

Herstellung mesoporöser Materialien mithilfe von Tensid-Templaten: von anorganischen über hybride zu organischen Strukturen

Yunfeng Lu*

Stichwörter:

Mesoporöse Materialien · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polymere · Selbstorganisation · Templatensynthesen

Viele faszinierende natürliche Materialien bestehen aus einfachen Komponenten mit genau definierten Funktionen und Eigenschaften. Die Nachbildung dieser Systeme hat in den letzten Jahren zu einem rasanten Fortschritt bei Synthesen nach biologischem Vorbild geführt. Als eine vielversprechende Strategie für die Synthese neuer Materialien mit vorbestimmten Strukturen und Funktionen erwies sich dabei die Selbstorganisation.

Im Allgemeinen wird mit Selbstorganisation ein spontane Aggregation von Bausteinen bezeichnet, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken und hydrophobe, π - π -Stapel- oder elektrostatische Wechselwirkungen zustande kommt. Als Bausteine fungieren Moleküle mit bestimmten Strukturen (z.B. organische Moleküle, Oligomere oder Polymere), molekulare Cluster (z.B. anorganische oder organisch-anorganische Hybridcluster), niederdimensionale Objekte (z.B. Nanopartikel, Nanostäbe oder Nanodrähte) oder auch komplexere Komponenten. Die Produkte reichen bisher von zweidimensionalen Systemen wie selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) über dreidimensionale Strukturen wie Nanokomposite bis zu komplexen hier-

archischen Systemen. So wie eine Maschine aus Einzelteilen aufgebaut wird, ordnen sich in einem Selbstorganisationsprozess Bausteine mit bestimmten strukturellen und funktionellen Informationen spontan zu einem Aggregat an, das weit komplexere Funktionen ausüben kann als die einzelnen Bausteine.

Zu den wichtigsten Selbstorganisationssystemen der letzten zehn Jahre gehören die mesostrukturierten Materialien, die mithilfe von tensidgesteuerten Synthesen hergestellt wurden. Tenside sind in der Industrie und im täglichen Leben weit verbreitet. Ihre besonderen Eigenschaften beruhen auf ihrer amphiphilen Molekülstruktur und ihrer Fähigkeit, sich spontan zu Micellen, Stäbchen, Flüssigkristallen und anderen supramolekularen Strukturen anzurufen.^[1] Tenside wurden fast ausschließlich zur Modifizierung von Ober- und Grenzflächen eingesetzt, bis Wissenschaftler bei Mobil im Jahr 1992 entdeckten, dass Tenside mit Silicaten kooperative Aggregate bilden, was zur Synthese der mesoporösen MCM-41- und M41S-Materialien führte.^[2,3] Auf

diese Entdeckung folgte eine Dekade intensiver Forschung im Bereich der tensidgesteuerten Selbstorganisation, bei der mithilfe von Tensiden Bausteine gezielt zu mesoskopisch geordneten Strukturen zusammengesetzt werden.^[4] Dabei bewirken die nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Bausteinen eine Aggregation der Bausteine um die supramolekularen Tensidstrukturen (Abbildung 1). In gleichzeitigen Reaktionen oder Folgereaktionen (z.B. Kondensation anorganischer Cluster oder elektrochemische Reduktion) werden kovalente oder metallische Bindungen zwischen den Bausteinen gebildet, sodass mesoskopisch strukturierte Nanokomposite entstehen, die flüssigkristalline Tensidstrukturen enthalten. Nach dem Entfernen des Tensids durch Kalzinieren oder Extraktion erhält man ein mesoporöses Material, dessen Porenstruktur sich aus den als Templat wirkenden Tensidstrukturen ergibt. Indem man Größe, Form und intermolekulare Wechselwirkungen der Bausteine und Tenside aufeinander abstimmt, lassen sich hexagonale, kubische, lamellare

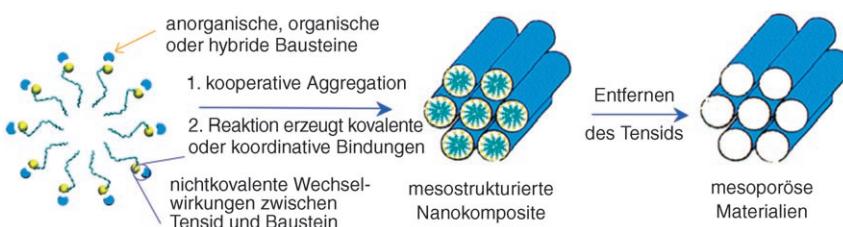


Abbildung 1. Tensidgesteuerte Herstellung mesoporöser Materialien aus anorganischen, organischen und hybriden Bausteinen (Details im Text).

