberflächenabgeformte Materialien, war zuvor von Zhakidov<sup>[159]</sup> vorgeschlagen worden): 1) Materialien mit beibehaltener Volumenstruktur, die ein exaktes inverses Replikat des Opals ist; 2) Materialien mit Hüllenstruktur, die durch Ummantelung der Kugeln gebildet wird; die Poren des Opals sind in diesem Fall nicht vollständig gefüllt. 3) Skelettstrukturen, die sich ebenfalls aus unvollständig gefüllten Poren ergeben, aber topologisch äquivalent zur beibehaltenen Volumenstruktur sind. Abbildung 15 zeigt Beispiele für alle drei Kategorien. Die genauen Prozesse,



**Abbildung 15.** SEM-Bilder von drei inversen Opalstrukturen. a) Zurückbleibende Hohlräumstruktur, die sich durch vollständige Beladung der Hohlräume zwischen den Kugeln des Opaltemplates ergibt (Skalierung 1000 nm); b) Hüllenstruktur, die bei unvollständiger Beladung der Hohlräume und Beschichtung der Kugeln entsteht; c) Skelettstruktur, die ebenfalls bei unvollständiger Beladung resultiert; allerdings wird bei der Organisation des Netzwerks Materie unter Bildung einer anderen als der Hüllenstruktur umverteilt. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [158] (a) und [157] (b, c).

durch die die Strukturen gebildet werden, sind noch nicht vollständig verstanden. Es liegt auf der Hand, dass zur Bildung einer Volumenstruktur ein möglichst vollständiges Auffüllen der Form notwendig ist, was durch wiederholte Infiltration erreicht werden kann. Aber auch in solchen Fällen führt ein Entfernen der Templatkugeln durch Calcination oder einen Auslaugungsprozess nicht zu einer Eins-zu-eins-Nachbildung, da eine beträchtliche Schrumpfung von ungefähr 30 % auftritt.<sup>[151,154]</sup> Die Bildung der Hüllenstruktur und der Skelettstruktur scheint durch die Prozessbedingungen gesteuert zu werden. Skelettstrukturen entstehen bevorzugt dann, wenn sich zuerst ein Gel in den Poren des Templates bildet, das sich anschließend durch vollständige Kondensation und nach Entfernung des Templates zum Skelett umwandelt.<sup>[157]</sup> Eine gründliche Analyse der geometrischen Anforderungen an die Bildung der Skelettstrukturen zeigte, dass eine beträchtliche Umverteilung der Materie während der Entfernung des Opaltemplates auftreten muss; anders lässt sich der Durchmesser der Streben, die das Skelett bilden, nicht erklären.<sup>[157]</sup>

Eine große Zahl an inversen Opalen mit vielfältiger Zusammensetzung wurde beschrieben. Die Bandbreite reicht von einfachen Oxiden und Kohlenstoffen<sup>[143]</sup> über Silicium<sup>[155]</sup> und Germanium<sup>[160]</sup> bis zu komplexeren Materialien, z.B. Kompositen von Hydroxyapatit und Tricalciumphosphat-Phasen.<sup>[164]</sup> Die texturellen Eigenschaften der Wände der inversen Opalstruktur können stark variieren. Berichtet wurde über nichtporöse Materialien, z.B. einen inversen Zirconiumdioxidopal,<sup>[154]</sup> und über Proben mit zusätzlicher Mesoporosität, z.B. Siliciumdioxid und Titanoxid.<sup>[154]</sup> Ebenfalls beschrieben wurde eine Kombination der Synthese von MCM-41-artigen Materialien mit der Kolloidkristall-Abformung. Das Produkt ist ein Material mit einem bimodalen Poresystems mit regelmäßigen Makro- und Mesoporen.<sup>[154]</sup>

### 3.4. Sonstige Ansätze

Zwei weitere Verfahren, die mit den oben dargestellten Exotemplatstrategien verwandt sind, werden als allgemeine Ansätze zur Synthese von dispersen Festkörpern genutzt: die Synthese in inversen Micellen und die Synthese kleiner Partikel in einer Teilstruktur eines phasenseparierten Blockpolymers. Diese Methoden beruhen allerdings nicht auf der Anwendung eines „echten“ starren Exotemps, sondern vielmehr auf Nanoreaktoren, d.h. begrenzten Räumen, in denen die Synthese abläuft. Sie sollen daher an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden.

