

---

# Mesoporöse Materialien: Nano-Casting und dreidimensionale Strukturierung

---

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Falk Heinroth

geboren am 21.02.1980 in Leipzig

2008

Referent: Prof. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Michael Wark

Tag der Promotion: 16.12.2008

## Danksagung

In dieser Arbeit sind die Ergebnisse meiner wissenschaftlichen Arbeit in den Jahren von 2005 bis 2008 zusammengestellt. Nach so einer langen Zeit möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich bei einigen Personen bedanken.

Prof. Peter Behrens möchte ich für die Freiheit und Unterstützung bei der Wahl des Themas und für die gute Betreuung dieser Arbeit danken. Auch außerhalb des Instituts fanden sich Ereignisse, während denen „Chef“ immer sein Interesse am „außer-chemischen“ Leben gezeigt hat. Mein Dank gilt der Möglichkeit meine bescheidenen schauspielerischen Fähigkeiten im Rahmen des „chemischen Theater“ zu verbessern und damit an, für eine naturwissenschaftliche Einrichtung, doch recht außergewöhnlichen Projekten teilnehmen zu dürfen.

Prof. Michael Wark danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und interessante Gespräche auf Tagungen.

Diese Arbeit ist sehr stark von interdisziplinärer Zusammenarbeit geprägt. Darum möchte ich an dieser Stelle allen meinen Kooperationspartnern danken. Dazu gehören Thorsten Schweizer, Carsten Reinhardt und Sven Passinger aus dem Arbeitskreis von Prof. Boris Chichkov vom Laser Zentrum Hannover sowie Dominic Gruss und Sven Müller vom Institut für Integrierte Produktion Hannover.

Dr. Michael Wiebcke möchte ich für die Unterstützung bei dieser Arbeit danken. Ich konnte zu fast jeder Tageszeit und an jedem Wochentag meine Fragen stellen und fast genauso oft meine Messungen am SAXS durchführen.

Dr. Armin Feldhoff und Julia Martynczuk danke ich für die TEM-Aufnahmen.

Lars Robben danke ich für kurzfristig aufgenommen Röntgendiffraktogramme.

Olga Kufelt und Birgit Beiße danke ich für die Anfertigung der TG-Messungen.

Songül Noyun gilt mein Dank für die Anfertigung von Stickstoff-Sorptionmessungen.

Reimar Münnekhoff möchte ich für die photographischen Aufnahmen danken.

Simon Münzer gilt ein großer Dank für die unzähligen Stunden, die wir am REM verbracht haben.

Weiter gilt mein Dank Britta Hering, Felix Brieler und Kay Schaper für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich danke außerdem allen Praktikanten und Hiwis, die oft die unschönen aber enorm wichtigen Dinge (HF abfiltrieren) im Forschungsalltag erledigen mussten. Hier seien besonders Imke Bremer als Schwerpunktpraktikantin und Hans-Christoph Schwarz als Hiwi erwähnt.

Ganz besonders möchte ich allen derzeitigen Mitarbeitern aus dem (Event-) Arbeitskreis für viele lustige und interessante Erfahrungen danken. Hierzu zählen Birgit Beiße, Imke Bremer, Felix Brieler, Janosch Cravillon, Nina Ehlert, Birgit Förster, Britta Hering, Olga Kufelt, Sven-Jare Lohmeier, Reimar Münnekhoff, Simon Münzer, Songül Noyun, Andreas Schaate, Kay Schaper, Andreas Schneider, Stephanie Steinhaus und Florian Walz. Mein Dank gilt natürlich auch den ehemaligen Mitstreitern wie Katrin Bokelman, Michael Jahns, Christin Menneking, Stefan Klingelhöfer und Boris Ufer.

Zu den eindrucksvollsten Momenten gehören sicherlich die beiden Theateraufführungen „The Chemical Ghostbusters“ und „ChemComm.TV“, die trotz Stress, verpasster Einsätze, Lampenfieber und nicht gelernter Texte eine Bereicherung im kollegialen Miteinander waren. Als immens wichtig empfand ich die Diskussionskultur im Seminar und (noch wichtiger) in der Teeküche, die im Arbeitskreis gepflegt wurde. Als weitere Aktivität bleibt mir die wöchentliche Fußballrunde und der damit verbundenen jährlichen Höhepunkt, der Chemiepokal in (schmerzender) Erinnerung.

Ein besonderer Dank gilt Simon mit dem ich seit dem ersten Labortag im Grundpraktikum bis zur Ende der Promotion ein Labor geteilt habe. Neben der Arbeit ist eine richtig gute Freundschaft entstanden, die ich nicht missen möchte. Das gleiche gilt für Nina und Britta, die im Studium des Öfteren dafür

gesorgt haben, dass ich die richtigen Vorlesungen besucht und die entsprechenden Klausuren geschrieben habe. Zu diesen im Studium entstandenen Freundeskreis gehören noch Simons Frau Janette, Ninas Mann Alex und Brittass Freund Knud, mit denen ich lustige Partys, Cocktail-Abende im Senã, Dänemarkaufenthalte und noch viel mehr verbinde.

Ein Dankeschön geht auch an meine ehemaligen WG-Mitbewohner Jürgen, Benedict und Sören, mit denen ich in wechselnder Konstellation zusammen gewohnt und eine Menge Spaß gehabt habe und auch noch habe.

Meinen Eltern danke ich für ihre uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen. Von Ihnen habe ich viele Eigenschaften „mitbekommen“, die mir im Studium und während der Promotion geholfen haben.

Am Ende möchte ich noch einen Menschen erwähnen, der mir besonders wichtig ist und das ist Friederike. Auch wenn sie das letzte Vierteljahr nicht bei mir war, so hat sie mir doch immer ein Ziel vor Augen geführt, um diese Arbeit zu vollenden.



## Inhaltsübersicht

Geordnete mesoporöse Materialien stehen aufgrund ihrer speziellen porösen Eigenschaften seit mehreren Jahren im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Der Schwerpunkt lag dabei weitgehend auf der Synthese dieser Verbindungen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hingegen vermehrt mit der Suche nach potentiellen Anwendungen für diese Materialien. Zu diesem Zweck wurden die beiden Bereiche funktionalisierte Schmierstoffe und hierarchische dreidimensionale Porenstrukturen näher untersucht.

Der Teilbereich der Arbeit, der sich mit funktionalisierten Schmierstoffen beschäftigt, hatte zum Ziel, aus mesoporösem Kohlenstoff und fluoreszierenden Nanopartikeln ein Kompositmaterial herzustellen, das für Prozesse in der Massivumformung eingesetzt werden kann. Ein Ansatz verfolgte die Möglichkeit, zunächst durch Nano-Casting die mesoporöse Wirtmatrix aufzubauen; in einem zweiten Schritt fand die Synthese von Terbium-dotierten Cerphosphat-Nanopartikeln in den Poren statt. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist in einer wässrigen Synthese die Nanopartikel direkt in die Porenkanäle der mesoporösen Kohle einzubauen. In einer alternativen Strategie wurde um die separat hergestellten Nanopartikel herum ein mesostrukturiertes Polymer aufgebaut, aus dem nach einer Verkokungsreaktion die mesoporöse Kohle gewonnen wurde. In ersten Untersuchungen konnten zusätzlich die Schmiereigenschaften der mesoporösen Kohle und der entsprechenden Kompositmaterialien nachgewiesen werden.

Der Aufbau hierarchischer dreidimensionaler Porenstrukturen gelang mit einer neu entwickelten Methode, bei der laserstrukturierte Template mit den selbststrukturierenden Synthesen von mesostrukturierten Materialien kombiniert wurden („top-down“ + „bottom-up“). Als Material für die Abformung kam neben mesoporösem Silica auch mesostrukturiertes Titandioxid zum Einsatz. Daneben konnte gezeigt werden, dass diese Methode nicht nur auf amorphe Substanzen beschränkt ist. So gelang es, dreidimensionale Strukturen auch aus kristallinem Titandioxid und zeolithischen Nanopartikeln zu erhalten.

**Stichworte:** mesoporöse Materialien, mesoporöse Kohlenstoffe, Nanopartikel, hierarchische Porenstrukturen, laserstrukturierte Template





## **Abstract**

Due to their special pore properties ordered mesoporous materials have been in the focus of scientific interest for many years. So far, the main goal of these investigations was to synthesize new materials. The present work however deals with the search for potential applications of these materials. For this purpose, two areas of application were chosen, functionalized lubricants and hierarchical three-dimensional pore-structures.

The aim of the first part of this work was to produce a composite material which consists of mesoporous carbon and luminescent nanoparticles and can act as a functionalized lubricant in forging processes. One approach to realize such a material is to start with the synthesis of mesoporous carbon by nano-casting followed by the intra pore formation of terbium doped cerium phosphate nanoparticles. Following this procedure it was possible to synthesize nanoparticles in an aqueous synthesis directly within the carbon pore channels. In an alternative strategy, the nanoparticles were fabricated separately and in a second step the mesostructured polymer was formed around these particles. After a carbonization process the mesoporous carbon could be obtained. Furthermore, first investigations were carried out in order to test the lubricant properties of mesoporous carbon and the according composite material.

In the second part of the work, the preparation of hierarchical three-dimensional pore structures by a combination of laser-based templates and the self-organization process of mesoporous materials is presented. For this approach mesoporous silica and mesostructured titania were used. In further investigations it has been possible to demonstrate that the developed strategy is not limited to amorphous materials. Three-dimensional structures could also be produced with crystalline titania and with zeolite nanoparticles.

**Keywords:** mesoporous materials, mesoporous carbon, nanoparticles, hierarchical pore structure, laser-structured templates



## **Erklärung**

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation „Mesoporöse Materialien: Nano-Casting und dreidimensionale Strukturierung“ selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 29.10.2008

Dipl.-Chem. Falk Heinroth



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis .....	XI
1 Einleitung.....	1
2 Allgemeine Grundlagen .....	11
2.1 Neuartige multifunktionale Schmierstoffe .....	11
2.1.1 Geordnete mesoporöse Materialien .....	12
2.1.2 Mesoporöser Kohlenstoff.....	13
2.1.3 Fluoreszierende Nanopartikel .....	25
2.2 Dreidimensionale hierarchische Porenstrukturen .....	34
2.2.1 Das Exotemplatverfahren mit kolloidalen Kristallen.....	36
2.2.2 Laserstrukturierte Polymere als Exotemplate.....	39
3 Analytische Methoden.....	47
3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	47
3.1.1 Röntgen-Weitwinkel-Pulverdiffraktometrie.....	47
3.1.2 Röntgen-Kleinwinkel-Pulverdiffraktometrie.....	48
3.2 Thermogravimetrie .....	48
3.3 Sorptionsmessungen.....	48
3.4 Infrarot-Spektroskopie .....	49
3.5 Elektronenmikroskopie .....	49
3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie.....	49
3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	50
3.6 Fluoreszenzmessungen.....	50
3.7 Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potentialmessungen .....	51
3.8 Röntgenfluoreszenzanalyse .....	51
3.9 Ringstauchversuch .....	51
4 Experimenteller Teil .....	55
4.1 Synthese mesoporöser Materialien .....	55
4.1.1 Mesoporöser Kohlenstoff CMK-3 .....	55
4.1.2 Synthese von SBA-15 .....	55
4.1.3 Mesoporöse Polymere.....	56
4.2 Synthese fluoreszierender CePO <sub>4</sub> :Tb-Nanopartikel .....	57

---

4.2.1	CePO <sub>4</sub> :Tb in Diphenylether .....	57
4.2.2	CePO <sub>4</sub> :Tb in Diethylenglycol.....	58
4.2.3	CePO <sub>4</sub> :Tb in Wasser .....	59
4.3	Synthese der Kompositmaterialien .....	59
4.3.1	Synthese der Nanopartikel in Anwesenheit von CMK-3 .....	59
4.3.2	Synthese der mesostrukturierten Polymere in Anwesenheit der Nanopartikel .....	59
4.4	Synthese hierarchischer Strukturen.....	60
4.4.1	Polystyrolkugeln als Template .....	60
4.4.2	Laserstrukturierte Template .....	60
5	Ergebnisse und Diskussion.....	65
5.1	Funktionalisierte mesoporöse Kohlenstoffe .....	65
5.1.1	Charakterisierung der mesoporösen Wirtmaterialien .....	65
5.1.2	Synthese von CePO <sub>4</sub> :Tb-Nanopartikeln .....	84
5.1.3	Charakterisierung der hergestellten Kompositmaterialien.....	95
5.1.4	Untersuchungen der Kompositmaterialien beim Einsatz als funktionalisierte Schmierstoffe .....	124
5.2	Dreidimensionale hierarchische Porenstrukturen .....	130
5.2.1	Polystyrolkugeln in der Opalstruktur als Exotemplate .....	130
5.2.2	Laserstrukturierte Template in der Synthese hierarchischer Porensysteme .....	136
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	165
7	Literaturangaben .....	173
8	Anhang .....	183

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Endo- und Exotemplatverfahrens. ....	2
Abbildung 1-2: Schematische Darstellung des Einsatzes von Kompositmaterial im Schmiedeprozess. ....	6
Abbildung 1-3: Synthesestrategie zur Herstellung hierarchischer Porenstrukturen durch laserinduzierte Exotemplate. ....	8
Abbildung 2-1: Graphitdomänen in porösem Kohlenstoff. ....	14
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Nano-Casting-Verfahrens. ....	16
Abbildung 2-3: Nano-Casting-Verfahren über 3 Stufen. ....	17
Abbildung 2-4: Funktionalisierter mesoporöser Kohlenstoff über das Nano-Casting-Verfahren. ....	18
Abbildung 2-5: Ausgangssubstanzen für die Synthese von Oligomeren. ....	21
Abbildung 2-6: Schema der Synthese von FDU-15 nach Zhao et al. [40]. ....	23
Abbildung 2-7: LaMer-Diagramm – Änderung der relativen Übersättigung mit der Zeit. ....	27
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Lumineszenz (links) und der Lumineszenz nach Energietransfer (rechts). ....	31
Abbildung 2-9: Energieniveaus des Systems $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ zur Veranschaulichung der Lumineszenz. ....	32
Abbildung 2-10: Syntheseverfahren zur Erzeugung inverser Opale. ....	37
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der drei möglichen Strukturen, die bei der Infiltration eines Opals auftreten können. ....	38
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der 1PP und 2PP (zur Verfügung gestellt vom LZH). ....	40
Abbildung 2-13: Seitenansicht einer mit der 1PP und 2PP polymerisierten Probe (zur Verfügung gestellt vom LZH). ....	41
Abbildung 2-14: Funktionsweise eines Negativ- und eines Positivresists. ....	42
Abbildung 2-15: Struktureller Aufbau von Ormocer <sup>®</sup> (links) und SU-8 (rechts). ....	43
Abbildung 2-16: Mit der 2PP produzierte dreidimensionale Strukturen. ....	44

Abbildung 3-1: Probenkörper vor (links) und nach (rechts) einem Ringstauchversuch.....	52
Abbildung 5-1: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme von a) SBA-15 und b) CMK-3.....	66
Abbildung 5-2: Simultane Thermoanalyse des CMK-3; (—) TG, (···) DTA.....	67
Abbildung 5-3: Stickstoff-Sorptionsisothermen von SBA-15 (●) und CMK-3 (■).....	68
Abbildung 5-4: Porenweitenverteilung berechnet mit der BJH- (● = SBA-15, ■ = CMK-3) und der NLDFIT- Methode (○ = SBA-15, □ = CMK-3).....	69
Abbildung 5-5: REM-Aufnahmen von a) SBA-15 und b) CMK-3. ....	70
Abbildung 5-6: TEM Aufnahmen von CMK-3; kleines Bild: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebiets. ....	70
Abbildung 5-7: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme des MW_01_100, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. ....	72
Abbildung 5-8: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-02-100, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. ....	73
Abbildung 5-9: Photographische Aufnahmen (a, c, e) und REM-Aufnahmen (b, d, f) von a) und b) unbehandeltem, c) und d) calciniertem und e) und f) verkoktem MW-01-150. ....	74
Abbildung 5-10: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-01-150, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. ....	76
Abbildung 5-11: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-02-150, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. ....	77
Abbildung 5-12: Stickstoff-Sorptionsmessung an MW-01-150 nach der Calcination.....	78
Abbildung 5-13: Stickstoff-Sorptionsmessungen an MW-01-150 (●) und MW-02-150 (■) nach der Verkokung.....	79
Abbildung 5-14: IR-Spektren von MW-01-150 a) direkt nach der Synthese, b) nach der Calcination und c) nach der Verkokung. ....	80
Abbildung 5-15: Thermogravimetrische Messungen an unbehandeltem (—), calciniertem (--) und verkoktem (···) MW-01-150. ....	82



Abbildung 5-16: TEM-Aufnahmen von a) MW-01-150 und b) MW-02-150 nach der Verkokung.....	83
Abbildung 5-17: Röntgendiffraktogramm von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ aus der Synthese in Diphenylether (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]). .....	84
Abbildung 5-18: DLS-Messung von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln in Methanol. .	85
Abbildung 5-19: TEM-Aufnahmen von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln.....	86
Abbildung 5-20: Fluoreszenz-Spektrum und photographische Aufnahme (oben rechts) der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ). 87	
Abbildung 5-21: Röntgendiffraktogramm von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ aus der Synthese in Diphenylether (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]). .....	88
Abbildung 5-22: Röntgendiffraktogramme von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol unter variierten Bedingungen (Probenbezeichnung a-e siehe Tabelle 5-1). .....	89
Abbildung 5-23: Simultane Thermoanalyse von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol; (—) TG, (···) DTA.....	90
Abbildung 5-24: TEM-Aufnahmen der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus Probe a (siehe Tabelle 5-1); kleine Bilder: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes.....	92
Abbildung 5-25: TEM-Aufnahmen der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus Probe d (siehe Tabelle 5-1). .....	93
Abbildung 5-26: Fluoreszenz-Spektrum der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ).....	93
Abbildung 5-27: Röntgendiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Diethylenglycol (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).....	96
Abbildung 5-28: Simultane Thermoanalyse des Kompositmaterials aus der Synthese in Diethylenglycol; (—) TG, (···) DTA. ....	97
Abbildung 5-29: Röntgendiffraktogramm des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Untersuchung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).....	98

Abbildung 5-30: Photographische Aufnahme des Kompositmaterials aus der Synthese in Diethylenglycol, angeregt mit UV-Licht.....	98
Abbildung 5-31: Röntgendiffraktogramme a) des Kompositmaterials aus der Synthese in Diphenylether und b) des verwendeten CMK-3 (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117])......	99
Abbildung 5-32: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Diphenylether.....	100
Abbildung 5-33: Simultane Thermoanalyse des Kompositmaterials aus der Synthese in Diphenylether; (—) TG, (···) DTA. ....	101
Abbildung 5-34: Röntgendiffraktogramm des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Untersuchung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117])......	102
Abbildung 5-35: Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials, a) direkt nach der Synthese, b) nach dem Waschen mit Ethanol für eine Woche. Die mit ↓ gekennzeichneten Reflexe können dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden. ....	103
Abbildung 5-36: Thermogravimetrische Messungen an CMK-3 (—), ungewaschenem Kompositmaterial (--) und gewaschenem Kompositmaterial (···). ....	104
Abbildung 5-37: Fluoreszenz-Spektrum und photographische Aufnahme (oben rechts) der Restmasse, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ).....	105
Abbildung 5-38: TEM-Aufnahmen des Kompositmaterials; kleines Bild: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes.....	106
Abbildung 5-39: a) STEM-Aufnahme des Kompositmaterials und b) EDX-Mapping der betreffenden Stelle (grün = Cer, blau = Terbium, rot = Phosphor).....	107
Abbildung 5-40: Röntgendiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser (Referenzlinien: pdf-Karte 4-632 [118]). ....	108
Abbildung 5-41: Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser. ....	109

Abbildung 5-42: TEM-Aufnahmen des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser; kleine Bilder: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes. ....	110
Abbildung 5-43: Simultane Thermoanalyse des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser; (—) TG, (···) DTA. ....	111
Abbildung 5-44: Röntgendiffraktogramm des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Untersuchung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]). ....	111
Abbildung 5-45: Fluoreszenz-Spektrum der CePO <sub>4</sub> :Tb Nanopartikel aus der Synthese, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ). ....	112
Abbildung 5-46: Stickstoff-Sorptionsmessungen an CMK-3 (■) und an dem Kompositmaterial aus der Synthese in Wasser (●). ....	113
Abbildung 5-47: a) STEM-Aufnahme des Kompositmaterials und b) EDX-Mapping der betreffenden Stelle (grün = Cer, blau = Terbium, rot = Phosphor). ....	114
Abbildung 5-48: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-01-150-CePO <sub>4</sub> :Tb; a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. ....	116
Abbildung 5-49: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. ....	117
Abbildung 5-50: Stickstoff-Sorptionsmessungen an MW-01-150-CePO <sub>4</sub> :Tb (●) und MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb (■) nach der Verkokung. ....	118
Abbildung 5-51: Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. Die mit ♦ gekennzeichneten Reflexe können den CePO <sub>4</sub> :Tb-Nanopartikeln und die mit ↓ gekennzeichneten Reflexe dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden. ....	119
Abbildung 5-52: Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb nach der Verkokung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]). Die mit ↓ gekennzeichneten Reflexe können dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden. ....	120

Abbildung 5-53: Thermogravimetrische Messungen an MW-02-150 (—) und MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb (---).....	121
Abbildung 5-54: TEM-Aufnahmen des Kompositmaterials MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb; kleines Bild: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes. ....	122
Abbildung 5-55: a) und c) STEM-Aufnahmen des Kompositmaterials MW-02-150-CePO <sub>4</sub> :Tb und b) und d) EDX-Mapping der betreffenden Stellen (grün = Cer, blau = Terbium, rot = Phosphor).....	123
Abbildung 5-56: Photographische Aufnahmen der Probenkörper nach dem Ringstauchversuch: a) ohne Schmierstoff, b) mit CMK-3 als Schmierstoff und c) mit kommerziellem Schmierstoff. ....	124
Abbildung 5-57: Photographische Aufnahme einer Probe unter UV-Licht nach dem Ringstauchversuch mit Kompositmaterial als Schmierstoff.....	127
Abbildung 5-58: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Probe nach dem Ringstauchversuch mit Kompositmaterial als Schmierstoff (schwarzer Kreis = durch $\mu$ -RFA-Messung untersuchte Stelle).....	128
Abbildung 5-59: REM-Aufnahmen eines unbehandelten künstlichen Opals aus Polystyrolkugeln (BASF).....	131
Abbildung 5-60: REM-Aufnahmen einer Opalstruktur nach dem Dip-Coating und der thermischen Behandlung. ....	132
Abbildung 5-61: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm einer Opalstruktur nach dem Dip-Coating.....	133
Abbildung 5-62: Röntgendiffraktogramme eines mit TiO <sub>2</sub> gedippten Opals a) vor der Calcination und b) nach der Calcination (Referenzlinien: Anatas, pdf-Karte: 21-1272 [121]). Die mit ↓ gekennzeichneten Reflexe können dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden.....	134
Abbildung 5-63: REM-Aufnahmen einer inversen Opalstruktur nach der Calcination bei 500 °C.....	135
Abbildung 5-64: Beschichtung von Linienstrukturen mit mesoporösem Silica. (a, d, g: Schematische Darstellung; a-c: unbehandeltes Polymer; d-f: mit	

mesostrukturiertem Silica beschichtetes Polymer; g-i: calciniertes mesoporöses Silica). .....	137
Abbildung 5-65: Röntgendiffraktogramm der Linienstruktur; a) beschichtet mit mesostrukturiertem Silica, b) beschichtet mit mesoporösem Silica nach der Calcination. ....	138
Abbildung 5-66: IR-Spektren a) des Acrylatmonomers sowie b) des uncalcinierten und c) des calcinierten mesoporösen Silicafilms. ....	139
Abbildung 5-67: Mit mesostrukturiertem Silica beschichtete Woodpile-Struktur; a) schematische Darstellung, b-d) REM-Aufnahmen. ....	141
Abbildung 5-68: Woodpile-Struktur aus mesoporösem Silica nach der Calcination; a) schematische Darstellung; b-d) REM-Aufnahmen. ....	142
Abbildung 5-69: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur, beschichtet mit mesostrukturiertem $\text{TiO}_2$ nach der Trocknung bei RT. ....	144
Abbildung 5-70: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur, beschichtet mit mesostrukturiertem $\text{TiO}_2$ , nach der Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen. ....	145
Abbildung 5-71: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur aus kristallinem $\text{TiO}_2$ nach der Calcination bei 300 °C. ....	146
Abbildung 5-72: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme einer mit mesostrukturiertem $\text{TiO}_2$ beschichteten Woodpile-Struktur; a) nach der Trocknung, b) nach der thermischen Nachbehandlung und c) nach der Calcination. ....	148
Abbildung 5-73: Röntgendiffraktogramm einer calcinierten Woodpile-Struktur aus kristallinem $\text{TiO}_2$ (Referenzlinien: Anatas, pdf-Karte: 21-1272 [121]). ....	149
Abbildung 5-74: Röntgendiffraktogramm der Silicalit-1-Nanopartikel. ....	151
Abbildung 5-75: DLS-Messung der Partikelgrößenverteilung der Silicalit-1-Nanopartikel in Wasser. ....	151
Abbildung 5-76: Zeta-Potentialmessung an Silicalit-1-Nanopartikeln in Methanol (schwarze Kurve = Fit). ....	152

---

Abbildung 5-77: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Abscheidung von Silicalit-1-Nanopartikeln.....	154
Abbildung 5-78: Röntgendiffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel auf dem Glassubstrat a) vor und b) nach der Calcination.....	156
Abbildung 5-79: Röntgendiffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel als Pulver a) vor und b) nach der Calcination.....	156
Abbildung 5-80: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur aus Silicalit-1-Nanopartikeln nach der Calcination. ....	157
Abbildung 5-81: Röntgendiffraktogramm der Sodalith-Nanopartikel.....	159
Abbildung 5-82: DLS-Messung der Sodalith-Nanopartikel in Wasser. ....	160
Abbildung 5-83: Zeta-Potentialmessung an Sodalith-Nanopartikeln in Methanol (schwarze Kurve = Fit). ....	160
Abbildung 5-84: Röntgendiffraktogramme der Sodalit-Nanopartikel a) als Pulver und b) auf dem Glassubstrat.....	161
Abbildung 5-85: Woodpile-Struktur aus Sodalith-Nanopartikeln nach der Calcination.....	162

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Übersicht der möglichen Template und Produkte. ....	4
Tabelle 4-1: Übersicht über die Mikrowellensynthesen der meso- strukturierten Polymere. ....	57
Tabelle 4-2: Übersicht der CePO <sub>4</sub> :Tb-Ansätze in DEG. ....	58
Tabelle 4-3: Übersicht der Ansätze für nanokristalline Zeolithe. ....	63
Tabelle 5-1: Übersicht der Teilchengrößen der in Diethylenglycol hergestellten CePO <sub>4</sub> :Tb Nanopartikel. ....	89
Tabelle 5-2: Übersicht über die Reibfaktoren und Reibkoeffizienten in Abhängigkeit der verwendeten Schmierstoffe. ....	125
Tabelle 5-3: Ergebnisse der $\mu$ -RFA -Untersuchung. ....	129
Tabelle 8-1: Reflex-Liste des Silicalit-1. ....	183
Tabelle 8-2: Reflex-Liste des Sodaliths. ....	185





## 1 Einleitung

Das wissenschaftliche Interesse an porösen Materialien ist in den letzten Jahren kontinuierlich gewachsen. Ausschlaggebend ist hierfür, dass mit ansteigender Porosität solcher Stoffe ihre Oberfläche dramatisch zunimmt. Diese Eigenschaft verspricht eine Vielzahl von Anwendungen, sei es als Molekularsieb, in der heterogenen Katalyse, der Sorption oder als Speichermedium. Die gebräuchlichste Einteilung solcher poröser Festkörper ist sicherlich die über ihre Porengröße, gemäß derer die IUPAC [1] diese Stoffe in drei Gruppen gliedert. Neben den mikroporösen Systemen mit einer Porengröße bis 2 nm gibt es die mesoporösen und makroporösen Festkörper mit Porendurchmessern von 2–50 nm bzw. von über 50 nm. Diese Einteilung berücksichtigt jedoch nicht die jeweilige Ordnung in den Festkörpern. So gibt es in den mikroporösen Zeolithen eine Ordnung der Poren sowie eine im atomaren Längenbereich, da diese Materialien kristallin vorliegen. Bei mesoporösen Silicaten wiederum liegt nur eine Ordnung der Poren vor, wohingegen der eigentliche Festkörper amorph ist. Silicatische Gläser oder Gele zeigen dagegen überhaupt keine Ordnung, weder in ihrem Porensystem noch im atomaren Bereich [2].

Eine weitere mögliche Einteilung der porösen Festkörper erschließt sich über ihren Herstellungsweg. Um gezielt zu porösen Materialien zu gelangen, ist der Einsatz von Schablonen, sogenannten Templaten erforderlich. Diese Template übernehmen, neben ihrer Funktion als Platzhalter für die späteren Poren, teilweise auch eine strukturierende Aufgabe. Sie geben durch geeignete Wahl nicht nur die Form und Größe der Poren vor, sondern besitzen auch einen Einfluss auf die Porenanordnung, wie z. B. bei mesoporösen Silicaten [3]. Die Template können wiederum in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Analog zu den in der Biologie verwendeten Bezeichnungen Endo- und Exoskelett können die Template als Endo- und

Exotemplate bezeichnet werden (Abbildung 1-1) [2]. Die Bezeichnungen weiches (soft-template) und hartes (hard-template) Templat sind weitere übliche Bezeichnungen in vielen wissenschaftlichen Publikationen für die gleichen Zusammenhänge.

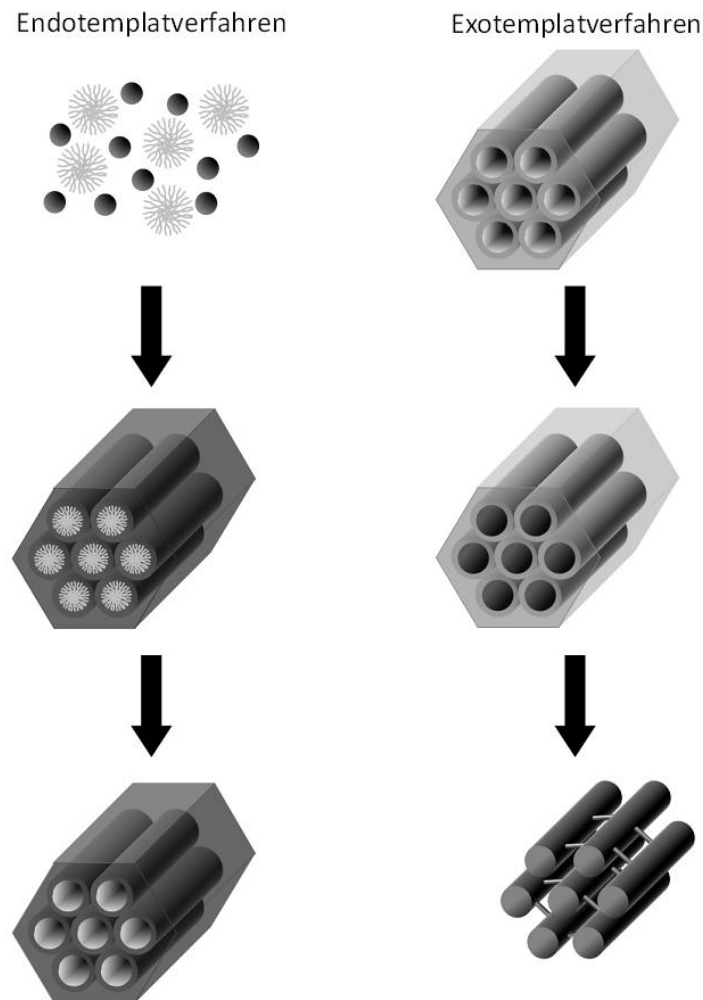


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Endo- und Exotemplatverfahrens.

Das Konzept der Endotemplate beruht auf der Annahme, dass um eine molekulare oder supermolekulare Spezies herum sich der Festkörper, z.B. durch einen Sol-Gel Prozess bildet. Als typische Vertreter diese Art wären die lyotropen Flüssigkristalle zu nennen, die von ionischen Tensiden gebildet werden, und die als Produktklasse die M41S-Materialien liefern. Im weiteren Sinne wird auch die Herstellung der Zeolithe dem Endotemplatverfahren zugeordnet [2], wobei hier allerdings der Begriff Templat unpassend ist. In

der Zeolithsynthese wird die strukturgebende Spezies als SDA (structure directing agent) bezeichnet, da es sich hierbei um einzelne Moleküle handelt, wobei meist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem SDA und der gebildeten Struktur besteht. Eine relativ neue Substanzklasse, die mit dem Konzept der weichen Template hergestellt werden kann, sind die mesostrukturierten Polymere. Durch thermische Behandlung können diese Polymere in poröse Festkörper überführt werden. Das eröffnet die Möglichkeit, neue Materialien, wie sie eher aus der makromolekularen Chemie bekannt sind, für die Synthese von porösen Festkörpern in Betracht zu ziehen.

Im Gegensatz dazu wird beim Exotemplatverfahren ein starrer poröser Festkörper als formgebendes Gerüst verwendet, der mit der Vorstufe eines anderen Feststoffs infiltriert wird. Wenn das zu infiltrierende poröse System eine dreidimensionale Porenstruktur aufweist, lässt sich nach dem Entfernen des Gerüsts eine Negativform des ursprünglichen Materials erhalten. Dies wird als Nano-Casting bezeichnet. Beispielhaft hierfür ist die Synthese des mesoporösen Kohlenstoffs CMK-3, der mit dem ebenfalls mesoporösen SBA-15 als Exotemplat hergestellt wird [4].

Der Exotemplatmechanismus kann noch ausgeweitet werden, da definitionsgemäß ein Exotemplat nur einen starren porösen Festkörper bezeichnet. Beispielsweise bilden Polystyrol-Kugeln durch Selbstorganisation eine dichte Kugelpackung mit den dazugehörigen Hohlräumen aus [5]. Die Hohlräume können mit einer geeigneten Substanz infiltriert werden. Im Anschluss kann die Kugelpackung leicht durch Verbrennung entfernt werden und zurück bleibt ein dreidimensionaler Abdruck. Das als Gerüst dienende Porensystem ist dabei nicht nur auf den Nanometerbereich limitiert. Denkbar ist auch der Einsatz von sogenannten Holzstapelstrukturen (woodpile structures) oder anderen dreidimensionalen Strukturen, die ebenfalls infiltriert oder beschichtet werden können. Nachdem das Gerüst entfernt wurde, können sich so interessante poröse Materialien im

Micrometermaßstab ergeben. Sogar eine Kombination des Exo- und Endotemplatmechanismus ist bei der Verwendung von laserstrukturierten Template möglich. So könnte es sich bei dem infiltrierenden Feststoff wiederum um ein Material handeln, das durch die Verwendung eines Endotemplats Porosität erlangt. Das Ergebnis wäre ein Material, das sich durch ein hierarchisches Porensystem, im Nano- sowie im Micrometermaßstab, auszeichnet.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 1-1 die beiden Templatverfahren mit ihren unterschiedlichen Funktionsweisen und einige Produktbeispiele gegenübergestellt.

Tabelle 1-1: Übersicht der möglichen Template und Produkte.

	<b>Endotemplate</b>	<b>Exotemplate</b>	
<b>Größenordnung</b>	nm	nm	nm, $\mu\text{m}$
<b>Funktionsweise</b>	Einschluss von molekularen Spezies in den wachsenden Festkörper	Synthese des Materials innerhalb starrer poröser Feststoffe	Synthese mesoporöser Materials innerhalb starrer makroskopisch strukturierter Feststoffe
<b>Template</b>	mesostrukturen von z.B. Block-Copolymeren wie F-127, P123	mesoporöse Feststoffe wie SBA-15, SBA-16, MCM-48	makrostrukturierte Polymere wie ORMOCER®, Opale
<b>Produkte</b>	mesoporöse Silica z.B. SBA-15, MCM-41, MCM-48	mesoporöse Metalloxide z.B.: MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mesoporöse makrostrukturierte Filme z.B.: 3D Strukturen aus SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
	mesoporöse Polymere und Kohlen z.B. FDU-15	mesoporöse Kohlen z.B.: CMK-3	makrostrukturierte Filme z.B.: inverse Opale aus TiO <sub>2</sub>

Diese Arbeit nutzt einige der benannten Templatmechanismen in neuartigen Kombinationen, die zu neuen porösen Materialien führen. Die Anforderungen an die neuen Materialien wurden dabei vor dem Hintergrund reeller Anwendungen formuliert. Konkret gehören die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse zwei Themenkreisen an: Der Entwicklung neuartiger funktionaler Schmierstoffe und der gezielten Konstruktion hierarchischer Porensysteme.

Der Einsatz von Schmierstoffen ist in vielen Bereichen wie zum Beispiel der Massivumformung elementar. Die primäre Aufgabe des Schmierstoffs liegt in der Vermeidung des Kontaktes zwischen Werkstück und Werkzeug, wodurch diese vor Verschleiß geschützt werden. Damit einhergehend tritt eine Verminderung der Reibungsverluste auf, die zu einer Minimierung des Kraft- und Energiebedarfs führen [6]. Zu diesem Zweck ist eine Reihe von Schmierstoffen in Gebrauch, angefangen von Schmierölen über gasförmige Schmierstoffe bis hin zu Festschmierstoffen. Ein typischer Vertreter der Festschmierstoffe ist sicherlich der Graphit, dessen Schmiereigenschaften auf der leichten Spalt- und Verschiebbarkeit parallel zu den Kohlenstoffschichten beruht. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Schmiedeprozessen ist die Risskontrolle, bei der durch eine optische Analyse sowohl das Werkstück als auch das Werkzeug untersucht werden müssen. Um zu einer Verkürzung der Prozesskette zu gelangen, wäre es sinnvoll, direkt vor Ort eine praktikable Untersuchungsmethode zu besitzen, die es erlaubt, Werkstück oder Werkzeug auf mögliche Haarrisse zu untersuchen. Eine Möglichkeit, diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist der Einsatz thermisch und mechanisch stabiler fluoreszierender Materialien, die mithilfe einer einfachen UV-Lampe zum Emittieren von Licht gebracht werden können. Aufgrund der zu erwartenden Ausmaße der Haarrisse sollten die Abmessungen der fluoreszierenden Materialien den Längenbereich von einigen Nanometern nicht übersteigen. Um die fluoreszierenden Nanopartikel an den Schmiedeprozessen teilnehmen zu lassen, müssen diese in geeigneter Form auf das Werkstück oder Werkzeug aufgetragen werden. Eine Möglichkeit

wäre es, die fluoreszierenden Nanoteilchen in eine Matrix einzubringen, die gleichzeitig als Schmiermittel dient und deren Schmiereigenschaften nicht schlechter sind als die kommerziell erhältlicher Schmiermittel. Denkbar sind hier mesoporöse Kohlenstoffe wie z.B. CMK-3, die mit ihren Poren von ca. 3 nm als Wirt für die Nanopartikel dienen können. In Abbildung 1-2 ist der mögliche Prozess schematisch dargestellt. Nach der Belegung des mesoporösen Kohlenstoffs mit den fluoreszierenden Nanopartikeln wirkt die kohlenstoffhaltige Matrix in dem Schmiedeprozess zuerst als Schmierstoff, wird aufgrund der entstehenden hohen Temperaturen verbrannt und gibt dabei die fluoreszierenden Nanopartikel frei, die sich bevorzugt in den Rissen ansammeln sollten.

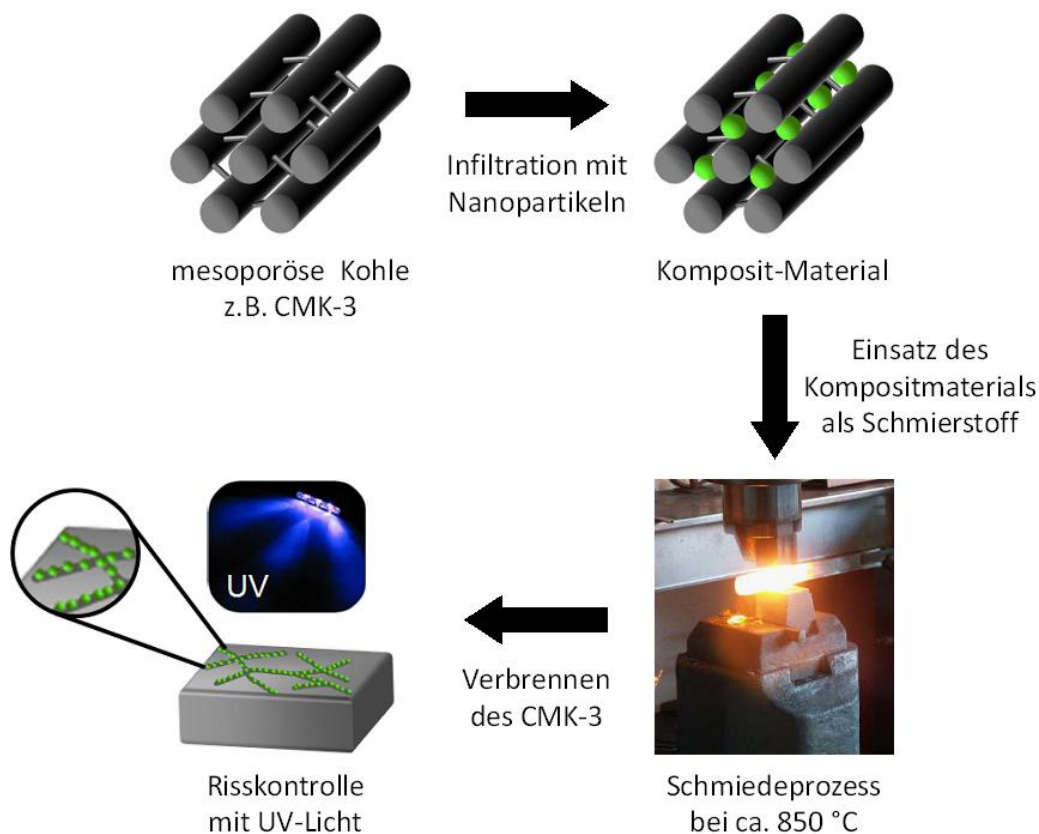


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung des Einsatzes von Kompositmaterial im Schmiedeprozess.

Die Intention dieses Teils der Arbeit ist es, geeignete fluoreszierende Nanopartikel zu synthetisieren und mit diesen die mesoporösen kohlenstoffhaltigen Materialien zu belegen, so dass ein stabiler, für

Schmiedeprozesse nutzbarer, funktionalisierter Kohlenstoff entsteht. Unter dem Begriff funktionalisierter Kohlenstoff wird im Weiteren ein Kompositmaterial verstanden, dass aus einer Wirtmatrix, z.B. CMK-3, und einem Gastmaterial, z.B.  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ , besteht. Es gibt prinzipiell zwei Ansätze, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen, um zu einem solchen Kompositmaterial zu gelangen. Eine Möglichkeit ist, zunächst die mesoporöse Kohlenstoffmatrix aufzubauen, in deren Poren in einem zweiten Schritt die entsprechenden Nanopartikel hergestellt werden. Die Alternative besteht darin, um die zuvor gefertigten Nanopartikel herum die mesoporöse Kohlenstoffstruktur aufzubauen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll darüberhinaus ein neues Verfahren zur Herstellung hierarchischer Porenstrukturen entwickelt werden, das aus der Kombination von laserstrukturierten Templaten mit den selbststrukturierenden Synthesen von mikroporösen und mesoporösen Materialien besteht. Es treffen also ein „bottom-up“- und „top-down“-Ansatz aufeinander, was einen innovativen Ansatz zur Synthese von hierarchischen Porenstrukturen eröffnet. Ausgangspunkt des Konzeptes, das in Abbildung 1-3 dargestellt ist, sind mittels der 2-Photonen-Polymerisation strukturierte Polymere, wie sie im weiteren Verlauf der Arbeit eingehend beschrieben werden. Wenn ein derartiges Polymer ein dreidimensionales Porengerüst aufweist, wie es bei den Holzstapel-Strukturen (woodpile structures) der Fall ist, kann es analog zu dem schon beschriebenen Exotemplatverfahren eingesetzt werden. Das Porensystem kann mit diversen anorganischen Materialien gefüllt werden und nachdem das Polymer, z.B. durch Calcination, entfernt wurde, kann ein dreidimensionales Replikat erhalten werden. Die Wände der erhaltenen Strukturen können weitere Poren im Meso- und Mikrobereich enthalten. Die Mesostrukturen sind über endotemplatvermittelnde Synthesen direkt beim Auffüllen oder Beschichten der Makroporen erhältlich.