[*] Prof. Y. Lu
Chemical and Biomolecular Engineering
Department
University of California
Los Angeles, CA 90095 (USA)
Fax: (+1) 310-206-4107
E-Mail: luucla@ucla.edu

und andere Mesostrukturen herstellen.^[5]

Derartige Materialien werden mit Methoden synthetisiert, die entweder auf einer Aggregation in Lösung^[2,5–8] oder auf verdampfungsinduzierter Selbstorganisation (evaporation-induced self-assembly, EISA)^[9–12] beruhen. Bei der Aggregation in Lösung reagieren die Bausteine in einer Tensidlösung miteinander, deren Tensidkonzentration ein Vielfaches der kritischen Micellbildungskonzentration beträgt. Für die EISA-Methode werden ebenfalls Lösungen eingesetzt, die die Bausteine und das Tensid enthalten; dabei kann die Tensidkonzentration ober- oder unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration liegen. Das Verdampfen des Lösungsmittels in einem Beschichtungs-, Sprüh-, Faserspinn- oder Mikroschreibprozess erhöht die Konzentration von Bausteinen und Tensid und fördert so ihre Aggregation zu geordneten Mesostrukturen. Im Vergleich zur Aggregation in Lösung ermöglicht der EISA-Ansatz eine schnellere Herstellung der mesostrukturierten Materialien in Form von dünnen Filmen, Partikeln, Fasern und Arrays für bestimmte Anwendungen.

Mesoporöse Materialien mit einer definierten chemischen Zusammensetzung sind ausgehend von den entsprechenden Bausteinen zugänglich. Anorganische mesoporöse Materialien wie Keramiken (z.B. Silicium-, Titan-, Zirconium-, Aluminium- und Nioboxide oder Metallphosphate), Halbleiter (z.B. Metallsulfide) und Metalle (z.B. Platin oder Palladium) lassen sich aus anorganischen Komplexen oder Clustern erhalten.^[4] In ähnlicher Weise können hybride mesoporöse Materialien wie mesoporöse Organosiliciumoxidverbindungen aus hybriden Siliciumoxidclustern mit kovalent angebundenen organischen Liganden synthetisiert werden.^[13] Eine Übertragung dieser Verfahren von anorganischen und hybriden Bausteinen auf organische Bausteine ist allerdings mit großen Herausforderungen verbunden.

Vor kurzem erzielten Zhao und Mitarbeiter^[14,15] einen wichtigen Fortschritt bei der Synthese mesoporöser Polymere; als Bausteine setzten sie dabei Oligomere ein, die aus der Reaktion von Formaldehyd mit Phenol,^[14,15] Re-

sorcin^[16] oder Phloroglucin^[17] erhalten wurden. Beispielsweise können derartige Phenol-Oligomere mit Molekulargewichten unter 500 g mol⁻¹ einfach synthetisiert werden, indem man Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:2 in einer basischen wässrigen Lösung 60 min auf 70°C erhitzt, die Lösung nach der Reaktion mit Salzsäure neutralisiert und das Wasser im Vakuum entfernt. In ähnlicher Weise werden Phloroglucin-Oligomere durch Reaktion von Phloroglucin mit Formaldehyd in einer sauren Wasser-Ethanol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Wie Siliciumoxidcluster tragen diese Oligomere viele hydrophile Hydroxygruppen, die Wasserstoffbrücken zu Pluronic-Tensiden (Blockcopolymeren mit der Zusammensetzung EO_mPO_nEO_m; EO = Ethylenoxid, PO = Propylenoxid) bilden können. Da Phloroglucin drei Hydroxygruppen enthält und Phenol nur eine, ist die Summe der Wasserstoffbrücken zu den Pluronic-Tensiden für Phloroglucin-Oligomere größer als für Phenol-Oligomere.^[17] Außerdem gehen die Oligomere bei mäßigen Temperaturen eine Thermopolymerisation ein, die mit der Kondensation von Silicaten vergleichbar ist, und bilden so vernetzte Polymere.