Die Synthese in inversen Micellen wird zur Herstellung von Nanopartikeln mit großer Oberfläche und unterschiedlichsten Zusammensetzungen angewendet. Die Techniken und erhaltenen Materialien wurden in Übersichten behandelt.<sup>[165–167]</sup> Eine neuere Zusammenstellung oxidischer Materialien, die durch Synthese in inversen Micellen zugänglich sind, findet sich in Lit. [168]. Bei der Synthese in inversen Micellen wird eine Wasser-in-Öl-Emulsion verwendet, die durch ein Tensid stabilisiert ist. Nach Hinzufügen der Vorstufe des nanostrukturierten Materials findet die Hydrolyse innerhalb der Wasserträpfchen statt. Bei hinreichend schneller Hydrolyse und guter Separation der Micellen ist die Koaleszenz der Micellen langsamer als die Bildung des Festkörpers, sodass kleine Nanopartikel mit einer entsprechend großen spezifischen Oberfläche gebildet werden.

Damit verwandt sind Techniken zur Synthese von Metall-Nanopartikeln im hydrophilen Kern von Diblockcopolymere, der ebenfalls einen Nanoreaktor bereitstellt.<sup>[169,170]</sup> Die eingesetzten Blockcopolymere haben eine hydrophile Teilstruktur, die Bindungsstellen für Metallvorstufen, z.B. Pyridineinheiten, aufweist. Dies führt nach Imprägnierung zu einer Konzentration von Metallzentren im hydrophilen Kern und zur Bildung von nanometergroßen Metallpartikeln durch Reduktion.

### 4. Ausblick: neuartige Zusammensetzungen und Strukturen

Die obige Diskussion verdeutlicht, dass Templatverfahren zur Synthese von Festkörpern, insbesondere von hochgeord-

neten Materialien mit großer Oberfläche, Gegenstand eines rasch wachsenden Forschungsgebietes sind. Ein wichtiger Auslöser war die vor etwas mehr als zehn Jahren beschriebene Herstellung von geordneten mesoporösen Materialien mithilfe von Flüssigkristall-Templaten. Diese Entdeckung belegte, dass Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern prinzipiell repliziert werden konnten. Gemäß dieser frühen Untersuchungen wurden die geordneten Festkörper kooperativ gebildet, und es lagen keine exakten Kopien einer bereits existierenden Struktur vor – spätestens 1999 wurde anhand der Arbeiten von Ryoo und Mitarbeitern<sup>[126]</sup> jedoch deutlich, dass die „Abformung“ auf einer Größenskala von Nanometern möglich ist. Dass es sich um ein allgemeines Konzept handelt, konnte anhand der Replikation von Kohlenstoffstrukturen als Siliciumdioxid demonstriert werden.<sup>[141, 142, 91]</sup> Der Ansatz ist demgemäß nicht auf Kohlenstoff beschränkt, sondern kann auf andere Materialien ausgedehnt werden.

Zurzeit scheint es so, als gebe es keine prinzipielle Grenze für den Einsatz von Templatverfahren zur Synthese von Festkörpern. Alle Größenskalen vom Nanometerbereich bis zu makroporösen Materialien werden praktisch lückenlos abgedeckt. Nach wie vor ist die strukturelle Vielfalt begrenzt, aber ständig werden neue Zeolithstrukturen und mit Flüssigkristall-Templaten hergestellte Materialien entdeckt, die wiederum als Exotemplate für andere Strukturen dienen können. Kolloidale Kristalle beschränken sich derzeit noch überwiegend auf raumfüllende fcc- und hcp-Typen, aber erste Untersuchungen zeigen, dass auch auf dieser Längenskala eine größere strukturelle Vielfalt möglich ist.<sup>[171]</sup> In Anbetracht der Tatsache, dass das Templatkonzept zur Synthese poröser Materialien mit großer Oberfläche erst zehn Jahre alt ist (abgesehen von den Entwicklungen in der Zeolithchemie), darf eine weiterhin rasante Entwicklung neuer Strukturen erwartet werden.