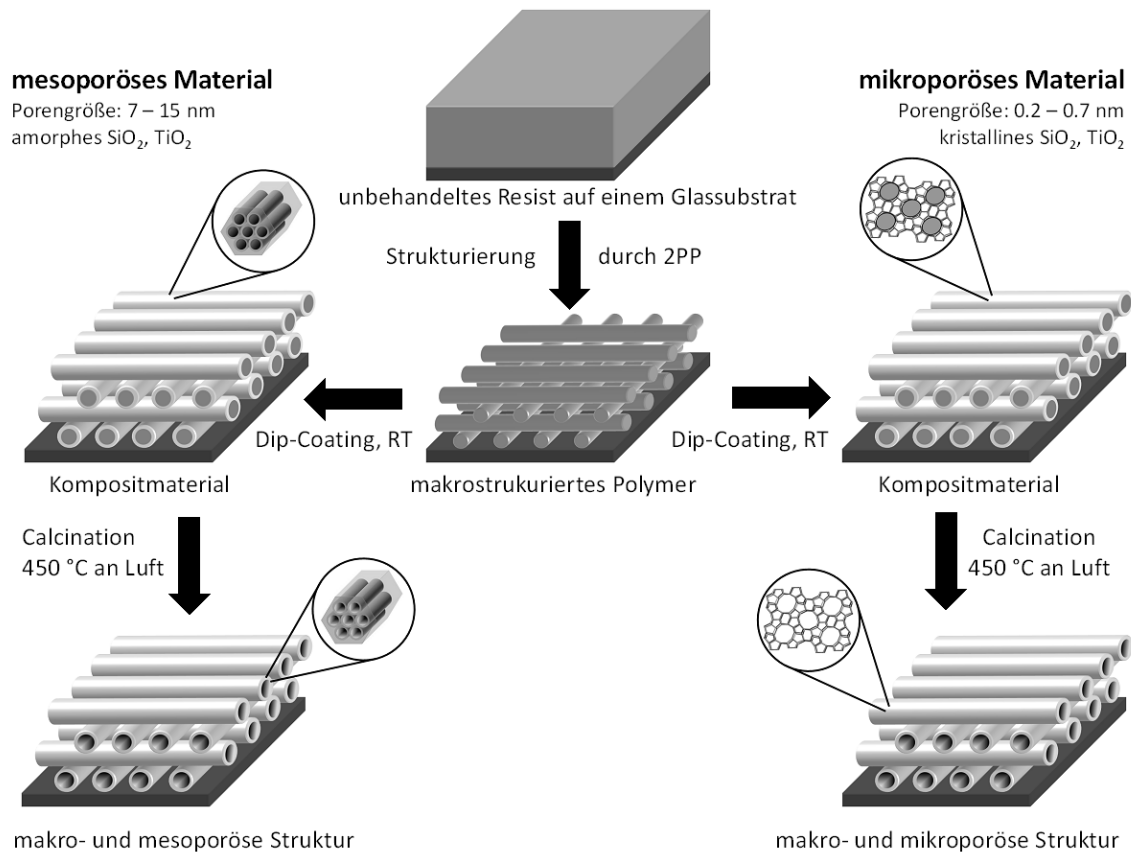


Abbildung 1-3: Synthesestrategie zur Herstellung hierarchischer Porenstrukturen durch laserinduzierte Exotemplate.

Am einfachsten kann ein solcher Vorgang mit einem Dip-Coating-Prozess realisiert werden. Durch anschließende Calcination können die Endo- und Exotemplate in einem Schritt entfernt werden, wodurch ein hierarchisches Meso-Makro-System erhalten wird (Abbildung 1-3, links) [7]. Bei der Synthese von mikroporösen Porenwänden erscheint die direkte Synthese auf dem Polymer nicht als der geeignete Weg, da bei den zumeist kristallinen Materialien anspruchsvollere Reaktionsbedingungen benötigt werden, die mit den verwendeten Polymeren nicht zu vereinbaren sind. Daher bietet es sich an, zuerst das mikroporöse Material in Form von Nanopartikeln zu synthetisieren und anschließend auf dem Polymer abzuschneiden. Hierauf folgt ein Sinterprozess, damit die Partikel zusammenwachsen und nach dem Entfernen des Gerüsts ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden können. Das Ergebnis dieses Prozesses ist eine hierarchische Struktur mit Mikro- und Makroporen (Abbildung 1-3, rechts). Im Bereich der mesoporösen Materialien scheint der Einsatz von SBA-15 vielversprechend, währenddessen im



---

mikroporösen Bereich die Nanopartikel der Zeolithtypen Silicalit-1 [8] und Sodalith getestet werden sollen [9]. Titandioxid kann als mesoporöses Material abgeschieden werden, bietet jedoch auch die Möglichkeit, im Anschluss daran in ein kristallines Produkt überführt zu werden.



## 2 Allgemeine Grundlagen

Im folgenden Teil sollen die theoretischen Hintergründe der zu bearbeitenden Themen erläutert und zusammengefasst werden. Diese Arbeit ist im Kontext des weiten Gebiets der Synthese und Verwendung von porösen Materialien angesiedelt. Aufgrund der Komplexität der verschiedenen Themenbereiche ist dieser Teil in zwei Unterabschnitte gegliedert. Der erste Abschnitt befasst sich mit funktionalisiertem mesoporösen Kohlenstoff, der als Schmiermittel in Betracht kommen könnte. Nach einer kurzen Darstellung der Motivation wird auf die verschiedenen Strategien für die Herstellung von mesoporösem Kohlenstoff eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf der Definition des Begriffs Nano-Casting und auf den mesostrukturierten Polymeren. Daran schließt sich eine kurze Betrachtung der Bildungsmechanismen von Nanopartikeln an, gefolgt von einer Zusammenfassung über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der nanoskaligen Lanthanoidphosphate. Anschließend werden die Lumineszenz der Lanthanoide und die speziellen Eigenschaft des verwendeten Systems explizit erklärt. Im zweiten Teil werden, nach einer kurzen Erläuterung hierarchischer Systeme, die verschiedenen Ansätze, die bisher zum Aufbau dreidimensionaler hierarchischer Strukturen Verwendung finden, dargestellt. Besondere Aufmerksamkeit wird im weiteren Verlauf des Kapitels den kolloidalen Kristallen und laserstrukturierten Templaten geschenkt.

### 2.1 Neuartige multifunktionale Schmierstoffe

Wie in der Einleitung schon erwähnt, bieten sich mesoporöse Materialien besonders für Funktionalisierungen in den Poren an. Neben vielen Möglichkeiten der Funktionalisierung scheint besonders der Einbau von fluoreszierenden Nanopartikeln z.B. Cerphosphat, das mit Terbium dotiert

wurde, in mesoporösen Kohlenstoff interessant. Solch ein Material kommt möglicherweise für den Einsatz als funktionalisiertes Schmiermittel in der Halbwarmumformung in Frage. Aus diesem Grund werden in dem folgenden Abschnitt verschiedene Ansätze zur Herstellung mesoporöser Kohlenstoffe und nanoskaliger Lanthanoidphosphate vorgestellt.

### 2.1.1 Geordnete mesoporöse Materialien

Das wissenschaftliche Interesse an mesoporösen Festkörpern begann, als von der Mobil Oil Corporation Anfang der Neunziger Jahre mesoporöse Silica-Materialien mit enger Porenweitenverteilung, die sogenannte M41S-Familie, vorgestellt wurde [10,11]. Neben deren bekanntestem Vertreter MCM-41 ist heute eine Vielzahl von weiteren Strukturtypen, wie z. B. SBA-15 [3] oder KIT-6 [12] bekannt. Darüber hinaus konnte das vorgestellte Konzept erfolgreich auf andere Materialien, wie Metalloxide [13], Sulfide [14], Phosphate [15], Borate [16] und sogar Metalle [17] übertragen werden. Allerdings erreicht die Qualität der Porenordnung und die erzielte Oberfläche bei diesen Materialien in der Regel nicht das hohe Niveau der silicatischen Mesostrukturen. All die unterschiedlichen Strukturtypen und Materialien eint, dass ihre Porenwände aus amorphem anorganischen Material aufgebaut sind und dass sie mit Hilfe des Endotemplatverfahrens hergestellt werden können. Wie in der Einleitung schon kurz erwähnt, finden in dem Konzept des Endotemplatverfahrens selbstorganisierende Molekülaggregate Verwendung, um die herum die anorganische Komponente aufgebaut wird. Prinzipiell kann hierbei zwischen dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (TLCT = true liquid crystal templating) und dem Mechanismus der kooperativen Selbstorganisation (CSA = cooperative self-assembly mechanism) unterschieden werden. Bei dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus bildet die supermolekulare Spezies einen lyotropen Flüssigkristall aus, um den herum die anorganische Phase kondensiert. Die meisten Synthesen von geordneten mesoporösen Festkörpern können jedoch der kooperativen Selbstorganisation zugeordnet werden, da häufig die Konzentration von selbststrukturierenden Molekülaggregaten viel zu gering

ist, als dass sich ein Flüssigkristall ausbilden könnte und da die starken Wechselwirkungen zwischen den selbstorganisierten Tensidphasen und den anorganischen Baueinheiten eine Umstrukturierungen auslösen. Der kooperativen Selbstorganisation zufolge interagieren die selbststrukturierende und die anorganische Komponente so miteinander, dass zuerst Intermediate aus beiden entstehen, die am Ende zu einem mesostrukturierten Material führen. Eine Variante solcher Prozesse ist die durch Verdampfung induzierte Selbstorganisation (EISA = evaporation induced self-assembly) [18,19]. Dieses Verfahren wird bei der Herstellung von mesostrukturierten Filmen und Monolithen angewendet und beruht auf der Erzeugung eines Konzentrationgradienten durch das Verdampfen des Lösemittels und der damit verbundenen Selbstorganisation der anorganischen Spezies um das Templat. Die Entfernung des Templates, die in allen Fällen notwendig ist, um ein mesoporöses Material zu erhalten, erfolgt allgemein durch Calcination, gelingt jedoch auch durch Extraktion mit Lösungsmitteln, z. B. mit Ethanol [3].

### 2.1.2 Mesoporöser Kohlenstoff

Eine Ausnahme auf dem Gebiet der mesoporösen Festkörper bildete lange Zeit Kohlenstoff, der sich mit dem soeben beschriebenen Syntheseansatz über Endotemplate nicht herstellen ließ. Im Vergleich zu den schon bekannten porösen Kohlen wie z.B. Aktivkohle verspricht indessen gerade mesoporöser Kohlenstoff mit seiner wesentlich größeren spezifischen Oberfläche und seiner Porenordnung eine Vielzahl von interessanten Anwendungen. So können die geordneten Poren als Nanoreaktoren angesehen werden, in denen gezielt Metallcluster in der Größenordnung von einigen Nanometern aufgebaut werden können. Solche beladenen Kohlen könnten Einsatz in der Katalyse z.B. in der Elektrokatalyse, wie sie in der Brennstoffzellentechnik genutzt wird, finden [20]. Darüberhinaus sind auch Untersuchungen angestellt worden, mesoporösen Kohlenstoff als Kondensatormaterial [21], sowie zur Immobilisierung [22] von biorelevanten Molekülen wie Proteinen und Peptiden einzusetzen. Eine weitere interessante Eigenschaft ergibt sich

aus den vorliegenden Bindungsverhältnissen im Kohlenstoff selbst. Im amorphen Kohlenstoff liegen beliebige  $sp^2 : sp^3$ -Hybridisierungsverhältnisse vor, die sich durch sehr hohe Temperaturen in Richtung  $sp^2$ -Hybridisierung verschieben lassen, so dass der Kohlenstoff einen graphitischen Charakter bekommt. Durch solche graphitischen Domänen (Abbildung 2-1) lassen sich die Leitfähigkeit und andere interessante Eigenschaften des Graphits auf den mesoporösen Kohlenstoff übertragen. Dieser Zugewinn an nützlichen Eigenschaften geht allerdings auf Kosten der Oberfläche und der Ordnung der Porenstruktur. Dessen ungeachtet ergeben sich für solche Materialien elektrochemische Anwendungsmöglichkeiten wie etwa in Brennstoffzellen oder Lithium-Ionen Batterien [23,24].

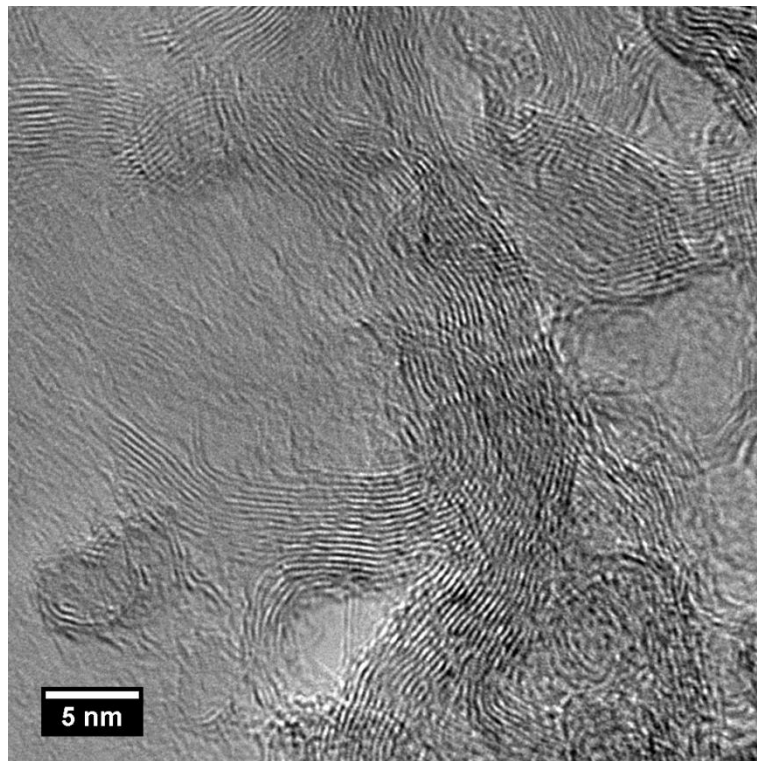


Abbildung 2-1: Graphitdomänen in porösem Kohlenstoff.

### 2.1.2.1 Exotemplatverfahren zur Synthese mesoporösen Kohlenstoffs

Ein erster Durchbruch bei der Synthese von mesoporösem Kohlenstoff gelang im Jahr 1999. Die Gruppen von Ryoo et al. und Lee et al. konnten zum ersten Mal zeigen, dass es über das Exotemplatkonzept möglich ist, Kohlenstoff zu synthetisieren, der, im Gegensatz zu den bis dahin bekannten porösen

Kohlen, über ein geordnetes Porensystem mit einer verhältnismäßig schmalen Porenweitenverteilung verfügt [25,26]. Als hartes Templat diente der MCM-48, dessen Poren mit Saccharose als Kohlenstoffquelle aufgefüllt wurden. Der MCM-48 mit der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ , besitzt eine kubische Porenstruktur aus zwei dreidimensionalen, sich gegenseitig durchdringenden Kanalsystemen, die nicht miteinander verbunden sind. Das nach der Infiltration erhaltene Kompositmaterial wurde einer Temperatur von ca. 1000 °C unter Vakuum oder Schutzgas ausgesetzt, wodurch reiner Kohlenstoff entstand. Nach der Entfernung des silicatischen Exotemplates mit Flusssäure oder Natronlauge konnte zwar kein direktes Kohlenstoffreplikat erhalten werden, stattdessen bildete sich ein Material mit der niedrigeren Symmetrie der Raumgruppe  $I4_132$ . Es konnte jedoch gezeigt werden, dass es mit Hilfe des Exotemplatmechanismus möglich ist, Porosität auf andere Materialien zu übertragen. Für den so gewonnenen mesoporösen Kohlenstoff setzte sich die Nomenklatur CMK-1 (Carbon Mesopores from Korea) durch. Ein Jahr später gelang es dann Jun und seinen Mitarbeitern zum ersten Mal, ein wirkliches Kohlenstoffreplikat des eingesetzten Templates zu synthetisieren [4]. Als Exotemplat wurde anstatt des MCM-48 der hexagonale SBA-15 mit der Raumgruppe  $p6mm$  eingesetzt. Der erhaltene mesoporöse Kohlenstoff mit der Bezeichnung CMK-3 wies nach der Entfernung des Siliciumdioxids die gleiche Raumgruppe wie das eingesetzte Templat auf, was es erlaubte, hier erstmals von einem Nano-Casting zu sprechen.

Laut Definition bezeichnet der Begriff Casting (engl. für Gießen), das Füllen der Hohlräume einer Gussform mit einem gewünschten Material und das Entfernen der Gussform, was schlussendlich zu einem Replikat der ursprünglichen Gussform führt. Wenn sich dieser Prozess nicht im Makrometerbereich, sondern im Maßstab von einigen Nanometern bewegt, ist es legitim, vom Nano-Casting zu sprechen [27]. In Abbildung 2-2 ist anhand der Herstellung des CMK-3 schematisch die Funktionsweise des Nano-Castings gezeigt.

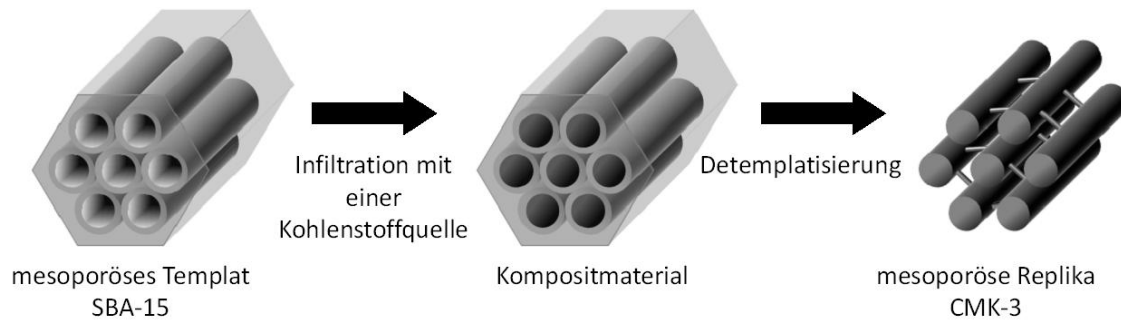


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Nano-Casting-Verfahrens.

Der verwendete SBA-15 weist als Hauptporensystem ein eindimensionales hexagonales Porensystem auf. Aus diesem Grund sollte es nicht möglich sein, mit diesem Strukturtyp ein dreidimensionales Replikat zu erhalten. Der SBA-15 besitzt jedoch aufgrund seines Herstellungsprozesses, bei dem als Endotemplate Block-Copolymere fungieren, zusätzlich noch Mikroporen, die die hexagonal angeordneten Mesoporen miteinander verbinden [28]. Bei der Infiltration werden diese Mikroporen, wie alle anderen Poren, mit der Kohlenstoffquelle aufgefüllt und erzeugen somit nach der Detemplatisierung eine starre Verknüpfung zwischen den gebildeten Kohlenstoffstäben, was ein dreidimensionales Porensystem zur Folge hat. Fehlen solche Mikroporen in einer ein- oder zweidimensionalen Templatstruktur, wie es beispielsweise im MCM-41 mit der gleichen Raumgruppe der Fall ist, so wird nur eine ungeordnete Ansammlung von Kohlenstoffstäbchen erhalten. Mittlerweile sind fast alle zugänglichen mesoporösen Siliciumdioxidverbindungen auf ihre Eignung als Exotemplat für die Synthese von mesoporösen Kohlenstoff getestet worden. Gleichzeitig wurden auch die Kohlenstoffquellen variiert, um zu untersuchen, welchen Einfluss ihnen bei der Strukturbildung zugesprochen werden kann. Neben der schon erwähnten Saccharose wurden z.B. auch Furfurylalkohol und Acetonitril als Kohlenstoffvorstufen eingesetzt. In den Übersichtsartikeln von Zhao et al. [29] und Schüth et al. [27] sind die damit erzielten neuen Strukturtypen tabellarisch zusammengestellt. Der mesoporöse Kohlenstoff selbst kann, wie in Abbildung 2-3 gezeigt, ebenfalls als Exotemplat für einen erneuten Nano-Casting-Prozess dienen. Ein entscheidendes Kriterium für die Eignung des mesoporösen Kohlenstoffs als



weiteres Exotemplat ist, dass er durch einfache Calcination bei vergleichsweise milden Temperaturen und Bedingungen entfernt werden kann.

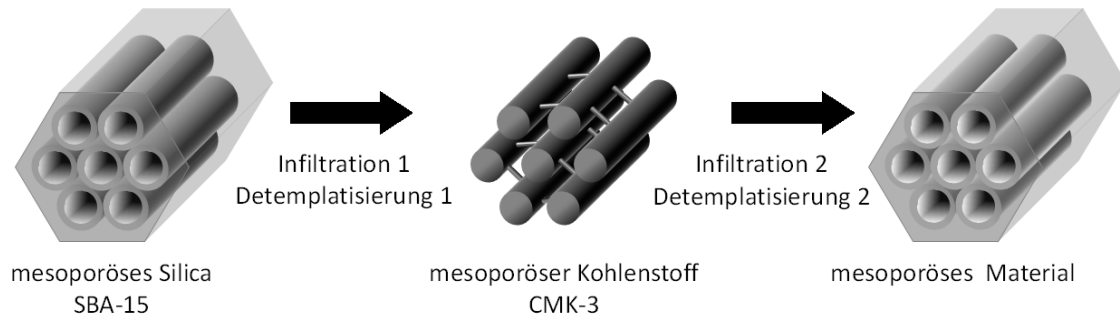


Abbildung 2-3: Nano-Casting-Verfahren über 3 Stufen.

So gelang inzwischen mit CMK-3 als hartem Templat die Synthese von mesoporösem Magnesiumoxid [30], Bornitrid [31] und Titandioxid [32], um nur einige Beispiele zu nennen. Das Nano-Casting-Verfahren kann zudem auch bei der Herstellung von funktionalisiertem mesoporösen Kohlenstoff eingesetzt werden. Um solch ein Material zu erhalten, wird nur der zweite Infiltrationsschritt und nicht noch der zweite Detemplatisierungsschritt vollzogen (Abbildung 2-4). Mit dieser Methode gelang es, Platinnanopartikel als Gast in die Poren der kohlenstoffhaltigen Wirtsstruktur einzulagern [33]. Auf ganz ähnliche Weise war die Gruppe um Fröba et al. mit einer Reihe von weiteren Übergangsmetalloxiden, die in den Poren zu den entsprechenden Metallen reduziert werden konnten, erfolgreich [34]. Aufgrund dieser gelungenen Synthesen erscheint es durchaus erfolgversprechend, das Nano-Casting-Verfahren für die Herstellung der funktionalisierten Schmiermittel zu verwenden.

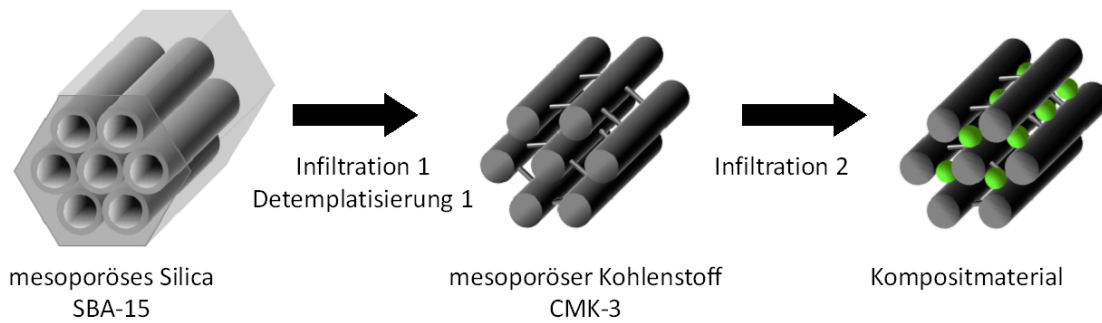


Abbildung 2-4: Funktionalisierter mesoporöser Kohlenstoff über das Nano-Casting-Verfahren.

### 2.1.2.2 Endotemplatverfahren zur Synthese mesoporöser

#### Kohlenstoffs

Ein komplett anderer Ansatz für die Entwicklung funktionalisierter mesoporöser Kohlenstoffe ist, die Kohlenstoffmatrix so um die einzubringenden Nanopartikeln herum sich bilden zu lassen, dass sie direkt in den Porenwänden eingebettet sind. Der Vorteil dieses Konzeptes ist, dass die Poren für weitere Funktionalisierungen oder für den Stofftransport noch zur Verfügung stünden. Um diese Vorstellung umsetzen zu können, ist jedoch der Aufbau einer mesoporösen Kohlenstoffmatrix durch Selbstorganisation wie im Endotemplatverfahren zur Herstellung mesoporöser Silicate notwendig. Wie schon erwähnt, lässt sich dieses aus der Synthese von oxidischen mesoporösen Materialien bewährte Konzept nicht so einfach auf Kohlenstoff übertragen. Die Ursache hierfür liegt in dem grundsätzlichen Problem, dass bei einer solchen Synthese sowohl das Endotemplat wie auch die kohlenstoffliefernde Komponente organischen Ursprungs sind. Die Synthese des mesoporösen Kohlenstoffs ähnelt folglich der Chemie von Makromolekülen, da man es bis zur abschließenden Verkokungsreaktion mit organischen Polymeren zu tun hat. Um das Endotemplatverfahrens auch auf Polymere und damit auf Kohlenstoff ausweiten zu können, müssen folgende Anforderungen erfüllt werden sein [35]:

1. Mindestens zwei verschiedene Materialien müssen bei der Synthese anwesend sein, eine porenbildende und eine kohlenstoffliefernde Komponente.
2. Die kohlenstoffliefernde Komponente muss prinzipiell zur Polymerisation in der Lage sein und bei der Zersetzung des porenbildenden Materials erhalten bleiben.
3. Die eingesetzten Komponenten müssen zur Bildung einer Mesophase fähig sein.
4. Die Temperaturstabilität der beiden Materialien muss sich soweit unterscheiden, dass die porenbildende Komponente so lange stabil ist, bis der kohlenstoffliefernde Bestandteil ausgehärtet ist. Andererseits muss sie bei höheren Temperaturen leicht in gasförmige Produkte zerfallen, ohne dabei Verkokungsrückstände zurückzulassen.

Aufgrund dieses anspruchsvollen Anforderungsprofils dauerte es bis zum Jahr 1999 bis die Gruppe von Moriguchi et al. [36] erste Ergebnisse auf dem Gebiet der Endotemplatsynthesen geordneter mesoporöser Kohlenstoffe vorstellen konnte. Die präsentierten Synthesen orientierten sich noch stark an der Herstellung der klassischen silicatischen Mesostrukturen. So wurde als Endotemplat das bewährte Tensid Hexadecyltrimethylammoniumbromid ( $C_{16}TAB$ ) oder andere Alkyltrimethylammoniumionen ( $C_{18}TAB$ ,  $C_{14}TAB$ ) eingesetzt und als kohlenstoffliefernde Komponente ein Phenolharz verwendet. Mit diesem System gelang es, durch die Variation des Verhältnisses der beteiligten Komponenten verschiedene Mesophasen zu erhalten. Das eigentliche Ziel, die Synthese eines mesoporösen Kohlenstoffs, konnte jedoch nicht realisiert werden, da die Mesophasen bei höheren Temperaturen kollabierten. Weitere Untersuchungen mit Alkyltensiden, bei denen zum Teil auch die Kohlenstoffvorstufen variiert wurden [37], brachten bestenfalls mäßig strukturierte Mesophasen aber keine geordneten mesoporösen Kohlenstoffe hervor. Zum Einsatz kamen hierbei neben  $C_{16}TAB$  [38] auch Decyltrimethylammoniumbromid ( $C_{10}TAB$ ) [39] sowie Brij 76 ( $C_{18}H_{35}(EO)_{10}OH$ ) [40,41].

Mehr Erfolg ergab sich bei der Verwendung der ebenfalls aus der Synthese von oxidischen Mesophasen bekannten Block-Copolymere, da diese über Wasserstoffbrückenbindungen mit der kohlenstoffliefernden Komponente wechselwirken können. Schon 1998 konnten Lipic et al. zeigen, dass Block-Copolymere in der Lage sind in einem organischen Polymer Mesophasen auszubilden [42]. Bei den dort vorgestellten Versuchen wurden Di-Block-Copolymere vom Typ  $EO_mPO_n$  ( $EO$  = Ethylenoxid,  $PO$  = Propylenoxid) und ein Epoxidharz als netzbildende Komponente verwendet. Allerdings wurden keine Versuche unternommen, den porenbildenden Bestandteil aus den erhaltenen Polymeren zu entfernen. Das erste Block-Copolymer, mit dem es gelang, mesoporösen Kohlenstoff herzustellen, war Polystyrol-Block-Poly(4-Vinylpyridin) (PS-P4VP) [43]. Durch ein sehr umständliches vierstufiges Verfahren wurde ein Kohlenstofffilm erhalten, der über hexagonal geordnete Poren verfügte. Nachteilig erwies sich neben der sehr aufwändigen Synthese, dass das verwendete Block-Copolymer PS-P4VP kaum kommerziell verfügbar ist. Daher wendete man sich den in großen Mengen zur Verfügung stehenden Tri-Block-Copolymeren der Pluronic-Klasse, mit der allgemeinen Formel  $EO_mPO_nEO_m$ , zu. Mit diesen Block-Copolymeren konnten schnell erstaunliche Ergebnisse erzielt werden. Neben den von Tanaka et al. [44] beschriebenen mesoporösen Kohlenstofffilmen gelang es Zang et al. [45], mesostrukturierte Polymere und daraus mesoporöse Kohlenstoffe zu synthetisieren. Um die Synthesen weiter zu optimieren, richtete sich der Fokus der Forschung nun auf die kohlenstoffliefernde Komponente. Zum Einsatz kamen neben Kohlenstoffquellen wie Pech [37] größtenteils Phenol- [46] oder Resorcinharze [38,44,47]. Diese Harze sind aus Oligomeren aufgebaut, deren Molekulargewicht  $M_{av}$  unter  $500 \text{ g mol}^{-1}$  liegt und die synthetisch leicht zugänglich sind. Bei der Reaktion wird die jeweilige Ausgangssubstanz mit Formaldehyd unter basischen oder sauren Bedingungen in einem wässrigen Medium umgesetzt, neutralisiert und anschließend vom Wasser befreit. Untersuchungen an den in Abbildung 2-5 dargestellten Ausgangssubstanzen zeigten, dass beim Einsatz von Resorcin und Phloroglucin mit jeweils 2 bzw. 3

Hydroxidgruppen unter basischen Bedingungen die Polymerisation sehr schnell und damit unkontrollierter als beim Phenol abläuft [41]. Liang et al. hingegen konnten in einer Vergleichsstudie mit dem Block-Copolymer F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) und den drei Monomeren aus Abbildung 2-5 zeigen, dass unter sauren Bedingungen zwar die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Hydroxidgruppen zunimmt, dieser Effekt jedoch durch die vermehrte Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Block-Copolymer kompensiert wird [48]. Im Gegensatz zum Resorcin überwiegt beim Phloroglucin dieser Effekt, was dazu führt, dass es möglich ist, hochgeordnete mesostrukturierte Polymere und daraus mesoporösen Kohlenstoff zu erhalten.

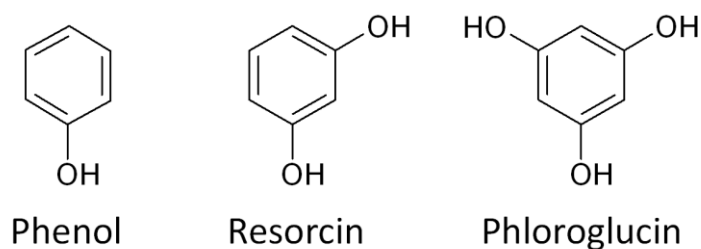


Abbildung 2-5: Ausgangssubstanzen für die Synthese von Oligomeren.

Obwohl das Phenol-Oligomer in der Summe weniger Wasserstoffbrückenbindungen zum Tensid aufbauen kann als das Phloroglucin-Oligomer, ist es das am besten untersuchte System. Das Phenolharz, das, wenn es unter sauren Bedingungen synthetisiert wurde, als Novolak und wenn es unter basischen Bedingungen hergestellt wurde, als Resol bezeichnet wird, war der erste aus einem synthetischen Polymer hergestellte duroplastische Kunststoff und wird unter dem Begriff Bakelit® heute noch weltweit vertrieben [49]. Bei der basischen Synthese von mesoporösem Bakelit [50] gelang Zhao und seinen Mitarbeitern eine Reihe wichtiger Durchbrüche. Die ersten Ergebnisse wurden mit einer auf dem EISA-Verfahren basierenden Methode erzielt, bei der Ethanol als flüchtige Komponente eingesetzt wurde [40,46]. Die Synthese lief so ab, dass das vorab hergestellte Resolharz in eine Lösung aus Ethanol und Block-Copolymer gegeben und im Anschluss das Lösungsmittel verdampft wurde. Auf diese

Weise gelang es, zuerst hochgeordnete mesostrukturierte Polymerfilme und Monolithe und nach der Calcination bzw. Verkokung auch deren entsprechende poröse Kohlenstoffvertreter zu erhalten. Mittlerweile ist von der Gruppe um Zhao eine ganze Strukturfamilie auf Basis des Phenolharzes und diverser Block-Copolymere etabliert worden. Anhand der verwendeten Nomenklatur wird der starke Bezug zu den silicatischen Mesostrukturen deutlich. So besitzt der FDU-15 analog zu seinem silicatischen Pendant, dem SBA-15, eine eindimensionale Porenstruktur mit der zweidimensionalen hexagonalen Raumgruppe  $p6mm$ . Darüberhinaus sind die kubischen Strukturen FDU-14 ( $Ia\bar{3}d$ ), FDU-16 ( $Im\bar{3}m$ ), FDU-17 ( $Fd\bar{3}m$ ) und FDU-18 ( $Fm\bar{3}m$ ), sowie eine lamellare Form von der Gruppe um Zhao beschrieben worden [40]. Der FDU-16 bot sich als Untersuchungsobjekt in besonderem Maße an, da bei dieser Struktur auch die Synthese als „Einkristall“ gelang [51]. Hierdurch konnten wichtige Beobachtungen zu den Wachstumsprozessen der Materialien gemacht werden. Ein weiterer Erfolg der Gruppe bestand darin, den synthetischen Zugang zu geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien zu erweitern. So gelang neben der Synthese gemäß der schon erwähnten EISA-Methode inzwischen auch die Herstellung im wässrigem Medium unter Normal- und Hydrothermalbedingungen [45,52,53]. Ein wesentlicher Vorteil der Synthese von mesostrukturierten Polymeren unter Normalbedingungen ist die einfachere Reproduzierbarkeit und die Möglichkeit, den Ansatz beliebig zu vergrößern. Diese Aspekte sind gerade im Hinblick auf eine industrielle Nutzung von entscheidender Bedeutung. Die Vorteile der von Huang et al. vorgestellten Hydrothermalsynthese von mesoporösen Kohlenstoff wiederum sind die deutlich verkürzte Synthesezeit von rund 10 Stunden gegenüber 120 Stunden unter Rückfluss und die Möglichkeit, zusätzliche Makroporen einzubauen [53]. Dadurch ist es möglich, in einem synthetischen Schritt hierarchische kohlenstoffbasierende Porenstrukturen aufzubauen.

In Abbildung 2-6 sind die von Zhao und seiner Gruppe postulierten fünf Stufen zur Synthese von mesoporösem Kohlenstoff mit Resol als

kohlenstoffliefernder Komponente schematisch zusammengestellt [40]. Der Übersicht wegen wurde in dem Schema nur der zweidimensionalen FDU-15 berücksichtigt. Das Prinzip kann aber genauso auf alle anderen Strukturtypen übertragen werden.

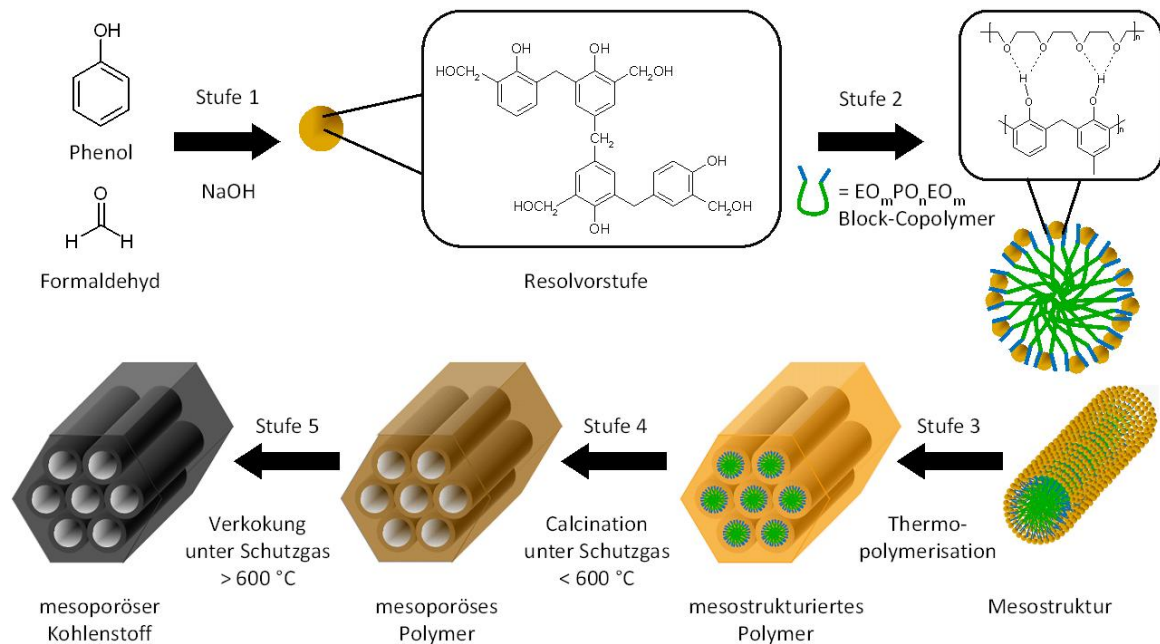


Abbildung 2-6: Schema der Synthese von FDU-15 nach Zhao et al. [40].

Die Synthese beginnt mit der basisch katalysierten Reaktion von Phenol und Formaldehyd zu Phenol-Oligomeren (Stufe 1), gefolgt von der Ausbildung von Mesostrukturen in Anwesenheit eines Block-Copolymers (Stufe 2). Nach dem Aushärten dieser Mesostruktur durch Thermopolymerisation (Stufe 3) wird ein mesostrukturiertes Polymer gewonnen, das durch die anschließende Calcination zu einem mesoporösen Polymer umgesetzt wird (Stufe 4). Um daraus den mesoporösen Kohlenstoff zu erhalten, wird in einem letzten Schritt das Polymer bei hohen Temperaturen unter Luftausschluss verkokt (Stufe 5). Der Stufe 2 kommt bei diesem Verfahren eine bedeutende Rolle zu, da über sie Einfluss auf das Tensid-Resol-Verhältnis und damit auch auf die am Ende erhaltene Struktur genommen wird.

Die über die diversen Routen zugänglichen mesoporösen Polymere und Kohlenstoffe können generell wieder als harte Template im Exotemplatverfahren eingesetzt werden. Auch in der Funktionalisierung der

Materialien wurden in letzter Zeit Fortschritte erzielt. Aufgrund des organischen Ursprungs der eingesetzten Materialien bietet es sich an, diese zu modifizieren, um dadurch funktionelle Gruppen in die mesoporösen Polymere und damit auch in die mesoporösen Kohlenstoffe einzuführen. Die Gruppe von Lu konnte zeigen, dass durch den Einsatz von Oligomeren, die Sulfon-, Amino- oder Carboxylgruppen besitzen, sich deren Funktionalität auf die mesostrukturierten Polymere übertragen lässt [54]. Ganz ähnlich verläuft der Ansatz zum Erhalt von fluoriertem mesoporösen Kohlenstoff, wobei anstatt des konventionellen Phenols *p*-Fluorphenol verwendet wird [55]. Erste katalytische Untersuchungen wurden mit dem mesoporösen Polymer FDU-15 durchgeführt, das mit einer Platinvorstufe infiltriert wurde, um diese anschließend in den Poren zu Platinnanopartikeln zu reduzieren. Hierbei wurde überprüft, inwieweit der Pt-FDU-15 als Katalysator bei der chiralen Hydrierung von Nutzen sein kann [56]. Weitere Versuche wurden mit Iridium als Katalysator in mesoporösen Kohlenstoff durchgeführt, wobei die Spaltung von  $N_2H_4$  untersucht wurde. Hierbei wurde die Wirkungsweise von mesoporösen Kohlenstoff, bei dem die Iridiumvorstufe während der Synthese der Mesostrukturen anwesend war, verglichen mit Kohlenstoff, der nachträglich infiltriert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Synthesen einen Einfluss auf die Größenverteilung der Nanopartikel besitzen. In diesem Fall besaß die post-synthetisch infiltrierte Probe eine wesentlich breitere Partikelgrößenverteilung und damit schlechtere katalytische Eigenschaften [57]. Von Interesse könnten entsprechende Untersuchungen auch auf dem Gebiet der funktionalisierten Schmiermittel sein. Damit wäre es gegebenenfalls möglich über die Synthese des Kompositmaterials die Partikelgrößenverteilung einzustellen. Mit der Synthese und der Beschreibung der Bildungsmechanismen für diesen Zweck interessanter Nanopartikel befasst sich der folgende Abschnitt.



### 2.1.3 Fluoreszierende Nanopartikel

Das folgende Kapitel widmet sich den Bildungsmechanismen von Nanopartikeln in Lösung. Dabei wird besonders auf die Synthesen von Nanopartikeln von Terbium-dotiertem Lanthanoidphosphat eingegangen und ihre herausstechende Eigenschaft, die Lumineszenz, näher erörtert.

Unter der Bezeichnung Nanopartikel werden Festkörper zusammengefasst, die eine Partikelgröße von 1 bis 100 nm aufweisen und aufgrund ihrer Größe über besondere chemische, magnetische, optische und elektrische Eigenschaften verfügen, die sie als makroskopische Festkörper nicht besitzen. Das rückt die Nanopartikel in den Fokus vielfältiger Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen wie der Medizin, Optik sowie Elektronik und macht daher eine eingehendere Untersuchung ihrer Entstehung und Eigenschaften nötig. Zur Herstellung von Nanopartikeln stehen grundsätzlich zwei Ansätze zur Verfügung [58]. Bei dem „top-down“-Ansatz geht man von größeren Einheiten aus und versucht deren Größe durch physikalische Methoden, z.B. durch Energieeintrag durch den Einsatz von Kugelmøhlen [59] oder Laserstrahlen [69], zu reduzieren. Der Vorteil bei vielen physikalischen Methoden ist, dass größere Mengen an Nanopartikeln hergestellt werden können. Davon ausgenommen ist jedoch die erwähnte Laserablation, mit der nur geringe Mengen an Nanopartikeln erhalten werden. Nachteilig erweist sich allerdings die breite Größenverteilung, die mit den physikalischen Methoden einhergeht. Unter dem Begriff „bottom-up“ werden größtenteils chemische Methoden zusammengefasst, wie z.B. kolloidchemische Verfahren in Lösung, aber auch die Abscheidungen von Nanopartikeln aus der Gasphase. Beim Einsatz des kolloidchemischen Verfahrens, lässt sich das Problem der Größenverteilung zwar teilweise umgehen, allerdings sind die hergestellten Mengen durchweg gering. Ein weiterer Vorteil der chemischen Synthese von Nanopartikeln ist die Möglichkeit zum gezielten Einbau von Fremdatomen in die Kristallgitterstruktur. Dieser erlaubt es die elektronischen oder optischen

Eigenschaften der Nanopartikel nicht nur über die Partikelgröße, sondern zum Teil auch über die Dotierung zu beeinflussen.

