

Bernd Dittert

**Geordnete und ungeordnete
Nanostrukturierung
von Sol-Gel-abgeleiteten Materialien**



Herbert Utz Verlag · München

Institut für Materialforschung – Bayreuth

Band 23

Zugl.: Diss., Bayreuth, Univ., 2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek:
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation
in der Deutschen Nationalbibliografie;
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.
Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die
der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von
Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechani-
schem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in
Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur
auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2006

ISBN 3-8316-0622-6

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

1. Einleitung, Stand der Technik und Zielsetzung	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Nanostrukturierte Materialien	2
1.3 Der Sol-Gel-Prozess	5
1.3.1 Chemie des Sol-Gel-Prozesses.....	5
1.3.2 Alterung.....	10
1.3.3 Trocknungsmethoden	11
1.4 Tenside und ihr Phasenverhalten	13
1.4.1 Strukturen und Eigenschaften	13
1.4.2 Verhalten in konzentrierten Lösungen	14
1.5 Sol-Gel-abgeleitete keramische Materialien	15
1.5.1 Pulver.....	16
1.5.2 Monolithische Formkörper.....	17
1.5.3 Fasern	19
1.5.4 Dünne Filme	20
1.6 Sterilisation von Oberflächen	23
2. Experimentelle Durchführung und Methoden	25
2.1 Verwendete Chemikalien und Tenside	25
2.2 SiO₂-Materialien	27
2.2.1 Herstellung von monolithischen Formkörpern	27
2.2.1.1 Säurekatalysierte Kieselisol-Synthese.....	27
2.2.1.2 TEOS-Synthese mit Natriumdodecylsulfat (SDS).....	27

2.2.1.3 TEOS-Synthese unter Entfernung des Lösemittels	28
2.2.2 Dünne Filme	28
2.2.2.1 Herstellung von SiO ₂ -Filmen	28
2.3 SiO₂-TiO₂- und TiO₂-Materialien	29
2.3.1 Dünne Filme	29
2.3.1.1 Herstellung von SiO ₂ -TiO ₂ -Filmen	29
2.4 Trocknung und Calciniierung	29
2.4.1 Trocknung	29
2.4.2 Calciniierung	30
2.5 Charakterisierung	30
2.5.1 Polarisationsmikroskopie	30
2.5.2 NMR-Spektroskopie an flüssigkristallinen Phasen.....	31
2.5.3 Thermogravimetrie	31
2.5.4 Stickstoffadsorptions-Methode	32
2.5.5 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie	36
2.5.6 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)	36
2.5.7 Transmissionselektronenmikroskopie mit FIB-Präparation	37
2.5.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	38
2.5.9 Kontaktwinkelmessung	41
2.6 Sterilisation für zellbiologische Untersuchungen	42
2.6.1 Heissdampf-Sterilisation	42
2.6.2 Ethylenoxid-Sterilisation.....	43
2.6.3 γ -Sterilisation.....	43

3. Ergebnisse und Diskussion	44
3.1 SiO₂-Materialien	44
3.1.1 Monolithische Formkörper.....	44
3.1.1.1 Säurekatalysierte Kieselzol-Synthese.....	44
Synthese	44
Eigenschaften der keramischen Formkörper.....	48
3.1.1.2 TEOS-Synthese mit Natriumdodecylsulfat (SDS).....	62
Synthese	62
Eigenschaften der keramischen Formkörper.....	65
Vergleich der Kieselzol-Keramiken mit den TEOS-Keramiken.....	80
3.1.1.3 TEOS-Synthese unter Entfernung des Lösemittels.....	82
Synthese und Eigenschaften der Gele.....	82
Eigenschaften der Keramiken	88
3.1.2 Dünne Filme mit nanostrukturierter Oberfläche.....	94
3.1.2.1 SiO ₂ -Filme mit nanostrukturierten Domänen.....	95
Synthese mit dem Tensid Brij 58 (Polyoxyethylen(20)cetylether).....	95
Eigenschaften der dünnen Filme.....	95
Filmabscheidung auf anderen Substratmaterialien	101
3.1.2.2 SiO ₂ -Filme mit „fingerprint-artigen“ Nanostrukturen	102
Synthese mit dem Tensid Pluronic PE 6800 (PEO-PPO-Blockcopolymer)	102
Eigenschaften der dünnen Filme.....	102
Filmabscheidung auf anderen Substratmaterialien	108
Sterilisierbarkeit der Film-Oberflächen	111