Gleiches gilt für die Gerüstzusammensetzungen: Zeolithmaterialien blieben in 30 Jahren wissenschaftlicher Forschung im Wesentlichen auf Alumosilikat-Zusammensetzungen und isomorphe Materialien mit niedrigen Fremdatom-Konzentrationen beschränkt, bevor die Arbeiten von Flanigen und Mitarbeitern zur Synthese von analogen Aluminiumphosphaten<sup>[172]</sup> neue Perspektiven eröffneten. Seit diesen bahnbrechenden Studien wurde die chemische Vielfalt an kristallinen mikroporösen Materialien kontinuierlich erweitert. Es gibt allen Grund zur Annahme, dass die gleiche Tendenz in den nächsten Jahren auch bei Materialien mit größeren Poren zu beobachten sein wird. Tatsächlich lässt sich sogar eine schnellere Entwicklung erwarten, da in zeolithischen Materialien Einschränkungen durch Bindungslängen und -winkel aufgrund der beteiligten Atomsorten herrschen. Vielfältigere strukturelle Möglichkeiten, wie bei mesoporösen oder makroporösen Materialien, ermöglichen eine höhere Flexibilität, sodass wir in Zukunft vielleicht sogar einen geordneten mesoporösen NaCl-Kristall erleben, der durch die Replikation eines geordneten Kohlenstoffs hergestellt worden ist.

Ob sich für derartige Materialien eine Perspektive im Anwendungsbereich findet, bleibt abzuwarten. In Hinblick auf die Katalyse werden Systeme mit geordneten Poren sicher

nicht benötigt: Für solche Anwendungen steht mit dem Aktivkohleverfahren die günstigere und besser skalierbare Alternative zur Verfügung. Andere Entwicklungen jedoch, z. B. bei räumlich organisierten nanoskopischen Magnetpartikeln oder Materialien mit photonischer Bandlücke, könnten eine Strukturperfektion erfordern, die sich mithilfe der neuen Templatkonzepte erreichen lässt. Die Methoden zur Realisierung einer großen Vielfalt an Strukturen und Zusammensetzungen sind vorhanden, und in den nächsten Jahren werden sicher weitere interessante Techniken hinzukommen.

*Dieser Aufsatz schließt die Forschungen vieler Mitarbeiter und Kollegen mit ein, mit denen ich in den vergangenen zehn Jahren zusammenarbeitet habe. Ich bin sehr dankbar für ihre Beiträge. Sie alle aufzuzählen, würde den Rahmen dieser Danksagung übersteigen. Ihre Namen sind in vielen der Literaturzitate zu finden. Ich möchte aber an dieser Stelle Dr. Anhui Lu, Dr. Wolfgang Schmidt und Manfred Schwickard erwähnen, die mir gestattet haben, bisher unveröffentlichtes Material in diesen Aufsatz aufzunehmen. Außerdem bin ich für die kontinuierliche finanzielle Unterstützung der Arbeiten auf diesem Gebiet durch die DFG, die EU, den FCI, die BASF AG und die Lurgi Metallurgie AG dankbar. Weiter danke ich für Grundfinanzierung durch die Institute, an denen ich in den vergangenen 15 Jahren tätig war (Universität Mainz, Universität Frankfurt und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim).*

Eingegangen am 17. März 2003 [A593]

- 
- [1] F. Schüth in *Handbook of Porous Solids* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 535–666.
  - [2] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633–2656.
  - [3] „Introduction to Zeolite Science and Practice“: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*.
  - [4] *Molecular Sieves—Science and Technology, Vol. 1* (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Springer, Berlin, **1998**.
  - [5] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 131–149.
  - [6] F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184–3195.
  - [7] F. di Renzo, A. Galarneau, P. Trems, F. Fajula in Lit. [1], S. 1311–1394.
  - [8] a) F. Rodriguez-Reinoso in Lit. [1], S. 1766–1827; b) B. McEnaney in Lit. [1], S. 1828–1863; R. Schlögl in Lit. [1], S. 1863–1900; J. W. Patrick, S. Hanson in Lit. [1], S. 1900–1922.
  - [9] „Activated Carbon“: K.-D. Henning, H. von Kienle in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001** (erhältlich auf CD); Web-Ausgabe: [http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a05\\_095/sect5fs.html](http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a05_095/sect5fs.html); Druckausgabe erscheint 2003.
  - [10] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
  - [11] M. V. Landau in Lit. [1], S. 1677–1766.
  - [12] B. H. Davis, K. S. W. Sing in Lit. [1], S. 3–23.
  - [13] H. Joachim, *Papyrus Ebers*, Georg Reimer, Berlin, **1890**, S. 8.
  - [14] Neuerer Übersichtsartikel: S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593–2604.