### 2.1.3.1 Bildungsmechanismen von Nanopartikeln

Bei der Synthese von Nanopartikeln von möglichst einheitlicher Größe ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Keimbildung und das Wachstum der Teilchen möglichst weitgehend voneinander getrennt werden. Diese Trennung wird am einfachsten mit dem Konzept der schlagartigen Keimbildung (burst nucleation) erreicht. In diesem von LaMer et al. entwickelten Konzept kommt es zu einem spontanen homogenen Keimbildungsprozess, der allerdings trotz einer relativen Übersättigung  $S$  ( $S$  = saturation) in der Reaktionslösung energetisch sehr lange gehemmt ist [61]. Wie Abbildung 2-7 verdeutlicht, wird die Energiebarriere für die Keimbildung in Phase I erst überwunden, wenn eine bestimmte kritische Übersättigung  $S_c$  der kleinsten Untereinheiten, der Monomere, in der Lösung erreicht ist. Wenn dieser Punkt der Übersättigung erreicht ist, kommt es zur Bildung von Kristallisationskeimen, wonach in Phase II die Monomere kontinuierlich verbraucht werden. Ist dann eine bestimmte Konzentration der Monomere unterschritten, werden in Phase III keine Kristallisationskeime mehr gebildet und es findet ausschließlich Wachstum der Partikel statt. Die noch in der Lösung verbliebenen Monomere werden in dieser Wachstumsphase von den bestehenden Kristallisationskeimen verbraucht [62]. Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass Teilchen mittlerer Größe schneller wachsen als größere, solange noch eine bestimmte Menge an Monomeren in der Lösung vorhanden ist. Gleichzeitig werden kleinere Partikel bei diesem Wachstumsprozess aufgelöst und im Ergebnis kommt es zu einer Fokussierung auf eine einheitliche Partikelgröße [63,64].

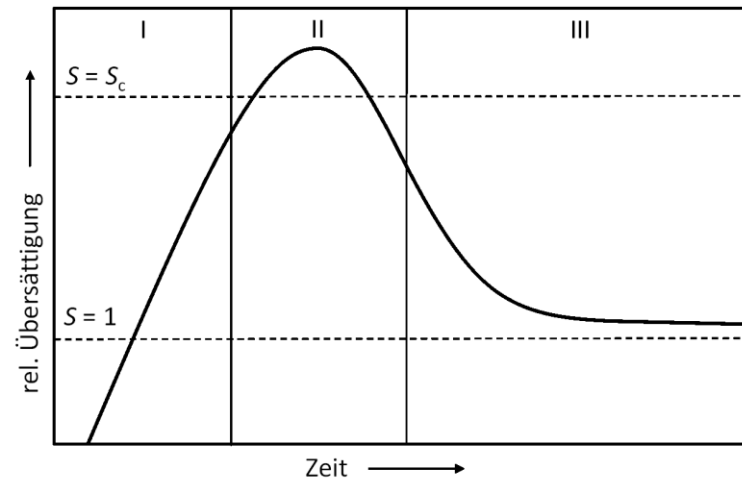


Abbildung 2-7: LaMer-Diagramm – Änderung der relativen Übersättigung mit der Zeit.

Später, wenn keine freien Monomere mehr in der Lösung vorliegen, kann eine Teilchenvergrößerung nur noch durch den Austausch von Monomeren unter den Partikeln erfolgen. Da die Geschwindigkeiten für das Auflösen und Abscheiden hierbei sehr gering sind, kommt es zu einer langsam ansteigenden Partikelgrößenverbreiterung. Dieses Stadium des Wachstums wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Um also zu Nanopartikeln mit einer einheitlichen Größenverteilung zu kommen, sollte die Reaktion nach der Fokussierung abgebrochen werden. Die bekanntesten praktischen Verfahren der homogenen Keimbildung sind die Heißinjektion (hot injection) und die Aufheizmethode (heating up method). Neben der homogenen Keimbildung sind noch weitere Keimbildungsprozesse bekannt. Hierzu gehört die heterogene Keimbildung, bei der die Keime an den Grenzflächen von Fremdkörpern wie Staubkörnern oder Blasen in der Lösung gebildet werden. Von einem kristallisationskeimvermittelten Wachstum (seed-mediated growth) spricht man, wenn zuvor erzeugte Nanokristalle als Impfkristalle eingesetzt werden. Da das weitere Wachstum bevorzugt an den vorhandenen Nanokristallen stattfindet, wird die Entstehung neuer Kristallisationskeime behindert und eine dem homogenen Keimbildungsprozess ähnliche Situation geschaffen.

### 2.1.3.2 Terbium-dotierte Lanthanoidphosphate

Dass Terbium-dotierte Lanthanoidphosphate eine interessante Substanzklasse darstellen, ist schon seit längerem bekannt [65]. Die Besonderheit des typischerweise in der Monazit-Struktur anfallenden makrokristallinen Materials ist die hocheffiziente Lumineszenzquantenausbeute von 93 % [65]. Daher finden diese Materialien als Emitter von grünem Licht verbreitete Verwendung in Leuchtstoffröhren [66]. Die genauen Vorgänge, die zu dem Lumineszenzverhalten der dotierten Lanthanoidphosphate führen, sind Thema des nächsten Abschnitts und sollen hier nicht weiter erörtert werden. In den letzten Jahren richtete sich der Blickpunkt der Forschung vermehrt auf die Fragestellung, ob und wie es möglich ist, diese Materialien in nanokristalliner Form zu erhalten. Für solche nanoskaligen Leuchtmittel sind potentielle Anwendungen im Bereich der Optoelektronik oder als Quantendots in der Medizin denkbar.

Erste Arbeiten zu dotierten nanoskaligen Lanthanoidphosphaten veröffentlichte die Gruppe um Haase im Jahr 1999 [67]. In einem hydrothermalen Ansatz gelang es mit Hilfe von Ammoniumphosphat als Phosphatquelle in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedlich dotierte Lanthanphosphate als Nanopartikel und Nanofasern zu synthetisieren. Kurze Zeit später wurden Arbeiten aus derselben Arbeitsgruppe vorgestellt, die zeigten, dass es möglich ist Lanthan- und Cerphosphat dotiert mit Europium oder Terbium in organischen Lösungsmitteln herzustellen [68,69]. Da bei diesen Synthesen auf eine hydrothermale Behandlung verzichtet wurde, musste, um die Kristallisationskeimbildung zu erzwingen, die Reaktionslösung hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die gewählten Temperaturen von ca. 200 °C stellten besondere thermische Anforderungen an die organischen Lösungsmittel. Zum Einsatz kamen hochsiedende Lösungsmittel wie Trioctylamin und Triethylhexylphosphat und als Phosphatquelle kristalline Phosphorsäure. Aufgrund der hohen Temperaturen war es notwendig, unter Schutzgas zu arbeiten, da sonst der Luftsauerstoff das Lanthanoid, das typischerweise als Chlorid oder Nitrat

eingesetzt wird, von der Oxidationsstufe +III auf +IV oxidieren könnte. Auf diese Arbeiten aufbauend zeigten Lehmann et al., dass es mit einer leicht abgewandelten Synthesemethode möglich ist, alle Lanthanoide als nanokristalline Lanthanoidphosphate mit enger Partikelgrößenverteilung zu erhalten [70]. Als organische Lösungsmittel fanden hier Diphenylether, Tributylphosphat und Trihexylether Anwendung. Durch verschiedene Dotierungsmittel konnte das emittierte Licht von grün über blau und rot gezielt eingestellt werden [71]. Als weiterer Durchbruch kann die Synthese von ca. 10 nm großen sogenannten Kern-Schale-Partikeln gewertet werden [72]. Diese Synthese ist ein Beispiel für das kristallisationskeimvermittelnde Wachstum, denn hierbei werden vorab hergestellte Terbium dotierte Cerphosphatnanopartikel in einem weiteren Syntheseschritt als Kristallisationskeime in eine übersättigte Lanthanphosphatlösung gegeben und damit das Wachstum einer Lanthanphosphatschale erzwungen. Es konnte gezeigt werden, dass durch das Aufbringen der Lanthanphosphatschale die Lumineszenzquantenausbeute des Terbium-dotierten Kerns von 43 % auf 70 % erhöht wird. Durch weitere Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass die Ursache für die verbesserte Quantenausbeute die Verhinderung des Energietransfers aus dem Volumen an die Oberfläche des Nanopartikels ist [73]. Die Schale unterbindet somit das Quenchen der Lumineszenz.

Ein weiterer Ansatz ist die Polyol vermittelte Synthese von Nanopartikeln, die von Feldmann et al. vorgestellt wurde [74]. In dieser Publikation beschreiben die Autoren die Synthese von Lanthanphosphat mit Diethylenglycol, das gleichzeitig als hochsiedendes Lösungsmittel, Stabilisator und partikelgrößenlimitierendes Reagenz fungiert. Der wesentliche Vorteil dieser Synthese ist die einfache Reaktionsführung und die leichte Übertragbarkeit auf eine Vielzahl anderer Substanzen [75]. Allerdings konnten mit dieser Synthese keine Partikelgrößen unter 30 nm erhalten werden. Die Polyol-vermittelte Synthese darf nicht mit dem Polyolprozess verwechselt werden, da bei letzterem die hochsiedenden Alkohole neben den beschriebenen Funktionen auch noch die Funktion des

Reduktionsmittels übernehmen und die Metallsalze zu Metallnanopartikeln reduzieren.

Die Gruppe um Le Mercier entwickelte eine Methode zur Herstellung von Lanthanoidphosphat mit einer Partikelgröße von ca. 5 nm [76]. Diese kann in wässrigem Medium bei moderaten Temperaturen durchgeführt werden, wobei Polyphosphat als Quelle des Orthophosphats und als Stabilisierungsreagenz dient. Interessanterweise wird mit dieser Methode nicht die Monazit-Struktur, sondern die Rhabdophan-Struktur erhalten. Neuere Ansätze gehen einen komplett anderen Weg, um zu nanokristallinen Lanthanoidphosphaten zu gelangen. Bühler et al. konnten zeigen, dass auch ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel für die Synthese von Nanopartikeln verwendet werden können [77,78]. Bei den vorgestellten Synthesen handelt es sich um eine geschickte Kombination von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel und dem Einsatz der Mikrowellentechnik. Mit diesem Ansatz ist es möglich, auf sehr schnelle Weise größere Mengen der gewünschten Nanopartikel zu erhalten, da wesentlich höhere Temperaturen in kürzer Zeit erreicht werden können [79]. Nachteilig hierbei ist allerdings, dass durch den Mikrowellenansatz ein höherer technischer Aufwand betrieben werden muss.

### **2.1.3.3 Lumineszenz von Lanthanoiden**

Lumineszierende Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sie Energie in Form von Licht emittieren. Die für die Lumineszenz nötige Anregung kann auf verschiedene Weise auf das Material übertragen werden. Abhängig von der Anregung kann zwischen einer Vielzahl von Lumineszenzarten unterschieden werden. So gibt es die Photo-, Elektro-, Chemo-, Thermo-, Tribo-, Sono- und Biolumineszenz [80,81]. Die am weitesten verbreitete und genutzte Lumineszenz ist die durch Lichteinwirkung erzeugte Photolumineszenz. Abhängig von der Dauer der Lichterscheinung kann die Fluoreszenz (< 10 ms) von der Phosphoreszenz (> 0.1 s) unterschieden werden. Die Lumineszenz von anorganischen Materialien lässt sich mit dem

Mechanismus der isolierten Zentren beschreiben [80]. Ausgenommen davon sind Halbleitermaterialien, bei denen aufgrund der Überlappung der Orbitale zu Bändern die Lumineszenz über einen anderen Mechanismus läuft, der jedoch nicht Thema dieses Kapitels ist. Der Mechanismus der isolierten Zentren lässt sich vereinfacht als Elektronenübergang zwischen den diskreten Energieniveaus einzelner Ionen erklären, wie es in Abbildung 2-8 schematisch dargestellt ist. Die eingestrahelte Energie wird durch den Aktivator A absorbiert, indem dieser in einen angeregten Zustand  $A^*$  überführt wird. Der angeregte Zustand  $A^*$  fällt unter Abgabe der Energie in Form von Strahlung in seinen Grundzustand zurück. Die angeregte Energie kann prinzipiell als Konkurrenz auch durch strahlungslose Vorgänge über Gerüstschwingungen in Form von Wärme abgegeben werden. Dies ist der Grund dafür, dass die meisten Materialien keine Lumineszenz zeigen.

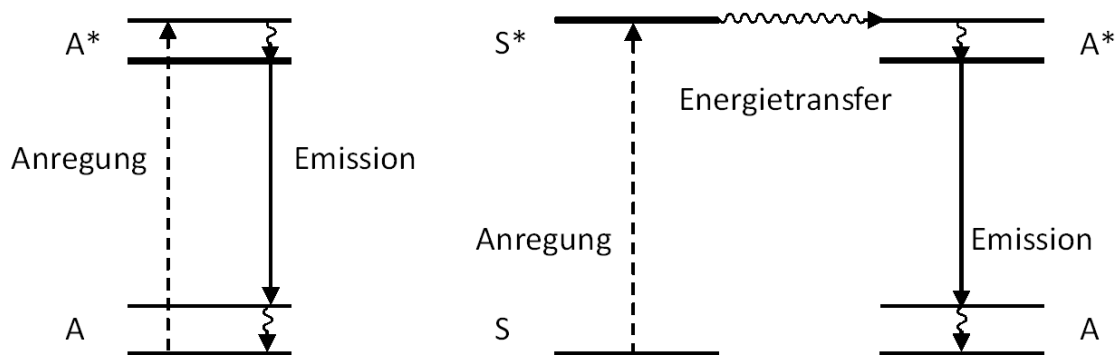


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Lumineszenz (links) und der Lumineszenz nach Energietransfer (rechts).

Neben dem Fall, dass die Anregung und Emission in ein und demselben Lumineszenzzentrum stattfindet, gibt es Beispiele, in denen es zu einem Energietransfer zwischen zwei verschiedenen Spezies, dem sogenannten Sensibilisator S und dem Aktivator A, kommt. Bei diesem Vorgang nimmt der Sensibilisator die Energie auf, gibt sie jedoch nicht selbst wieder ab, sondern überträgt sie auf den Aktivator. Dieser kann seinerseits die Energie wieder durch Emission, aber auch alternativ durch strahlungslose Prozesse abgeben. Im Fall einer strahlungslosen Energieabgabe wird der Vorgang als Quenchen der Lumineszenz bezeichnet [82].

Die Elektronenübergänge der lumineszenten Zentren unterliegen quantenmechanischen Auswahlregeln, die auch die Intensität und Dauer des emittierten Lichts beeinflussen. Die dreiwertigen Lanthanoidionen, wie sie in den Lanthanoidphosphaten vorkommen, zeichnen sich durch eine nicht vollständig gefüllte  $4f$ -Schale aus. Im Gegensatz zu den  $d$ -Elementen erfahren die  $f$ -Elemente fast keine Aufspaltung der  $4f$ -Niveaus durch das Ligandenfeld, da die  $4f$ -Orbitale durch die  $5s^2$ - und  $5p^6$ -Orbitale abgeschirmt werden. Aufgrund des schwachen Ligandenfeldeinflusses sind auch die paritätsbedingten  $4f$ - $4f$ -Übergangsverbote praktisch nicht gelockert. Das offensichtlichste Anzeichen hierfür ist die für viele dreiwertige Lanthanoidionen typische farblose oder nur schwach farbige Erscheinung. Daneben kommt es bei einem Teil der Lanthanoide durch Lichtabsorption im UV-Bereich zu erlaubten (nicht paritätsverbotenen)  $4f$ - $5d$ -Übergängen, die letztlich für die Lumineszenz verantwortlich sind. Zu dieser Gruppe gehört auch das in dieser Arbeit untersuchte System  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ , dessen Lumineszenzverhalten schematisch in Abbildung 2-9 dargestellt ist.

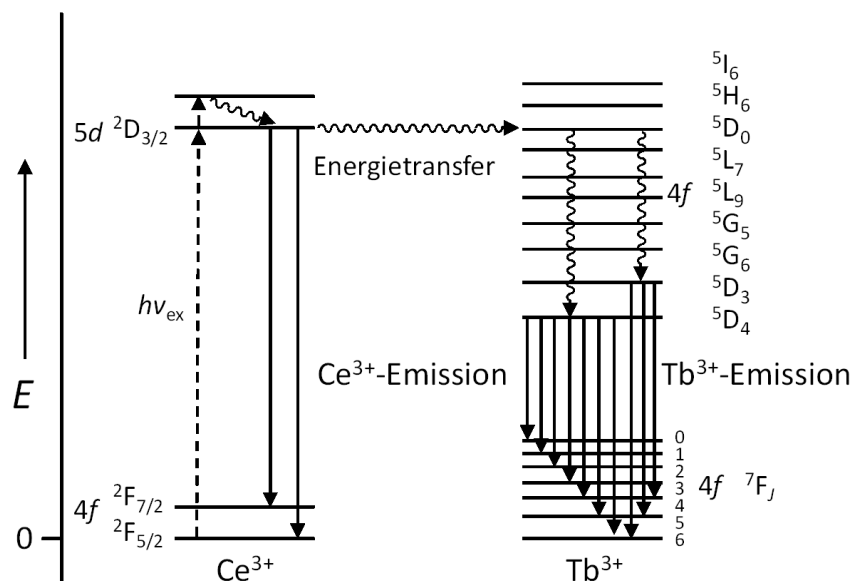


Abbildung 2-9: Energieniveaus des Systems  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  zur Veranschaulichung der Lumineszenz.



Aus der Abbildung wird deutlich, dass  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  den Materialien zuzuordnen ist, bei denen es zu einer Lumineszenzerscheinung in Folge des bereits erwähnten Energietransfers kommt. Hierbei wird auf das dreiwertige Cer mit einer für dieses Ion charakteristischen Energie im UV-Bereich eingestrahlt, so dass es einen höheren Zustand im  $5d$ -Orbital einnehmen kann. Daraufhin kommt es zu einem Energietransfer zwischen den energetisch passenden  $5d$ - und  $4f$ -Energieniveaus der Cer- und Terbiumionen. Nachdem die Energie im Terbium auf die tieferliegenden Niveaus  $^5\text{D}_3$  und  $^5\text{D}_4$  strahlungslos übertragen wurde, kommt es zur Emission von Licht im grünen Bereich bei stufenweiser Rückkehr in den Grundzustand ( $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_J$ ). Die vorhandene geringfügige Ligandenfeldaufspaltung reicht aus, um das  $^7\text{F}_J$  Niveau in diverse Unterniveaus ( $J = 0 - 6$ ) aufzuspalten. Dies hat zur Folge, dass es in den Emissionsspektren zur Ausbildung einer Feinstruktur kommt [69,83]. Der für die Lumineszenz in diesem System essentielle Energietransfer kann jedoch nur effektiv erfolgen, wenn die Terbiumionen in die Wirtstruktur des Cerphosphates eingebaut werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Intensität der Lumineszenz, die ein Mischsystem aus Cerphosphat und Terbiumphosphat erreicht, nicht so hoch ist, wie von einem anteilmäßig vergleichbaren Terbium-dotiertem Cerphosphat [73]. Die Intensität der Lumineszenz korreliert zudem mit der Größe der verwendeten Partikel. Mit Abnahme der Größe eines Partikels steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, was dazu führt, dass vermehrt Quenchprozesse, die an der Oberfläche stattfinden können, auftreten. Daher haben Nanopartikel in der Regel eine geringere Lumineszenzquantenausbeute als Partikel im Mikrometerbereich.

## 2.2 Dreidimensionale hierarchische Porenstrukturen

Als hierarchische Porensysteme werden im Allgemeinen Strukturen bezeichnet, die über Poren auf verschiedenen Längenbereichen verfügen. Die Porengrößen in einem solchen System können dabei theoretisch von Mikro- über Meso- bis zu Makroporen reichen [84]. In der Regel bestehen hierarchische Porensysteme aus dualen Porensystemen, wie Mikro-Makro- [85], Meso-Makro- [86] oder Mikro-Mesoporen [87]. Die durch das hierarchische Porensystem hervorgerufenen Eigenschaften versprechen interessante Anwendungen auf dem Gebiet der Katalyse, Adsorption, Separation, Elektronik, Optik und als Biomaterialien [85,86,88].

Die synthetischen Ansätze zur Herstellung hierarchischer Porensysteme zeichnen sich durch eine enorme Vielfalt aus. Das Spektrum der eingesetzten formgebenden Materialien im Bereich der Makroporen reicht von porösen Naturprodukten über Keramiken bis hin zu Öltropfen. Der Bereich der Mesoporen wird größtenteils von den geordneten mesoporösen Materialien abgedeckt, wie sie in Kapitel 2.1.1 beschrieben worden sind. Die Mikroporen wiederum lassen sich am einfachsten über Zeolithe und deren verwandte Systeme darstellen. Im Folgenden ist eine kleine Auswahl von hierarchischen Porensystemen und deren Herstellungsmethoden aufgeführt, die jedoch nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Schwieger et al. zeigten, dass es möglich ist, mit einem makroporösen Biomaterial wie dem Schwammkürbis *Luffa Cylindrica* in Kombination mit ZSM-5, einem mikroporösen Zeolithen, ein duales Mikro-Makro-System zu erhalten [85]. Aus derselben Gruppe kommen Arbeiten, in denen ein makroporöser keramischer Schwamm mit ZSM-5 beschichtet wurde, was ebenfalls zu einem Mikro-Makro-System führte [89]. Die Synthese eines kohlenstoffhaltigen meso- und makroporösen Monolithen konnte durch das Nano-Casting-Verfahren von der Gruppe um Lindén et al. realisiert werden [90]. Ein weiteres Beispiel für ein Meso-Makro-System sind die über ein Öl-Emulsions-Verfahren erhältlichen silicatischen Materialien, die von Su et al.

vorgelegt worden sind [91]. Auch diese Materialien können nachträglich durch einen Nano-Casting-Schritt in meso- und makroporöse Kohlenstoffreplikate überführt werden. Als Beispiel für die Kombination von Mikro- und Mesoporen seien die Arbeiten von Pinnavaia et al. erwähnt, in denen Zeolithe vom Typ MFI mit zusätzlichen Mesoporen versehen worden sind [87]. Alle diese Materialien scheinen sich besonders für Anwendungen in Bereichen des Stofftransports zu eignen. Die größeren Poren können den Stofftransport zu den kleineren Poren, in denen die Katalyse oder die Separation stattfindet soll, gewährleisten und so den Stoffumsatz drastisch erhöhen.

Für eine Vielzahl anderer Anwendungen sind die mit den oben geschilderten Synthesen zugänglichen Porensysteme, insbesondere im Bereich der Makroporen, zu wenig geordnet und daher nicht praktikabel. Zu diesen Bereichen gehören Anwendungen in der Optoelektronik, die eine größtmögliche Strukturperfektion einfordern. Wird neben einer ausreichenden Qualität der Struktur auch noch ein hoher Brechungsindex des formgebenden Materials gewährleistet, so ist es prinzipiell möglich, einfallendes Licht in einer solchen Struktur zu beugen. Die Ursache hierfür ist die gleiche Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes und der Gitterparameter der regelmäßigen Struktur. Im besten Fall kommt es durch geschickte Wahl der Geometrie der Struktur aufgrund von Interferenzen zur Ausbildung einer optischen Bandlücke. Diese kann analog zu der Bandlücke von Halbleitermaterialien verstanden werden und führt dazu, dass sich Licht einer bestimmten Wellenlänge in einem solchen System nicht ausbreiten kann. Solche optischen Halbleiter werden als photonische Kristalle bezeichnet [92]. Für den Einsatz eines Materials als photonischer Kristall sind hierarchische Porenstrukturen zwar nicht zwingend erforderlich, jedoch stehen die Poren, die nicht für die optischen Eigenschaften benötigt werden, für weitere Anwendungen zur Verfügung. Denkbar wäre auch, solche Poren mit Materialien, die einen hohen Brechungsindex aufweisen, zu füllen. Daneben sind Anwendungen in der Biotechnologie und Biomedizintechnik

vorstellbar, bei denen das Zellwachstum in Abhängigkeit der Porengeometrie des Untergrundes untersucht wird und gleichzeitig die Abgabe von Wirkstoffen oder Nährmedium erforderlich ist. Auf zwei Syntheseverfahren zur Herstellung geordneter Porenstrukturen wird in den nächsten Abschnitten genauer eingegangen, dazu gehört die Synthese mit kolloidalen Kristallen und jene mit laserindizierten Templaten.

### **2.2.1 Das Exotemplatverfahren mit kolloidalen Kristallen**

Die am besten untersuchte und am häufigsten verwendete Methode, die zu regelmäßig angeordneten Poren führt, ist ein Verfahren, dass kolloidale Kristalle in der Opalstruktur als Template einsetzt. Natürliche Opale bestehen aus einer dichten Kugelpackung von Siliciumdioxidpartikeln mit einer Partikelgröße von 0.1 bis 0.5  $\mu\text{m}$  und zeigen, wenn die Partikel monodispers sowie gut geordnet vorliegen, als interessante optische Eigenschaft ein bunt schillerndes Farbspiel durch Braggsche Interferenz des Lichtes. Die monodispersen Partikel in künstlichen Opalen, die durch Selbstorganisation erhalten werden, können darüberhinaus aus Polymeren wie Latex oder Polystyrol aber auch aus Gold- oder Halbleiternanopartikeln zusammengesetzt sein [5]. Um aus einem kolloidalen Kristall eine makroporöse Struktur zu erhalten, ist es notwendig, die Zwischenräume der dichtesten Kugelpackung zu füllen (Abbildung 2-10). Hierzu können verschiedenste Vorstufen anorganischer Festkörper verwendet werden. Wird der kolloidale Kristall in dieser Phase des Herstellungsprozesses als festes Templat angesehen, so folgt der Mechanismus dem in Abschnitt 2.1.2.1 vorgestellten Exotemplatverfahren in einer größeren Dimension. Nach dem Entfernen der Partikel durch Calcination oder Extraktion erhält man im besten Fall einen inversen Opal mit Hohlräumen, die mit einer Größenordnung von deutlich über 50 nm im makroporösen Bereich liegen. Die ersten Einsätze von kolloidalen Kristallen als Template Ende der neunziger Jahre brachten verschiedene makroporöse Produkte, wie amorphes  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie kristallines  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  mit interessanten optischen Eigenschaften hervor [93-95].

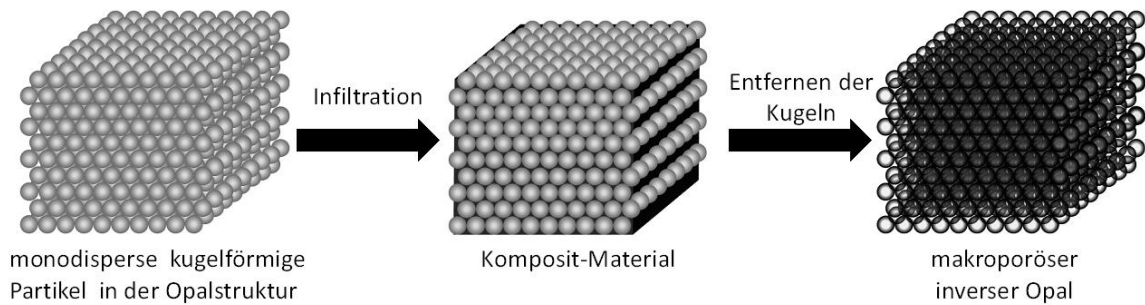


Abbildung 2-10: Syntheseverfahren zur Erzeugung inverser Opale.

Defekte in der Struktur, z.B. Punktdefekte, Korngrenzen etc., wie sie ebenso in atomaren Kristallen anderer Systeme vorkommen, verschlechtern die optischen Eigenschaften. Das Bestreben der Forschung ist es daher inverse Opale mit perfekter Struktur zu synthetisieren. Untersuchungen zeigen, dass die Qualität der Kristalle in der Regel zunimmt, wenn die Opale als Filme auf einem Substrat vorliegen. Die Strukturperfektion bei Infiltrationsprozessen ist weiterhin abhängig vom komplexen Zusammenspiel der verwendeten Vorstufen, der Lösungsmittel und der Art der Entfernung der kolloidalen Partikel. Ein weiterer wichtiger Punkt, unabhängig von der Qualität der Strukturen, ist der Füllungsgrad der Hohlräume des Opals, über den ein direkter Einfluss auf die ausgebildete Struktur und damit sogar auf die optische Bandlücke genommen werden kann [96]. Marlow et al. postulierten drei verschiedene dreidimensionale Strukturen, die abhängig vom Füllungsgrad nach dem Entfernen des Opals auftreten können [97]. In Abbildung 2-11 sind schematisch die Strukturen und die verbrückenden Einheiten dargestellt. Bei vollständigem Auffüllen der Hohlräume entsteht unter Beibehaltung der Volumenstruktur (RVS = residual volume structure) ein komplettes Replikat des Opals. Wenn die Hohlräume bei der Infiltration jedoch nur teilweise aufgefüllt werden, kommt es zu einer bloßen Beschichtung der Partikel und eine Hüllenstruktur ist die Folge (ShS = shell structure). Andererseits kann es auch zu einer teilweisen Auffüllung der Hohlräume, jedoch ohne eine Beschichtung der Partikel, kommen. Das daraus resultierende Netzwerk, das als Skelettstruktur (SkS = skeleton structure) bezeichnet wird, hat prinzipiell die gleiche Topologie wie die

Volumenstruktur, nur dass die verbrückenden Einheiten wesentlich dünner sind.

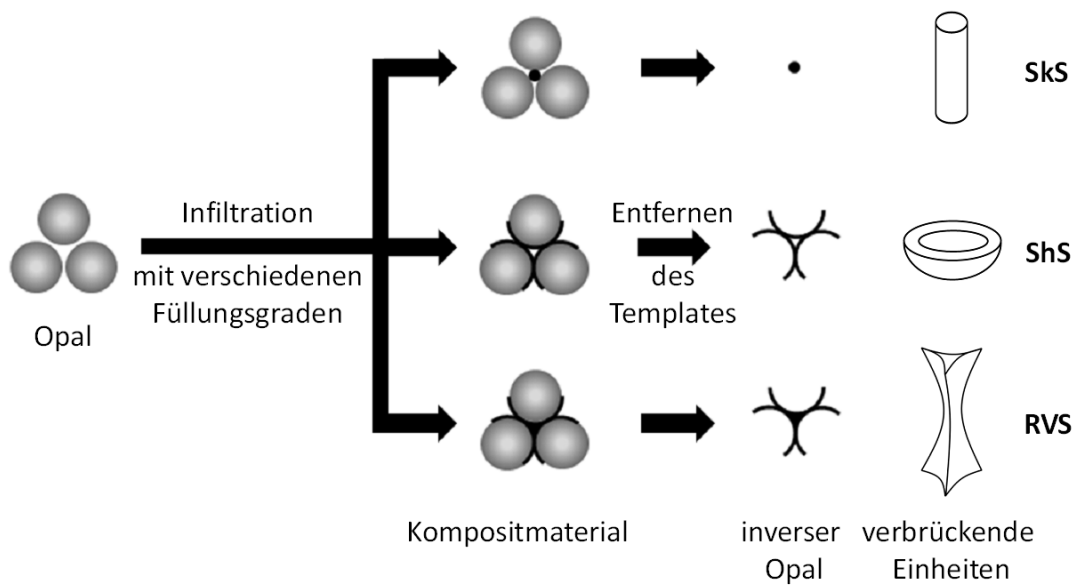


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der drei möglichen Strukturen, die bei der Infiltration eines Opals auftreten können.

Mittlerweile wurden inverse Opale mit einer Vielzahl von Materialien realisiert. Neben den schon erwähnten oxidischen Materialien reicht das Spektrum von diversen Phosphaten über Kohlenstoff bis zu Silicium, um nur einige aufzuführen [98-100]. All diese Beispiele weisen neben der Makroporosität keinerlei weitere Poren auf. Stein et al. und Smarsly et al. zeigten jedoch, dass es möglich ist, eine zusätzliche Porosität in die Porenwände der inversen Opale einzubauen. Sie kombinierten hierzu Synthesen mesoporöser Silicas mit der Herstellung makroporöser inverser Opale. Das Ergebnis dieser Kombination aus Endo- und Exotemplatverfahren ist ein hierarchisches Porensystem mit regelmäßig angeordneten Meso- und Makroporen [86,101,102].

## 2.2.2 Laserstrukturierte Polymere als Exotemplate

Ein anderer Ansatz zur Herstellung von dreidimensionalen Porenstrukturen ist der Einsatz von lasergenerierten Templaten. Als erstes soll das Verfahren der 2-Photonen-Polymerisation, das zur dreidimensionalen Strukturierung der Template genutzt wird, kurz vorgestellt werden. Diesem Abschnitt folgt eine Übersicht über die bisherige Verwendung der 2-Photonen-Polymerisation beim Aufbau dreidimensionaler Strukturen.

### 2.2.2.1 2-Photonen-Polymerisation

Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Femtosekunden-Laser-Technologie haben zu neuartigen dreidimensionalen Strukturierungsmöglichkeiten im Mikro- und Nanometerbereich geführt [103-105]. Der Strukturierungsvorgang besteht in diesem Fall aus dem Polymerisieren eines photosensitiven Harzes, auch Resist genannt, mit Hilfe von Femtosekunden-Laserpulsen im nahen Infrarotbereich (NIR), dem sich ein Entwicklungsschritt anschließt. Dieser Vorgang wird als 2-Photonen-Polymerisation (2PP) bezeichnet [106,107]. Der Vorteil der 2PP gegenüber der herkömmlichen 1-Photonen-Polymerisation (1PP) ist die Möglichkeit, direkt im Volumen des photosensitiven Harzes zu schreiben. In Abbildung 2-12 sind die Unterschiede der beiden Verfahren gegenübergestellt. Bei der 1PP wird in der Regel ultraviolettes Licht (UV) zur Initiierung der Polymerisation verwendet (Abbildung 2-12, links). Sobald das UV-Licht auf die Oberfläche der Probe trifft, löst es eine Startreaktion aus, die dann zur eigentlichen Polymerisation führt. Aus diesem Grund können mit der 1PP zwar zweidimensionale Strukturen auf der Oberfläche des Resists geschrieben werden, jedoch keine dreidimensionalen.

Die für die 2PP verwendeten Femtosekunden-Laserpulse im Bereich von 800 nm (NIR) lösen im Unterschied zur 1PP, wenn sie auf die Oberfläche der Probe treffen, keine Polymerisationsreaktionen aus. Nur im Fokus des Laserstrahls ist die Photonendichte so groß, dass die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass zwei Photonen zur gleichen Zeit am gleichen Ort auf ein Molekül treffen. Erst wenn solch ein Ereignis stattgefunden hat, kommt es an dieser Stelle zu einer Startreaktion, die die Polymerisation auslöst (Abbildung 2-12, rechts). Dadurch ist es theoretisch möglich, beliebige dreidimensionale Strukturen durch ein direktes Schreiben in der Probe zu erhalten [108].

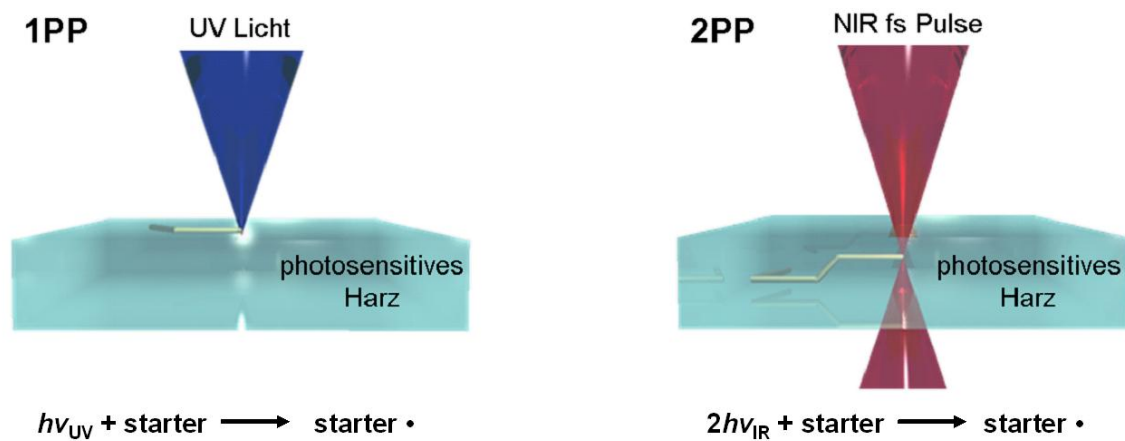


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der 1PP und 2PP (zur Verfügung gestellt vom LZH).

Zur Verdeutlichung der beiden Methoden ist in Abbildung 2-13 die Seitenansicht einer Probe gezeigt, die sowohl mit der 2PP als auch mit der 1PP behandelt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit der 2PP direkt im Volumen eine punktförmige Stelle polymerisiert wurde. Im Gegensatz hierzu hat die 1PP, eine Polymerisationsreaktion an der Oberfläche der Probe ausgelöst. Die Tiefe der Polymerisation ist hierbei von der Intensität und Dauer der Belichtung abhängig.



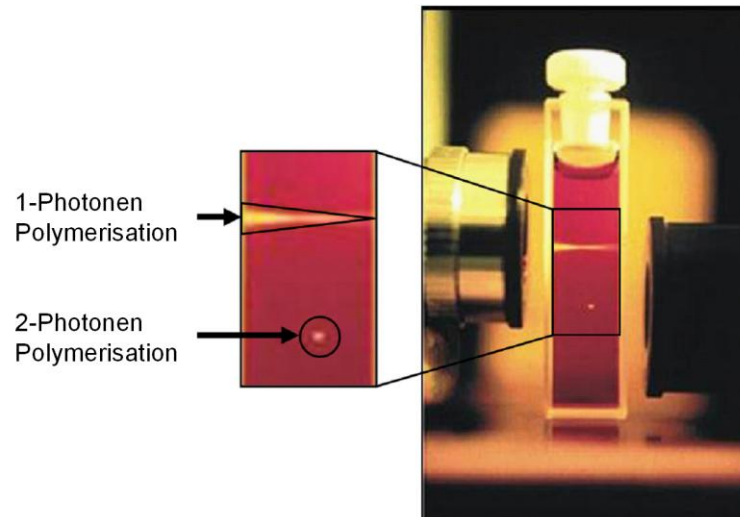


Abbildung 2-13: Seitenansicht einer mit der 1PP und 2PP polymerisierten Probe (zur Verfügung gestellt vom LZH).

Die für die 2PP benötigten photosensitiven Harze lassen sich generell, wie in Abbildung 2-14 verdeutlicht, in zwei verschiedene Klassen einteilen. Bei einem Negativresist ist die Stelle, die bei der 2PP durch einen Laser belichtet wurde, auch diejenige die nach der Entwicklung der Probe erhalten bleibt (Abbildung 2-14, links). Nur das unbelichtete Material wird durch den Entwickler entfernt. Das Gegenteil ist bei einem Positivresist der Fall. Hier wird ausschließlich die belichtete Stelle durch den Entwickler entfernt, während das umgebende Material erhalten bleibt (Abbildung 2-14, rechts). In der vorliegenden Arbeit wurde sich auf Harze aus der Gruppe der Negativresists beschränkt. Das derzeit bekannteste Negativresist ist Ormocer<sup>®</sup>, bei dem es sich um ein organisch-anorganisches Hybridmaterial handelt. Die anorganische Komponente besteht aus Siliciumdioxid, oder auch Titan- oder Zirkoniumdioxid. Der organische Teil der Verbindung besteht aus polymerisierbaren Gruppen wie Acrylat-, Epoxy- oder Vinylgruppen. So ergibt sich ein Material, das aus silicatischen Abschnitten besteht, die über organische Linker verbunden sind (Abbildung 2-15, links). Aus dieser Zusammensetzung ergibt sich auch ein wesentlicher Nachteil des Ormocer<sup>®</sup>. Die anorganische Komponente lässt sich nicht durch einfache Calcination entfernen, daher ist Ormocer<sup>®</sup> als formgebendes Material für das hier beabsichtigte Konzept nicht praktikabel.

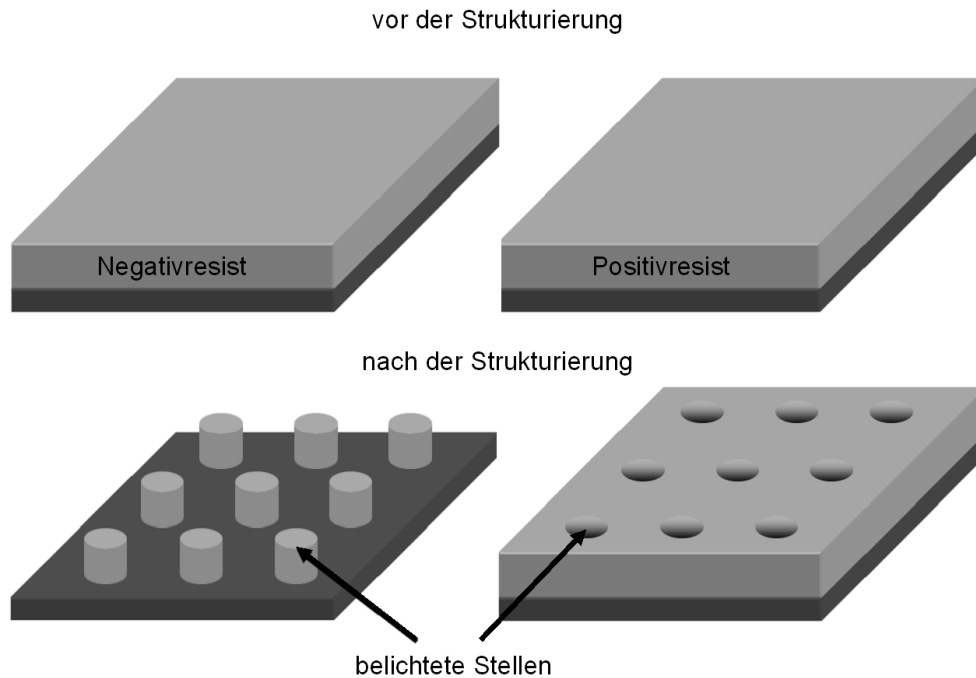
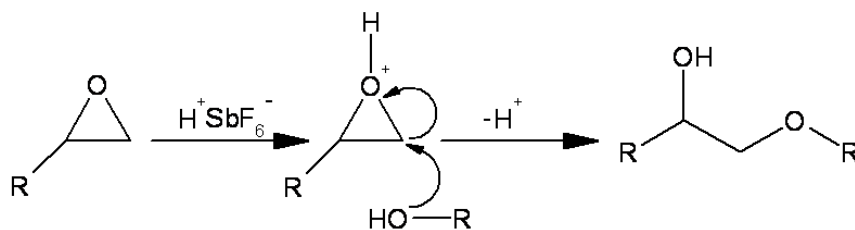


Abbildung 2-14: Funktionsweise eines Negativ- und eines Positivresists.

Ein weiteres sehr verbreitetes Harz wird vereinfacht als Acrylat bezeichnet. Das rein organische Material ist aus diversen Oligomeren aufgebaut, die an ihren Enden mit Acrylatgruppen funktionalisiert sind. Diesen Acrylatoligomeren sind noch eine Reihe unterschiedlicher photosensitiver Stoffe beigemischt, die bei Bestrahlung in Radikale zerfallen und so die Polymerisation starten. Ein anderes organisches Material, das als Templat in Frage kommt, trägt die Bezeichnung SU-8. Aufgebaut ist dieses Photoresist aus Molekülen, die acht Epoxidgruppen enthalten (Abbildung 2-15, rechts). Die kationische Polymerisation der Epoxidfunktionen wird durch eine Lewis-Säure ausgelöst, die durch die Laserbestrahlung generiert wird und kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden.



Da sich die beiden rein organischen Verbindungen durch Calcination entfernen lassen, stellen sie geeignete Kandidaten für den Einsatz als Template dar.