3.2 Nanostrukturierte Filme aus SiO₂-TiO₂ und TiO₂	116
Synthese der Filme aus SiO ₂ -TiO ₂ und TiO ₂ mit den Tensiden Brij 58 und Pluronic PE 6800.....	116
Eigenschaften der dünnen Filme.....	116
Sterilisierbarkeit der Film-Oberflächen	122
4. Zusammenfassung und Summary	129
4.1 Zusammenfassung	129
4.2 Summary	134
5. Literatur	136
6. Anhang	

1. Zielsetzung und Stand der Technik

1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es zu untersuchen, wie sich die Zugabe von Tensiden zu Solen auf die Nanostruktur der daraus hergestellten Sol-Gel-abgeleiteten keramischen Materialien auswirkt. Dazu sollen Systeme auf der Basis von wässrigem Kieselsol und auf der Basis von Alkoxid-Precursoren untersucht werden. Es sollen sowohl monolithische Formkörper als auch dünne Filme erzeugt werden. Die Formkörper werden an Luft beziehungsweise überkritisch getrocknet. Der Trocknung soll ein Wärmebehandlungsschritt folgen. Entstehende Nanostrukturen (z. B. Poren) sollen hinsichtlich ihrer Grösse und ihrer Art untersucht und abgebildet werden. Dabei soll der Einfluss der Art und der Menge an zugegebenem Tensid dargestellt werden. Weiterhin soll untersucht werden, in welchen Systemen die Tenside lyotrope Mesophasen bilden können, was die Möglichkeit zur Herstellung von Materialien mit geordneten Nanostrukturen bietet. Insbesondere soll die Möglichkeit untersucht werden, aus derartigen Systemen dünne Filme herzustellen und diese unter anderem auch hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zu untersuchen. Dabei soll die Verwendung der Filme als Beschichtungen für unzementierte Implantate in materialwissenschaftlicher, nicht jedoch in zellbiologischer Hinsicht im Vordergrund stehen.

Die Charakterisierung der Gele erfolgt durch Polarisationsmikroskopie, Thermogravimetrie, und ^2H -NMR-Spektroskopie. Die keramischen Monolithe und Filme werden mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Ellipsometrie und Stickstoffadsorptionsmethoden charakterisiert. Die Isothermen sollen dabei hinsichtlich ihrer Kurvenform, der spezifischen Oberfläche sowie der Porenradienverteilungen ausgewertet werden. Die dünnen Filme sollen auf ihre Verwendbarkeit als Implantatbeschichtungen bzw. Substrate für die Zellkultivierung untersucht werden. Da die Filme zu diesem Zweck sterilisiert werden müssen, ist es notwendig, die Auswirkungen unterschiedlicher Sterilisationsmethoden auf die Nanostrukturen zu untersuchen.

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, wärmebehandelten Materialien werden im Folgenden als „Keramik“ bezeichnet. Dem liegt zu Grunde, dass sie gemäss der Reihenfolge: Herstellung der „Masse“, Formgebung, Wärmebehandlung hergestellt werden.