- [15] A. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3639–3642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3489–3492.
- [16] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2083–2084.
- [17] E. Zhao, O. Hernandez, G. Pacheco, S. Hardcastle, J. J. Fripiat, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1635–1640.
- [18] H. P. Hentze, M. Antonietti in Lit. [1], S. 1964–2013.
- [19] K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1010–1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 980–999.
- [20] G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1958–1979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1812–1832.
- [21] A. Katz, M. E. Davis, *Nature* **2000**, *403*, 286–289.
- [22] E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.* **1981**, *1*, 201–224.
- [23] F. J. van der Gaag, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Appl. Catal.* **1983**, *17*, 261–271.
- [24] E. M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.* **1973**, *121*, 119–139.
- [25] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinki (Mobil Oil Corporation), US Patent 3,375,205, **1968** [*Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 37667].
- [26] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, *271*, 512–516.
- [27] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663–771.
- [28] L. D. Rollmann, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *173*, 389–395.
- [29] D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 678–689.
- [30] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**, S. 340–341.
- [31] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhancet, D. L. Hasha, J. M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3919–3924.
- [32] H. Gies, B. Marler, U. Werthmann in *Molecular Sieves—Science and Technology*, Vol. 1 (Hrsg.: H. G. Karge, J. Weitkamp), Springer, Berlin, **1998**, S. 35–64.
- [33] P. Behrens, C. Panz, V. Hufnagel, B. Lindlar, C. C. Freyhardt, G. van de Goor, *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 229–234.
- [34] A. Burton, S. Elomari, R. C. Medrud, I. Y. Chan, C. Y. Chen, L. M. Bull, E. S. Vittoratos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1633–1642.
- [35] H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42–49.
- [36] R. E. Boyett, A. P. Stevens, M. G. Ford, P. A. Cox, *Zeolites* **1996**, *17*, 508–512.
- [37] K. J. Chao, J. C. Lin, Y. Wang, G. H. Lee, *Zeolites* **1986**, *6*, 35–38.
- [38] R. Gougeon, L. Delmotte, D. Le Nouen, Z. Gabelica, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 143–151.
- [39] K. Nishi, R. W. Thompson in Lit. [1], S. 736–814.
- [40] D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *Faraday Discuss.* **1997**, *106*, 451–471.
- [41] D. W. Lewis, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11194–12202.
- [42] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, *382*, 604–606.
- [43] D. J. Willock, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, G. J. Hutchings, J. M. Thomas, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *119*, 415–424.
- [44] D. W. Lewis, G. Sankar, J. K. Wyles, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2791–2793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2675–2677.
- [45] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–554.
- [46] D. W. Breck in *Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use*, Wiley, New York, **1974**, S. 771.
- [47] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 452–458.
- [48] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 91–138.
- [49] G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauss, U. Vietze, F. Laeri, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1117–1119.
- [50] I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J. U. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, F. Schüth, U. Vietze, Ö. Weiß, D. Wöhrle, *Appl. Phys. B* **2000**, *70*, 335–343.
- [51] Ö. Weiß, J. Loerke, U. Wüstefeld, F. Marlow, F. Schüth, *J. Solid State Chem.* **2002**, *137*, 302–309.
- [52] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [53] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [54] V. Alfredsson, M. Keung, A. Monnier, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 921–922.
- [55] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [56] H. P. Lin, C. Y. Mou, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 927–935.
- [57] G. Oye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *89*, 439–466.
- [58] J. C. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77.
- [59] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [60] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.
- [61] G. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187–200.
- [62] J. Frasch, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, R. Zana, *Langmuir* **2000**, *16*, 9049–9057.
- [63] J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 107–115.
- [64] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368.
- [65] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, U. Ciesla, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- [66] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865–867.
- [67] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242–1244.
- [68] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525–1568.
- [69] Siehe Lit. [61].
- [70] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, R. Ryoo, *Nature* **2000**, *408*, 449–453.
- [71] T. Kimura, T. Kamata, M. Fuziwara, Y. Takano, M. Kaneda, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4013–4017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3855–3857.
- [72] M. Lindén, S. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 871–873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 821–823.
- [73] M. Linden, S. A. Schunk, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 45–52.
- [74] M. Linden, J. Blanchard, S. Schacht, S. A. Schunk, F. Schüth, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3002–3008.
- [75] M. Linden, P. Agren, S. Karlsson, P. Bussian, H. Amenitsch, *Langmuir* **2000**, *16*, 5831–5836.
- [76] U. Ciesla, R. Leon, D. Demuth, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387–1388.
- [77] U. Ciesla, M. Fröba, G. Stucky, F. Schüth, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 227–234.
- [78] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 304–313.