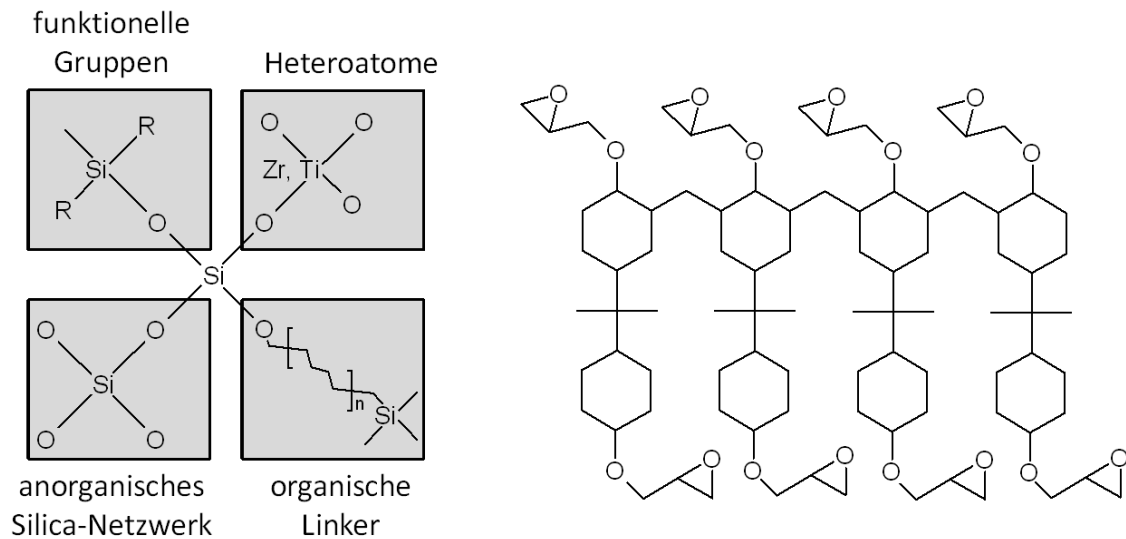


Abbildung 2-15: Struktureller Aufbau von Ormocer® (links) und SU-8 (rechts).

Die Funktionsweise der mit der 2PP-Methode hergestellten Template unterscheidet sich drastisch von den bisher gezeigten. Alle bislang vorgestellten Template, seien es die Tenside oder die Opale, bildeten sich über einen Selbstorganisationsprozess. Eine laserbasierende Methode wie die 2PP ist naturgemäß immer aufwändiger als eine Synthese über Selbstorganisation. Dieser Nachteil wird jedoch dadurch ausgeglichen, dass nicht nur eine begrenzte Auswahl von dreidimensionalen Anordnungen möglich ist, sondern praktisch alle erdenklichen dreidimensionalen Strukturen. Eine kleine Auswahl von bisher erzeugten Strukturen zeigt Abbildung 2-16 [109,110]. Neben den Formen, die nur die Möglichkeiten der 2PP aufzeigen sollen und die keinen praktischen Nutzen haben (Abbildung 2-16, links und mitte), gibt es Strukturen, mit denen reale Anwendungen verknüpft sind. Hierzu gehören die sogenannten Holzstapel-Strukturen (woodpile structure), wie das Beispiel rechts in Abbildung 2-16 zeigt. Solch ein Gerüst würde sich aufgrund seiner Struktur und seiner Abmessungen prinzipiell als photonischer Kristall eignen, jedoch ist der Brechungsindex der

verwendeten Polymere viel zu niedrig, um für optische Anwendungen in Frage zu kommen.

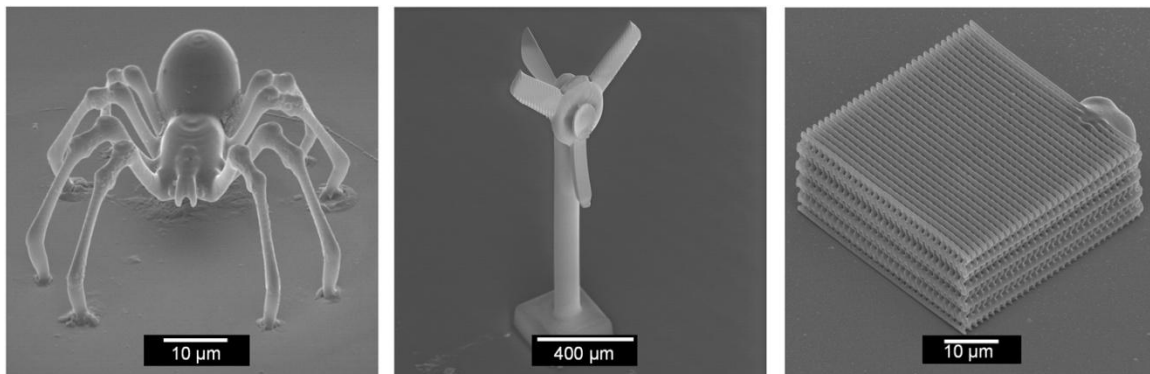


Abbildung 2-16: Mit der 2PP produzierte dreidimensionale Strukturen.

Eine andere mögliche Anwendung für die strukturierten Polymere könnte in der Biomedezintechnik liegen. Chichkov et al. zeigten anhand von Hohnadeln in der Größenordnung von einigen Mikrometern, dass es denkbar ist, solche Strukturen zur transdermalen Medikamentenabgabe zu verwenden [111]. Die Anwendungsmöglichkeiten können erheblich gesteigert werden, wenn die durch die 2PP-Methode erhältlichen Strukturen als Template für anorganische Feststoffe genutzt werden. Hiermit befasst sich der nächste Abschnitt.

### 2.2.2.2 Beschichtung laserstrukturierter Template

Bisher konnten laserstrukturierte Template nur mit recht umständlichen Techniken in anorganische photonische Kristalle überführt werden. Zur Anwendung kamen so aufwendige Methoden wie das ALD- (atomic layer deposition) oder das CVD- (chemical vapor deposition) Verfahren. Mit diesen Methoden gelang es Silicium- und Germanium-Replikate von dreidimensionalen Woodpile-Strukturen zu erhalten [112,113]. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität der organischen Polymere konnten diese Materialien aber nicht direkt aufgebracht werden. Zunächst mussten  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei niedrigeren Temperaturen gebildet werden, auf die dann das eigentliche Produkt abgeschieden werden konnte. Die Zwischenschichten wurden zum Teil wieder mit Flusssäure entfernt, um z.B. ein reines Silicium-Replikat zu erhalten [112]. Eine sehr elegante Methode

zur Herstellung dreidimensionaler anorganischer Strukturen verfolgten Norris und seine Mitarbeiter [114]. Sie verwendeten ein selbsthergestelltes anorganisches Polymer auf Silica-Basis. Der Vorteil dieses Polymers ist die wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit, die dazu genutzt werden kann, direkt auf dem Polymer via CVD-Verfahren Silicium abzuscheiden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass auch in diesem Fall Flusssäure zur Entfernung der silicatischen Komponente verwendet werden muss. Ein weiterer nachteiliger Aspekt der bisher vorgestellten Verfahren ist überschüssiges Silicium an der Oberfläche des Replikates. Dieses muss unter Einsatz des RIE- (reactive-ion etching) Verfahrens von der Oberfläche geätzt werden. Ein etwas anderer Ansatz wurde von Chen et al vorgestellt [115]. Bei diesem Verfahren wird das formgebende Polymer mit Alkylamino-Gruppen funktionalisiert, daran werden Goldnanopartikel angelagert und dann wird mit einer stromlosen Metallisierung Silber auf der so modifizierten Oberfläche abgeschieden. All diese Konzepte benötigen anspruchsvolle Methoden oder unattraktive Aufarbeitungsschritte um zu dreidimensionalen Strukturen zu gelangen. Die damit erzielten Strukturen weisen zudem keinerlei hierarchisches Porensystem auf, was sie größtenteils auf Anwendungen in der Optoelektronik begrenzt. Wenn es jedoch gelingt ein dreidimensionales hierarchisches Porensystem aufzubauen, gibt es prinzipiell die Möglichkeit, neben optischen Anwendungen auch biotechnologische oder medizinische Applikationen zu erschließen.



### 3 Analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten analytischen Methoden vorgestellt. Da es sich bei der Mehrheit um Standardverfahren handelt, werden bei diesen nur die Geräte- und Softwareparameter angegeben. Eine im chemischen Bereich ungewöhnliche Untersuchungsmethode ist der Ringstauchversuch, auf den hier als einzige Methode näher eingegangen wird. Mit ihm lassen sich Rückschlüsse über die Reibeigenschaften und damit auch über die Schmierwirkung der beteiligten Materialien gewinnen.

#### 3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie ist eine wichtige Methode um anorganische Festkörper zu charakterisieren. Abhängig von der Aufgabenstellung kommen die Weitwinkel- oder die Kleinwinkel-Pulverdiffraktometrie zum Einsatz. Die Weitwinkel-Pulverdiffraktometrie wird größtenteils bei der Identifizierung von kristallinen Proben verwendet, während die Kleinwinkel-Pulverdiffraktometrie typischerweise bei Proben mit großer Gitterkonstante, wie z.B. mesoporösen Materialien, benutzt wird.

##### 3.1.1 Röntgen-Weitwinkel-Pulverdiffraktometrie

Bei der Weitwinkel-Pulverdiffraktometrie kann abhängig von der Geometrie des Aufbaus zwischen Geräten, die in Transmission oder Reflexion arbeiten unterschieden werden. Bei der Messung in Transmission kam ein Diffraktometer der Firma STOE des Typs StadiP zum Einsatz. Als Röntgenquelle fand CuK $\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.540598 Å Verwendung, die mit einem Ge-[111]-Kristall monochromatisiert wurde. Die Intensitätserfassung erfolgte durch einen Positional Sensitive Detector (PSD). Die Messungen in Reflexion erfolgten an einem STOE-Diffraktometer in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie, das mit CuK $\alpha$ -Strahlung betrieben wurde und über einen Graphit-[002]-Sekundärmonochromator sowie über ein Szintillationszählrohr zur Intensitätserfassung verfügte. Zur Auswertung der erfassten Daten

wurde in beiden Fällen das Programmpaket WinXPOW 1.08 von STOE verwendet.

### 3.1.2 Röntgen-Kleinwinkel-Pulverdiffraktometrie

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Rigaku aufgenommen, das über eine Mikrofokus Röntgenquelle, eine Multischichtoptik und eine Drei-Lochblenden-Kollimation verfügt. Für die Messung wurde CuK $\alpha$  Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.541 Å verwendet. Zur Intensitätserfassung stand ein gasgefüllter zweidimensionaler Multidrahtdetektor zur Verfügung, dessen Abstand zur Probe mit Silberbehenat kalibriert wurde. Alle Proben wurden in Transmission vermessen. Ausgewertet wurden die aufgenommenen Daten mit dem Programm SAXSGUI von Rigaku.

## 3.2 Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Untersuchungen (TG) wurden mit einem Gerät vom Typ Simultaneous Thermal Analyser 429 der Firma Netzsch durchgeführt. Als Probengefäß diente ein Korundtiegel mit einem Durchmesser von ca. 5 mm. Die Untersuchungen erfolgten unter einer dynamischen Luftatmosphäre von 100 mL min<sup>-1</sup> in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C min<sup>-1</sup>. Die Auswertung erfolgte mit der Software Proteus Thermal Analysis 4.3.1.

## 3.3 Sorptionsmessungen

Zur Bestimmung der Oberfläche, der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens wurden Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten sowohl an einem Autosorb-1 sowie an einem Autosorb-3 der Firma Quantachrome. Vor der Messung wurden die Proben für 24 h bei 200 °C ausgeheizt. Die Messdaten wurden mit der Autosorb Software 1.54 ausgewertet. Für die NLDFT-Berechnungen (nonlocal density functional theory) wurden die in der Software vorhandenen Kernels verwendet.



### 3.4 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-(IR)-Spektroskopie wurde an einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker vorgenommen. Die Proben wurden hierfür mit Kaliumbromid vermischt und zu Pellets gepresst. Zur Bestimmung des Hintergrundes wurden reine KBr-Presslinge verwendet. Darüberhinaus wurde ein Teil der Proben mit der ATR-IR-Methode (attenuated total reflection infrared) vermessen. Bei diesem Verfahren ist keine weitere Probenpräparation notwendig. Als Messbereich wurde  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  für die Pellets bzw.  $600\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  für die ATR-Methode eingestellt und als Messzeit 125 s gewählt. Ausgewertet wurden die aufgenommenen IR-Spektren mit der Software OPUS 5.0.

### 3.5 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie wurde als bildgebendes Verfahren eingesetzt. Während es bei der Rasterelektronenmikroskopie möglich ist, die Topographie von räumlich strukturierten Festkörpern zu erfassen, kann die Transmissionselektronenmikroskopie dazu eingesetzt werden, an Hand von Beugungsmustern die atomare Ordnung im Bereich einiger Nanometer ermitteln.

#### 3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) entstanden, sind alle von Simon Münzer im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover angefertigt worden. Zum Einsatz kam ein JSM-6700F der Firma JEOL mit einer Kaltkathoden-Elektronenkanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls und einem LEI-Detektor (lower secondary electron image). Die Beschleunigungsspannung betrug 2.0 kV und die Aufnahmen wurden bei einem Arbeitsabstand zwischen 8 und 15 mm aufgenommen. Die pulvrigen Proben wurden auf einen leitfähigen Graphit-Block aufgebracht, während die Filme vorab mit Gold bedampft und mit Hilfe von selbstklebendem Kupferband auf den Metallträgern fixiert wurden.

### 3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Scanning Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) sowie die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurden von Dr. Armin Feldhoff und Julia Martynczuk aus dem Arbeitskreis von Prof. Caro im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Feld-Emissionsinstrument vom Typ JEOL JEM-2100F, ausgestattet mit einem Gatan GIF 2001-Energiefilter und einer 1k-CCD-Kamera mit einem Ultra-Hochauflösungspolstück ( $C_s = 0.5$  mm). Hiermit konnten Punkt-Auflösungen besser als 0.19 nm erreicht werden. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde mit einem Leicht-Elementdetektor und mit Hilfe der Cliff–Lorimer Quantifizierungstechnik (INCA 200 TEM, Oxford Instruments) durchgeführt. Die Proben wurden in Ethanol dispergiert und auf kupfergestützte Kohlenstofflochfolien der Firma Quantifoil Micro Tools GmbH aufgetragen.

### 3.6 Fluoreszenzmessungen

Die Lumineszenzeigenschaften der synthetisierten Materialien wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer LS 50 B der Firma Perkin Elmer untersucht. Hierzu wurden die Proben gemörsert, in den Probenhalter gegeben und mit einem Quarzglas fixiert. Bei dem verwendeten Gerät diente eine Xenonhochdrucklampe mit Lichtbogenentladung als Strahlungsquelle und ein Monk-Gillieson-Monochromator zum Einstellen der Wellenlänge. Die emittierte Strahlung wurde, nachdem sie nochmals monochromatisiert wurde, mit einem Photomultiplier detektiert. Um unerwünschte Streustrahlung zu vermeiden, konnten Farbfilter („cutoff“-Filter) mit unterschiedlicher Lichtabsorption vor den Detektor angebracht werden. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software FL WinLab 4.00.03.

### 3.7 Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potentialmessungen

Zur Bestimmung der Größe von nanoskaligen Partikeln in Lösung wurde die Dynamische Lichtstreuung (DLS) eingesetzt. Die Messungen wurden an einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben in einem Lösungsmittel im Ultraschallbad dispergiert und durch einen Spritzenfilter (0.45 bzw. 0.8  $\mu\text{m}$ ) in eine DT0012-Küvette gegeben. Die Partikelgrößenbestimmung wurde bei 25 °C durchgeführt und dreimal wiederholt.

Die Zeta-Potential-Messungen fanden ebenso an einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments statt. Die dispergierten Proben wurden auf die gewünschten pH-Werte (2-11) eingestellt und direkt in eine DTS1060-Kapillarzelle gegeben.

### 3.8 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) wurden von Robert Lehmann aus dem Arbeitskreis von Prof. Vogt im Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Die Messungen wurden an einem Eagle-II  $\mu$ Probe der Firma EDAX durchgeführt. Als Röntgenquelle diente eine Röntgenröhre vom Typ ORB m-P (Oxford Rhodium Beryllium), die bei einer Leistung von 40 kV und 20  $\mu\text{A}$  betrieben wurde. Zur Intensitätserfassung kam ein Lithium-dotierter Silicium-Detektor zum Einsatz. Die Proben wurden mit einem Röntgenstrahldurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  untersucht.

### 3.9 Ringstauchversuch

Der Ringstauchversuch ist ein Modellverfahren, um Reibkennzahlen im Bereich der Massivumformung zu erhalten. Die Kennzahlen, die man durch dieses genormte Verfahren erhält, sind der Reibkoeffizient  $\mu$  und der Reibfaktor  $m$ . Als Probe wird ein schmaler flacher Ring mit bekannten Maßen verwendet, wie er in Abbildung 3-1 links dargestellt ist. Dieser Ring, der aus diversen Materialien bestehen kann, wird mit einem Schmierstoff

beschichtet, der ebenfalls variiert werden kann. Somit ergeben sich zwei Parameter, die abhängig oder unabhängig voneinander untersucht werden können. Bei dem eigentlichen Test wird der vorbereitete Ring bei einer erhöhten Temperatur zwischen zwei parallelen Stauchbahnen axial gestaucht.



Abbildung 3-1: Probenkörper vor (links) und nach (rechts) einem Ringstauchversuch.

Die Geometrie des Probenkörpers (Abbildung 3-1, rechts) nach dem Ringstauchversuch gibt Aufschluss über die Reibverhältnisse während des Umformprozesses. Bei einem reibungsfreien System würden der Außen- wie der Innendurchmesser zunehmen. Bei realen Systemen, bei denen Reibungsvorgänge eine wichtige Rolle spielen, kommt es oberhalb eines kritischen Wertes zu einer Verkleinerung des Innendurchmessers bei gleichzeitiger Vergrößerung des Außendurchmessers. Allein über die Veränderung des Innendurchmessers lässt sich ein direkter Bezug zu den Reibkennzahlen herstellen. Bei einem Ringstauchversuch, der eine Höhenreduktion  $h_{\text{Red}}$  von 50 % verursacht, lässt sich der Zusammenhang zwischen angenäherten Reibfaktor  $m_a$  und Innendurchmesser  $d_{i\text{Red}}$  durch eine einfache Exponentialfunktion (Gleichung 1) ausdrücken.

$$m \approx m_a = 0.1671 \times e^{0.04 \times d_{i\text{Red}}} \text{ bei } h_{\text{Red}} = 50 \% \quad (1)$$

Die Höhenreduktion von 50 % hat zudem den Vorteil, dass sich damit auch der Reibkoeffizient  $\mu_a$  näherungsweise bestimmen lässt. Der Reibfaktor  $m$  und der Reibkoeffizient  $\mu$  stehen über Gleichung 2 in folgender Beziehung:

$$\mu = \frac{m}{2\sqrt{3}} \quad (2)$$

Bei einer Höhenreduktion  $h_{\text{Red}}$  von 50 % lässt sie sich zu Gleichung 3 vereinfachen.

$$\mu_a \approx 0.0482 \times e^{0.04 \times d_{i\text{Red}}} \quad \text{bei } h_{\text{Red}} = 50 \% \quad (3)$$

Durch die ausschließliche Verwendung von Näherungen werden zwar die Einflüsse des Umformprozesses vernachlässigt, für erste Untersuchungen und Vergleiche reichen die so ermittelten Kennzahlen aber aus.

Die Ringstauchversuche wurden von Dominik Gruss und Sven Müller vom Institut für Integrierte Produktion Hannover (IPH) durchgeführt. Als Probenkörper wurde unlegierter Vergütungsstahl (C45 N, normalgeglüht, Wkst.-Nr.: 1.1730) mit den Maßen  $d_a:d_i:h = 6:3:2 \sim 30:15:10$  (in mm) verwendet. Die Probenkörper wurden vor der Massivumformung auf 750 °C (Halbwarmumformung) erwärmt und anschließend mit den zu untersuchenden Schmierstoffen beschichtet. Der kommerzielle Vergleichsschmierstoff war in Wasser dispergierter Graphit (10:1) der Firma Fuchs Lubritech mit der Bezeichnung Lubrodal 25 PLE. Als Massivumformwerkzeuge dienten Spindelschlagpressen von Weingarten vom Typ PSR 160 mit einer Nennschlagkraft von 2500 kN und von Müller-Weingarten vom Typ PSH 4.265f mit 7000 kN.



## 4 Experimenteller Teil

Der folgende experimentelle Teil gliedert sich in vier Abschnitte. Im ersten Teil werden die Synthesen zur Herstellung der mesoporösen Wirtmaterialien beschrieben, gefolgt von der Synthese von dotierten Cerphosphat Nanopartikeln in verschiedenen Lösungsmitteln. Der dritte Abschnitt befasst sich dann mit der Präparation entsprechender Kompositmaterialien, bestehend aus mesoporösen Wirtstrukturen und dotierten Nanopartikeln. Abgeschlossen wird der experimentelle Teil mit einem Überblick über die Herstellung von hierarchischen Porensystemen mit mesoporösen Silica- und TiO<sub>2</sub>-Filmen sowie mikroporösen Silicalit-1- und Sodalith-Nanopartikeln. Eine Liste der verwendeten Chemikalien kann dem Anhang entnommen werden.

### 4.1 Synthese mesoporöser Materialien

#### 4.1.1 Mesoporöser Kohlenstoff CMK-3

Die Herstellung des CMK-3 erfolgt in einer zweistufigen Synthese. In einem ersten Schritt wird der SBA-15 hergestellt, der dann wiederum als Templat für den CMK-3 dient.

#### 4.1.2 Synthese von SBA-15

20.1 g des Block-Copolymers EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> ( $M_{av} = 5800 \text{ g mol}^{-1}$ ) werden auf 50 °C erhitzt und zu 400 mL einer 1 M HCl Lösung gegeben. Im Anschluss wird die Lösung für 12 h bei 30 °C homogenisiert. Die Temperatur wird auf 40 °C erhöht und 42 mL Tetraethoxysilan zugegeben. Nach ungefähr 1 h kann ein weißer Niederschlag beobachtet werden. Die Lösung wird für weitere 12 h bei 40 °C gerührt und anschließend in ein Polypropylengefäß überführt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Umluftofen bei 100 °C für 72 h gealtert, anschließend abzentrifugiert und neutral gewaschen. Nach der

Trocknung bei 90 °C für 24 h wird das Produkt bei 500 °C für 12 h an Luft calciniert.

#### 4.1.2.1 Synthese von CMK-3

In 5 mL H<sub>2</sub>O werden 1.3 g Sucrose gelöst und hierzu 0.08 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, wird 1 g SBA-15 hinzugefügt und die daraufhin entstandene viskose Masse für 10 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann in einen Umluftofen überführt und dort bei 50 °C, 70 °C und 90 °C für je 24 h belassen. Das jetzt braune pulvrige Produkt wird wiederum in die oben beschriebene wässrige Zuckerlösung gegeben und nochmal der gleichen Wärmebehandlung unterzogen. Nach der Imprägnation wird das Gemisch mit einer Aufheizrate von 1 °C min<sup>-1</sup> auf 900 °C für 3 h unter Argon erhitzt. Um aus dem nun schwarzen Kompositmaterial das SBA-15 zu entfernen, werden 10 mL einer 40 %igen Flusssäure-Lösung zugegeben und für 12 h gerührt. Die Flusssäure wird abfiltriert, das Produkt lange mit Wasser und Ethanol gewaschen und bei 50 °C für 24 h getrocknet.

#### 4.1.3 Mesoporöse Polymere

Die nachfolgende Vorschrift wird für alle Synthesen verwendet, unabhängig davon, ob das Produkt bei 100 °C oder 150 °C hergestellt wird. Die jeweiligen Mengen der Block-Copolymere und die Reaktionszeit können Tabelle 4-1 entnommen werden.

2.2 g Phenol werden in 11 mL 0.5 M NaOH gelöst und zu der klaren Lösung langsam 7.6 mL 37 %iger Formalin-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wird auf 70 °C erhitzt und für 30 min unter Rückfluss gerührt. In einer zweiten Lösung werden die entsprechenden Mengen der Block-Copolymere EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> ( $M_{av} = 5800 \text{ g mol}^{-1}$ ) und EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub> ( $M_{av} = 13300 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 11 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Nachdem sich alles gelöst hat, kann die erste Lösung hinzugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei 70 °C unter Rückfluss gerührt. Hierbei wechselt die Lösung nach ungefähr 1 h zu einer tiefroten Farbe. Anschließend wird die Lösung in ein 30 mL fassendes



Mikrowellengefäß (HDV = high duty vessel) überführt und für die angegebene Zeit in einer MDS 2000-Mikrowelle der Firma CEM bei der entsprechenden Temperatur thermisch behandelt. Nach allen Synthesen wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Zum Entfernen des Block-Copolymers wird das Produkt unter Argon mit einer Temperaturrampe von  $1\text{ °C min}^{-1}$  für 3 h auf  $350\text{ °C}$  in einem Röhrenofen erhitzt. Für die Herstellung des mesoporöseren Kohlenstoffs wird unter Argon zuerst mit einer Temperaturrampe von  $1\text{ °C min}^{-1}$  für 1 h auf  $350\text{ °C}$  erhitzt, gefolgt von 3 h bei  $900\text{ °C}$ .

Tabelle 4-1: Übersicht über die Mikrowellensynthesen der meso-strukturierten Polymere.

Probe	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> / g	EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub> / g	Temperatur / °C	Zeit / h
MW-01-100	0.8	1.4	100	0.5
MW-02-100	–	2.2	100	0.5
MW-01-150	0.8	1.4	150	1
MW-02-150	–	2.2	150	1

## 4.2 Synthese fluoreszierender CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanopartikel

### 4.2.1 CePO<sub>4</sub>:Tb in Diphenylether

In 20 mL Methanol werden 5.58 g CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O und 1.85 g TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O gelöst. Zu der klaren Lösung werden 21.6 mL Tributylphosphat gegeben, das Methanol abrotiert und 60 mL Diphenylether hinzugefügt. Anschließend wird das freigesetzte Kristallwasser mit Hilfe einer Ölpumpe entfernt. Danach werden 10.2 mL Trihexylamin und 7 mL einer 2 M Dihexylether-Lösung, in der wasserfreie Phosphorsäure gelöst ist, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter einem konstanten Argonstrom auf  $200\text{ °C}$  erhitzt und für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die leicht trübe Lösung mit 50 mL Methanol verdünnt und abzentrifugiert. Die erhaltenen

Nanopartikel werden in Methanol redispergiert und wiederum abzentrifugiert. Der Waschvorgang wird dreimal wiederholt.

#### 4.2.2 CePO<sub>4</sub>:Tb in Diethylenglycol

Ein typischer Ansatz für die Synthese von CePO<sub>4</sub>:Tb in Diethylenglycol (DEG) ist im Folgenden beschrieben. Für weitere Details zu den durchgeführten Variationen in den Synthesebedingungen sei auf Tabelle 4-2 verwiesen. 0.83 g CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O und 0.27 g TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O werden in 50 ml DEG gelöst und auf 100 °C unter einem Argon Strom erhitzt. In weiteren 10 mL DEG werden 0.41 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 40 °C gelöst, diese mit der ersten Lösung vereinigt und 3 mL Trihexylamin hinzugegeben. Die nun vereinigte Reaktionslösung wird auf 180 °C bei konstantem Argonstrom erhitzt und dort für die angegebenen Zeiten unter Rückfluss gerührt. Schon nach kurzer Zeit kann eine Trübung der gelben Lösung beobachtet werden. Nach dem Erkalten werden 50 mL Ethanol zugegeben und die Lösung abzentrifugiert. Die separierten Nanopartikel werden anschließend in Ethanol redispergiert und wieder abzentrifugiert. Diese Waschprozedur wird dreimal wiederholt.

Tabelle 4-2: Übersicht der CePO<sub>4</sub>:Tb-Ansätze in DEG.

Probe	Ce <sup>3+</sup> Quelle	Ce <sup>3+</sup> : DEG	Trihexylamin	Reaktionszeit / min
<b>a</b>	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1 : 73	nein	90
<b>b</b>	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1 : 250	nein	30
<b>c</b>	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1 : 250	ja	30
<b>d</b>	CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1 : 250	ja	5
<b>e</b>	CeNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1 : 250	ja	5

### 4.2.3 CePO<sub>4</sub>:Tb in Wasser

0.43 g CeNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und 0.07 g TbNO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O werden in 10 mL H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur gelöst. In einer zweiten Lösung werden 0.42 g Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ebenfalls in 10 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen kann sofort eine weiße Trübung beobachtet werden. Die Reaktionslösung wird auf 90 °C erhitzt und für 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die weiße Lösung in einen Dialyseschlauch überführt und für 24 h in H<sub>2</sub>O dialysiert. Bevor die Lösung für weitere 72 h dialysiert wird, werden 2 mL einer 0.1 M (NaPO<sub>3</sub>)<sub>11-13</sub>·Na<sub>2</sub>O Lösung zur Stabilisierung der Teilchen hinzugegeben. Die Lösung verliert mit zunehmender Dauer der Dialyse ihre weiße Trübung und zeigt dann den typischen bläulichen Schimmer einer kolloidalen Lösung.

## 4.3 Synthese der Kompositmaterialien

Die Synthesen der Kompositmaterialien lassen sich in zwei Bereiche unterteilen, in die Synthesen der Nanopartikel in Anwesenheit des CMK-3 und in die Synthesen der mesostrukturierten Polymere in Anwesenheit der Nanopartikel.

### 4.3.1 Synthese der Nanopartikel in Anwesenheit von CMK-3

0.3 g CMK-3 werden in dem entsprechenden Lösungsmittel durch Ultraschallbehandlung für 15 min dispergiert. Die weitere Synthese der Nanopartikel erfolgt dann wie unter Abschnitt 4.2 beschrieben. Die einzige Änderung erfolgt in der Aufarbeitung der Produkte. Nach Ende der Reaktion wird die Syntheselösung nicht abzentrifugiert, sondern abfiltriert, mit Ethanol oder Wasser gewaschen und bei 50 °C für 24 h getrocknet.

### 4.3.2 Synthese der mesostrukturierten Polymere in Anwesenheit der Nanopartikel

Für die hier vorgestellten Synthesen werden die unter Abschnitt 4.2.3 hergestellten Nanopartikel verwendet. 5 mL einer stabilisierten Lösung der

in Wasser synthetisierten Nanoteilchen werden dem Reaktionsgemisch für die Herstellung der mesostrukturierten Polymere hinzugefügt. Die weitere Synthese der mesostrukturierten Polymere erfolgte dann wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben.

## **4.4 Synthese hierarchischer Strukturen**

### **4.4.1 Polystyrolkugeln als Template**

Die in diesem Abschnitt verwendeten Proben sind Labormuster der BASF und wurden freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Die Proben bestanden aus Polystyrolkugeln, die in der Opalstruktur als Film auf ein Deckgläschen aufgebracht wurden. Die Opalstrukturen wurden analog zu den laserstrukturierten Templaten, die mit mesoporösen TiO<sub>2</sub> beschichtet wurden (Kapitel 4.4.2.2), behandelt.

### **4.4.2 Laserstrukturierte Template**

Die laserstrukturierten Template wurden von Carsten Reinhardt und Sven Passinger aus dem Arbeitskreis von Prof. Chichkov vom Laser Zentrum Hannover (LZH) hergestellt. Als Resistmaterialien wurden Acrylatmonomer der Firma micro resist technology GmbH (Berlin, Deutschland), dem der radikalische Photoinitiator Irgacure 369 der Firma Ciba (Basel, Schweiz) zugegeben wurde oder SU-8 mit der Bezeichnung GM1060 der Firma Gersteltec (Pully, Schweiz) verwendet. Das Resist wird auf ein Deckgläschen mit der gewünschten Dicke durch einen Spin-Coating-Prozess aufgetragen und anschließend bei 65 °C für 5 min thermisch behandelt. Die so präparierte Probe kann dann in einem 2PP-Aufbau strukturiert werden. Der verwendete Ti:Saphir-Laser gibt Pulse von 80 fs mit einer Wellenlänge von 780 nm und einer Wiederholungsrate von 80 MHz ab. Nach der Strukturierung wird das Resist bei 95 C für 5 min nachbehandelt und anschließend entwickelt. Hierzu wird im Fall des Acrylatmonomers mit 4-Methyl-2-Pentanon und bei SU-8 mit 1-Methoxy-2-Propylacetat das unbelichtete Material entfernt. Nach dem

Spülen mit Isopropanol können die Proben bei Raumtemperatur getrocknet werden.

#### 4.4.2.1 Mesostrukturierte Silica-Beschichtung

Für die Herstellung der amorphen mesostrukturierten SiO<sub>2</sub>-Filme werden zwei Lösungen benötigt. In der ersten Lösung werden 0.91 g des Block-Copolymers EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> ( $M_{av} = 5800 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 20 mL Ethanol gelöst. In der anderen Lösung werden 0.16 mL konz. HCl, 3 mL H<sub>2</sub>O und 5 mL Ethanol mit 2.5 mL Tetraethoxysilan vermischt. Die beiden präparierten Lösungen werden vereinigt und für 10 min gerührt. Die vom Laser Zentrum Hannover zur Verfügung gestellten mikrostrukturierten Polymere werden mit einem Dip-Coater DC Mono 75 der Firma NIMA in die Reaktionslösung getaucht. Die Dip-Geschwindigkeit wird auf 10 mm min<sup>-1</sup> festgelegt und eine Haltezeit am tiefsten Eintauchpunkt von 10 s gewählt. Die Filme werden anschließend 30 min über der Lösung getrocknet. Um freie Poren zu erhalten und um das gerüstgebende strukturierte Polymer zu entfernen, werden die Filme bei einer Temperatur von 450 °C 2 h in Luft calciniert.

#### 4.4.2.2 Mesostrukturierte TiO<sub>2</sub>-Beschichtung

In 45.3 mL Ethanol werden 1.7 g des Block-Copolymers EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub> ( $M_{av} = 13300 \text{ g mol}^{-1}$ ) gelöst. Hierzu werden vorsichtig 2.85 mL TiCl<sub>4</sub> und 1.87 mL H<sub>2</sub>O getropft. In einer zweiten Lösung werden 2.81 mL H<sub>2</sub>O und 1.4 mL CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> vermischt und langsam zu ersten Lösung gegeben. Im Anschluss wird das gelbe Reaktionsgemisch für 30 min bei 80 °C gerührt und das Ethanol abrotiert, bis eine viskose Lösung entstanden ist. Die vom Laser Zentrum Hannover zur Verfügung gestellten mikrostrukturierten Polymerstrukturen werden dann mit einem Dip-Coater in die Reaktionslösung getaucht. Die Dip-Geschwindigkeit wird auf 20 mm min<sup>-1</sup> festgelegt und eine Haltezeit am tiefsten Eintauchpunkt von 10 s gewählt. Die Filme werden zuerst 30 min über der Lösung und dann für 3 d im Exsikkator über einer gesättigten Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung getrocknet. Daran schließt sich ein Kondensationsprozess an, bei dem die Filme für je 24 h bei

60 °C, 80 °C und 130 °C thermisch behandelt werden. Um ein kristallines Produkt zu erhalten und um das gerüstgebende strukturierte Polymer zu entfernen, werden die Filme mit einer Rampe von 1 °C min<sup>-1</sup> erhitzt und bei einer Temperatur von 500 °C 1 h in Luft calciniert.

#### 4.4.2.3 Beschichtungen mit nanokristallinen Zeolithen

Die Silicalit-1- und die Sodalith-Nanopartikel wurden von Simon Münzer im Rahmen seiner Doktorarbeit hergestellt und sind freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden [116]. Die Beschichtungen sind dann in einer gemeinsamen Arbeit hergestellt worden.

Die genauen molaren Verhältnisse der Ansätze können Tabelle 4-3 entnommen werden. Um eine klare Syntheselösung für den TPA-Silicalit-1 zu erhalten, werden zunächst das Tetrapropylammonium-Kation (TPA) als SDA und Wasser in einem Becherglas vorgelegt. Unter heftigem Rühren wird das Tetraethoxysilan durch eine Spritzenpumpe kontinuierlich zugetropft. Die vollständige Hydrolyse ist erreicht, sobald die Syntheselösung klar geworden ist. Anschließend wird die Syntheselösung in einen Kolben überführt und bei 80°C für 120 Stunden gerührt. Die Synthese des nanokristallinen Sodaliths erfolgte auf hydrothermale Weg. Als strukturdirigierendes Agens für die Synthese des TMA-Sodaliths wird das Tetramethylammonium-Kation (TMA) verwendet. Wird dieses als Hydroxid eingesetzt ist die Zugabe einer weiteren Base nicht notwendig. Um eine klare Syntheselösung für den TMA-Sodalith zu erhalten, werden zunächst 2/3 der SDA-Menge und des Wassers in einem Becherglas auf 50 °C erhitzt. Unter heftigem Rühren wird das Tetramethoxysilan durch eine Spritzenpumpe kontinuierlich zugetropft, so dass es vollständig hydrolysiert. In eine zweite Lösung aus den restlichen Mengen des SDAs und des Wassers wird das Aluminiumisopropoxid bei einer Temperatur von 70 °C unter heftigem Rühren portionsweise zugegeben. Die vollständige Hydrolyse des Aluminiumisopropoxids ist erreicht, sobald die Lösung klar geworden ist. Nachdem beide Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt sind, wird die zweite Lösung vorsichtig und sehr langsam in die

erste gegeben und bis zur Homogenität gerührt. Die Syntheselösung wird bis zu einem Füllstand von 90 % in mit Tefloneinsätzen ausgestattete Stahlautoklaven gefüllt und bei einer Synthesetemperatur von 170 °C für drei Tage in den Ofen gestellt. Die Aufarbeitung der erhaltenen kolloidalen Suspensionen erfolgt durch Zentrifugation, um die Nanokristalle von der Syntheselösung zu trennen. Durch wiederholtes Redispergieren und Zentrifugieren wird das Produkt anschließend neutral gewaschen. Die Syntheseprodukte werden im Exsikkator über Blaugel für 24 Stunden getrocknet.

Tabelle 4-3: Übersicht der Ansätze für nanokristalline Zeolithe.

Probe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TPAOH	TMAOH	H <sub>2</sub> O
TPA-Silicalit-1	1	—	0.39	—	19.5
TMA-Sodalith	1	0.07	—	2.06	46.6

Um die strukturierten Polymere mit den Nanopartikeln zu beschichten, werden diese in Methanol redispergiert und die Lösung auf pH 6 eingestellt. In diese Suspension werden die strukturierten Polymere mit einem Dip-Coater getaucht. Die Dip-Geschwindigkeit wird auf 40 mm min<sup>-1</sup> festgelegt und eine Haltezeit am tiefsten und höchsten Punkt von 60 s gewählt. Die Dip-Coating-Prozedur wird 12mal wiederholt und anschließend das Produkt bei Raumtemperatur im Exsikkator über einer gesättigten Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung getrocknet. Um das gerüstgebende strukturierte Polymer zu entfernen, werden die Filme mit einer Rampe von 1 °C min<sup>-1</sup> erhitzt und bei einer Temperatur von 500 °C 1 h an Luft calciniert.





## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der praktischen Arbeiten vorgestellt und diskutiert. Der Aufbau des Kapitels orientiert sich hierbei an der Gliederung des Kapitels der allgemeinen Grundlagen. Im ersten Teil werden die Ergebnisse zu funktionalisierten Kohlenstoffen vorgestellt, während im zweiten Abschnitt die Ergebnisse zum Aufbau dreidimensionaler Strukturen erläutert werden.

### 5.1 Funktionalisierte mesoporöse Kohlenstoffe

Ziel dieses Teils der Arbeit war es, geeignete mesoporöse Kohlenstoff-Materialien herzustellen und aus diesen in einem zweiten Schritt mit fluoreszierenden  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln Kompositmaterialien herzustellen. Daher werden zuerst die Ergebnisse zur Erzeugung geeigneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien vorgestellt. Im Anschluss daran werden die fluoreszierenden  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel, die durch die verschiedenen Syntheserouten zugänglich sind, charakterisiert. Den Ergebnissen zur Herstellung der Kompositmaterialien, die aus der Kombination beider Materialien zugänglich sind, ist ein weiteres Kapitel gewidmet. Abgeschlossen wird dieser Teil der Arbeit mit ersten Resultaten zum Einsatz der hergestellten Materialien als Schmierstoff.

#### 5.1.1 Charakterisierung der mesoporösen Wirtmaterialien

Mesoporöser Kohlenstoff kann, wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde, auf zwei verschiedene Wege hergestellt werden. Neben dem Nano-Casting, das auf dem Exotemplatverfahren beruht, kann eine Syntheseroute gewählt werden, deren Funktionsweise auf Endotemplaten basiert.

### 5.1.1.1 Mesoporöser Kohlenstoff durch Nano-Casting

Bei der Synthese mesoporösen Kohlenstoffs über das Nano-Casting-Verfahren wird SBA-15 als hartes Templat verwendet. Dieser wird mit Saccharose als Kohlenstoffquelle infiltriert. Nach der Verkokung und dem Entfernen des Silica-Templates durch Flusssäure kann der mesoporöse Kohlenstoff erhalten werden. Die Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme des verwendeten Silica-Templates SBA-15 und des erhaltenen CMK-3 sind in Abbildung 5-1 dargestellt. Sowohl der SBA-15 wie auch der CMK-3 zeigen drei Reflexe, die auf eine hohe Ordnung des Porensystems schließen lassen.

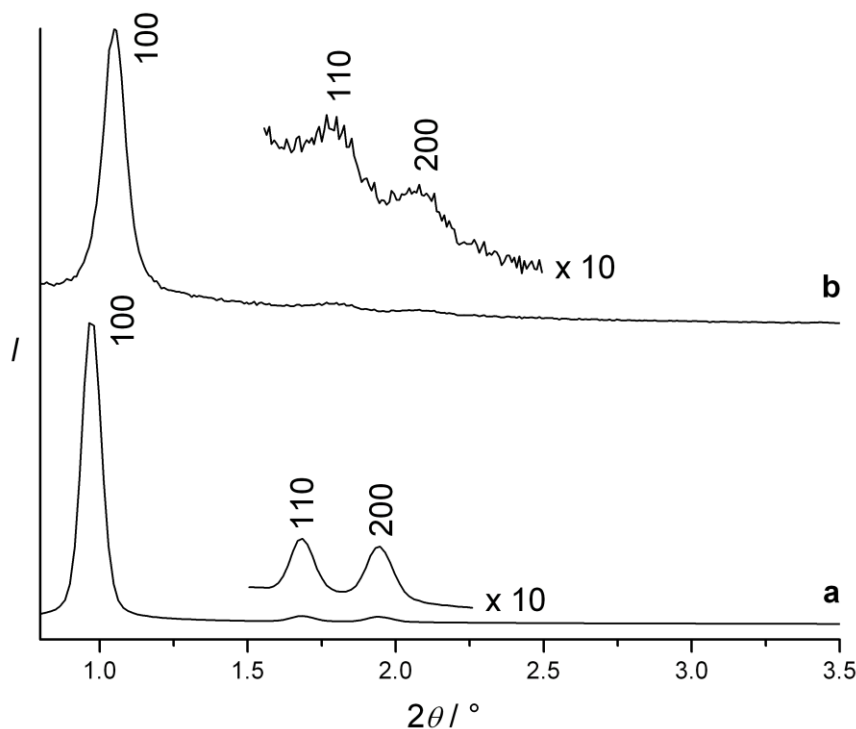


Abbildung 5-1: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme von a) SBA-15 und b) CMK-3.

In beiden Fällen lassen sich die detektierbaren Reflexe (100), (110) und (200) in der hexagonalen Ebenengruppe  $p6mm$  indizieren. Die daraus berechneten Gitterkonstanten sind  $105 \text{ \AA}$  für SBA-15 und  $99 \text{ \AA}$  für CMK-3 und stimmen mit den bekannten Werten aus der Literatur von  $108 \text{ \AA}$  für SBA-15 und  $99 \text{ \AA}$  für CMK-3 sehr gut überein [3,4]. Röntgenographische Untersuchungen der Proben im Weitwinkel-Bereich (Abbildung 5-31) zeigten keine Reflexe, die auf graphitische Domänen hindeuteten.

Um zu belegen, dass während der Detemplatisierung mit Flusssäure das mesoporöse Silica restlos entfernt wird, bietet sich als Untersuchungsmethode die Thermogravimetrie an. Ein exemplarisches Beispiel einer solchen Thermoanalyse von detemplatisierten CMK-3 ist in Abbildung 5-2 dargestellt. In dieser Messung können zwei relevante Stufen ausgemacht werden. Der erste Massenverlust von ca. 2 % kann auf physisorbiertes Wasser auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Die zweite Stufe ist der entscheidende Massenverlust des CMK-3; er beträgt ca. 96 %. Hierbei wird das komplette Kohlenstoffgerüst des CMK-3 oxidiert, so dass am Ende der Messung nur noch rund 2 % an Restmasse übrigbleiben. Aufgrund dieses Ergebnisses kann davon ausgegangen werden, dass der hergestellte CMK-3 nahezu vollständig detemplatisiert vorliegt. Gerade auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Schmiermittel ist es von besonderer Bedeutung, dass keine größeren Mengen an  $\text{SiO}_2$  während des Schmierprozess freigesetzt werden, da diese den Reibverlust drastisch erhöhen würden.