1.2 Nanostrukturierte Materialien

Nanostrukturierte Materialien sind dadurch gekennzeichnet, dass sie Strukturelemente (z. B. Poren, Rauigkeit, Partikel) in der Größenordnung weniger Nanometer besitzen. Der Begriff wurde erstmals 1988 in der Literatur im Zusammenhang mit quantenmechanischen Effekten in Transistoren erwähnt [1]. Materialien mit Strukturen im Nanometer-Bereich können sowohl Metalle [2, 3], Polymere [4, 5], Kohlenstoff [6, 7] als auch Keramik, wie beispielsweise Nitride [8] und „nanoporöse“ Oxide des Siliciums [9-16], des Aluminiums [17-21], des Titans [22-27] oder des Zirkoniums [28, 29], sein. Aluminiumphosphat [30, 31] oder Metallsilicate [32, 33] können ebenfalls nanostrukturiert erhalten werden. Bei oxidischen Systemen kann dies, wie weiter unten genauer beschrieben, durch Sol-Gel-Prozesse in Anwesenheit von Tensiden geschehen, deren Aggregate Schablonen (*Template*) für die Nanostrukturen darstellen. Die organischen Bestandteile werden schliesslich thermisch oder durch Extraktion entfernt. Auf diese Tensid-basierten Nanostrukturen - in erster Linie Poren - wird in Kapitel 1.5 näher eingegangen.

Zur Klassifizierung von Poren haben sich die Begriffe Mikro-, Meso- und Makroporen etabliert (Tabelle 1).

Tabelle 1: Nomenklatur von Poren, nach [36].

Porendurchmesser [nm]	Bezeichnung
≤ 2	Mikroporen
2- 50	Mesoporen
>50	Makroporen

Eine wichtige Klasse mesoporöser Materialien sind die Zeolithe. Deren Strukturmerkmale sind verknüpfte [(Al, Si)O₄]-Tetraeder, die aufgrund ihrer Anordnung zueinander Hohlräume bilden [34, 35]. Diese Hohlräume sind Teil der Kristallstruktur, es sind also keine molekularen Schablonen (Template) zur Porenbildung nötig. Faujasit (Na₂Ca[Al₂Si₄O₁₂]₂ · 16 H₂O) und Natrolith (Na₂[Al₂Si₃O₁₀] · 2 H₂O) sind Beispiele für diese Materialien, die einerseits synthetisch hergestellt werden, andererseits auch in der Natur vorkommen.

Mikro- und mesoporöse Materialien zeichnen sich durch eine sehr große spezifische Oberfläche (~500-1500 m²/g) aus. Diese kann große Stoffmengen adsorbieren, was zahlreiche An-

wendungen ermöglicht. Ein weites Feld ist dabei die Katalyse. Dabei kann das poröse Material sowohl als Katalysator als auch als Katalysatorträger dienen. Ein Beispiel für ein poröses Oxid, das als solches katalytisch aktiv ist, ist Titandioxid [22, 37]. Die photoinduzierte katalytische Wirkung von TiO_2 beruht dabei auf der Bildung von Löchern unter Freisetzung von Elektronen, wobei Ti^{4+} durch die frei werdenden Elektronen zu reaktivem Ti^{3+} reduziert wird. An der Oberfläche entstehen $\text{TiO}\cdot$ -Radikale, die ihrerseits nun mit adsorbierten Spezies reagieren können [38].

In der heterogenen Katalyse können katalytisch aktive Substanzen an die Oberfläche von mesoporösen Materialien gebunden werden. Dies können beispielsweise Übergangsmetallkomplexe [39, 40] sein, die dadurch als Katalysator wirken, dass sie die Reaktionspartner in die Koordinationssphäre eines Übergangsmetallatoms und damit räumliche Nähe bringen. Ein weiterer Mechanismus beruht auf der Erleichterung eines nucleophilen Angriffs auf eines der Edukte durch die Koordinierung am Übergangsmetall. Zudem erfahren Moleküle durch die Bindung zu einem Übergangsmetall eine Aktivierung für weitere Reaktionsschritte. Ein solcher Mechanismus spielt bei der Hydrierung von Alkenen eine Rolle [41]. Auch feinst verteilte Metalle können auf die oxidischen Oberflächen aufgebracht werden [42, 43]. Deren katalytische Wirkung beruht auf unterschiedlichen Mechanismen, so zum Beispiel der Zerlegung von Wasserstoffmolekülen zu Wasserstoffatomen durch Platin oder Palladium bei Hydrierungsreaktionen [44].