Bakelit, ein duroplastisches Phenol-Formaldehyd-Harz, war der erste Kunststoff, der aus einem synthetischen Polymer hergestellt wurde. Das Material entsteht durch die Reaktion von Phenol und Formaldehyd bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck (und meist in Gegenwart von Sägemehl). Nach einem ähnlichen Verfahren wird mesoporöses Bakelit einfach erhalten, indem man Oligomere und Tenside aggregieren lässt, dann eine Polymerisation durchführt und die Tenside anschließend entfernt. Dazu beginnt man mit einer Lösung von Phenol-Oligomeren und Pluronic-Tensiden in Ethanol, aus der man nach der EISA-Methode durch einen Gießprozess dünne Filme von geordneten Tensid-Oligomer-Nanokompositen erhält (Abbildung 2).^[15] Durch nachfolgendes Erwärmen auf 100°C werden die Oligomere binnen 24 h polymerisiert. Dabei bilden sich mesostrukturierte Tensid-Polymer-Nanokomposite, die noch flüssigkristalline Tenside enthalten. Die Tenside werden durch fünfständiges Erhitzen auf 350°C

unter Stickstoff zersetzt, und man erhält dünne mesoporöse Polymerfilme.

Auch durch Aggregation in Lösung lassen sich mesoporöse Polymere aus Phenol-Oligomeren und einem Pluronic-Tensid herstellen.^[14] Interessanterweise ist diese Methode nur bei pH 8.5 erfolgreich, da die Phenolationen, die bei pH > 9 gebildet werden, die Wasserstoffbrücken zwischen dem Tensid und den Oligomeren aufbrechen können; ein niedrigerer pH-Wert verlangsamt dagegen die Polymerisation erheblich.^[14] Wie bei der Synthese anorganischer oder hybrider mesoporöser Materialien lässt sich die resultierende Mesostruktur durch die Art und Konzentration des Tensids genau festlegen. Beispielsweise ergeben die Pluronic-Tenside F127 (EO₁₀₇PO₇₀EO₁₀₇) und P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) mesoporöse Polymere mit geordneten zweidimensionalen hexagonalen (*p6mm*),^[15] dreidimensionalen kubischen (*Im*³*m* und *Ia*³*d*)^[14,15,17] oder lamellaren Strukturen.^[15]

Polymere sind vermutlich die am meisten verwendeten Materialien in unserer Zivilisation. Die gezielte Herstellung polymerer Materialien mit bestimmter Struktur und Zusammensetzung ist daher von erheblicher Bedeutung. Vor der Entwicklung von Synthesen, die auf Selbstorganisationsstrategien beruhen, wurden mesoporöse Polymere hauptsächlich unter Verwendung von festen Templayen hergestellt. Dabei erhält man ein mesoporöses Polymernetzwerk, indem man das Monomer in ein festes Templat einbringt (z.B. eine opalartige kolloidale Struktur aus Siliciumoxid), das nach der Polymerisation entfernt wird.^[18] Die Selbstorganisation ermöglichte die effiziente Synthese mesoporöser Polymere mit bestimmten Porenstrukturen, sie zeigte aber auch neue Entwicklungsrichtungen für mesoporöse Materialien auf:

Synthese und Anwendungen von mesoporösen Polymeren. Die Forschung zu mesoporösen Materialien hat in den vergangenen zehn Jahren zu Fortschritten bei der Steuerung der Porenstruktur und -morphologie, bei der Modifizierung der Porenoberflächen und beim Aufbau des Netzwerks geführt. Die Anwendung dieser Erkenntnisse auf organische Systeme ermöglichte die Synthese einer neuen Klasse mesopo-