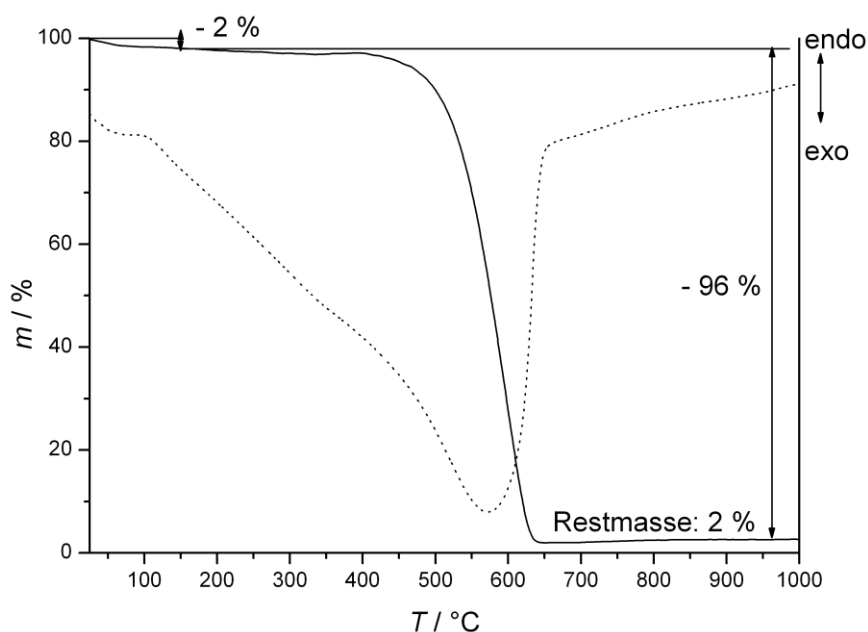


Abbildung 5-2: Simultane Thermoanalyse des CMK-3; (—) TG, (···) DTA.

Um die Porosität der erhaltenen Materialien zu überprüfen, wurden Stickstoff-Sorptionsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Abbildung 5-3 zusammengestellt. Beide

Sorptionsisothermen lassen sich als die für mesoporöse Materialien charakteristischen Typ-IV-Isothermen klassifizieren.

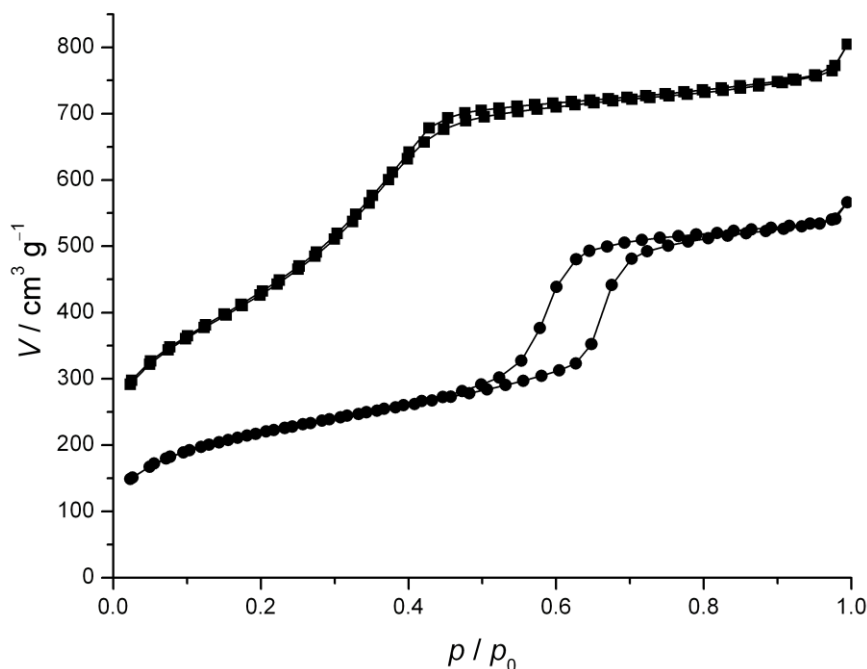


Abbildung 5-3: Stickstoff-Sorptionsisothermen von SBA-15 (●) und CMK-3 (■).

Die Isotherme des SBA-15 zeigt zudem noch eine starke Sorptionshysterese, die für diese Materialien charakteristisch ist und durch Kapillarkondensation in den Mesoporen ausgelöst wird. Die aus den Isothermen berechneten BET-Oberflächen und Porenvolumina liegen bei  $740 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $0.88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für den SBA-15 und  $1580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $1.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für den CMK-3. Aus den Sorptionsisothermen lassen sich weiterhin die Porenweitenverteilungen berechnen. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze. Der verbreitetste Ansatz hierfür ist die BJH-Methode (Abbildung 5-4), bei der aus dem Desorptionsast der Isothermen die Porenweitenverteilung berechnet wird. Die Auswertung mit dieser Methode ergab einen Porendurchmesser von  $52 \text{ \AA}$  für SBA-15 und  $30 \text{ \AA}$  für CMK-3. Es ist jedoch bekannt, dass mit der BJH-Methode bei Poren  $\leq 50 \text{ \AA}$  Porengrößen berechnet werden, die von den tatsächlich vorliegenden in der Regel um bis zu  $10 \text{ \AA}$  nach unten abweichen [34]. Aus diesem Grund wurde die Porenweitenverteilung zusätzlich mit der NLDFT-

Methode (nonlocal density functional theory) berechnet. Als Porengeometrie werden für beide Proben zylindrische Poren angenommen.

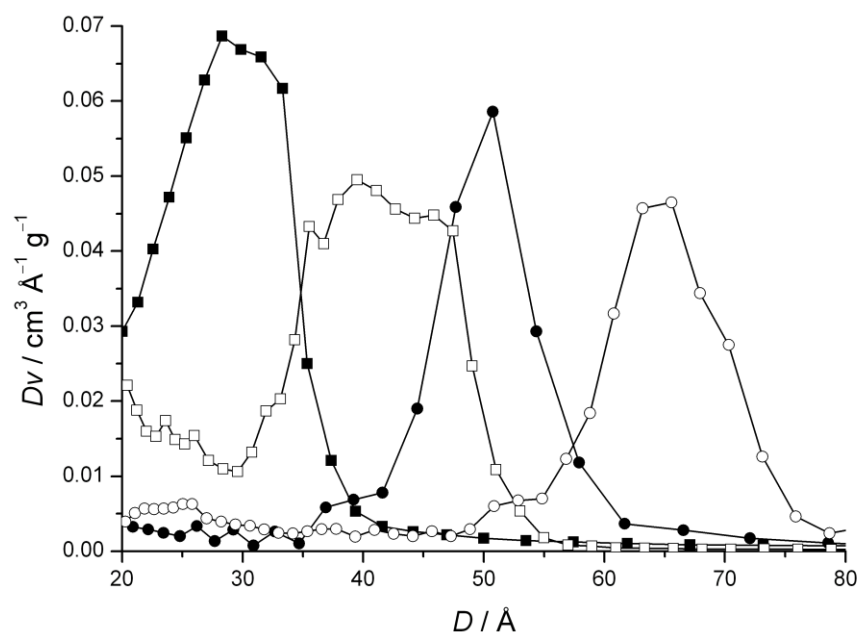


Abbildung 5-4: Porenweitenverteilung berechnet mit der BJH- (● = SBA-15, ■ = CMK-3) und der NLDFT- Methode (○ = SBA-15, □ = CMK-3).

Die Ergebnisse aus diesen NLDFT-Berechnungen sind zum Vergleich zusätzlich in Abbildung 5-4 eingefügt. Es wird deutlich, dass die daraus resultierenden durchschnittlichen Porendurchmesser zu größeren Werten verschoben sind. Für den SBA-15 lässt sich damit ein Porendurchmesser von 65 Å und für den CMK-3 von 40 Å ermitteln. Die gewonnenen Daten können leicht überprüft werden, indem die Dicke der Porenwand des SBA-15, die dem Porendurchmesser des daraus synthetisierten CMK-3 entsprechen sollte, berechnet wird. Hierzu wird einfach der Porendurchmesser von der Gitterkonstante abgezogen. Für den SBA-15 ergibt sich damit eine Wandstärke von 40 Å, dieser Wert korreliert sehr gut mit der Porengröße des CMK-3, die mit der NLDFT-Methode berechnet wurde.

Die strukturelle Verwandtschaft zwischen SBA-15 und CMK-3 spiegelt sich auch in ihrer äußeren Morphologie wieder. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-5 ist deutlich zu erkennen, dass die typische „rope-like“-Morphologie vom SBA-15 auf den CMK-3 übertragen wurde.

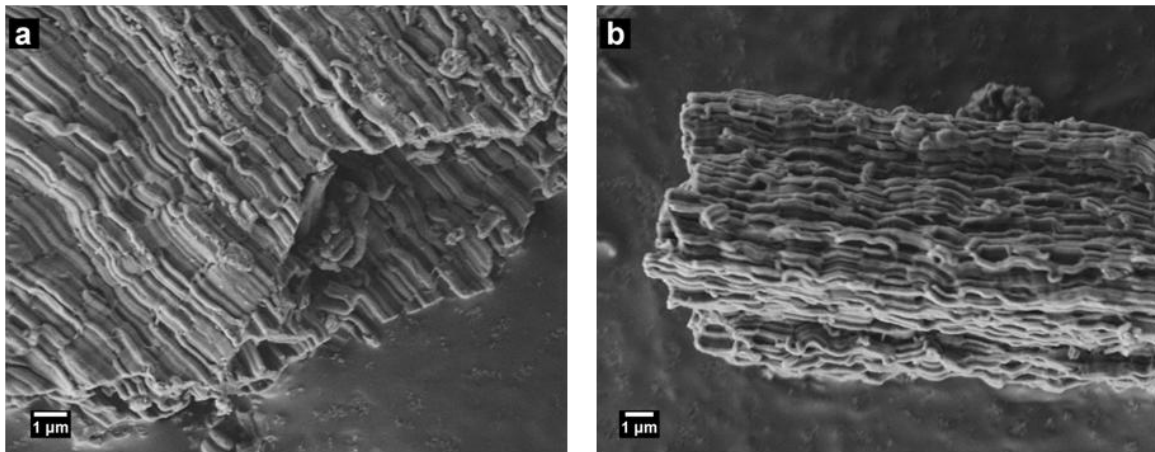


Abbildung 5-5: REM-Aufnahmen von a) SBA-15 und b) CMK-3.

Durch weitere TEM-Untersuchungen konnte die hohe Ordnung des CMK-3, die schon in den Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogrammen deutlich sichtbar ist, bestätigt werden. Die angefertigten TEM Aufnahmen sind in Abbildung 5-6 gezeigt.

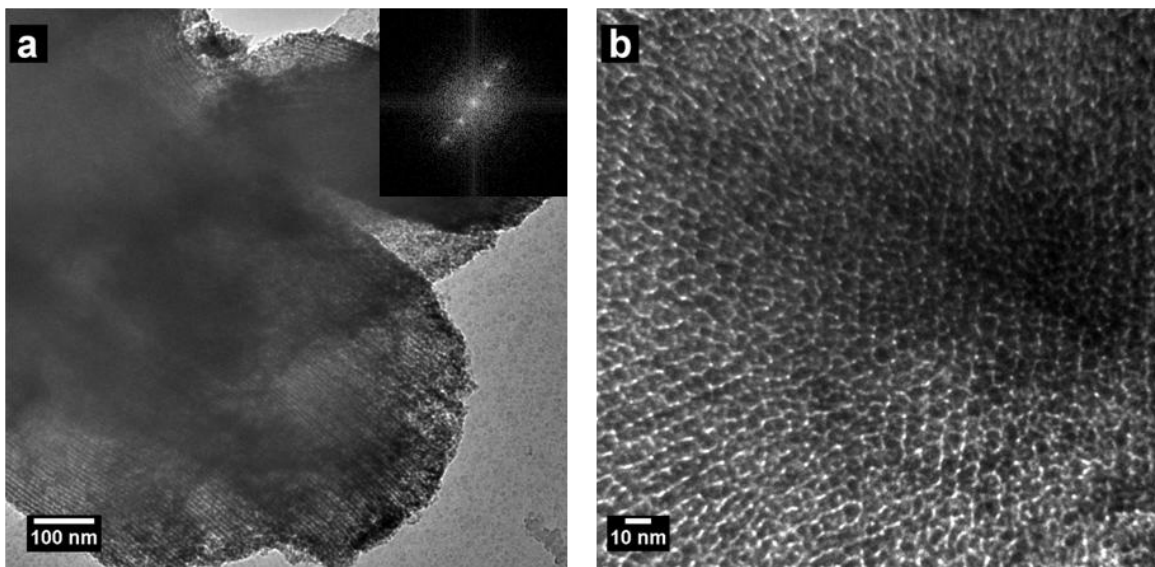


Abbildung 5-6: TEM Aufnahmen von CMK-3; kleines Bild: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebiets.

In der Übersichtsaufnahme (Abbildung 5-6a) können deutlich Porenkanäle ausgemacht werden, die über mehrere hundert Nanometer ein hoch geordnetes Porensystem aufbauen. Mit Hilfe der Elektronenbeugung ist es möglich, das gezeigte Porensystem (Abbildung 5-6a) als (100)-Netzebene zu indizieren. Dass es sich hierbei um ein hexagonales Porensystem handelt, kann der TEM-Aufnahme in höherer Vergrößerung (Abbildung 5-6b)

entnommen werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein gut geordnetes hexagonales Kohlenstoffsystem mit einem Porendurchmesser von ca. 40 Å vorliegt.

### 5.1.1.2 Endotemplatverfahren zur Synthese mesoporösen

#### Kohlenstoffs

Bei der Synthese von mesoporösen Kohlenstoff über das Endotemplatverfahren kommen, analog zu vergleichbaren anorganischen Systemen, Block-Copolymere als weiche Template zum Einsatz. Als Kohlenstoffquelle kam bei den hier vorgestellten Synthesen ein Resol zum Einsatz, das durch die basisch katalysierte Reaktion von Phenol mit Formaldehyd gewonnen wird. Die Reaktionsbedingungen können bei der anschließenden Synthese variiert werden, solange genügend Energie in das System eingebracht wird, um die Polymerisationsreaktion stattfinden zu lassen. Neben den bekannten Literatur-Methoden der Normaldruck- und Hydrothermalsynthese, soll hier die Möglichkeit aufgezeigt werden, mesostrukturierte Polymere und mesoporöse Kohlenstoffe über eine Mikrowellensynthese zu erhalten. Der Vorteil der Mikrowellensynthese gegenüber den etablierten Herstellungsmethoden liegt in der kurzen Reaktionszeit. Hierzu wurden Ansätze des hexagonalen FDU-15 und des kubischen FDU-16 aus der Literatur für die Synthese in der Mikrowelle modifiziert [53]. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird der FDU-15-Ansatz als MW\_01\_X und der FDU-16-Ansatz als MW\_02\_X bezeichnet, wobei das MW für die Mikrowellentechnik und das X für die Reaktionstemperatur steht. Erste Mikrowellenansätze bei 100 °C für eine halbe Stunde brachten mit beiden Ansätzen noch keine befriedigenden Ergebnisse. Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme der erhaltenen Produkte sind in Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 gezeigt. In beiden Fällen konnte nur direkt nach der Synthese eine Mesostrukturierung beobachtet werden. Für den MW-01-100 konnten die Reflexe in der hexagonalen Raumgruppe  $p6mm$  indiziert werden.

Die daraus berechnete Gitterkonstante liegt bei  $169 \text{ \AA}$ . Nach der Calcination bei  $350 \text{ °C}$  unter Argon kam es zu einem Zusammenbruch der Ordnung, so dass sich nur noch Reste der ehemaligen Mesostrukturierung in einem breiten Reflex abzeichnen. Nach der Verkokung bei  $900 \text{ °C}$  unter Argon konnten keine Reflexe und damit auch keine Ordnung mehr beobachtet werden.

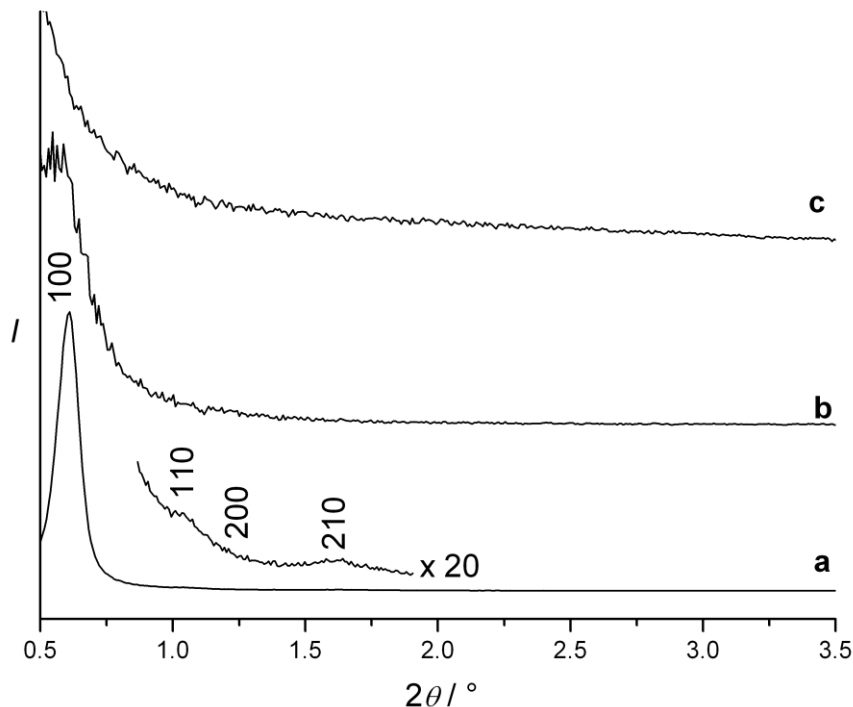


Abbildung 5-7: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme des MW\_01\_100, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht.

Der MW-02-100 (Abbildung 5-8) zeigte ein ganz ähnliches Verhalten wie der eben beschriebene Ansatz, nur dass die Mesostrukturierung hier von Anfang an noch schlechter ausgebildet war. So ist es, da nur ein einzelner Reflex auftritt, nicht möglich, eine Indizierung vorzunehmen. Erwartungsgemäß ist die teilweise vorhandene Ordnung der Mesostruktur auch hier nach dem Calcinieren zusammengebrochen, so dass weder die Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme der calcinierten noch der verkochten Form Reflexe zeigen. Eine Erklärung hierfür könnte das Aussehen der erhaltenen Produkte liefern. Beide Reaktionsprodukte wiesen eine viskose gelartige Konsistenz auf, die darauf schließen lässt, dass die Polymerisationsreaktion bei  $100 \text{ °C}$  noch nicht ausreichend fortgeschritten ist. Diese Polymerisation



ist jedoch zwingend erforderlich, um ein vernetztes Gerüst um die Block-Copolymere aufzubauen, damit nach dem Entfernen der porenbildenden Template ein stabiles poröses System erhalten wird. Diese Vermutung würde erklären, wieso bei der Calcination des Endotemplates bei beiden Ansätzen die Mesostruktuierung zusammenbricht.

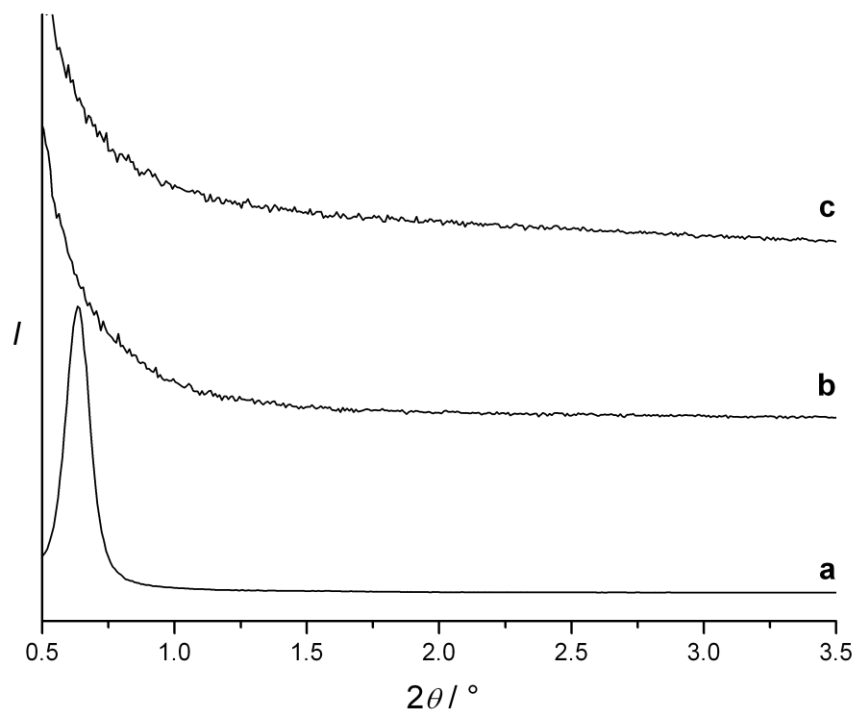


Abbildung 5-8: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-02-100, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkokt.

Um eine verstärkte Polymerisation zu initiieren, wurde die Temperatur auf  $150^\circ\text{C}$  und die Reaktionszeit auf eine Stunde erhöht. Der auffälligste Unterschied nach der Synthese war die Konsistenz des erhaltenen Materials. Im Gegensatz zu den vorherigen Ansätzen konnte nun ein Feststoff erhalten werden, der die Vermutung nahe legt, dass ein stabiles Netzwerk entstanden ist. In Abbildung 5-9a, c und e sind photographische Aufnahmen des Ansatzes MW-01-150 gezeigt. In diesen ist der farbliche Verlauf von einem mesostrukturierten Polymer (hell-gelb) über die calcinierte Form (braun) zum mesoporösen Kohlenstoff (schwarz) aufgezeigt. Mit REM-Aufnahmen Abbildung 5-9b, d und f wurde zusätzlich die Morphologie der Proben untersucht. Analog zu mesostrukturierten Polymeren aus der Literatur [53],

die über einen hydrothermalen Ansatz hergestellt worden sind, zeigen alle Proben eine kugelförmige Morphologie.

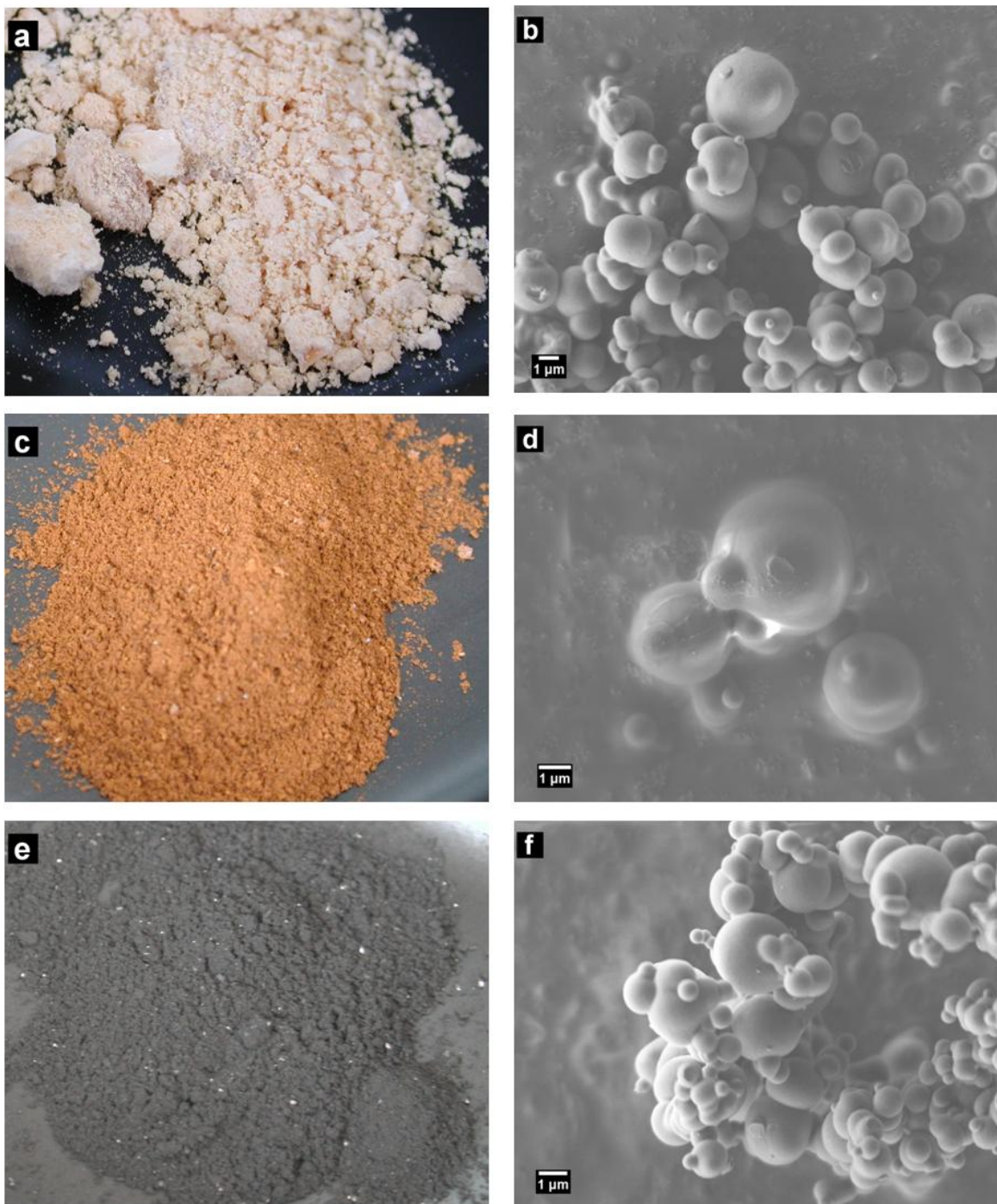


Abbildung 5-9: Photographische Aufnahmen (a, c, e) und REM-Aufnahmen (b, d, f) von a) und b) unbehandeltem, c) und d) calciniertem und e) und f) verkoktem MW-01-150.

Aus den Aufnahmen geht deutlich hervor, dass es sich hierbei nicht um monodisperse Kugeln handelt, sondern dass sich die Größe der Partikel über den kompletten Mikrometerbereich erstreckt.

Bestätigt wird die Annahme, dass sich diesmal ein stabiles Netzwerk gebildet hat, durch die Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme in Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11. Bei beiden Ansätzen ließ sich eine Mesostrukturierung nach der Calcination und der anschließenden Verkokung erhalten. Bei einer Temperatur von 150 °C konnte beim Ansatz MW-10-150 in der Mikrowellensynthese keine hexagonale Mesostruktur, wie noch bei 100 °C, beobachtet werden. Der Grund für dieses Verhalten liegt vermutlich in den veränderten Reaktionsbedingungen.

Das in Abbildung 5-10 dargestellte Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm des MW-01-150 zeigte jedoch auch keine Ähnlichkeit mit den bisher aus der Literatur bekannten Diffraktogrammen des FDU-15 oder FDU-16. Die beste Übereinstimmung zu den beobachteten Reflexen ließ sich mit einer Indizierung in einer kubischen Raumgruppe erzielen. So können die vorhandenen Reflexe im Röntgendiffraktogramm des unbehandelten MW-01-150 als (110), (200), (211) und (220) in der kubischen Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  indiziert werden, woraus sich eine Gitterkonstante von 209 Å berechnen lässt. Direkt nach der Synthese ist die Mesostrukturierung bei der Probe MW-01-150 am besten ausgeprägt. Nach der Calcination verlieren die Reflexe an Intensität und verschieben sich zu größeren  $2\theta$ -Werten, was sich durch eine Kontraktion der Poren erklären lässt und so auch in der Literatur beschrieben wird [40]. Anhand der kubisch indizierten Reflexe (110), (200), (211) und (220) ergibt sich eine Gitterkonstante von 164 Å.

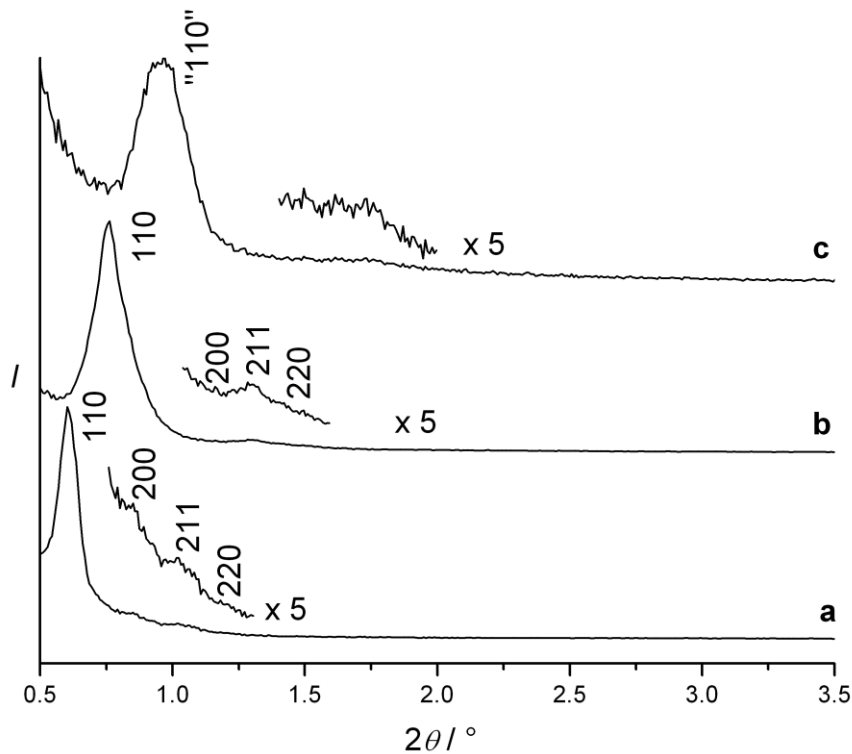


Abbildung 5-10: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-01-150, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht.

Durch die Verkokung des Polymergerüsts tritt eine Verschlechterung der Ordnung des mesoporösen Systems auf. Es lässt sich nur noch ein stark verbreiteter Reflex bei ca.  $1.0^\circ 2\theta$  sowie eine diffuse Beugungserscheinung zwischen  $1.5$  und  $1.8^\circ 2\theta$  ausmachen. Die Ursache hierfür ist wohl in der fortschreitenden Kontraktion des Porensystems zu finden. Eine Indizierung lässt sich auf dieser Basis nicht vornehmen. Der  $d$ -Wert des Reflexes bei  $1.0^\circ 2\theta$  entspricht  $88 \text{ \AA}$ . Sieht man diesen als Pseudo-„(110)“-Reflex einer kubischen Struktur an, so berechnet sich eine Gitterkonstante von  $125 \text{ \AA}$ . Alle berechneten Gitterkonstanten zeigen gute Übereinstimmung mit den aus der Literatur [40] bekannte Werten für Proben, deren Diffraktogramme sich ebenfalls kubische indizieren ließen, die aber unter anderen Bedingungen (hydrothermal,  $100^\circ \text{C}$ ) hergestellt wurden.

Im Fall des MW\_02\_150 konnte ebenfalls eine kubische Mesostruktur ( $Im\bar{3}m$ ) erhalten werden. Die erhaltenen Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme ähneln den aus der Literatur bekannten Diffraktogrammen für FDU-16 und sind in Abbildung 5-11 dargestellt.

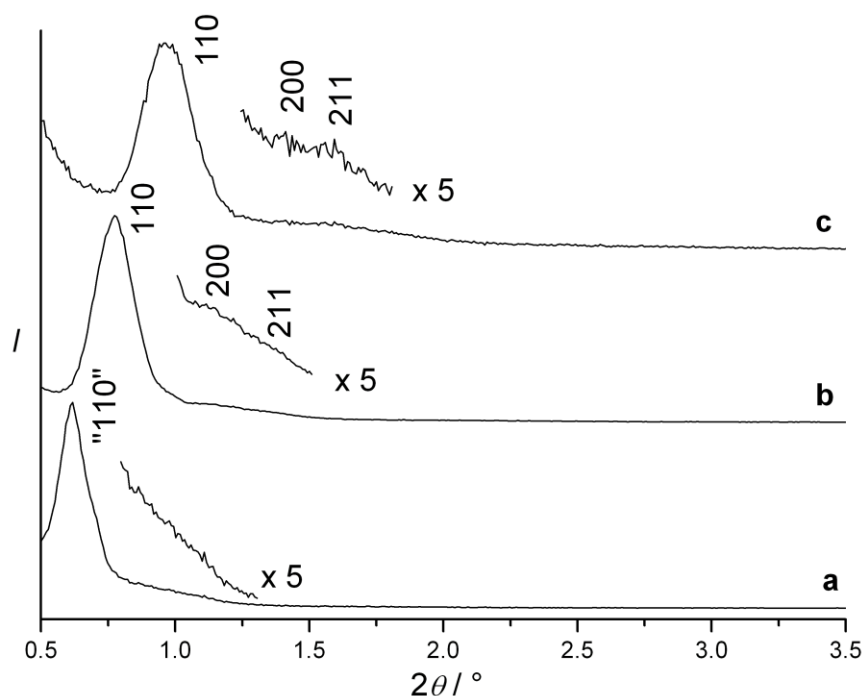


Abbildung 5-11: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-02-150, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht.

Im Gegensatz zu dem soeben besprochenen Ansatz MW-01-150, ist die Mesostrukturierung hier bei der unbehandelten Probe am schwächsten ausgeprägt. So zeigt die unbehandelte Probe neben dem Hauptreflex bei  $0.6^\circ 2\theta$  eine Schulter, die weitere Reflexe vermuten lässt; diese sind allerdings zu schlecht aufgelöst, um eine Indizierung zu erlauben. Der  $d$ -Wert des Reflexes bei  $0.6^\circ 2\theta$  entspricht  $147 \text{ \AA}$ . Sieht man diesen als Pseudo-„(110)“-Reflex einer kubischen Struktur an, so berechnet sich eine Gitterkonstante von  $203 \text{ \AA}$ . Nach der Calcination (Abbildung 5-11b) und Verkockung (Abbildung 5-11c) konnten die registrierten Reflexe entsprechend der Raumgruppe indiziert werden. Die ermittelten Gitterkonstanten liegen bei  $161 \text{ \AA}$  für die calcinierte Probe und bei  $127 \text{ \AA}$  nach der Verkockung.

Um die Porosität der hergestellten Proben zu überprüfen, wurden Stickstoff-Sorptionsmessungen durchgeführt. In Abbildung 5-12 ist eine solche Messung für MW-01-150 nach der Calcination bei  $350^\circ \text{C}$  dargestellt. Darin fällt besonders auf, dass sich die Isothermen nicht wieder schließen. Dieses Phänomen ist jedoch typisch für Polymere. Die Ursache hierfür liegt in den flexiblen Wänden der Polymere und dass die Stickstoffmoleküle mit den noch

bestehenden funktionellen Gruppen wechselwirken können [40]. Aus diesem Grund ist es auch sehr schwer, sinnvolle Sorptionsmessungen von Polymeren aufzunehmen. Ein weiteres Problem liegt in der Vorbereitung der Messung, da die Proben vor Beginn ausgeheizt werden müssen.

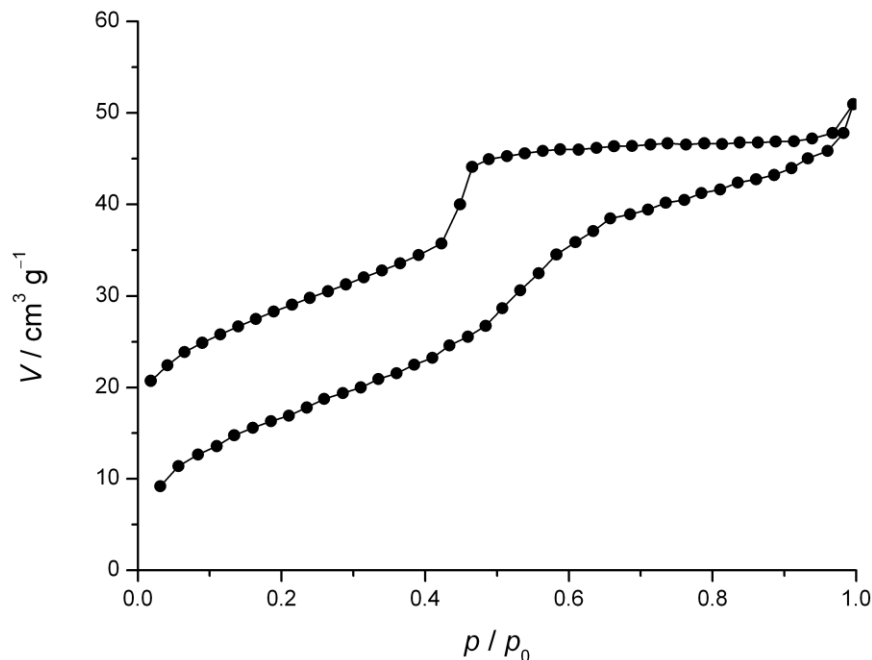


Abbildung 5-12: Stickstoff-Sorptionsmessung an MW-01-150 nach der Calcination.

Wie im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt wird, besteht das Calcinationsprodukt aus einem organischen Netzwerk, das sich unter Hitzeeinwirkung weiter zersetzt. Aus diesen Gründen gelang es leider nur für eine der Proben, nach der Calcination eine Sorptionsmessung aufzunehmen. Die erhaltenen Isothermen zeigen deutlich einen Verlauf, wie er für Typ-IV-Isothermen charakteristisch ist. Die erhaltene BET-Oberfläche und das Porenvolumen liegen bei  $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und die mit der BJH-Methode aus dem Desorptionsast gewonnene Porengröße bei  $36 \text{ \AA}$ . Damit sind beide Werte deutlich kleiner als vergleichbare Werte aus der Literatur [53]. Es ist anzunehmen, dass die Ursache für die geringere Oberfläche eine unvollständige Detemplatisierung ist. Die Stickstoff-Sorptionsmessungen an Proben nach der Verkokung sind in Abbildung 5-13 zusammengestellt. Die Hysterese der Isothermen ist in beiden Fällen nur noch schwach ausgeprägt,

was auf einen Verlust der Porengeometrie und auf eine breite Porenweitenverteilung hindeutet. Trotzdem lassen sie sich den Typ-IV-Isothermen zuordnen. In beiden Fällen ist eine Zunahme der BET-Oberfläche auf  $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MW-01-150 und auf  $635 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MW-02-150 zu beobachten. Das Porenvolumen stieg ebenfalls auf  $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für MW-01-150 sowie auf  $0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für die Probe MW-02-150. Die aus der BJH-Methode erhaltenen Porendurchmesser liegen bei  $27 \text{ \AA}$  für MW-01-150 und  $30 \text{ \AA}$  für MW-02-150. Mit der Annahme von schlitz- und zylinderförmigen Poren wurde in beiden Fällen mit der NLDFT-Methode eine breite Porenweitenverteilung um  $39 \text{ \AA}$  ermittelt.

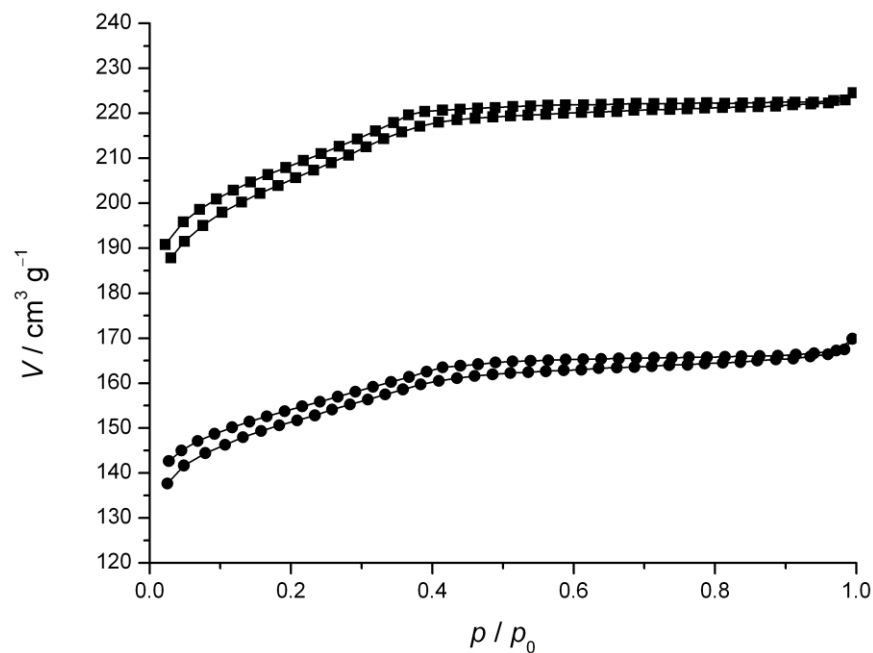


Abbildung 5-13: Stickstoff-Sorptionsmessungen an MW-01-150 (●) und MW-02-150 (■) nach der Verkokung.

Die erhaltenen Werte sind in etwa vergleichbar mit den Stickstoff-Sorptionsdaten für andere mesoporöse Kohlen, die über das Endotemplatverfahren zugänglich sind [53]. Allerdings deutet die schwach ausgeprägte Hysterese und die damit verbundene breite Porenverteilung auf eine möglicherweise unvollständige Detemplatisierung hin.



Auf dem Weg zum mesoporösen Kohlenstoff unterliegt das organische Netzwerk temperaturbedingten Veränderungen. Eine Möglichkeit, diese zu verfolgen, bietet die Infrarot-Spektroskopie. In Abbildung 5-14 sind exemplarisch die IR-Spektren von MW-01-150 nach den verschiedenen Verarbeitungsschritten dargestellt. In dem IR-Spektrum direkt nach der Mikrowellensynthese (Abbildung 5-14a) überwiegen noch die charakteristischen Banden für Phenol.

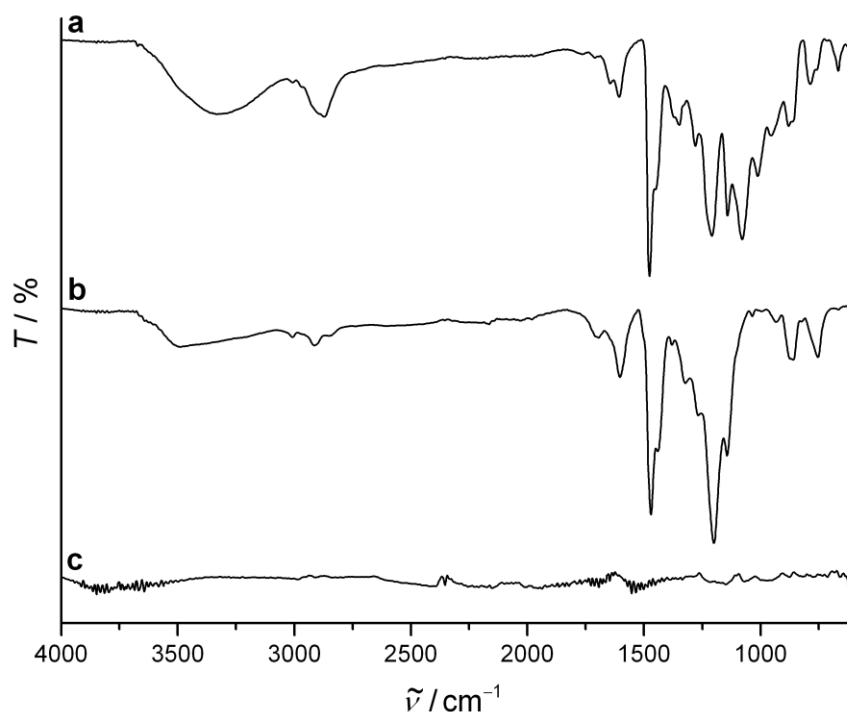


Abbildung 5-14: IR-Spektren von MW-01-150 a) direkt nach der Synthese, b) nach der Calcination und c) nach der Verkokung.