- [79] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2202–2206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014–2017.
- [80] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 597–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541–543.
- [81] D. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426–430.
- [82] U. Ciesla, Dissertation, Universität Frankfurt, **1998**.
- [83] J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens, M. Hudson, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *39*, 163–170.
- [84] V. N. Romannikov, V. B. Fenelonov, E. A. Paukshtis, A. Yu. Derevyankin, V. I. Zaikovskii, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 411–419.
- [85] J. S. Reddy, A. Sayari, *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 219–223.
- [86] F. Schüth, U. Ciesla, S. Schacht, M. Thieme, Q. Huo, G. Stucky, *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 483–494.
- [87] F. Kleitz, S. J. Thomson, Z. Liu, O. Terasaki, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4134–4144.
- [88] F. Kleitz, S. J. Thomson, Z. Liu, O. Terasaki, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, im Druck.
- [89] T. Katou, B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2484–2487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2382–2385.
- [90] T. Czuryszkiewicz, J. Rosenholm, F. Kleitz, F. Schüth, M. Lindén, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [91] F. Schüth, T. Czuryszkiewicz, F. Kleitz, M. Linden, A. Lu, J. Rosenholm, W. Schmidt, A. Taguchi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, im Druck.
- [92] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. W. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [93] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813–2826.
- [94] Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1295–1298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1255–1258.
- [95] Z. T. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. W. Wang, Y. Yu, S. L. Qiu, D. Y. Zhao, F. S. Xiao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1298–1302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1258–1262.
- [96] M. Antonietti, H. P. Hentze, B. Smarsley, M. Löffler, R. Morschhäuser, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 195–202.
- [97] E. Krämer, S. Förster, C. Göltner, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, *14*, 2027–2031.
- [98] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H. P. Hentze, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 154–159.
- [99] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948–951.
- [100] J. S. Bradley, O. Vollmer, R. Rovai, U. Specht, F. Lefebvre, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 938–942.
- [101] D. Farrusseng, K. Schlüter, B. Spliethoff, A. Wingen, S. Kaskel, J. Bradley, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4336–4339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4204–4207.
- [102] S. Kaskel, D. Farrusseng, K. Schlüter, *Chem. Commun.* **2000**, 2481–2482.
- [103] S. Kaskel, K. Schlüter, B. Zibrowius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1675–1681.
- [104] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7116–7117.
- [105] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4416–4418.
- [106] C. Weidenthaler, R. X. Fischer, R. D. Shannon, O. Medenbach, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12678–12694.
- [107] A. H. Janssen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1136–1138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1102–1104.
- [108] C. Madsen, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Commun.* **1999**, 673–674.
- [109] M. Landau in Lit. [1], S. 1677–1765.
- [110] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3913–3919.
- [111] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, O. Busch, F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *143*, 93–100.
- [112] M. Ozawa, M. Kimura, *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 446–448.
- [113] „Carbon Black“: M. Voll, P. Kleinschmit in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001** (erhältlich auf CD); Web-Ausgabe: [http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a05\\_095/sect6-fs.html](http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a05_095/sect6-fs.html); Druckausgabe erscheint 2003.
- [114] Y. Fukushima, H. Wakayama, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3062–3064.
- [115] H. Wakayama, H. Itahara, N. Tatsuda, S. Inagaki, Y. Fukushima, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2392–2396.
- [116] H. Wakayama, Y. Fukushima, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 756–761.
- [117] H. Wakayama, Y. Fukushima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4641–4645.
- [118] H. Wakayama, S. Inagaki, Y. Fukushima, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 161–164.
- [119] T. Johann, A. Brenner, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3096–3100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2966–2968.
- [120] F. Schüth, M. Schwickardi, W. Schmidt, A. Haas, DE A-10226131.8, **2002**.
- [121] P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle, *Appl. Catal. B* **1983**, *34*, 225–238.
- [122] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 218–224.
- [123] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, C. Froidefond in Lit. [1], S. 1666, zit. Lit.
- [124] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, *65*, 642–650.
- [125] I. M. Tijburg, H. de Bruin, P. A. Ellberse, J. W. Geus, *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 5945–5949.
- [126] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [127] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177–2178.
- [128] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr.* **1986**, *352*, 3–25.
- [129] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7960–7968.
- [130] Siehe Lit. [127].
- [131] Übersicht: J. Fricke, R. Petricevic in Lit. [1], S. 2037–2062.
- [132] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1256–1266.
- [133] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [134] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Koo, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968.
- [135] C. G. Göltner, B. Smarsly, B. Berton, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1617–1624.
- [136] L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, V. I. Zaikovskii, S. H. Joo, R. Ryoo, *Carbon* **2002**, *40*, 2477–2481.
- [137] S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4640–4646.
- [138] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- [139] A. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Adv. Mater.*, eingereicht.
- [140] J. Fan, C. Yu, L. Wang, B. Tu, D. Zhao, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12113–12114.
- [141] A. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3639–3642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3489–3492.
- [142] M. Kang, S. H. Yi, H. I. Lee, J. E. Yie, J. M. Kim, *Chem. Commun.* **2002**, 1944–1945.