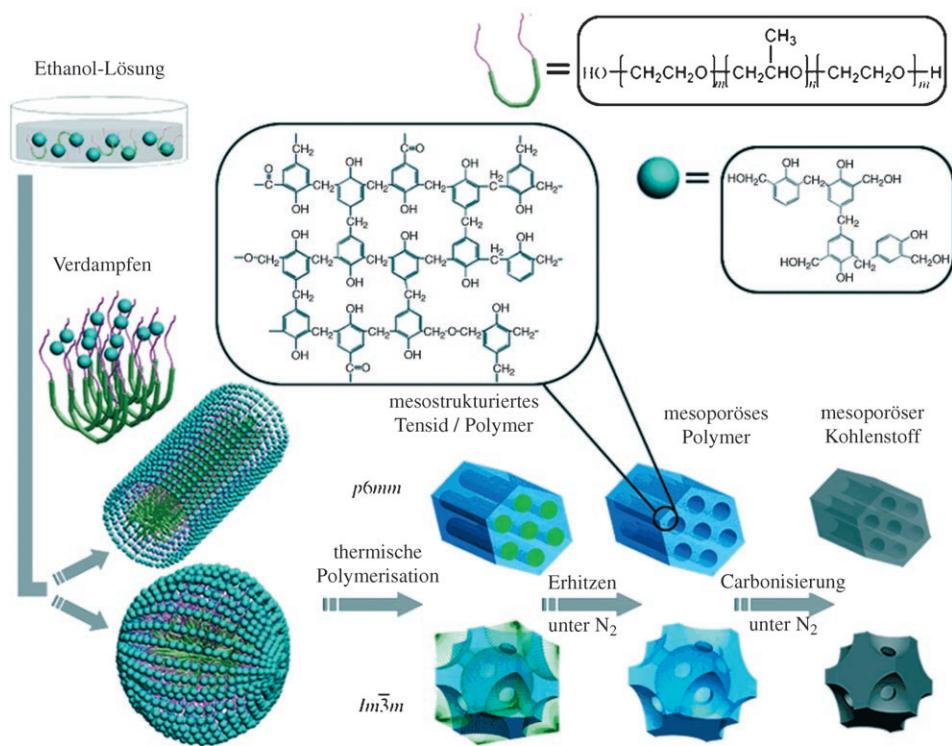


Abbildung 2. Tensidgesteuerte Herstellung eines mesoporösen Phenol-Formaldehyd-Polymeren aus Oligomerbausteinen; nach Carbonisierung erhält man mesoporösen Kohlenstoff (Details im Text). Aus Lit. [15].

röser Materialien, deren Struktur und Zusammensetzung sich gezielt steuern lassen. Diese Materialien können als Katalysatorträger, als Sensoren, in der Optik, zum Transport von Wirkstoffen und in der Mikroelektronik eingesetzt werden.

Ebenfalls bemerkenswert ist der Einsatz mesoporöser Polymere bei der Synthese von mesoporösem Kohlenstoff. Zu den wichtigen Anwendungsbereichen poröser Kohlenstoffmaterialien zählen Brennstoffzellenelektroden, Katalysatorträger, Adsorptionsmittel und Wasserstoffspeicher. Bei der Herstellung von porösem Kohlenstoff werden oft chemische oder physikalische Aktivierungsprozesse eingesetzt, die Mikroporen mit einer breiten Größenverteilung erzeugen. Da auf diese Weise relativ kleine Poren erhalten werden, eignen sich die Materialien schlecht für Anwendungen, bei denen größere Poren erforderlich sind. Zwar wurden Ansätze entwickelt, um feste Template für die Herstellung von mesoporösem Kohlenstoff einzusetzen, aber diese Methoden sind entweder langwierig, oder sie führen zu einer ungeordneten Porenstruktur.^[19,20] Mesoporöse Polymere ergeben dagegen durch Carboni-

sieren des Polymertemplats einfach und effizient mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit vorgegebenen Porenstrukturen (Abbildung 2).^[15–17]

Neuartige mesoporöse Nanokomposite durch Mehrkomponentensynthese. Wegen ihrer synergetischen Eigenschaften sind Nanokomposite für viele Anwendungen von Interesse. Ein sehr effizienter Ansatz für die Herstellung mesoporöser Nanokomposite ist die Mehrkomponentensynthese, bei der ein Tensid und zwei oder mehr unterschiedliche Arten von Bausteinen simultan aggregieren. Bisher wurden mit dieser Methode nur mesoporöse Organosiliciumoxid- und hierarchische mesoporöse Siliciumoxid-Nanokomposite synthetisiert; als Reagentien dienten dabei Mischungen von Siliciumoxiden oder Organosiliciumoxiden mit Polymeren, Tensiden oder anorganischen Salzen.^[21] Die Mehrkomponentensynthese mit Mischungen aus organischen Oligomeren und anderen Bausteinen führt zu mesoporösen Nanokompositen. Bei dieser Methode kann die Porenstruktur über die Struktur der flüssig-kristallinen Tensidphase und die Zusammensetzung über das Konzentrationsverhältnis der Bausteine gesteuert