Dazu gehört die breite Bande bei  $3360\text{ cm}^{-1}$  für die O–H-Valenzschwingungen in polymeren Wasserstoffbrückenbindungen und mehrere Banden um  $1500\text{ cm}^{-1}$  für die C=C-Valenzschwingungen des Aromaten. Ein Hinweis auf die Anwesenheit des Block-Copolymers findet sich in der Bande bei  $2900\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für die C–H-Valenzschwingung der  $-\text{CH}_2-$ -Gruppe ist.



Daneben stammt diese Bande sicherlich auch von den verbrückenden  $-\text{CH}_2-$  Gruppen, die durch die Polymerisation von Phenol und Formaldehyd entstehen. Diese Annahme wird durch das IR-Spektrum der calcinierten Probe (Abbildung 5-14b) bestätigt, da diese Bande nach der Entfernung des Templates reduziert, aber nicht verschwunden ist. Nach der Calcination kann zusätzlich eine Abnahme der O–H-Valenzschwingungen bei  $3360\text{ cm}^{-1}$  und gleichzeitig eine Zunahme bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  festgestellt werden. Die Bande bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  lässt sich auf die O–H-Valenzschwingungen freier  $-\text{OH}$ -Gruppen zurückführen und ist ein Indiz für eine zunehmende Polymerisation, im Rahmen derer immer weniger OH-Gruppen für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen. Alle weiteren bedeutsamen Banden können auch nach der thermischen Behandlung noch beobachtet werden. Nach der Verkokung (Abbildung 5-14c) können erwartungsgemäß keine relevanten Banden ausgemacht werden, da es sich hierbei nur noch um reinen Kohlenstoff handelt.

Um die erhaltenen Produkte noch weiter zu charakterisieren, wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt, die in Abbildung 5-15 wiedergegeben sind. Für alle drei Verarbeitungsschritte des MW-01-150, aber auch für alle anderen hier untersuchten Materialien, gilt, dass nach der Untersuchung keinerlei Restmasse zurückbleibt. Dieses Resultat ist aufgrund der eingesetzten organischen Ausgangsmaterialien auch nicht anders zu erwarten. Die unbehandelte Probe verliert in einer ersten Stufe bis zu einer Temperatur von  $120\text{ °C}$  5 % ihrer Masse hauptsächlich durch physisorbiertes Wasser. Der anschließende Abfall der Masse um ca. 3 % bis zu einer Temperatur von  $250\text{ °C}$  kann auf eine fortschreitende Polymerisation zurückgeführt werden. Daran schließt sich eine größere Stufe bis  $350\text{ °C}$  an, bei der ca. 40 % der Masse abgegeben werden. Die Ursache für diesen Massenverlust ist die Zersetzung des Templates.

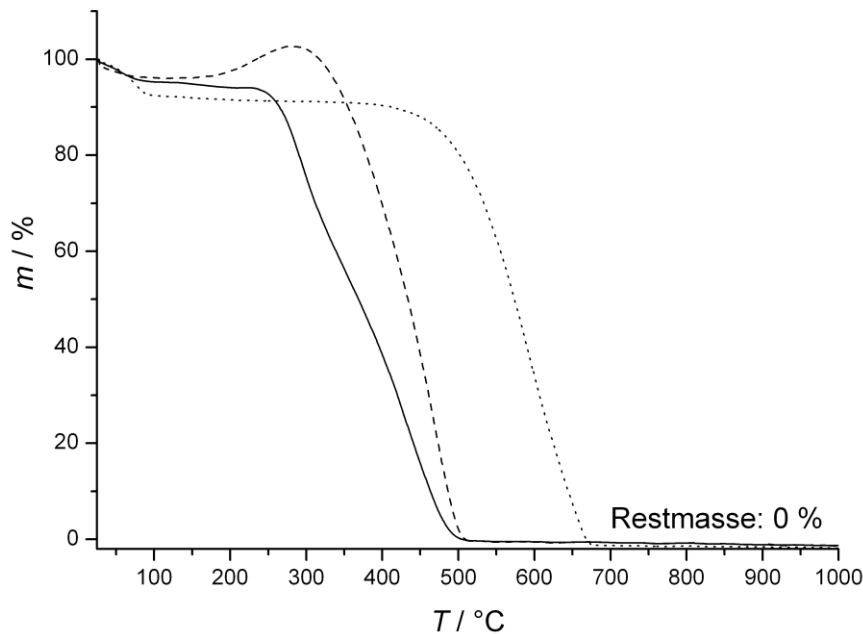


Abbildung 5-15: Thermogravimetrische Messungen an unbehandeltem (—), calciniertem (--) und verkoktem (···) MW-01-150.

Ab 350 °C setzt die Verbrennung des organischen Polymers ein, bei der die restlichen 52 % der Masse oxidiert werden. Die thermogravimetrische Untersuchung der calcinierten Probe zeichnet sich, nach der Abgabe von 4 % physisorbierten Wassers, durch eine ungewöhnliche Massenzunahme aus. Die Masse nimmt hierbei um ca. 6 % zu. Dieses Phänomen konnte bei allen Polymeren nach der Calcination beobachtet werden. Vermutliche Ursache sind Oxidationsprozesse mit dem Luftsauerstoff, die die Masse der Probe zunächst erhöhen. Nach dieser Massenzunahme bis 300 °C kommt es in einem Schritt zu einem hundertprozentigen Massenverlust, der genauso wie bei der unbehandelten Probe bis 500 °C abgeschlossen ist. Die thermogravimetrische Untersuchung der verkokten Probe zeigt wiederum zunächst die Abgabe von physisorbierten Wasser, in diesem Fall 8 %, dem sich dann jedoch eine Gewichtskonstanz bis 500 °C anschließt. Erst wenn 500 °C erreicht sind kommt es einem abschließenden einstufigen Verbrennungsprozess. Interessanterweise ist die verkokte Probe wesentlich temperaturbeständiger als die Polymere und ähnelt in ihrem thermischen Verhalten dem des CMK-3. Diese Erkenntnis ist gerade im Bezug auf eine

mögliche Anwendung als Schmiermittel nicht unerheblich, denn auch bei diesen Prozessen werden hohe Temperaturen eingesetzt.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-16 zeigen die beiden erfolgreich hergestellten mesoporösen Kohlen MW-01-150 und MW-02-150 nach der Verkokung. Die in den TEM-Aufnahmen dargestellten Bereiche zeichnen sich durch ein hoch geordnetes Porensystem bei beiden Proben aus. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu der anhand der Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogrammen getroffenen Aussage, dass die Qualität der Porenordnung nach der Verkokung abnimmt. Allerdings betrachtet man bei TEM-Untersuchungen in der Regel auch nur einen kleinen Ausschnitt der Probe, der nicht immer repräsentativ sein muss.

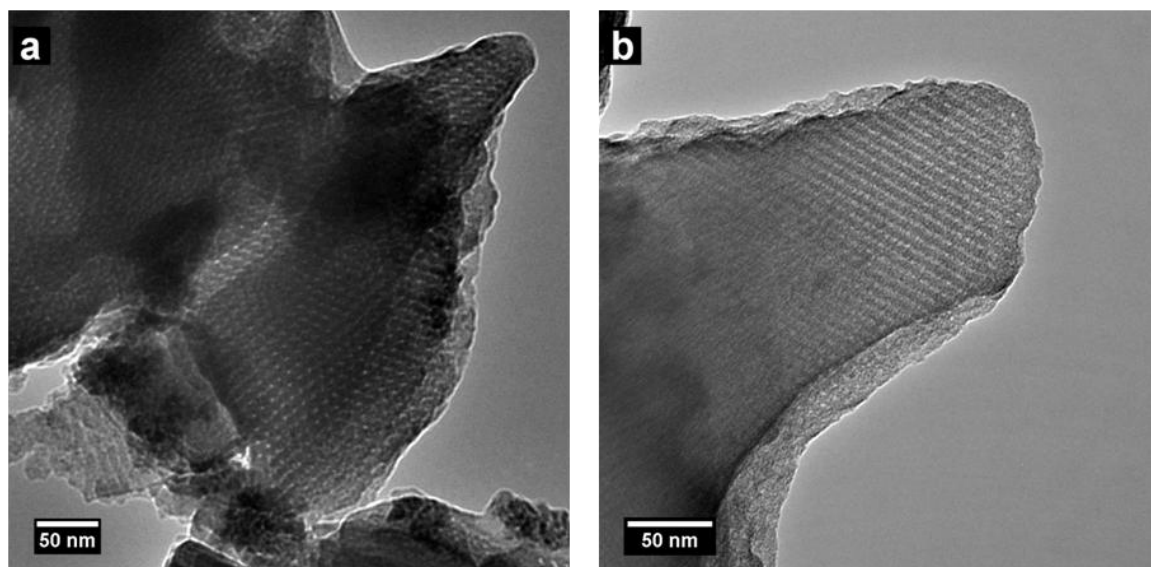


Abbildung 5-16: TEM-Aufnahmen von a) MW-01-150 und b) MW-02-150 nach der Verkokung.

Anhand der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass es auch mit der Mikrowellentechnik möglich ist mesostrukturierte Polymere und daraus mesoporösen Kohlenstoff zu erhalten. Damit steht eine auf dem Endotemplatmechanismus beruhende Synthese zur Verfügung, die in Kombination mit fluoreszierenden Nanopartikeln zur Herstellung von Kompositmaterial getestet werden kann.

### 5.1.2 Synthese von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln

Nach der Charakterisierung der Kohlenstoffmatrix widmet sich dieses Abschnitt der Herstellung und der Untersuchung fluoreszierender Nanopartikel im System  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ . Besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Einfluss der Lösungsmittel gelegt. Neben der bekannten Synthese von  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln in Diphenylether wurde versucht, eine modifizierte Polyol-Methode, bei der Diethylenglycol als Lösemittel fungiert, auf das  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -System zu übertragen.

#### 5.1.2.1 $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diphenylether

Die Synthesen zu den hier vorgestellten  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$  Nanopartikeln orientieren sich an den Arbeiten von Haase und Mitarbeitern [70,72]. Als hochsiedendes Lösungsmittel wurde in diesem Fall Diphenylether verwendet. Das Röntgendiffraktogramm eines Produktes einer solchen Synthese ist in Abbildung 5-17 dargestellt.

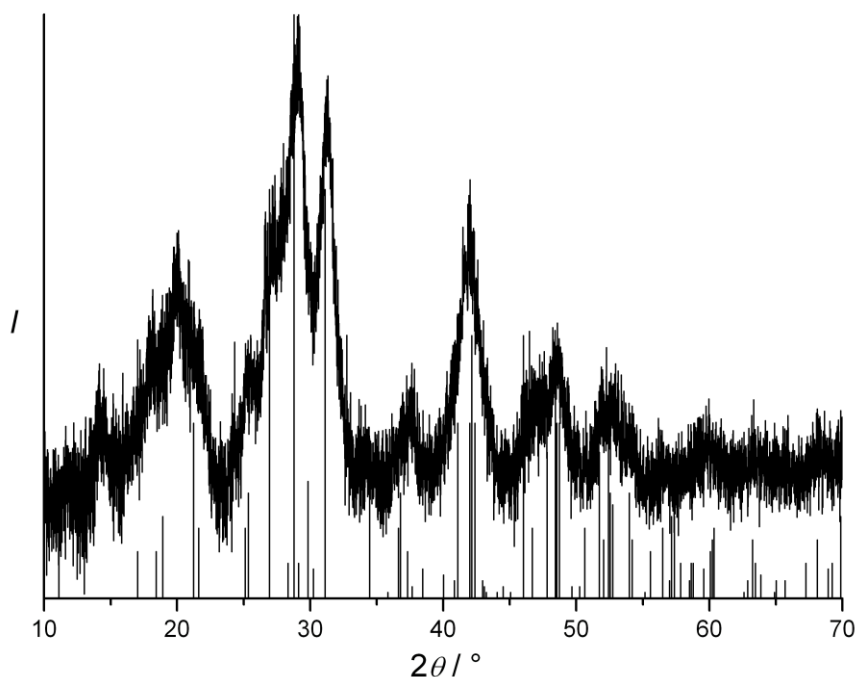


Abbildung 5-17: Röntgendiffraktogramm von  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$  aus der Synthese in Diphenylether (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

Als erstes fällt in dem Röntgendiffraktogramm die ausgeprägte Verbreiterung der Reflexe auf, die charakteristisch für nanoskalige kristalline Festkörper ist. Die auftretenden Reflexe können der monoklinen Monazit-Struktur mit der Raumgruppe  $P2_1/n$  zugeordnet werden. Die mit der Scherrer-Formel berechnete Partikelgröße liegt bei ca. 3 nm. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der DLS-Messung, wie sie in Abbildung 5-18 wiedergegeben ist. Ein weiteres Ergebnis dieser Messung ist die sehr schmale Partikelgrößenverteilung, die bei der Synthese in Diphenylether erhalten wird.

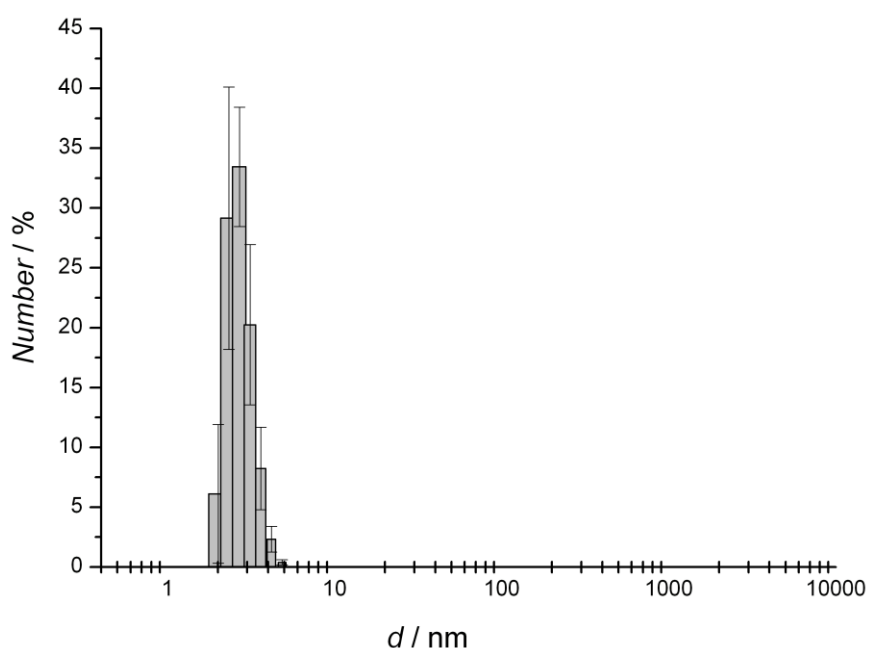


Abbildung 5-18: DLS-Messung von CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanopartikeln in Methanol.

Unterstützt werden diese Befunde durch TEM-Untersuchungen wie sie in Abbildung 5-19 dargestellt sind. In der Übersichtsaufnahme (Abbildung 5-19a) können die Nanopartikel als schwarze uniforme Bereiche wahrgenommen werden. Betrachtet man diese schwarzen Punkte genauer (Abbildung 5-19b), so lassen sich die Gitternetzebenen der nanokristallinen Teilchen erkennen. Es ist offensichtlich, dass die Teilchen kleiner als 5 nm sind. Die aus den drei Methoden bestimmte Partikelgröße von ca. 3 nm steht in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur für dieses System [70,72].

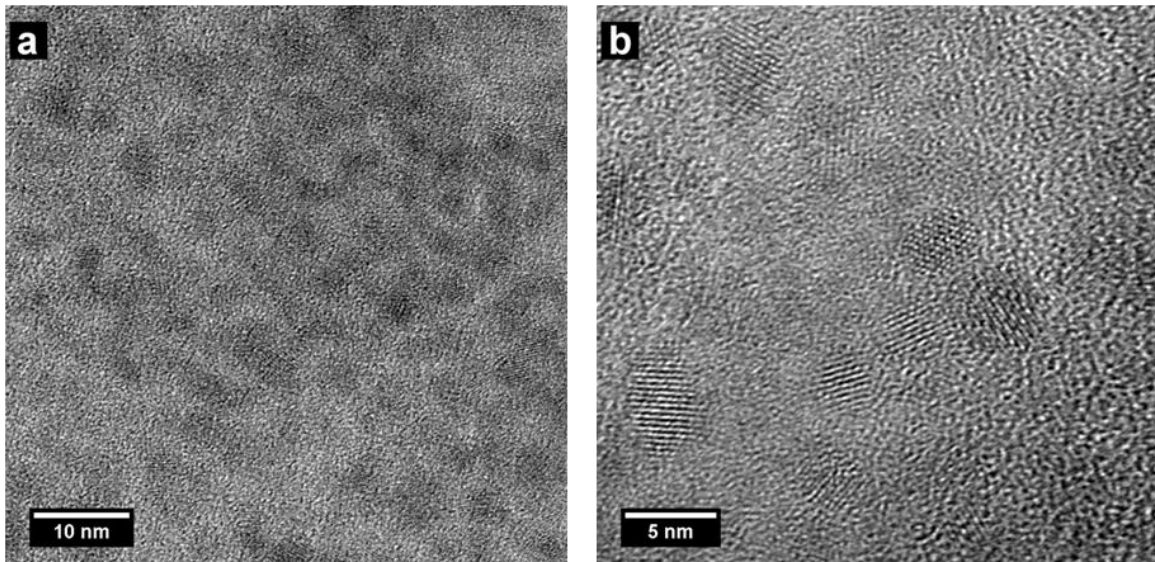


Abbildung 5-19: TEM-Aufnahmen von  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln.

Die Lumineszenz der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel wurde anhand von Fluoreszenzmessungen überprüft. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 5-20 gezeigt. Wie in Kapitel 2.1.3.3 erläutert, kommt es bei diesem System nach der Aufnahme der Energie zu einem Energietransfer von den Cer- zu den Terbiumionen. In der Fluoreszenzmessung lassen sich daher auch die charakteristischen Terbium-Übergänge  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_4$  sowie  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_3$  ausmachen und damit die Anwesenheit der Terbiumionen in den Nanopartikeln belegen. Für die grüne Farbe der Lumineszenz, wie sie die photographische Aufnahme in Abbildung 5-20 wiedergibt, ist die intensive Bande  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  bei 550 nm verantwortlich. Darüberhinaus kann auch eine sehr intensive breite Bande im UV-Bereich ausgemacht werden, die sich dem  $4f^05d^1 - 4f^1$  Übergang des Cerions zuordnen lässt. Das Auftreten dieser Bande lässt die Vermutung zu, dass nur ein geringer Anteil der Terbiumionen in die Kristallstruktur des Cerphosphats eingebaut wurde, da andernfalls die Intensität dieses Übergangs aufgrund des Energietransfers wesentlich geringer sein müsste.

Mit dieser Synthese gelingt es folglich, fluoreszierende Nanopartikel in einem Größenbereich um 3 nm zu synthetisieren, die damit prinzipiell eine passende Größe für den Einbau in die Poren des CMK-3 besitzen.

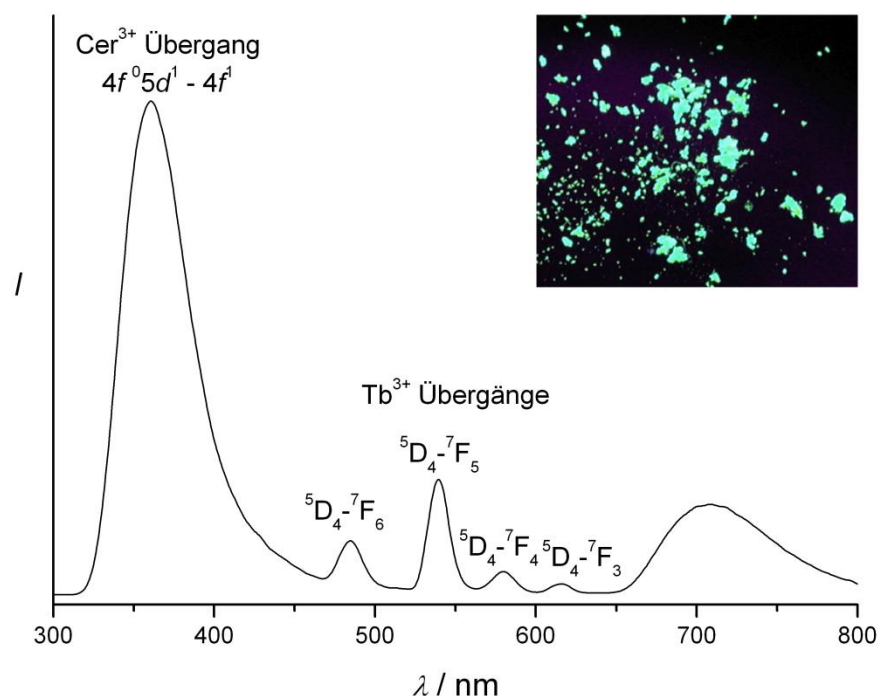


Abbildung 5-20: Fluoreszenz-Spektrum und photographische Aufnahme (oben rechts) der  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikel, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ).

#### 5.1.2.2 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese mit Diethylenglycol

Die soeben vorgestellte Synthese von  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikeln mit Diphenylether als Lösungsmittel ist recht aufwändig und langwierig. Aus diesem Grund wurde versucht, auf weniger diffizile Herstellungsmethoden auszuweichen. Hierzu wurde in einer Polyol-Synthese mit Diethylenglycol als Lösungsmittel gearbeitet. Das Röntgendiffraktogramm eines Produktes einer solchen Synthese ist in Abbildung 5-21 dargestellt. Auch hier konnten wieder alle Reflexe der monoklinen Monazit-Struktur mit der Raumgruppe  $P2_1/n$  zugeordnet werden. Im Vergleich zu dem Röntgendiffraktogramm, das nach der Synthese in Diphenylether erhalten wurde (Abbildung 5-17), fällt die weniger stark ausgeprägte Reflexverbreiterung auf. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die Berechnung der Partikelgröße nach dem Scherrer-Verfahren. Diese ergibt eine Teilchengröße von 8 nm und ist damit um ca. 5 nm größer als nach der Synthese in Diphenylether. Um die Kristallitgröße weiter zu reduzieren, wurden verschiedene Parameter der Synthese geändert. Dazu gehören die Konzentration, die Reaktionszeit, die Zugabe eines Additivs

und die Variation der Cer-Quelle. Eine Übersicht über die vorgenommenen Änderungen findet sich in Tabelle 5-1.

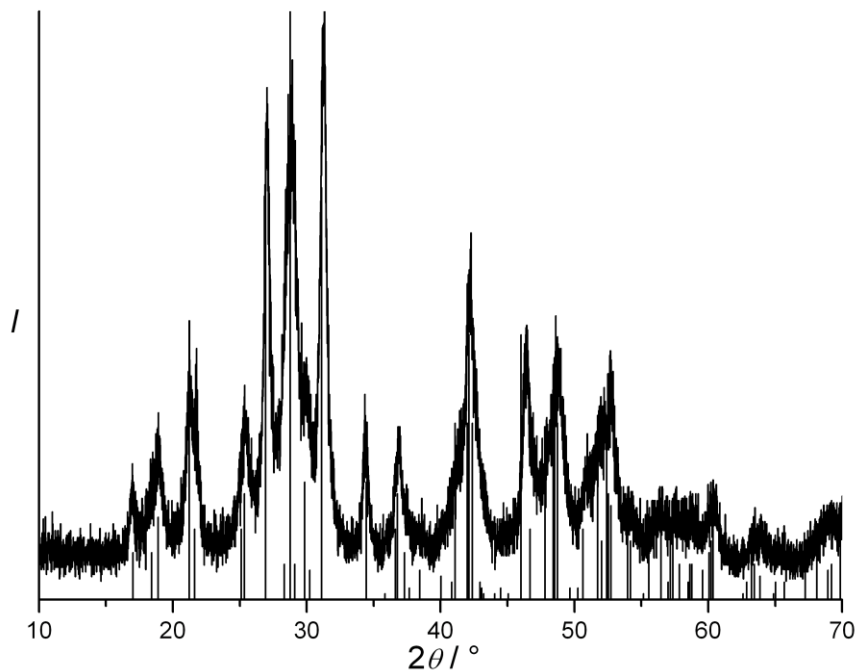


Abbildung 5-21: Röntgendiffraktogramm von  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  aus der Synthese in Diphenylether (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

Die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Produkte sind in Abbildung 5-22 zusammengestellt. Durch die Reduzierung der Reaktionszeit und der Konzentration an Cerionen in der Syntheselösung (Probe b) konnte eine Abnahme der Partikelgröße nach Scherrer von 8 nm auf 6 nm beobachtet werden. Die Zugabe von Trihexylamin als partikelgrößenlimitierendes Reagenz brachte hingegen nur eine marginale Größenänderung mit sich (Probe c). Auch die nochmalige Reduzierung der Reaktionszeit konnte keinen signifikanten Größenunterschied bewirken (Probe d). Erst die Variation der Cer-Ausgangsverbindung von Cerchlorid zu Cernitrat ermöglichte eine weitere entscheidende Verringerung der Partikelgröße auf ca. 1 nm (Probe e). Die Reflexe im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5-22, e) sind extrem stark verbreitert und auch das Scherrer-Verfahren stößt hier an seine Grenzen, so dass die angegebene Partikelgröße nur als grober Schätzwert anzusehen ist.



Tabelle 5-1: Übersicht der Teilchengrößen der in Diethylenglycol hergestellten  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$  Nanopartikel.

Probe	$\text{Ce}^{3+}$ Quelle	$\text{Ce}^{3+}$ :DEG	Trihexylamin	$t / \text{min}$	$d_a / \text{nm}$	$d_b / \text{nm}$
a	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 : 73	nein	90	8.1	44
b	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 : 250	nein	30	6.6	24
c	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 : 250	ja	30	6.2	33
d	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 : 250	ja	5	5.8	7
e	$\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 250	ja	5	0.8	24

$d_a$  = Partikelgröße aus Scherrer-Berechnungen,  $d_b$  = Partikelgröße aus DLS-Messungen in Methanol.

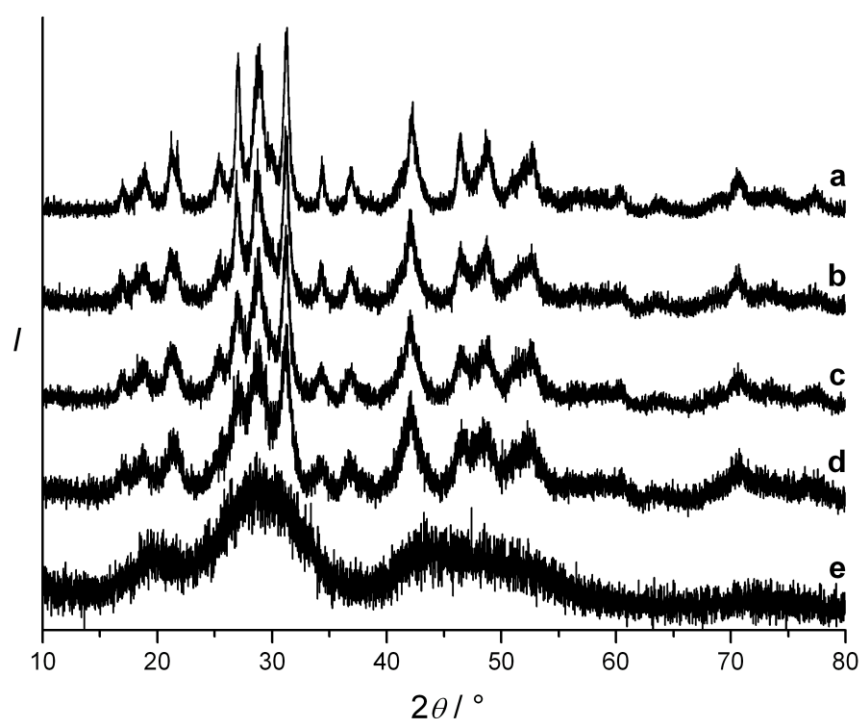


Abbildung 5-22: Röntgendiffraktogramme von  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol unter variierten Bedingungen (Probenbezeichnung a-e siehe Tabelle 5-1).

Zusätzlich zur Berechnung über das Scherrer-Verfahren wurden DLS-Messungen zur Bestimmung der Teilchengröße durchgeführt. Diese weichen deutlich von den zuvor erwähnten Werten ab. Scheinbar neigen die  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol in Methanol zur Aggregation, obwohl sie vor den Messungen intensiv im Ultraschall-Bad behandelt wurden. Eine Ursache könnte noch aus der Synthese anhaftendes Diethylenglycol auf der Oberfläche der hergestellten Partikel sein, das zu einer verstärkten Aggregation der Partikel führt. Unterstützt wird diese Annahme durch thermogravimetrische Untersuchungen der Proben wie sie in Abbildung 5-23 exemplarisch gezeigt ist. Hier kann deutlich ein Massenverlust von 18 % zwischen 125 °C und 450°C ausgemacht werden, der sich durch die Anwesenheit von Diethylenglycol erklären lässt. Nur bei Probe d scheint es gelungen zu sein, die Teilchengröße einer nicht aggregierten Suspension zu erhalten. Wie es für den hydrodynamische Partikeldurchmesser zu erwarten ist, liegt dieser nur leicht über dem aus der Reflexbreite errechneten Wert.

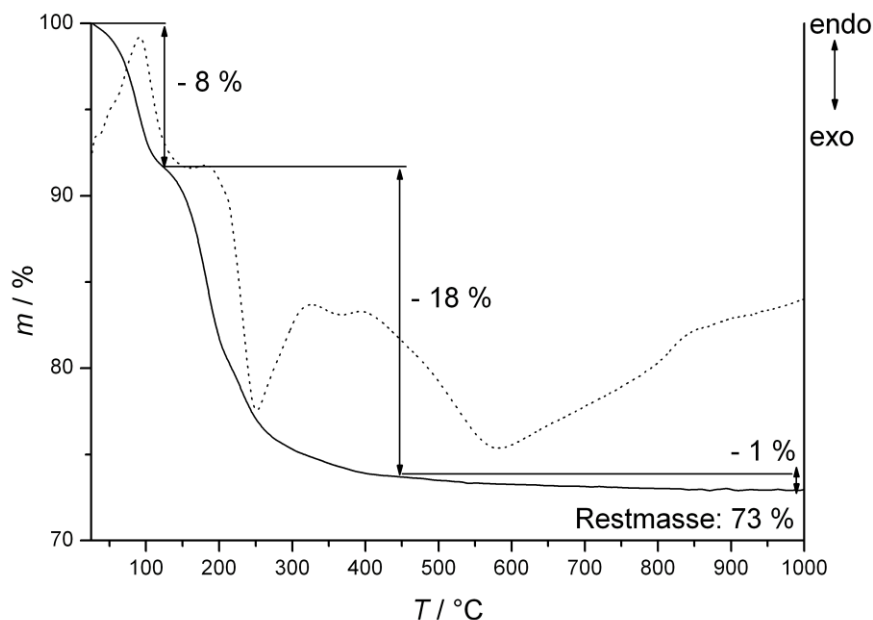


Abbildung 5-23: Simultane Thermoanalyse von  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol; (—) TG, (···) DTA.

Auch Untersuchungen mit Wasser und Ethanol als Suspensionsmittel brachten keine verstärkte Dispersion der Teilchen. In Abbildung 5-24 sind die TEM-Aufnahmen der Probe a dargestellt. In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-24a und b) wird die außergewöhnliche Morphologie der Teilchen sichtbar. Es scheint, als würden die Partikel strahlenförmig aus einem Zentrum heraus in alle Raumrichtungen wachsen. Am Ende eines solchen Wachstumsprozesses könnte sich eine geschlossene Hülle und damit ein größerer Kristall gebildet haben. Die Größe der abgebildeten Teilchen stimmt jedoch weder mit den gemäß der Scherrer-Gleichung berechneten Daten noch mit jenen aus den DLS-Messungen überein. Bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen in höherer Vergrößerung (Abbildung 5-24c und d) fällt jedoch auf, dass die einzelnen Stränge, aus denen sich das Partikel zusammensetzt, wiederum aus vielen kleineren Kristalliten aufgebaut sind. Deren Gitternetzebenen können in den TEM-Aufnahmen zum Teil ausgemacht werden. Zur Verdeutlichung des kristallinen Charakters sind die Fourier-Transformationen der aufgenommenen Gebiete gezeigt. Die kleinen Kristallite besitzen einen Durchmesser von ungefähr 10 nm, was gut mit dem Teilchendurchmesser aus den Scherrer-Daten übereinstimmt. Warum jedoch die DLS-Messung so eine große Abweichung zeigt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Die Ursache für die Verwachsung der Teilchen scheint in der langen Reaktionszeit zu liegen. Daher bot es sich an, auch eine Probe, die mit einer wesentlich kürzeren Reaktionszeit hergestellt wurde, durch TEM-Untersuchungen zu charakterisieren. Für eine solche TEM-Untersuchung wurde die Probe d (Tabelle 5-1) gewählt. Die erhaltenen TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 5-25 dargestellt. Wie aufgrund der kurzen Reaktionszeit zu erwarten war, zeigen die vorgefundenen Partikel keine so bemerkenswerte Morphologie wie die Teilchen der Probe a.

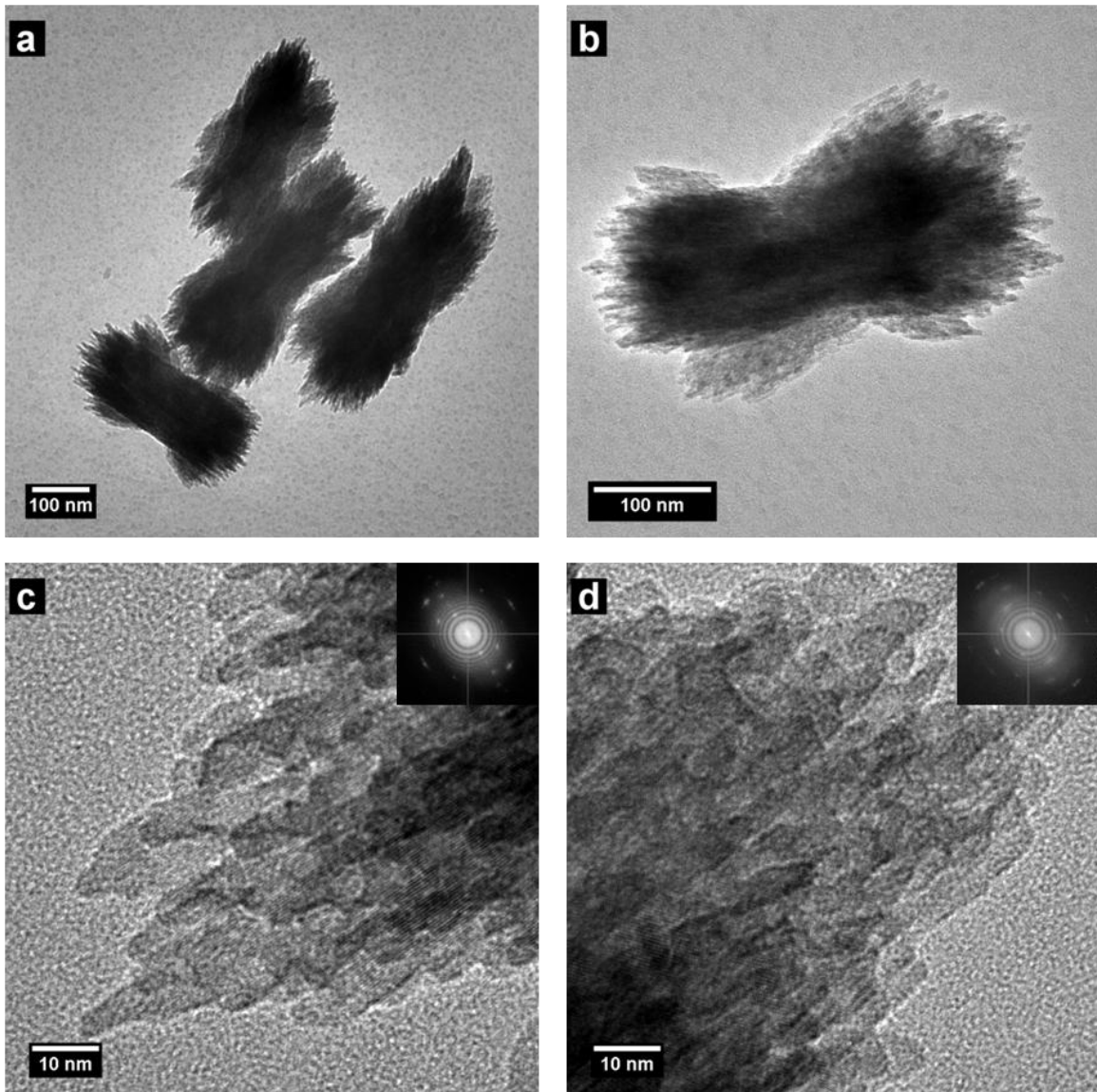


Abbildung 5-24: TEM-Aufnahmen der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus Probe a (siehe Tabelle 5-1); kleine Bilder: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes.

Vielmehr konnten Aggregate beobachtet werden, die aus Teilchen bestanden, die etwas größer als 5 nm waren. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den in Tabelle 5-1 für Probe d bestimmten Teilchendurchmesser überein. Die Anwesenheit von Terbium in den hergestellten Nanopartikeln wurde wiederum mit Fluoreszenzmessungen belegt. In Abbildung 5-26 ist ein typisches Fluoreszenzspektrum der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol dargestellt. Dieses zeigt die typischen schon in Abschnitt 5.1.2.1 besprochenen Banden, die sich eindeutig als Terbiumübergänge identifizieren lassen.

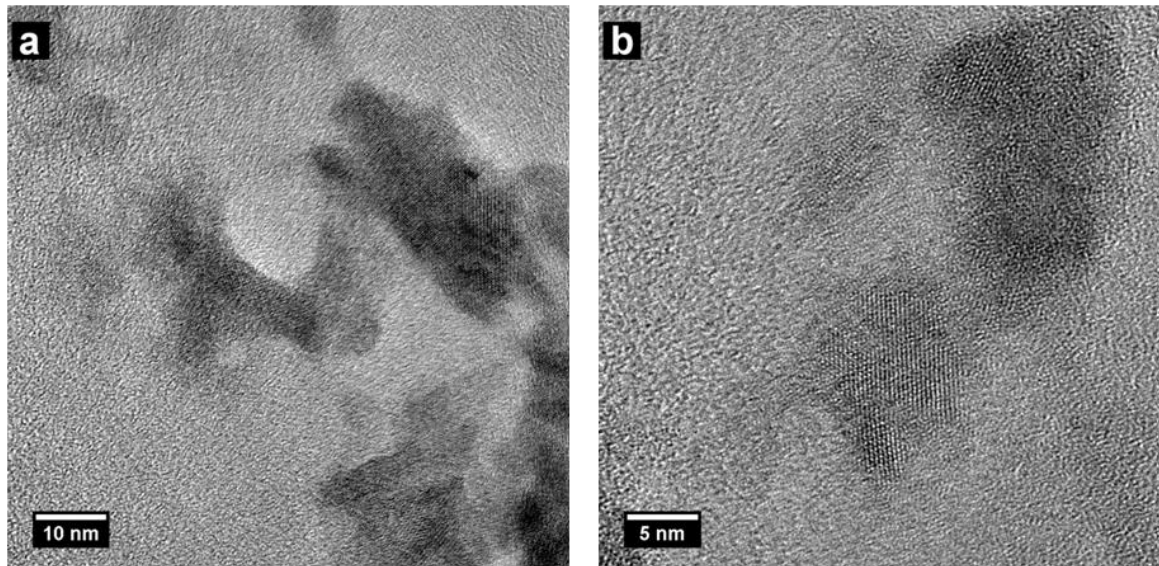


Abbildung 5-25: TEM-Aufnahmen der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus Probe d (siehe Tabelle 5-1).

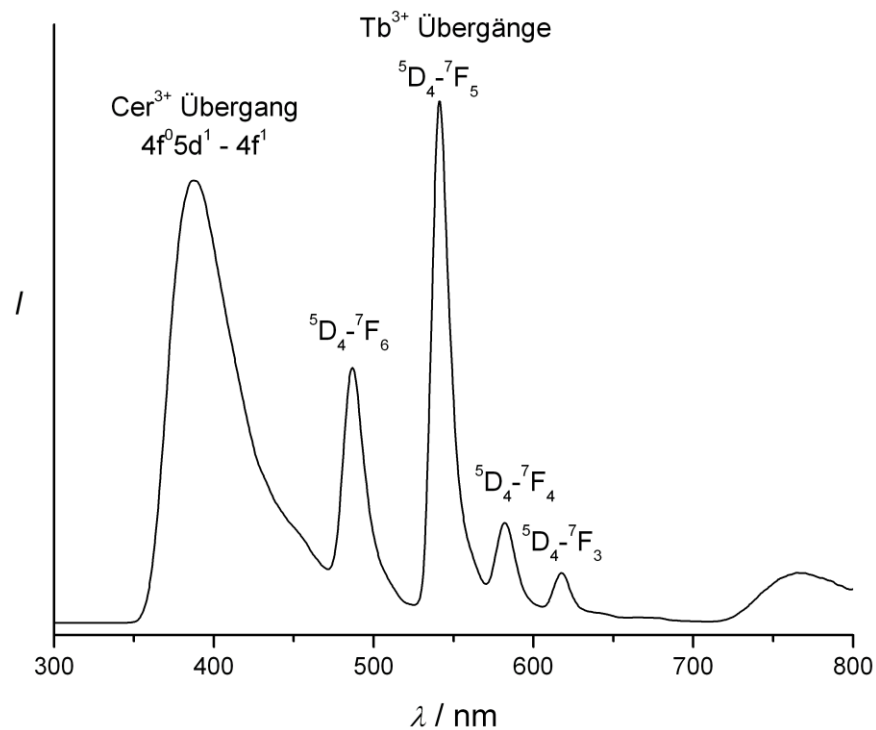


Abbildung 5-26: Fluoreszenz-Spektrum der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel aus der Synthese in Diethylenglycol, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es mit der Polyol-Methode möglich ist, Terbium-dotierte Cerphosphatnanopartikel mit Abmessungen unter 10 nm herzustellen. Über die Reaktionszeit kann zudem ihre Größe und Morphologie in gewissen Grenzen gesteuert werden. Diese Ergebnisse erweitern die schon bekannten Synthesen von Lanthanoidphosphaten mit Diethylenglycol aus der Literatur, bei denen jedoch keine Partikelgrößen unter 40 nm erreicht worden sind [74].

### **5.1.3 Charakterisierung der hergestellten Kompositmaterialien**

Die Kombination von mesoporösem Kohlenstoff und fluoreszierenden Cerphosphat-Nanopartikeln zu einem Kompositmaterial ist Inhalt des folgenden Abschnitts. Um stabile und für Schmieranwendungen nutzbare Kompositmaterialien zu realisieren, wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Bei der ersten Methode wurde versucht, die Nanopartikel direkt in den Mesoporen des CMK-3 zu generieren, um so eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Partikel in der gesamten mesoporösen Kohle zu erhalten. In einem zweiten Ansatz wurden zuerst die Nanopartikel synthetisiert und um sie herum mit dem Endotemplatverfahren der mesoporöse Kohlenstoff aufgebaut. Bei dieser Methode ist zu erwarten, dass die Nanopartikel in den Porenwänden angelagert werden, so dass die Poren selbst frei bleiben.

#### **5.1.3.1 Synthese der Nanopartikel in Anwesenheit von mesoporösem Kohlenstoff**

Für die Synthese der fluoreszierenden Nanopartikel in den Poren der mesoporösen Kohle wurden die im vorigen Kapitel vorgestellten Materialien CMK-3 und die nanoskaligen Terbium-dotierten Cerphosphate verwendet. Als erstes werden die Ergebnisse vorgestellt, bei denen Diethylenglycol als hochsiedendes Lösungsmittel bei der Nanopartikelsynthese zum Einsatz kam. Aus den Voruntersuchungen war bekannt, dass bei diesen Ansätzen Partikel entstehen die größer als 5 nm sind und daher für die Poren des CMK-3 deutlich zu groß sind. Trotzdem wurde dieser Ansatz für die Synthese eines Kompositmaterials verwendet, um zu überprüfen, ob die Porengeometrie des CMK-3 einen größenlimitierenden Faktor auf die Partikelgröße der Nanopartikel ausübt. Das Röntgendiffraktogramm eines solchen Kompositmaterials, das analog zu Probe d in Tabelle 5-1 hergestellt wurde, ist in Abbildung 5-27 dargestellt.