Aufgrund der geringen Porengröße finden mesoporöse Materialien auch als Molekularsiebe Verwendung. Das Prinzip der Molekularsiebe besteht darin, dass Moleküle bestimmter Größe in die definierten Poren des Materials eindringen können. Sie werden dort durch van-der-Waals-Kräfte bzw. elektrostatische Anziehung festgehalten. Kleinere Moleküle verlassen die Pore schnell wieder, ohne festgehalten zu werden. Größere Moleküle hingegen können nicht in die Poren eindringen. Aufgrund ihrer ausgeprägt schmalen Porenradienverteilung sind hier besonders die oben beschriebenen Zeolithe von Bedeutung. Dadurch wird sogar die Trennung von H_2 , HD und D_2 sowie von o- und p-Wasserstoff möglich [44].

Bei neueren Anwendungen der Zeolithe wird zunehmend die Kombination von Filtration und Katalyse möglich. Ein Beispiel ist die selektive Hydrierung von Zimtaldehyd in Ruthenium-modifizierten Zeolithen [45]. Die Selektivität der Kondensation von Anilin zu Diphenylamin über katalytischen Molekularsieben in Abhängigkeit vom Si/Al-Molverhältnis in verschiedenen Zeolithen wurde von Hronec et al. untersucht [46].

Die Strukturaufklärung von Molekularsieben erfolgt beispielsweise durch Röntgendiffraktometrie [47] oder spezielle NMR-Methoden, wie die *Rotational Echo Adiabatic Passage DOu-*

ble Resonance (REAPDOR) NMR [48]. Abbildung 1 zeigt typische Strukturen von Zeolithen mit ihren definierten Poren und Hohlräumen, die sie als Molekularsiebe auszeichnen.

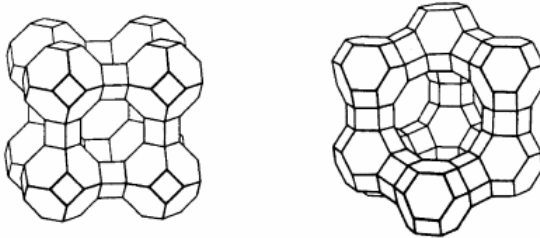


Abbildung 1: Typische Hohlraum-Strukturen von Molekularsieben (Zeolithen), aus [47].

Eine weitere besondere Klasse von mesoporösen Materialien sind die Aerogele. Deren besonderes Kennzeichen ist - wie in der Bezeichnung schon angedeutet - das sie zu einem wesentlichen Anteil aus Luft bestehen [36]. Sie sind aus einem sehr filigranen Gerüst aus Solpartikeln aufgebaut. Wie Abbildung 2 zeigt, ist dieses Gerüst ein verzweigtes, selbstähnliches System.

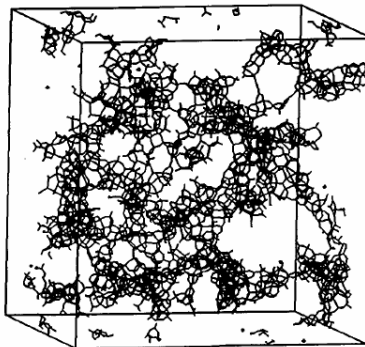


Abbildung 2: Modell der filigranen Aerogel-Struktur, aus [49].

Eine der herausragenden Eigenschaften ist die sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit der Aerogele. Diese beruht auf der sich in den Zwischenräumen der Gelstruktur befindlichen Luft. Daher