werden. Die Kombination der Oligomerbausteine mit einer Vielfalt anorganischer und hybrider Bausteine öffnet den Weg zu zahlreichen mesoporösen Nanokompositen mit polymeren und anorganischen Komponenten. Beispielsweise haben wir kürzlich über die Synthese von mesoporösen Kohlenstoff-Siliciumoxid-Nanokompositen aus Siliciumoxiden und Phenol-Oligomeren berichtet.^[22] Die Siliciumclustereinheiten versehen die Nanokomposite mit chemischer Stabilität, während die Oligomereinheiten dem Produkt nach der Polymerisation und der Carbonisierung eine hohe elektrische Leitfähigkeit verleihen. Derartige robuste leitfähige mesoporöse Nanokomposite sind ideale Kandidaten für Trägermaterialien von Elektrokatalysatoren, die das Problem der Kohlenstoffkorrosion in den gegenwärtigen Brennstoffzellen lösen könnten.^[23]

Neuartige mesoporöse Polymere jenseits von Bakelit. Die Entdeckung von Zhao und Mitarbeitern stellt nicht nur neue Bausteine für die Synthese mesoporöser Polymere und Nanokomposite zur Verfügung, sondern etabliert auch ein neues Baustein-Synthesekonzept. Wie oben beschrieben, beruht die

erfolgreiche Synthese von mesoporösen Polymeren auf Wasserstoffbrücken zwischen den Tensiden und den Oligomeren und auf der Vernetzung der Oligomere durch Thermopolymerisation. Ein idealer organischer Baustein sollte daher Strukturen enthalten, die starke nichtkovalente Wechselwirkungen mit den Tensiden eingehen, und er sollte mit reaktiven Gruppen versehen sein, die eine Polymerisation und Vernetzung der Bausteine ermöglichen. Die Entwicklung organischer Bausteine, die diesen Kriterien genügen, wird eine neue Generation von mesoporösen Polymeren mit komplexeren Strukturen als Bakelit zugänglich machen.

In den vergangenen zehn Jahren hat sich die Forschung zu mesoporösen Materialien von der Herstellung anorganischer und hybrider Verbindungen auch auf die Synthese organischer Materialien ausgedehnt. Dabei wurden hauptsächlich die Synthese und die Selbstorganisation von Bausteinen mit geeigneten Formen, Größen, Wechselwirkungen, Zusammensetzungen und Funktionalitäten untersucht. Die richtige Auswahl der Bausteine und die präzise Abstimmung der Wechselwirkungen zwischen ihnen ermöglichen den Aufbau von Systemen mit gewünschter Struktur und Zusammensetzung. Die Herstellung komplexer Materialien aus einfacheren Komponenten nach mole-

kularen Bauplänen, vergleichbar dem Aufbau einer Maschine aus Einzelteilen, bleibt ein anspruchsvolles Ziel, dem uns die hier beschriebenen innovativen Arbeiten aber einen Schritt näher gebracht haben.

Online veröffentlicht am 7. November 2006

-
- [1] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **1992**.
 - [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
 - [3] 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. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
 - [4] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
 - [5] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 117.
 - [6] H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692.
 - [7] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317.
 - [8] I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science* **1996**, *273*, 892.
 - [9] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.
 - [10] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Reiker, C. J. Brinker, *Nature* **1999**, *398*, 223.
 - [11] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature* **1997**, *389*, 364.
 - [12] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. T. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. P. Lopez, C. J. Brinker, *Nature* **2000**, *405*, 56.
 - [13] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305.
 - [14] F. Hang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508.
 - [15] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
 - [16] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* **2005**, 2125.
 - [17] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316.
 - [18] A. Stein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44–45*, 227.
 - [19] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroeniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677.
 - [20] J. Pang, X. Li, D. Wang, Z. Wu, V. T. John, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 884.
 - [21] J. Pang, H. Na, Y. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 89.
 - [22] Q. Hu, R. Kou, J. Pang, T. L. Ward, M. Cai, J. Tang, Y. L. Lu, *Chem. Commun.*, im Druck.
 - [23] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A19.