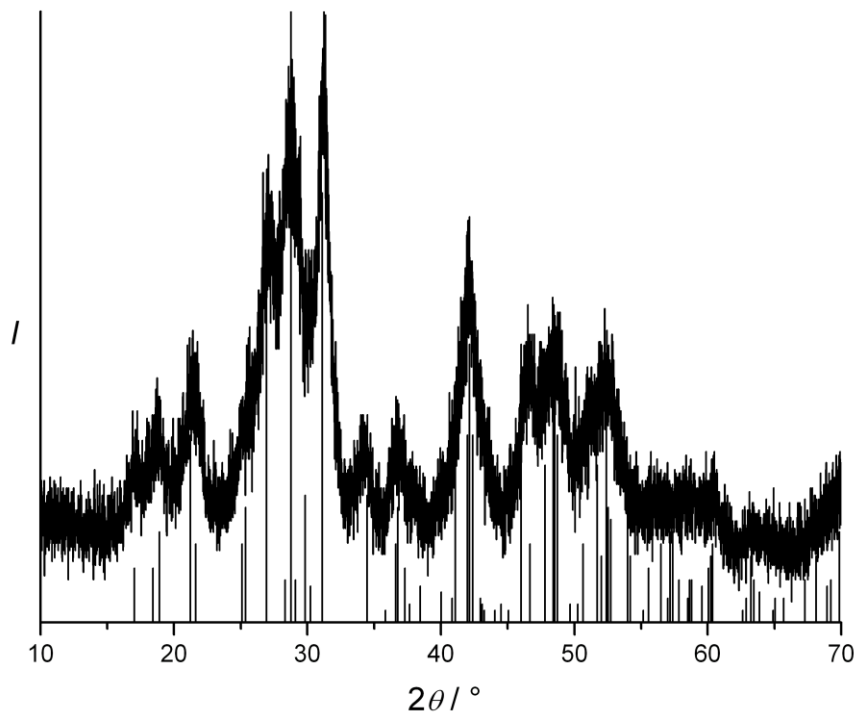


Abbildung 5-27: Röntgendiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Diethylenglycol (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

Das Röntgendiffraktogramm zeigt, wie schon aus der Nanopartikel-Synthese bekannt, vergleichsweise scharfe Reflexe, die sich alle der Monazit-Struktur zuordnen lassen. Die Berechnung der Partikelgröße nach Scherrer ergab ca. 6 nm und ist damit vergleichbar zu der erhaltenen Teilchengröße ohne den Einsatz der mesoporösen Kohle. Die berechnete Teilchengröße deutet darauf hin, dass sich die Nanopartikel nicht in den Poren befinden können, da der CMK-3 nur eine Porengröße zwischen 3 und 4 nm besitzt. Die intensiven Reflexe der Probe korrelieren gut mit dem Ergebnis der Thermogravimetrie, wie sie in Abbildung 5-28 gezeigt ist. Besonders auffällig ist die enorm hohe Restmasse von 64 %, die die relativ ausgeprägte Reflexintensität des Röntgendiffraktogramms plausibel erklärt. Der auftretende Massenverlust kann in drei Bereiche eingeteilt werden. Bei der ersten Stufe, die sich bis zu einer Temperatur von 120 °C erstreckt, wird rund 7 % der Masse abgegeben. Hierbei handelt es sich um physisorbiertes Wasser.



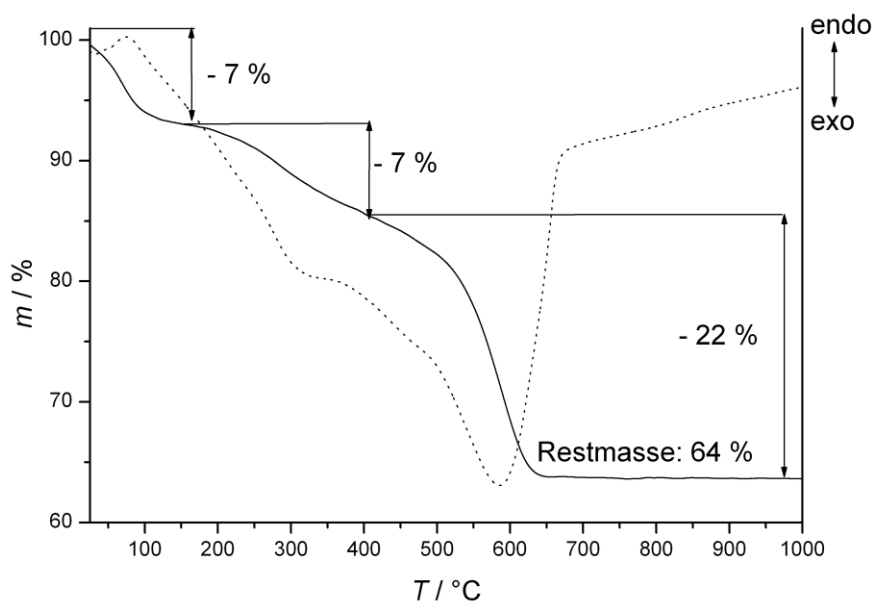


Abbildung 5-28: Simultane Thermoanalyse des Kompositmaterials aus der Synthese in Diethylenglycol; (—) TG, (···) DTA.

Der darauffolgende Massenverlust von 7 % bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C lässt sich auf Reste des Diethylenglycols zurückführen. Im Anschluss daran werden bis zu einer Temperatur von 650 °C 22 % der Masse abgegeben. Dieser Massenverlust ist auf die Oxidation der mesoporösen Kohle zurückzuführen. In einer röntgenographischen Untersuchung der Restmasse (Abbildung 5-29) konnte nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um makrokristallines Cerphosphat in der Monazit-Struktur handelt. Da sich hochsiedende Lösungsmittel, wie im weiteren Verlauf noch gezeigt wird, nicht entfernen lassen, brachten Sorptionsmessungen keinen Aufschluss über eine mögliche Porenbelegung. Einen weiteren Hinweis, dass sich die Nanopartikel nur an der äußeren Oberfläche befinden, liefert die Abbildung 5-30. In dieser ist das mit Diethylenglycol hergestellte Kompositmaterial unter UV-Licht gezeigt. Deutlich ist die typische grüne Farbemission der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel zu erkennen. Diese Beobachtung bestätigt die zuvor erhaltenen Ergebnisse, dass bei dieser Synthese eine große Menge an Nanopartikel entstanden ist und dass diese wohl nur an der äußeren Oberfläche anhaften.

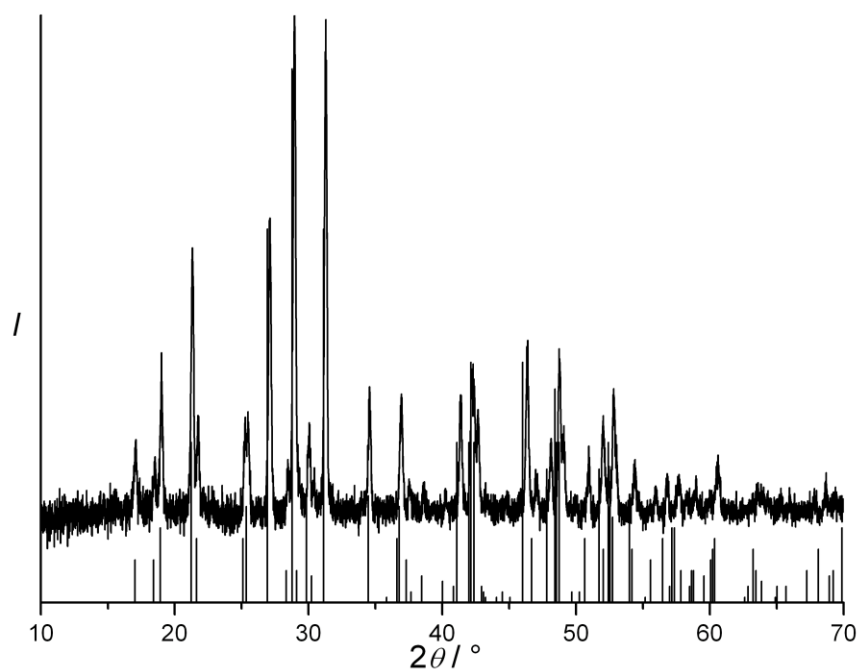


Abbildung 5-29: Röntgendiffraktogramm des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Untersuchung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

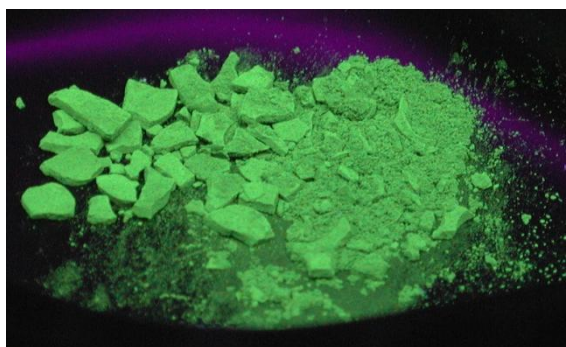


Abbildung 5-30: Photographische Aufnahme des Kompositmaterials aus der Synthese in Diethylenglycol, angeregt mit UV-Licht.

Weitere Untersuchungen wurden mit den in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Ansatz mit Diphenylether durchgeführt. Der offensichtlichste Unterschied des hier vorgestellten Kompositmaterials zu dem Produkt aus der Synthese in Diethylenglycol, ist die nicht vorhandene Fluoreszenz an der Oberfläche. Das Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Kompositmaterials ist in Abbildung 5-31a dargestellt. Im Unterschied zu dem Kompositmaterial, das

mit Diethylenglycol (Abbildung 5-27) hergestellt wurde, zeigt das Röntgendiffraktogramm vergleichsweise schwache Reflexe. Diese können jedoch im Vergleich zum Röntgendiffraktogramm des unbehandelten CMK-3 noch deutlich ausgemacht werden (Abbildung 5-31b). Die intensivsten registrierten Reflexe können alle der Monazit-Struktur zugeordnet werden. Die Reflexe zeigen zudem eine sehr starke Reflexverbreiterung. Eine Berechnung nach dem Scherrer-Verfahren ergab eine Partikelgröße von unter 3 nm. Allerdings besitzt dieser Wert aufgrund der verminderten Qualität des Beugungsdiagramms einen großen Fehlerbereich. Aus der berechneten Partikelgröße ergibt sich, dass die Größe der Teilchen prinzipiell in der Größenordnung der Poren des CMK-3 von 3-4 nm liegt.

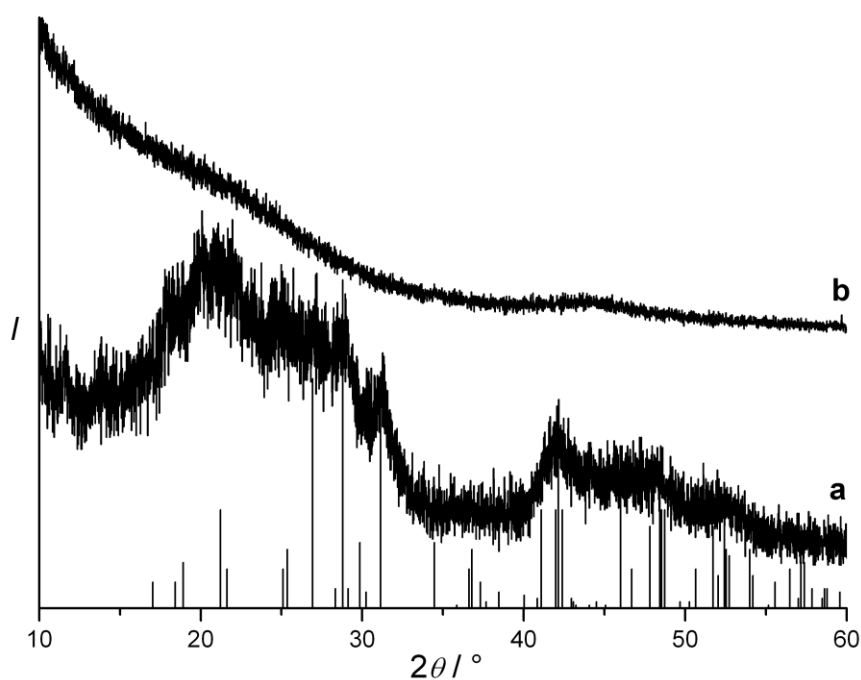


Abbildung 5-31: Röntgendiffraktogramme a) des Kompositmaterials aus der Synthese in Diphenylether und b) des verwendeten CMK-3 (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

Um zu überprüfen, ob das mesoporöse Porensystem die anspruchsvollen Synthesebedingungen überstanden hat, wurde ein Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm (Abbildung 5-32) aufgenommen. Trotz eines Intensitätsverlustes des erhaltenen Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramms können drei Reflexe ausgemacht werden. Diese lassen sich alle in der hexagonalen Raumgruppe  $p6mm$  indizieren, wie es für den CMK-3

charakteristisch ist. Die Berechnung der Gitterkonstante ergab eine leichte Reduzierung zu der des unbehandelten CMK-3 und beträgt nun statt 99 Å 97 Å. Die Abnahme der Intensität der Reflexe deutet auf eine Verminderung des Röntgenkontrastes und damit auf eine teilweise Belegung der Poren hin. Beide Phänomene, die Abnahme der Gitterkonstante und die Abnahme der Reflexintensitäten, sind für mesoporösen Kohlenstoff, dessen Poren nicht leer sind, bekannt und in der Literatur dokumentiert [34].

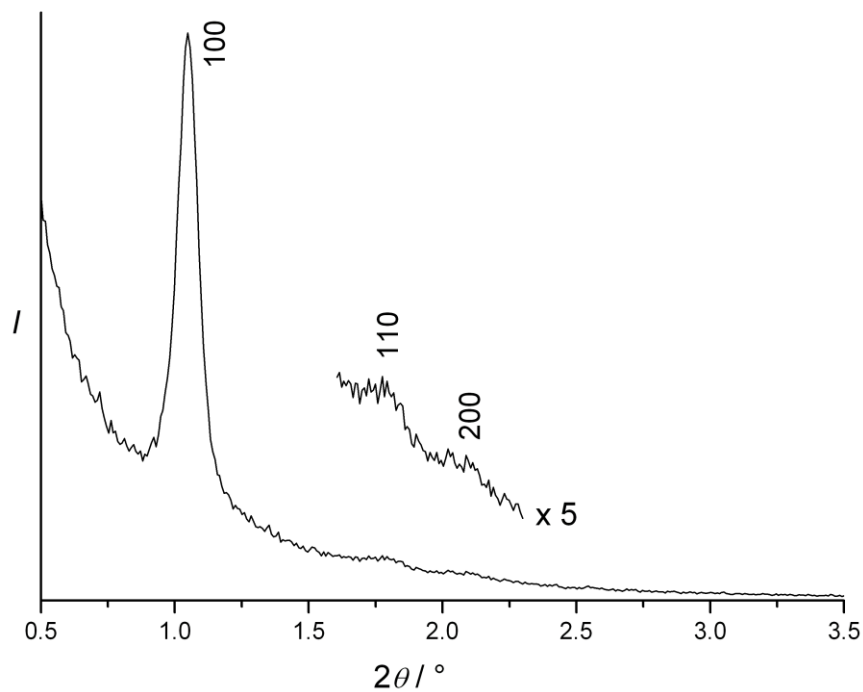


Abbildung 5-32: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Diphenylether.

Um den quantitativen Anteil der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel am Kompositmaterial festzustellen, wurde eine simultane Thermoanalyse durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 5-33 wiedergegeben. Der Verlauf der Thermogravimetrie ähnelt dem der mit Diethylenglycol hergestellten Kompositmaterialien. Auch hier lassen sich drei Stufen beobachten. Der erste Massenverlust kann wieder auf physisorbiertes Wasser zurückgeführt werden, während die zweite Stufe sich durch die Anwesenheit des hochsiedenden Lösungsmittels Diphenylether erklären lässt. In einem letzten Schritt wird wiederum die Kohlenstoff-

komponente des Kompositmaterials oxidiert. Damit ergibt sich eine Restmasse von rund 18 %.

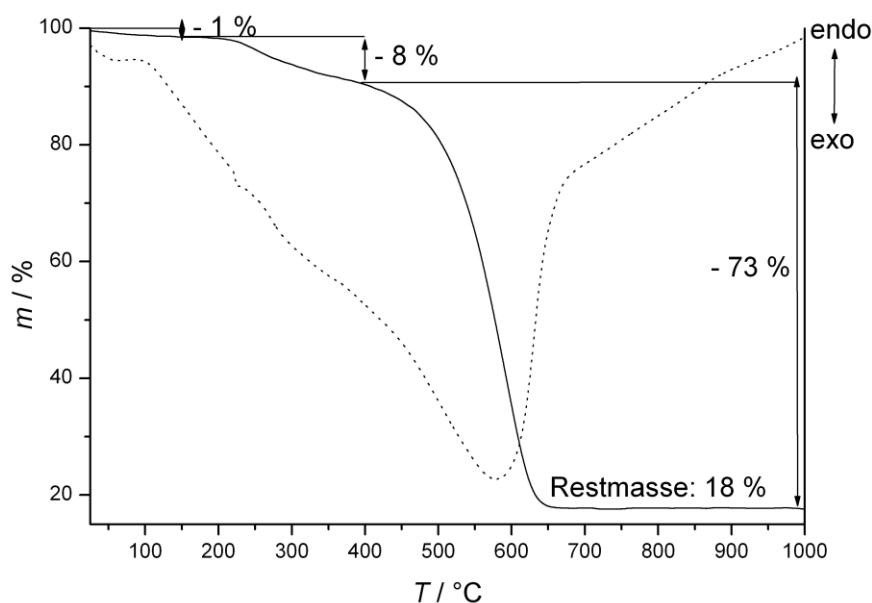


Abbildung 5-33: Simultane Thermoanalyse des Kompositmaterials aus der Synthese in Diphenylether; (—) TG, (···) DTA.

Die röntgenographische Untersuchung dieses Rückstandes ergab, dass es sich um makrokristallines Cerphosphat in der Monazit-Struktur handelt. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 5-34 dargestellt. Damit konnte bisher gezeigt werden, dass es sich um ein Kompositmaterial aus CMK-3 und Cerphosphat handelt. Allerdings kann noch keine Aussage darüber getroffen werden, wo sich die Cerphosphat-Nanopartikel befinden, ob in den Poren oder anderswo. Im Prinzip bieten sich hierzu Stickstoff-Sorptionsmessungen an, um über eine Verringerung der Oberfläche eventuell eine Aussage über eine Belegung der Poren mit Nanopartikeln zu treffen. Diese Messungen wurden durchgeführt und ergaben eine drastische Reduzierung der BET-Oberfläche von knapp  $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf ca.  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Aufgrund des hohen prozentualen Anteils des hochsiedenden Lösungsmittels Diphenylether an der Gesamtmasse des erhaltenen Kompositmaterials ist jedoch die Messung von Stickstoff-Sorptionsisothermen keine zielführende Strategie. Es muss davon ausgegangen werden, dass das Lösungsmittel die Poren infiltriert hat und so die innere Oberfläche reduziert wurde. Nur wenn

das Lösungsmittel aus den Poren entfernt wird, könnte eine Aussage über den Gehalt an Nanopartikeln in den Poren getroffen werden.

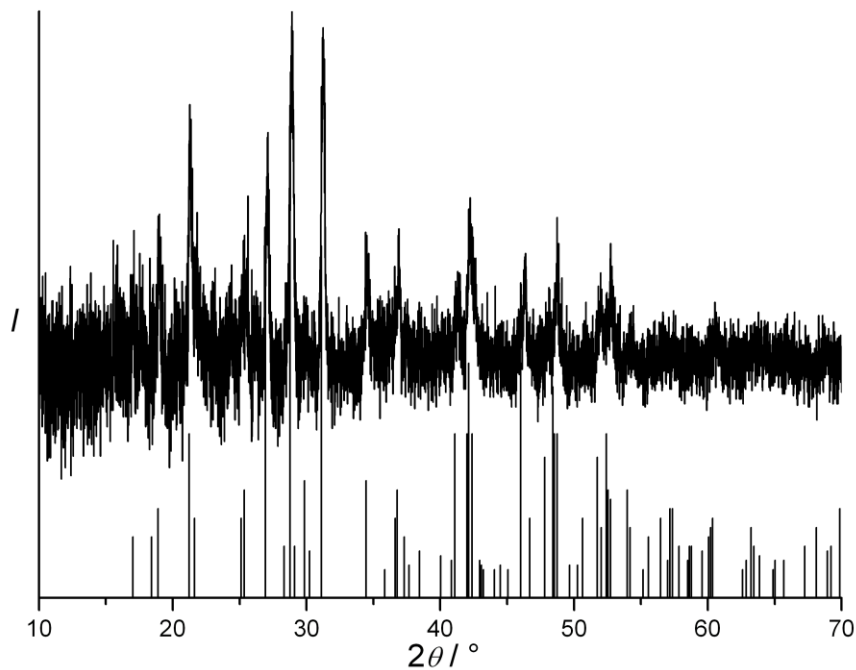


Abbildung 5-34: Röntgendiffraktogramm des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Untersuchung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

Aus diesem Grund wurde das Kompostmaterial einer Waschprozedur unterzogen. Hierzu wurde das Kompositmaterial für eine Woche in siedendem Ethanol gerührt. Das im Anschluss an diese Behandlung erhaltene Produkt wurde zunächst röntgenographisch untersucht, um festzustellen, ob noch Reflexe von  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln vorhanden sind. Wie Abbildung 5-35 zeigt, kann ein Röntgendiffraktogramm erhalten werden, das alle wichtigen Reflexe der Monazit-Struktur aufweist. Interessanterweise sind die Reflexe wesentlich deutlicher auszumachen als noch vor dem Waschvorgang. Das Röntgendiffraktogramm belegt, dass das Kompositmaterial auch nach einer Woche in Ethanol noch existent ist, was wiederum ein Indiz dafür ist, dass die Nanopartikel möglicherweise in den Poren eingelagert worden sind.

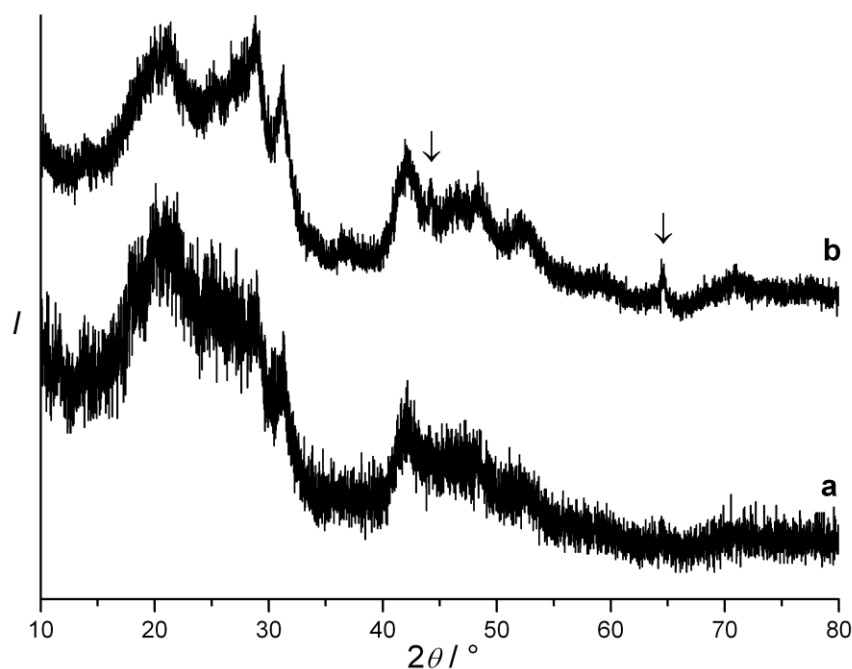


Abbildung 5-35: Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials, a) direkt nach der Synthese, b) nach dem Waschen mit Ethanol für eine Woche. Die mit ↓ gekennzeichneten Reflexe können dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden.

Mit dem erhaltenen Material wurden erneut thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob der Diphenylether entfernt wurde und es damit möglich ist, Stickstoff-Sorptionsmessungen durchzuführen. Die erhaltenen Messwerte des gewaschenen Kompositmaterials sind zum besseren Vergleich in einer Grafik mit denen des ungewaschenen Kompositmaterials und des Ausgangsmaterials CMK-3 in Abbildung 5-36 dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass das gewaschene Kompositmaterial ähnliche prozentuale Massenverluste wie vor dem Waschen zeigt. Besonders deutlich wird das in der zweiten Stufe, die dem Verlust des Diphenylethers zugeordnet werden kann. Scheinbar konnte das Waschen mit Ethanol keine Abnahme des Lösungsmittelgehaltes an der Gesamtmasse bewirken. Auch bei dieser Probe beträgt der Massenverlust der zweiten Stufe ca. 8 %.

Aufgrund des immer noch in größerer Menge vorhandenen Lösungsmittels kann durch Sorptionsmessungen kein Rückschluss auf eventuell vorhandene Nanopartikel in den Poren getroffen werden. Bei der Restmasse lässt sich jedoch ein Unterschied zum ungewaschenen Kompositmaterial feststellen. Anstatt 18 % beträgt die Restmasse bei dem gewaschenen Kompositmaterial nur noch 11 %. Dieser Unterschied in den Restmassen könnte dadurch hervorgerufen worden sein, dass Nanopartikel auf der äußeren Oberfläche des CMK-3 entfernt wurden. Im Vergleich zur Restmasse des unbehandelten CMK-3 kann nun von einem Masseanteil von ca. 9 % für die  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel in dem Kompositmaterial ausgegangen werden.

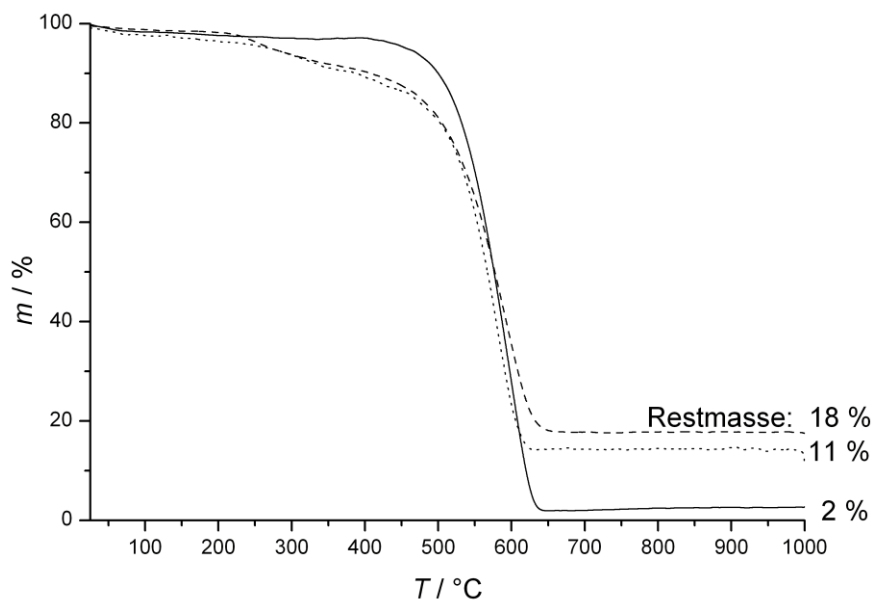


Abbildung 5-36: Thermogravimetrische Messungen an CMK-3 (—), ungewaschenem Kompositmaterial (--) und gewaschenem Kompositmaterial (···).

Die entscheidende Eigenschaft des Materials für einen funktionalisierten Schmierstoff, die Fluoreszenz, wurde anhand der Restmasse aus der Thermogravimetrie überprüft. Hier liegt die Substanz in einer Form vor, die der nach einem Einsatz als Schmiermittel ähneln dürfte. In Abbildung 5-37 ist das erhaltene Fluoreszenz-Spektrum und eine photographische Aufnahme der Restmasse unter UV-Licht abgebildet. In dem Fluoreszenz-Spektrum können die schon bekannten Übergänge ( $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_j$ ) des Terbiums ausgemacht werden. Zusätzlich können noch weitere Banden den Übergänge von höheren



Niveaus ( ${}^5D_3 - {}^7F_j$ ) zugeordnet werden. Das Fehlen der Emissionsbande des Cers gibt einen Hinweis darauf, dass es hier zu einem vollständigen Energietransfer kommt. Dieses Verhalten könnte bedeuten, dass es zu einem vermehrten Einbau von Terbiumionen in die Wirtstruktur gekommen ist.

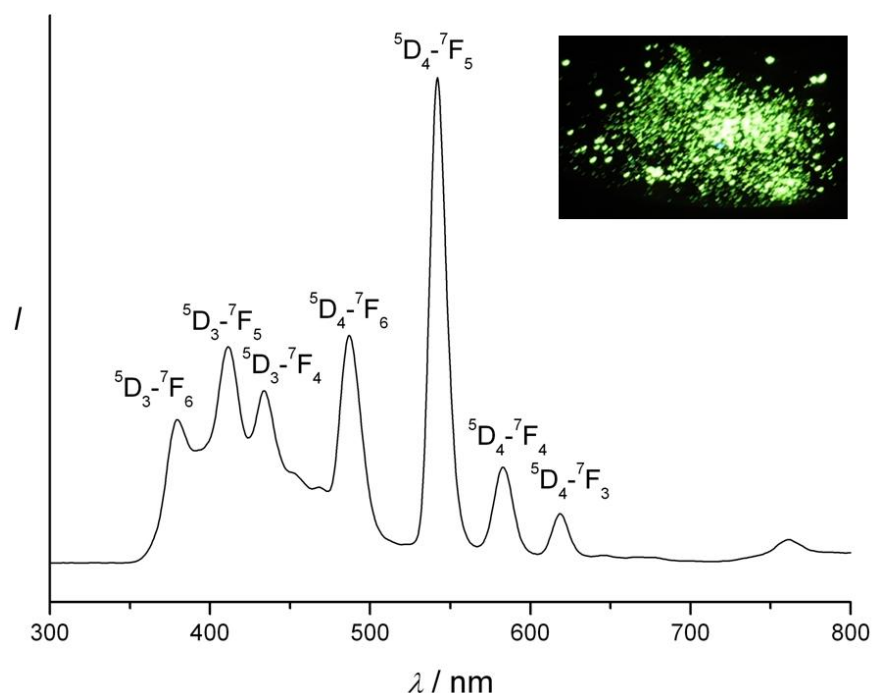


Abbildung 5-37: Fluoreszenz-Spektrum und photographische Aufnahme (oben rechts) der Restmasse, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ).

Um weiteren Aufschluss über den Verbleib der Nanopartikel zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 5-24 ist eine Auswahl der erhaltenen Bilder zusammengestellt. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-24a und b zeigen das erhaltene, hochgeordnete, Porensystem. In diesen Abbildungen wird jedoch schon deutlich, wie schwer es aufgrund des geringen Kontrastunterschiedes ist, in den höheren Vergrößerungen (Abbildung 5-24b) Partikel in den Porenkanälen auszumachen. So gelang es nur, die Nanopartikel an den Rändern der untersuchten Probe zu identifizieren (Abbildung 5-24c und d). Aufgrund ihrer Form sind die in Abbildung 5-24c gezeigten Partikel besonders interessant. Die in dieser TEM-Aufnahme zu erkennenden Teilchen weisen eine längliche Form auf und könnten daher in Porenkanälen, wie sie Abbildung 5-24b zeigt, entstanden sein. Des weiteren fanden sich eine Menge kleinerer Partikel unter 5 nm, wie

sie in Abbildung 5-24d wiedergegeben sind. Diese würden aufgrund ihrer Größe theoretisch in die Poren passen. Zusätzlich ist in dieser Abbildung die Fourier-Transformation des aufgenommenen Bereichs gezeigt, die belegt, dass es sich hierbei um kristalline Partikel handelt.

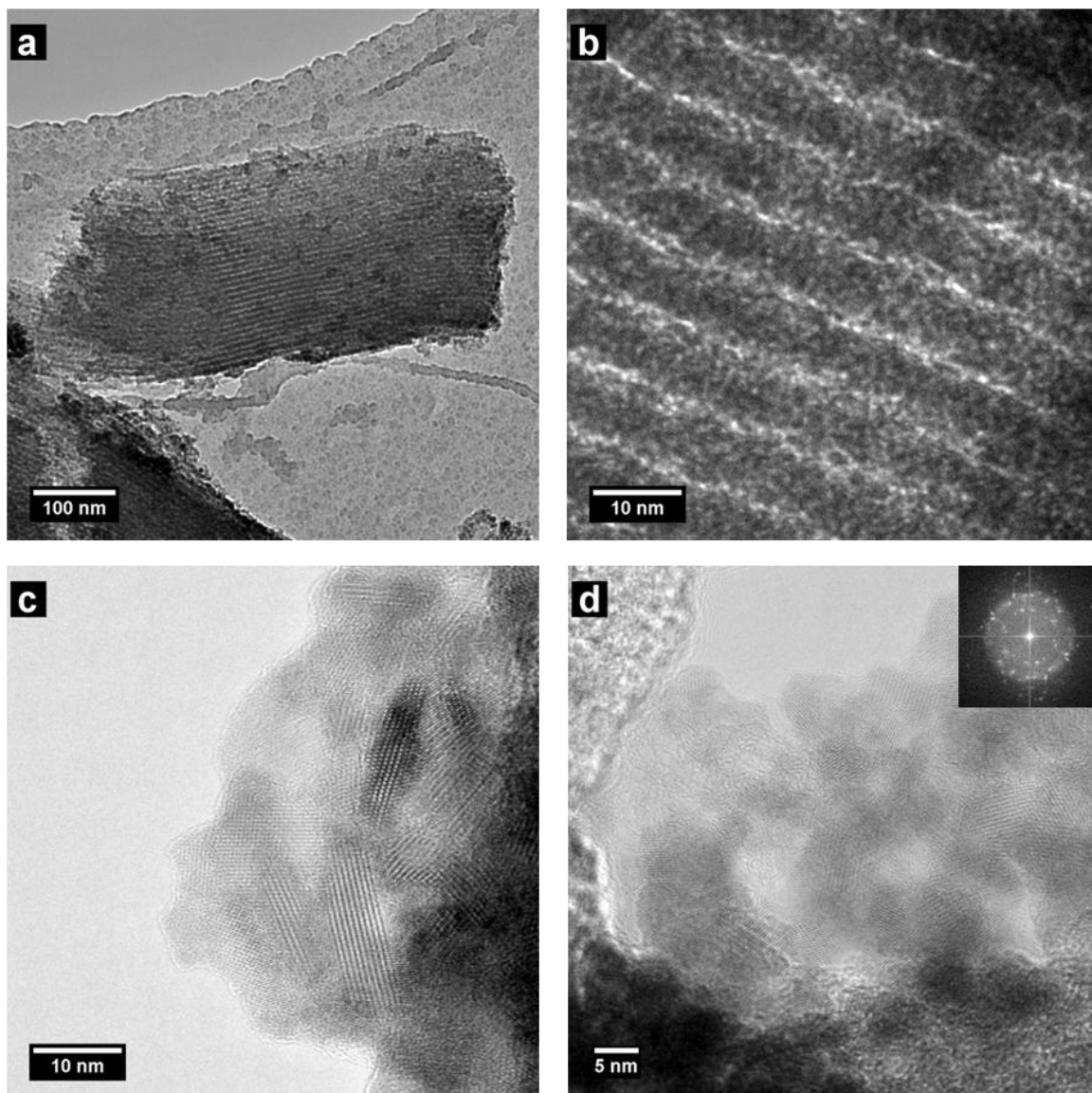


Abbildung 5-38: TEM-Aufnahmen des Kompositmaterials; kleines Bild: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes.

Somit konnte zwar gezeigt werden, dass es sich um sehr kleine Teilchen handelt, deren Größe und Form prinzipiell zu den Poren passen. Nun galt es noch zu beweisen, ob sie sich wirklich in den Poren befinden. Dazu wurde ein EDX-Mapping an einem Ausschnitt der Probe durchgeführt. Das Ergebnis

einer solchen EDX-Untersuchung und der entsprechende Bereich in einer STEM-Aufnahme sind in Abbildung 5-39 zu sehen.

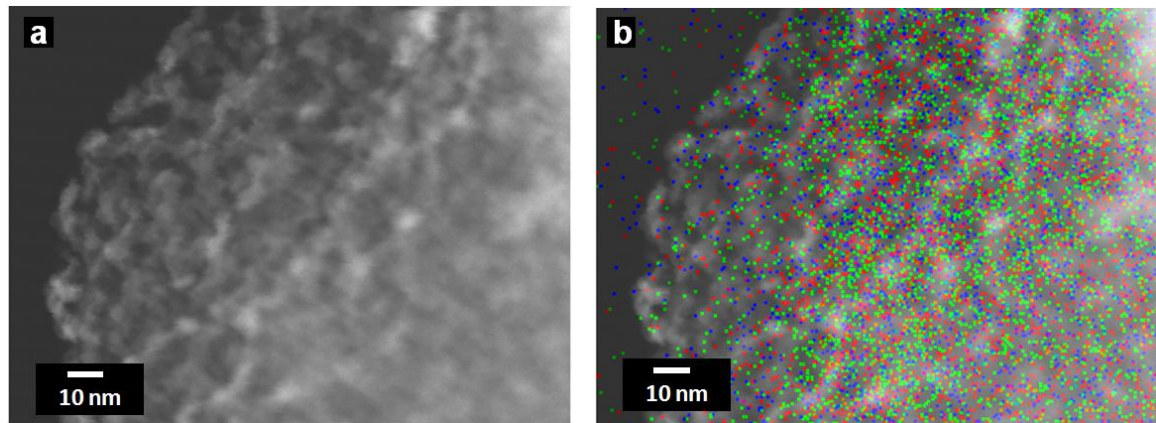


Abbildung 5-39: a) STEM-Aufnahme des Kompositmaterials und b) EDX-Mapping der betreffenden Stelle (grün = Cer, blau = Terbium, rot = Phosphor).

Aus dem EDX-Mapping geht hervor, dass es nicht zu verstärkten Signalen an bestimmten Stellen kommt. Solche Häufungen würden auf agglomerierte Nanopartikel an der Oberfläche hindeuten. Die gewählte Stelle ist zudem aufgrund ihres Aufbaus sehr interessant. Wie aus der STEM-Aufnahme (Abbildung 5-39a) hervorgeht, nimmt die Schichtdicke zum Rand hin ab. Die Elementkonzentration korreliert scheinbar mit dieser Schichtdicke und nimmt ebenfalls von der Mitte zum Rand ab (Abbildung 5-39b). Dieser Effekt lässt sich als Hinweis auf eine Belegung der Poren mit Nanopartikeln interpretieren. Bei einer bloßen Anlagerung der Nanopartikel an der Oberfläche der Probe wäre zu erwarten, dass die Elementkonzentration überall auf der Probe gleich ist und nicht mit der Dicke der Probe in Zusammenhang steht.

Wenn sämtliche Ergebnisse, wie die berechnete Partikelgröße, die nicht vorhandenen Fluoreszenz des Kompositmaterials, die Ergebnisse nach den Waschvorgängen sowie die TEM- und EDX-Untersuchungen, zusammengefasst werden, ist die wahrscheinlichste Interpretation, dass sich die  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel größtenteils in den Porenkanälen des CMK-3 befinden.

Eine weitere hier angewendete Methode zur Synthese eines Kompositmaterials, beruht auf den Arbeiten, die von LeMercier und seinen Mitarbeitern vorgestellt worden sind [76]. Der große Vorteil dieses Ansatzes gegenüber den bisher präsentierten ist, dass bei diesem Verfahren Wasser als Lösungsmittel eingesetzt wird. Da sich Wasser vergleichsweise leicht entfernen lässt, sollte es möglich sein, eine Stickstoff-Sorptionssmessung an einem aus diesem Lösungsmittel hergestellten Kompositmaterial durchzuführen. Hierdurch könnte überprüft werden, ob die Porenkanäle des CMK-3 mit Nanopartikeln belegt sind oder nicht. Um zu vergleichbaren Nanopartikeln zu kommen, wurde das ursprünglich für Lanthanphosphat entwickelte Verfahren den Bedürfnissen angepasst und eine Cer-Quelle als Edukt verwendet. Das Röntgendiffraktogramm des mit diesem modifizierten Ansatz erhaltenen Kompositmaterials ist in Abbildung 5-40 dargestellt.

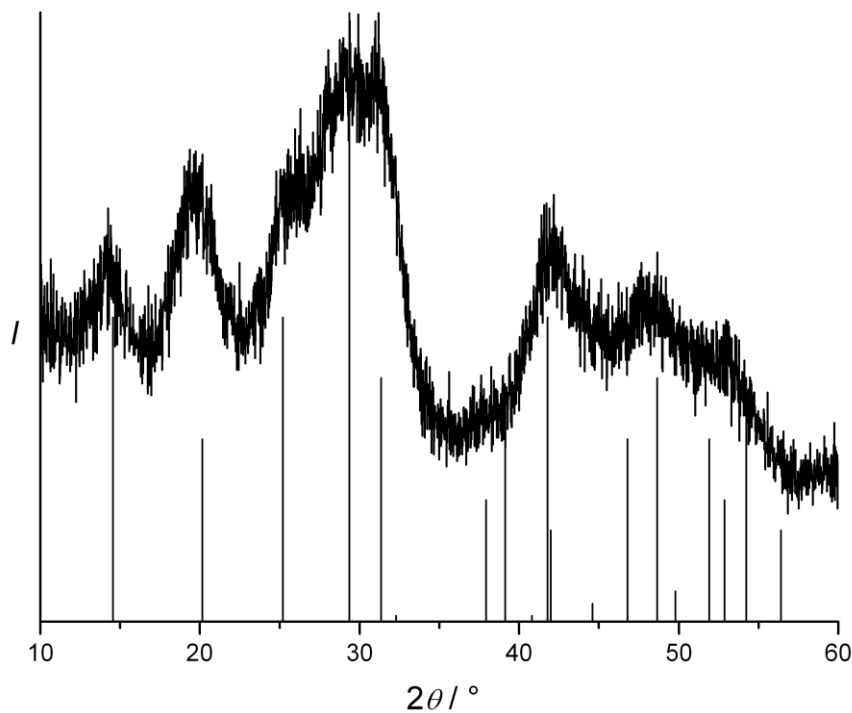


Abbildung 5-40: Röntgendiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser (Referenzlinien: pdf-Karte 4-632 [118]).

Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Ansätzen wird bei dieser Synthesevorschrift, wie auch in der Literatur beschrieben, nicht die Monazit-Struktur erhalten [76].

Die Reflexe im Diffraktogramm können eindeutig einer hexagonalen Cerphosphatstruktur mit der Raumgruppe  $P6_222$  zugeordnet werden. Die starke Reflexverbreiterung deutet auf sehr kleine Teilchen hin. Die mit der Scherrer-Formel berechnete Partikelgröße ergab einen Wert von unter 2 nm.

Ein entsprechendes Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Probe ist in Abbildung 5-41 dargestellt. Bei diesem fällt auf, dass nur noch der (100)-Reflex beobachtet werden kann. Wie schon erläutert, ist dieses Verhalten nicht ungewöhnlich; es deutet auf eine Belegung der Poren hin. Die Berechnung der Gitterkonstante anhand des (100)-Reflex ergab einen Wert von 98 Å. Um die Qualität des Porensystems nach der Synthese zu überprüfen, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-42 zeigen das bekannte hexagonale Porensystem des CMK-3.

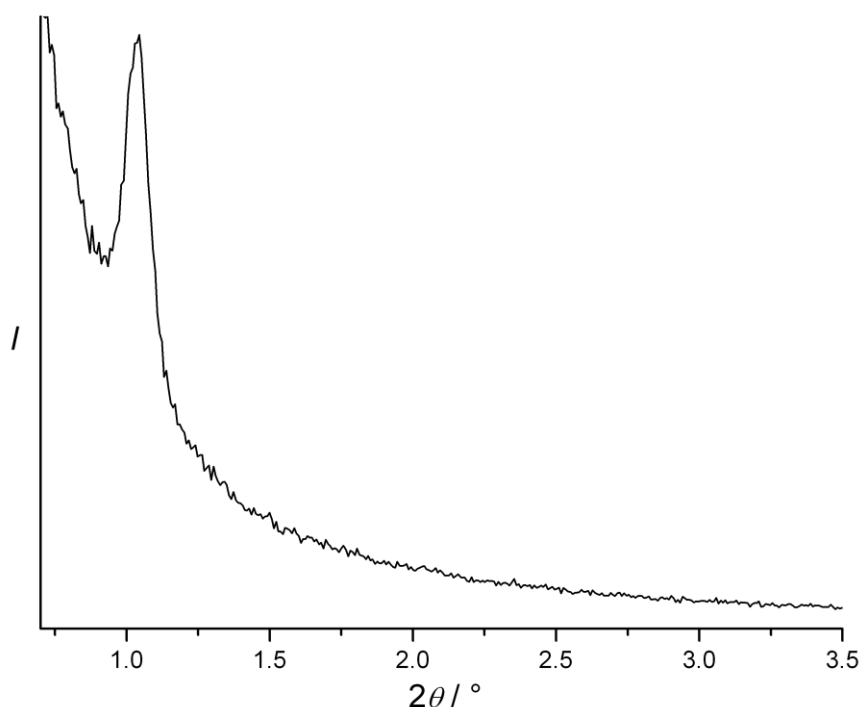


Abbildung 5-41: Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser.