- [143] B. Lee, T. Yamashita, D. L. Lu, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 867–875.
- [144] A. Stein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44–45*, 227–239.
- [145] F. Marlow, W. Dong, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 549–554.
- [146] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- [147] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486–2489.
- [148] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, N. Winn, *Photonic Crystals. Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, **1995**.
- [149] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- [150] D. Kumar, G. B. Butler, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 303–333.
- [151] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447–448.
- [152] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538–540.
- [153] J. E. G. J. Wijnhofen, V. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802–804.
- [154] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 795–805.
- [155] A. Blanco, E. Chomski, S. Graptchak, M. Ibáñez, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Nature* **2000**, *405*, 237–240.
- [156] Z.-Y. Li, Z.-Q. Zhang, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 1516–1520.
- [157] W. Dong, H. Bongard, F. Marlow, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 568–574.
- [158] Y. A. Vlasov, N. Gao, D. J. Norris, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 165–169.
- [159] A. A. Zhakidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, *282*, 897–901.
- [160] H. Miguez, E. Chomski, F. García-Santamaría, M. Ibáñez, S. John, C. Lopez, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1634–1636.
- [161] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7957–7958.
- [162] H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003–1006.
- [163] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1457–1460.
- [164] B. J. Melde, A. Stein, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3326–3331.
- [165] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, R. Schomäcker, *Colloids Surf. A* **2000**, *163*, 3–15.
- [166] P. Kumar, K. L. Mittal in *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [167] J. Texter in *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [168] H. Althues, S. Kaskel, *Langmuir* **2002**, *18*, 7428–7435.
- [169] Y. Ng Cheong Chan, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7295–7296.
- [170] J. P. Spatz, S. Mößmer, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1552–1555.
- [171] K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, A. van Blaaderen, *Science* **2002**, *296*, 106–109.
- [172] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147.
- [173] a) S. I. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4647–4653; b) S. I. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1453–1463.