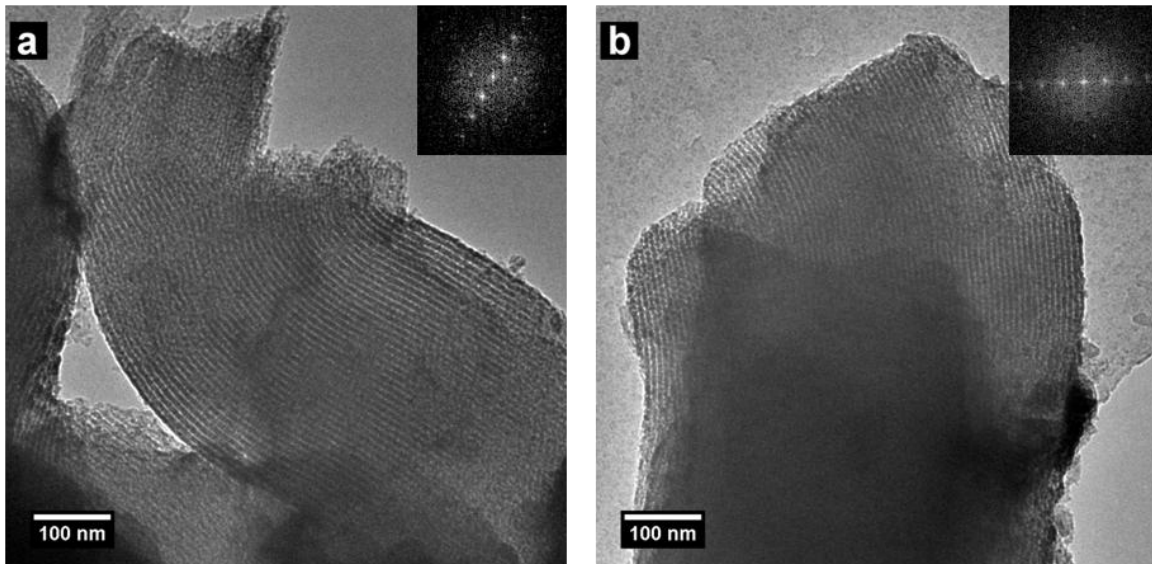


Abbildung 5-42: TEM-Aufnahmen des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser; kleine Bilder: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes.

Aus den Fourier-Transformationen der aufgenommenen Bereiche können die abgebildeten Porenkanäle als die (100)-Netzebenen identifiziert werden. Daher kann die Abnahme der Reflexintensitäten in dem Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm tatsächlich auf eine Belegung der Poren zurückgeführt werden.

Um die Menge an aufgenommenem Material zu überprüfen, wurde die Probe thermogravimetrisch untersucht. Die erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 5-43 zusammengestellt. Aufgrund der Reaktionsbedingungen ist der erste Massenverlust, der auf physisorbiertes Wasser zurückzuführen ist, mit 16 % wesentlich stärker ausgeprägt als bei den vorher gezeigten thermogravimetrischen Messungen. Ab 120 °C beginnt dann die Oxidation der mesoporösen Kohle, die bei einer Temperatur von 650 °C nach einem Massenverlust von 46 % abgeschlossen ist. Am Ende bleibt eine Restmasse von ca. 38 %. Die röntgenographische Untersuchung dieses Restes ist in Abbildung 5-44 dargestellt. Aus ihr geht hervor, dass durch die hohen Temperaturen ein Phasenübergang von der hexagonalen Struktur in die monokline Monazit-Struktur stattgefunden hat.

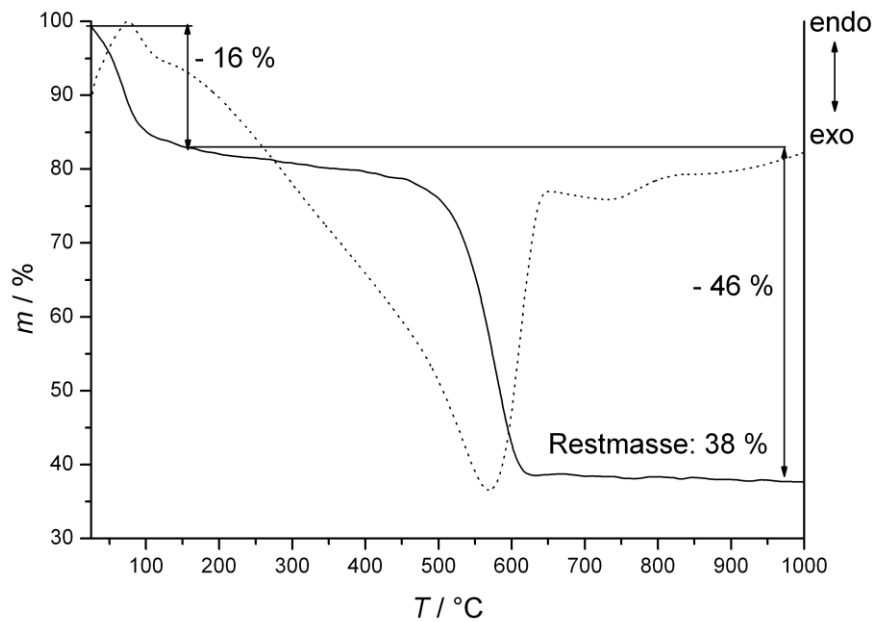


Abbildung 5-43: Simultane Thermoanalyse des Kompositmaterials aus der Synthese in Wasser; (—) TG, (···) DTA.

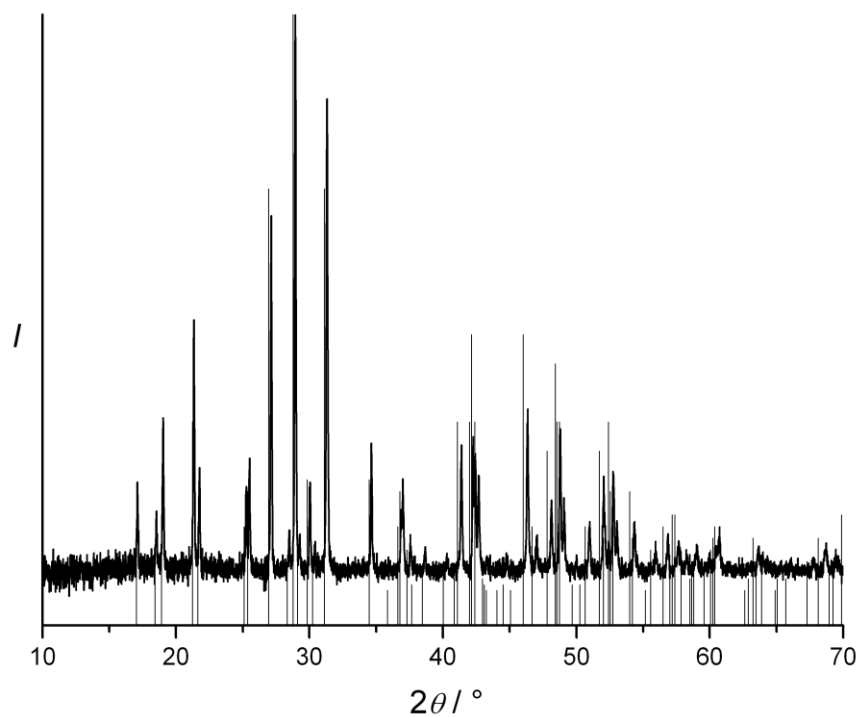


Abbildung 5-44: Röntgendiffraktogramm des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Untersuchung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]).

In Abbildung 5-45 ist das entsprechende Fluoreszenzspektrum des Rückstandes gezeigt. Auch diese Restmasse zeigt wieder die typische grüne Fluoreszenz, sichtbar in den charakteristischen Banden, wie die schon vorgestellten Materialien.

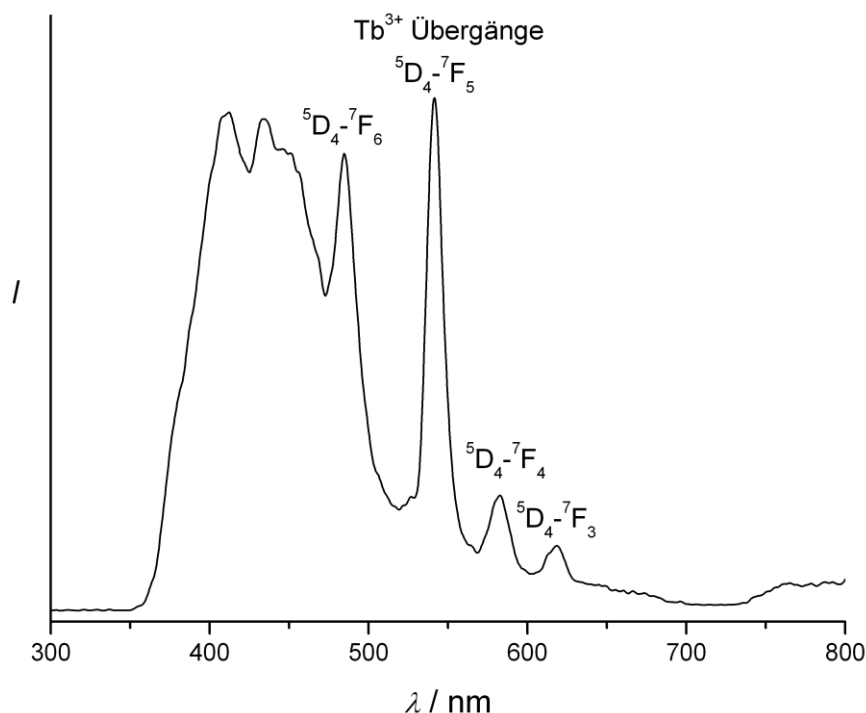


Abbildung 5-45: Fluoreszenz-Spektrum der  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  Nanopartikel aus der Synthese, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex.}} = 270 \text{ nm}$ ).

Wie durch die Thermogravimetrie gezeigt wurde, kann das Lösungsmittel in diesem Fall durch Erhitzen auf eine Temperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden. Diese Tatsache eröffnet die Möglichkeit, durch Stickstoff-Sorptionsmessungen die BET-Oberfläche und das Porenvolumen zu bestimmen und hierüber eine Aussage über eine mögliche Belegung der Poren zu machen. Zur Veranschaulichung wurden die Sorptionsisothermen des verwendeten CMK-3 und des Kompositmaterials in Abbildung 5-46 zusammen aufgetragen. Schon anhand der beiden Isothermen, die beide als Typ-IV eingestuft werden können, kann ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Materialien erkannt werden. Die berechnete BET-Oberfläche und das Porenvolumen betragen für den verwendeten CMK-3  $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $1.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  sowie  $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $0.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für das Kompositmaterial. Die Reduzierung der Oberfläche des CMK-3 durch die Synthese des



Kompositmaterials auf knapp 50 % der ursprünglich vorhandenen, ist ein deutlicher Hinweis auf eine tatsächliche Belegung der Poren des CMK-3.

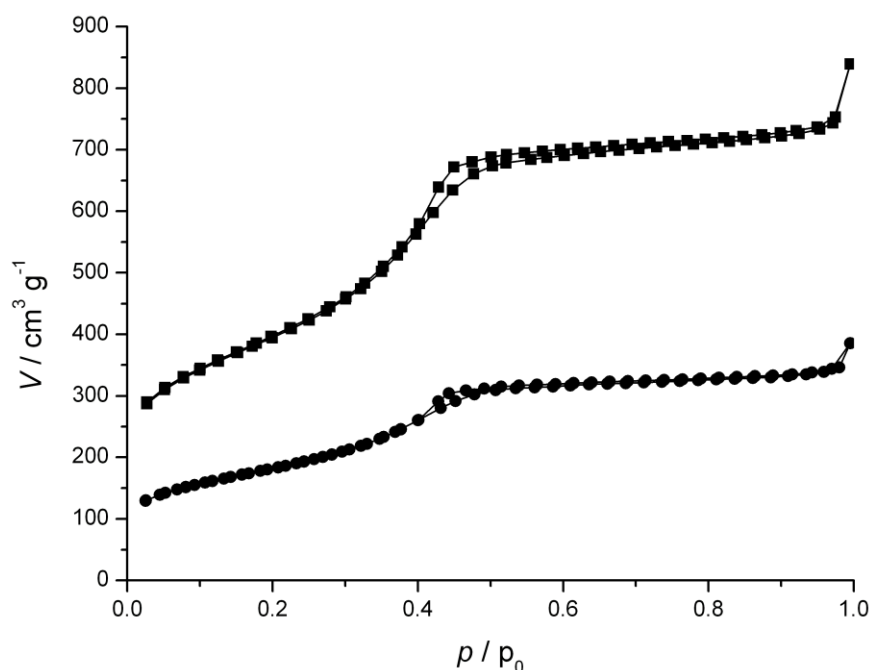


Abbildung 5-46: Stickstoff-Sorptionsmessungen an CMK-3 (■) und an dem Kompositmaterial aus der Synthese in Wasser (●).

Um diese Annahme zu unterstützen, wurden EDX-Untersuchungen an der Probe durchgeführt. In Abbildung 5-47 ist eine STEM-Aufnahme der untersuchten Stelle sowie das entsprechende EDX-Mapping gezeigt. Wie schon bei dem Kompositmaterial, das in Diphenylether hergestellt wurde, kann kein Hinweis in dem untersuchten Bereich festgestellt werden, der Nanopartikel-Agglomerate an der Oberfläche vermuten lässt. Wie aus der STEM-Aufnahme hervorgeht, handelt es sich hier um eine Stelle mit größtenteils gleichmäßiger Schichtdicke. Nur im oberen Drittel deutet ein dunkler Bereich auf eine Abnahme der Schichtdicke. Es scheint auch hier zu einer Abnahme der Elementkonzentration zu kommen. Interessant sind auch die Enden der Porenkanäle. Hier hat es den Anschein, als ob es zu einer vermehrten Anwesenheit der Elemente gekommen ist. Dieser Befund lässt sich möglicherweise durch ein Blockieren der Poren erklären. Die Annahme würde auch die drastische Abnahme der BET-Oberfläche sinnvoll erscheinen lassen. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse kann davon ausgegangen

werden, dass es sich hierbei um ein Kompositmaterial handelt, in dem die Nanopartikel in die Porenkanäle des CMK-3 eingebaut werden.

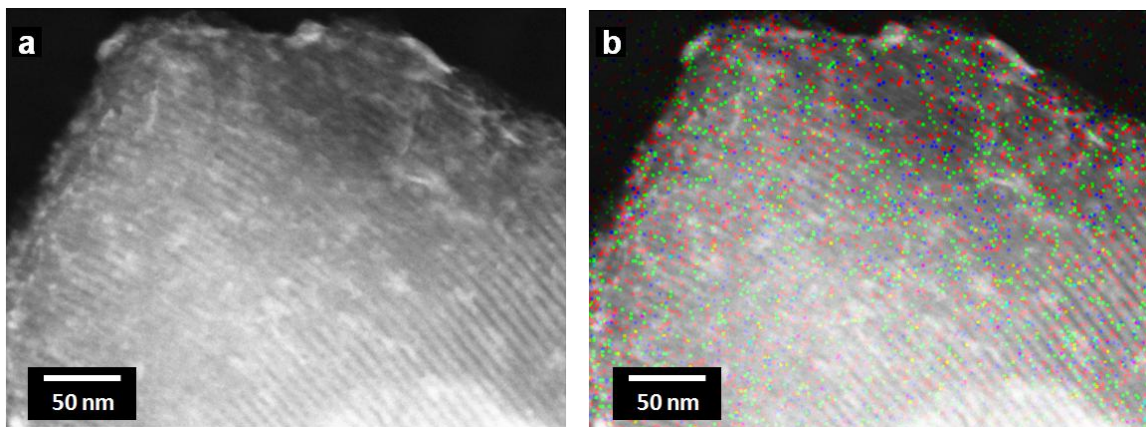


Abbildung 5-47: a) STEM-Aufnahme des Kompositmaterials und b) EDX-Mapping der betreffenden Stelle (grün = Cer, blau = Terbium, rot = Phosphor).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es mit den hier vorgestellten Methoden möglich ist, Kompositmaterialien bestehend aus CMK-3 und  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln herzustellen. Die Synthesen in Diethylenglycol ergaben ein Kompositmaterial, bei dem als gesichert gelten kann, dass die Nanopartikel nur an der äußeren Oberfläche anhaften. Bei der Synthese in Diphenylether befinden sich die Nanopartikel mit großer Wahrscheinlichkeit in den Poren des CMK-3. Allerdings konnte aufgrund der Anwesenheit des hochsiedenden Lösungsmittels dieser Sachverhalt nicht abschließend geklärt werden. Die zuletzt vorgestellte Synthese in Wasser erlaubte es, eine genaue Aussage über den Verbleib der Nanopartikel zu treffen. Da sich das Wasser relativ leicht entfernen ließ, konnten Stickstoff-Sorptionmessungen vorgenommen werden, die nahelegen, dass sich die Nanopartikel in den Poren befinden.

### 5.1.3.2 Synthese von mesoporösem Kohlenstoff in Anwesenheit von Nanopartikeln

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit den Ergebnissen, die unter Verwendung des Endotemplatverfahrens zur Synthese eines stabilen Kompositmaterials durchgeführt wurden. Dieser Ansatz weicht von der im letzten Kapitel vorgestellten Methode dahingehend ab, dass die Nanopartikel zuvor separat hergestellt werden und erst in einem zweiten Schritt in die Reaktionslösung, zur Herstellung der mesostrukturierten Kohle, gegeben werden. Mit dieser Methode sollte überprüft werden, ob es möglich ist, Nanopartikel in die mesostrukturierten Komponente unter Beibehaltung der porösen Eigenschaften einzubauen.

Als Modellsystem dienten die im Abschnitt 5.1.3.1 vorgestellten, aus Wasser als Lösungsmittel erhältlichen  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel und die geordneten mesoporösen Polymere, die unter Einsatz der Mikrowellentechnik erhältlich sind. Die Wahl der Nanopartikel wurde durch die Überlegung beeinflusst, dass sowohl die Nanopartikelsynthese als auch die Synthese der mesostrukturierten Polymere in einem wässrigen Medium durchgeführt wird. Daher sollten Lösungsmittelleffekte, wie sie die Nanopartikelsynthesen mit den hochsiedenden Lösungsmitteln Diphenylether und Diethylenglycol gezeigt haben, ausbleiben. Aus diesem Grund wurde eine wässrige Lösung der Nanopartikel nach dem modifizierten Ansatz von LeMercier hergestellt [76] und direkt nach Abschluss der Synthese in die vorbereitete Reaktionslösung der mesostrukturierten Polymere gegeben. Mit dieser wurden im Anschluss daran die schon beschriebenen Mikrowellensynthesen durchgeführt. Die Bezeichnung der erhaltenen Produkte orientiert sich an der in Abschnitt 5.1.1.2 eingeführten Nomenklatur und wurde nur durch einen Hinweis auf die  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel versehen. In einem ersten Schritt sollte überprüft werden, inwiefern sich die Nanopartikel möglicherweise störend auf die Bildung einer Mesostruktur auswirken. Hierzu wurden Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme der entsprechenden Syntheseprodukte angefertigt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in

Abbildung 5-48 und Abbildung 5-49 aufgetragen. Offensichtlich hatte die Zugabe der Nanopartikel keine störende Auswirkung auf die Bildung der Mesostruktur. Sowohl das Röntgendiffraktogramm der Probe MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb als auch das von MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb zeigt starke Ähnlichkeit zu den Diffraktogrammen der Polymere, die ohne Nanopartikel hergestellt wurden. Wie Abbildung 5-48 zu entnehmen ist, ließen sich die Reflexe der Probe MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb in der kubischen Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  indizieren. Die Berechnung der Gitterkonstante ergab 210 Å für die unbehandelte Probe und 171 Å für die calcinierte Probe.

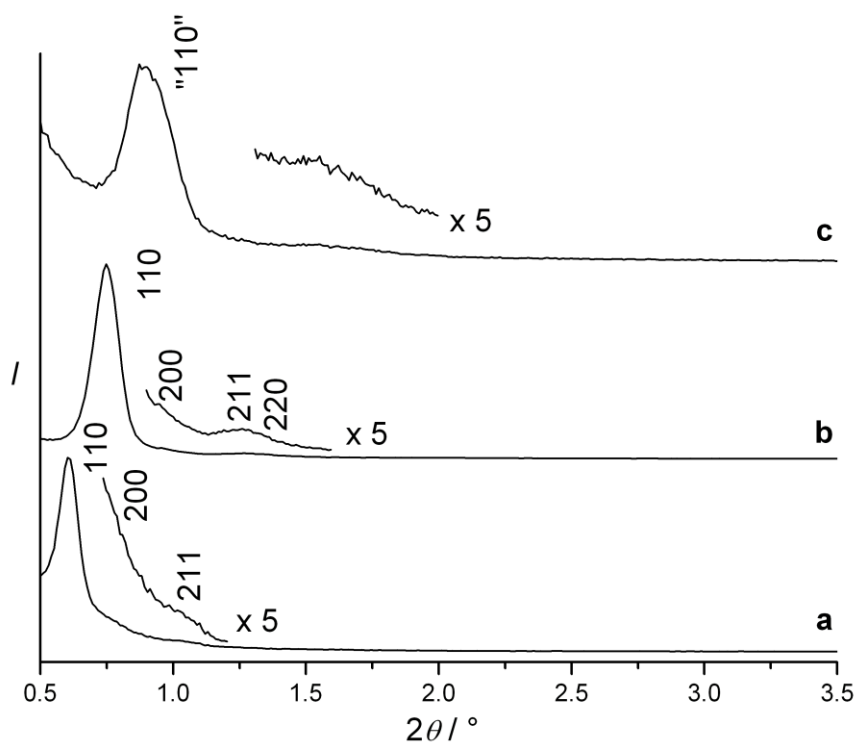


Abbildung 5-48: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb; a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht.

Wie schon im Fall von MW-01-150 nahm auch die Ordnung der Mesostruktur von MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb nach der Verkockung stark ab, so dass es hier nicht mehr möglich war, die Reflexe mit Sicherheit zu indizieren. Der  $d$ -Wert des Reflexes bei  $1.0^\circ 2\theta$  entspricht  $97 \text{ \AA}$ . Sieht man diesen wiederum als Pseudo-„(110)“-Reflex einer kubischen Struktur an, so berechnet sich eine Gitterkonstante von  $134 \text{ \AA}$ . Im Fall der Probe MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb konnten die Reflexe in den Röntgendiffraktogramme (Abbildung 5-49) aller

Verarbeitungsstufen mit Sicherheit der kubischen Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  zugeordnet werden. Die Berechnung der Gitterkonstanten ergab 202 Å für die unbehandelte, 170 Å für die calcinierte und 119 Å für die verkochte Probe. Somit lässt sich kein signifikanter Unterschied zu den Gitterkonstanten der Proben ohne Nanopartikel ausmachen.

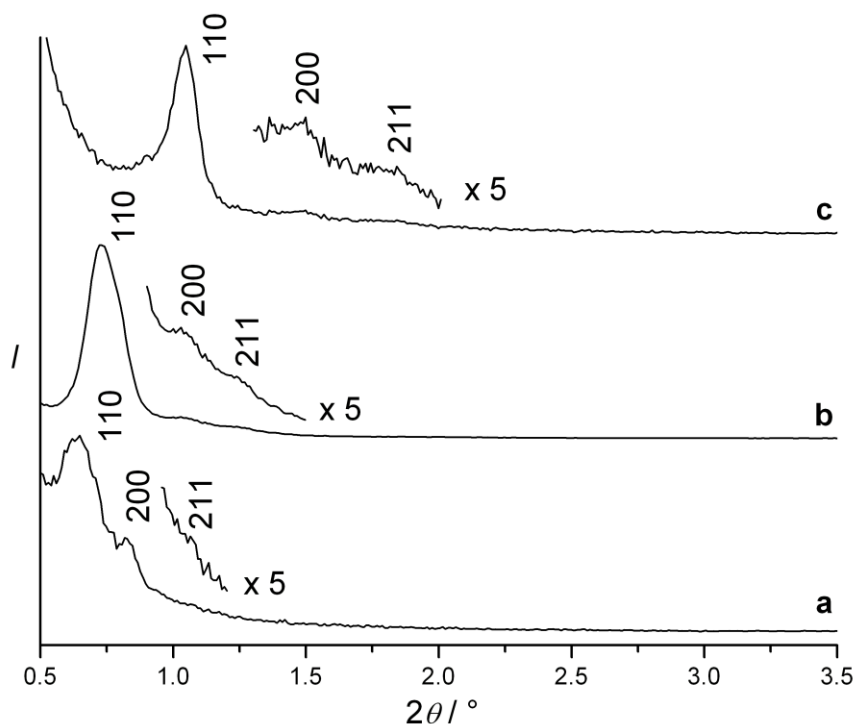


Abbildung 5-49: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm des MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb, a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht.

Um zu zeigen, dass das verkochte Kompositmaterial über mesoporöse Eigenschaften verfügt, wurden Stickstoff-Sorptionsmessungen durchgeführt. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 5-50 aufgetragen. Beide Isothermen können als Typ-IV klassifiziert werden. Allerdings ist bei der Probe MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb der für mesoporöse Materialein mit einheitlicher Porengröße charakteristische scharfe Anstieg etwas schwächer ausgeprägt als bei MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb. Die BET-Oberfläche sowie das Porenvolumen liegen bei 610 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und 0.4 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> für MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb sowie 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und 0.4 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> für MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb. Damit konnte keine Abnahme der BET-Oberfläche aufgrund des Einsatzes der Nanopartikel beobachtet werden. Interessanterweise zeigt wiederum die Probe MW-01-150-

CePO<sub>4</sub>:Tb die niedrigere BET-Oberfläche, wenn auch der Unterschied zwischen den Werten deutlich geringer geworden ist.

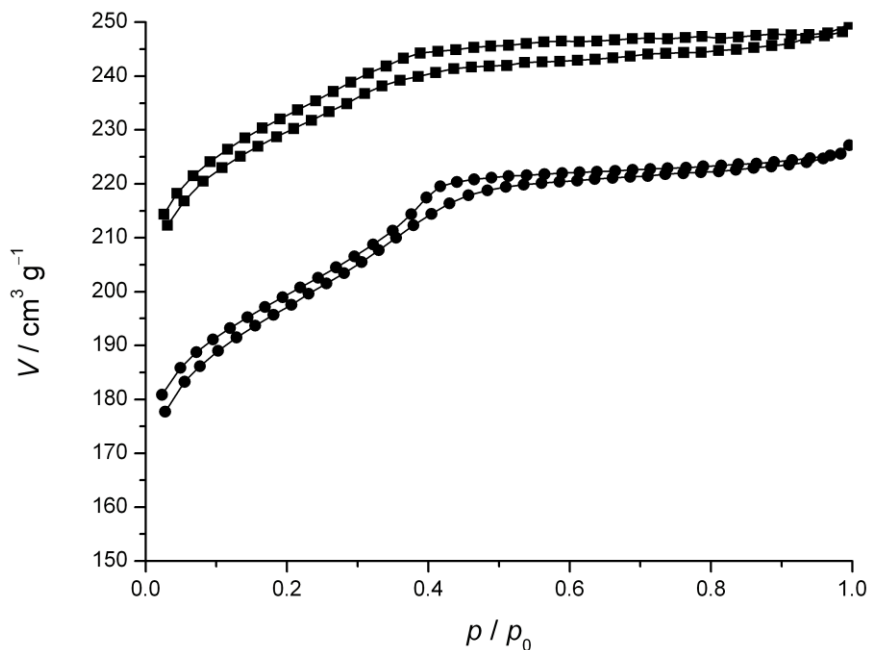


Abbildung 5-50: Stickstoff-Sorptionsmessungen an MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb (●) und MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb (■) nach der Verkokung.

Die aus der BJH-Methode erhaltenen Porendurchmesser liegen bei 31 Å für MW-01-150 und 24 Å für MW-02-150. Unter der Annahme von schlitz- und zylinderförmigen Poren wurde mit der NLDFT-Methode eine Porenweitenverteilung von 44 Å für MW-01-150-CePO<sub>4</sub>:Tb und eine wesentlich breitere bei 35 Å für MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb ermittelt. Auch bei diesen Werten macht sich kein signifikanter Einfluss der eingesetzten Nanopartikel auf die mesoporösen Eigenschaften der hergestellten mesostrukturierten Materialien bemerkbar. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit der Nanopartikel die Ausbildung der Mesostruktur nicht beeinträchtigt. Um die Anwesenheit der Nanopartikel in dem Kompositmaterial nach der Synthese zu überprüfen, wurden diese in allen Verarbeitungsstufen röntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme von MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb sind exemplarisch in Abbildung 5-51 dargestellt. Das Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Probe (Abbildung 5-51a) wird von einer breiten Beugungserscheinung zwischen 15 und 25 °2θ dominiert, die den amorphen Zustand des

mesostrukturierten Polymers verdeutlicht. Allerdings können in diesem amorphen Bereich auch zwei nicht näher zu identifizierende scharfe Reflexe ausgemacht werden. Diese können als kristalline Domänen in dem Polymer interpretiert werden. Die Anwesenheit der Nanopartikel in dem Kompositmaterial wird nur durch zwei Reflexe mit niedriger Intensität bei  $30^\circ 2\theta$  nachgewiesen (Abbildung 5-51a,  $\blacklozenge$ ). Leider konnte anhand dieser beiden Reflexe nicht geklärt werden, ob es sich hierbei um die hexagonale oder die monokline Struktur handelt. Nach der Calcination des Kompositmaterials konnten weiterhin die schwachen Reflexe der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel ausgemacht werden (Abbildung 5-51b,  $\blacklozenge$ ).

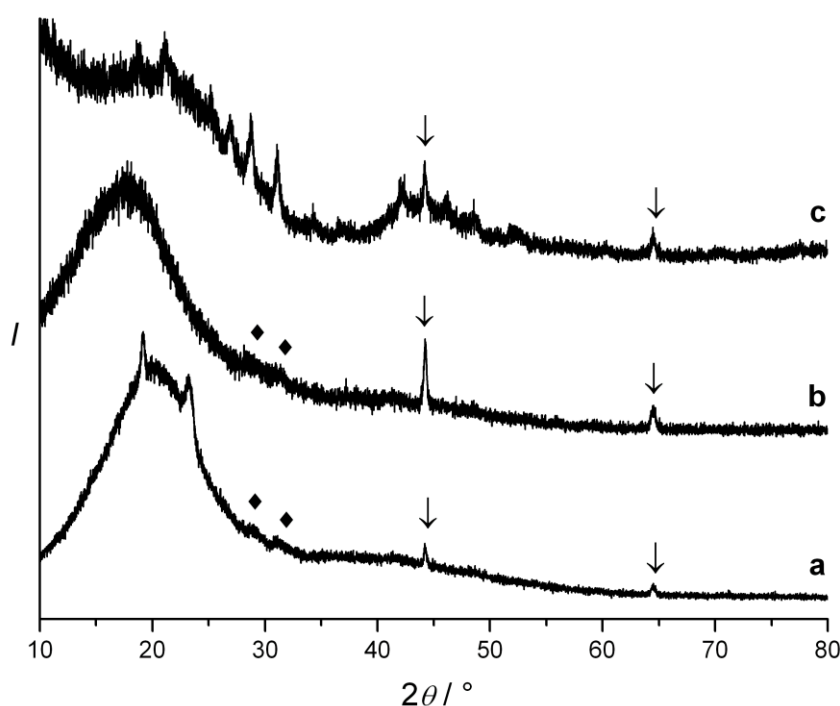


Abbildung 5-51: Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials MW-02-150- $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ , a) unbehandelt, b) calciniert und c) verkocht. Die mit  $\blacklozenge$  gekennzeichneten Reflexe können den  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln und die mit  $\downarrow$  gekennzeichneten Reflexe dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden.

Die zwei Reflexe, die möglicherweise auf einen teilweisen kristallinen Charakter des Polymers deuteten, sind nach der thermischen Behandlung nicht mehr vorhanden. Nach der Verkockung treten deutlich mehrere Reflexe hervor, während der amorphe Bereich an Intensität verliert und breiter wird. Die auftretenden Reflexe können alle, wie in Abbildung 5-52 gezeigt, der monoklinen Monazit-Struktur zugeordnet werden. Die Berechnung gemäß

der Scherrer-Berechnung ergab eine Partikelgröße von ca. 11 nm. Der Grund für das Auftreten dieser vergleichsweise scharfen Reflexe lässt sich durch die hohen Temperaturen von 900 °C bei der Verkokung erklären, die zum Anwachsen der Partikel führen.

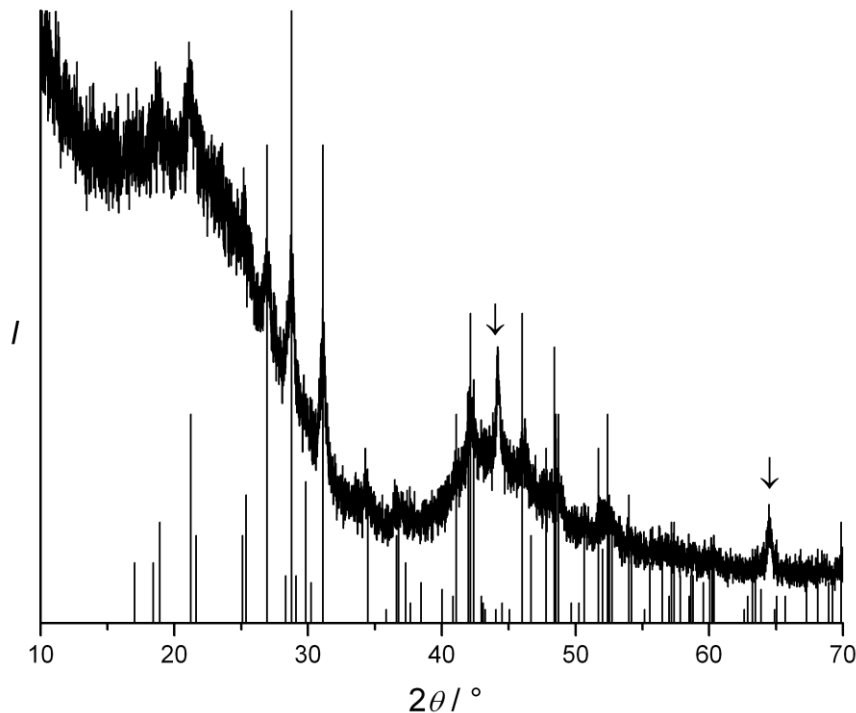


Abbildung 5-52: Röntgendiffraktogramme des Kompositmaterials MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb nach der Verkokung (Referenzlinien: Monazit, pdf-Karte 32-199 [117]). Die mit ↓ gekennzeichneten Reflexe können dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden.

Um den prozentualen Anteil der Nanopartikel am Gesamtgewicht des synthetisierten Kompositmaterials zu ermitteln, wurden die Proben thermogravimetrisch untersucht. Das Ergebnis einer solchen Messung an MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb nach der Verkokung ist in Abbildung 5-53 gezeigt. Zum Vergleich ist die thermogravimetrische Untersuchung des vergleichbaren Materials ohne Nanopartikel mit in die Graphik eingefügt. Der Verlauf der Massenabnahme ist fast identisch und nur leicht zu höheren Temperaturen verschoben. Demzufolge kann auch bei dem Kompositmaterial ein zweitstufiger Massenverlust festgestellt werden. Im Gegensatz zu der Probe ohne Nanopartikel kann bei dem Kompositmaterial eine Restmasse von ca. 2 % erhalten werden. Das ist im Vergleich zu den bisher vorgestellten



Kompositmaterialien der geringste Rückstand nach der Thermogravimetrie. Aufgrund dieser limitierten Restmasse war es nicht möglich, ein Fluoreszenzspektrum aufzunehmen.

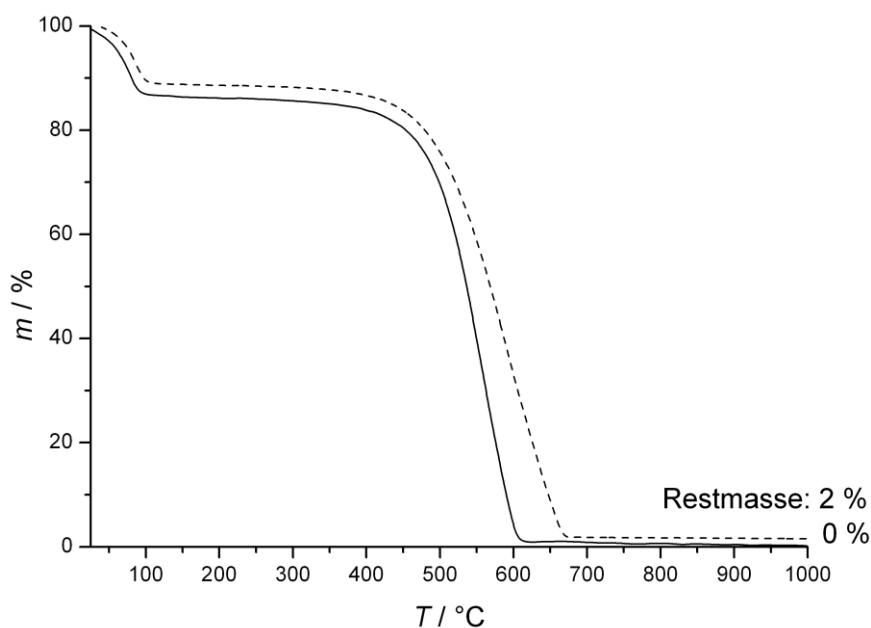


Abbildung 5-53: Thermogravimetrische Messungen an MW-02-150 (—) und MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb (--).

Um die Nanopartikel in dem Kompositmaterial zu lokalisieren, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Eine Auswahl der Aufnahmen ist in Abbildung 5-54 zusammengestellt. In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-54a und b) sind die geordneten Poren des verkokten Polymers deutlich zu erkennen. Darüberhinaus kann jedoch auch eine dunklere Spezies ausgemacht werden, die offenbar separat neben der mesoporösen Kohle vorliegt. In der Vergrößerung (Abbildung 5-54c und d) lassen sich die dunklen Bereiche als Agglomerate der CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanopartikel identifizieren. Die aus den TEM-Untersuchungen gewonnene Partikelgröße von 10 bis 15 nm stimmt gut mit den aus dem Scherrer-Verfahren erhaltenen Wert von ca. 11 nm über ein. Zusätzlich ist die Fourier-Transformation des aufgenommenen Bereichs gezeigt, die veranschaulicht, dass es sich hierbei um kristalline Partikel handelt. Die TEM-Aufnahmen vermitteln nicht den Eindruck, dass die Nanopartikel in die organische Matrix eingebaut worden sind. Nur in Abbildung 5-54d scheint ein Nanopartikel komplett von

Kohlenstoff umhüllt zu sein. Allerdings befindet sich dieses Teilchen am unstrukturierten Rand der mesoporösen Kohle.

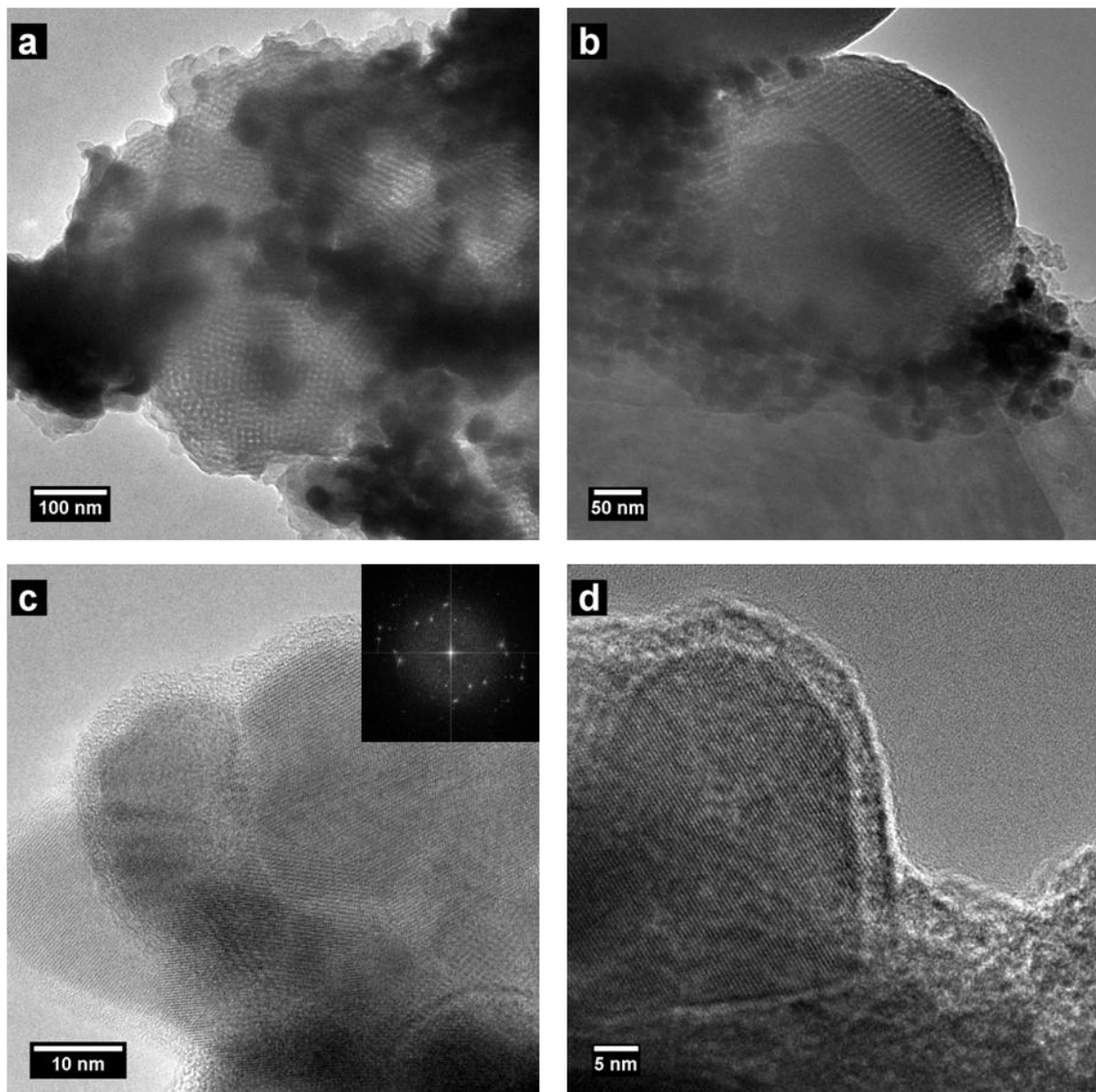


Abbildung 5-54: TEM-Aufnahmen des Kompositmaterials MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb; kleines Bild: Fourier-Transformation des aufgenommenen Gebietes.

Wie in Abbildung 5-54b und den REM-Aufnahmen in Abschnitt 5.1.1.2 gezeigt, besitzt die über das Endotemplatverfahren hergestellte mesoporöse Kohle eine charakteristische kugelförmige Morphologie. Der Großteil der Kugeln ist aufgrund ihrer Abmessungen für TEM-Untersuchungen nicht geeignet. Um weiter zu untersuchen, inwieweit in diesen Kugeln Nanopartikel eingebaut wurden, sind EDX-Untersuchungen durchgeführt

worden. Das EDX-Mapping einer solchen Kugel ist in Abbildung 5-55a und b dargestellt. Die Signale für die gesuchten Elemente Cer, Terbium und Phosphor sind sehr schwach und statistisch über das Partikel verteilt, somit also größtenteils auf Streustrahlung zurückzuführen.

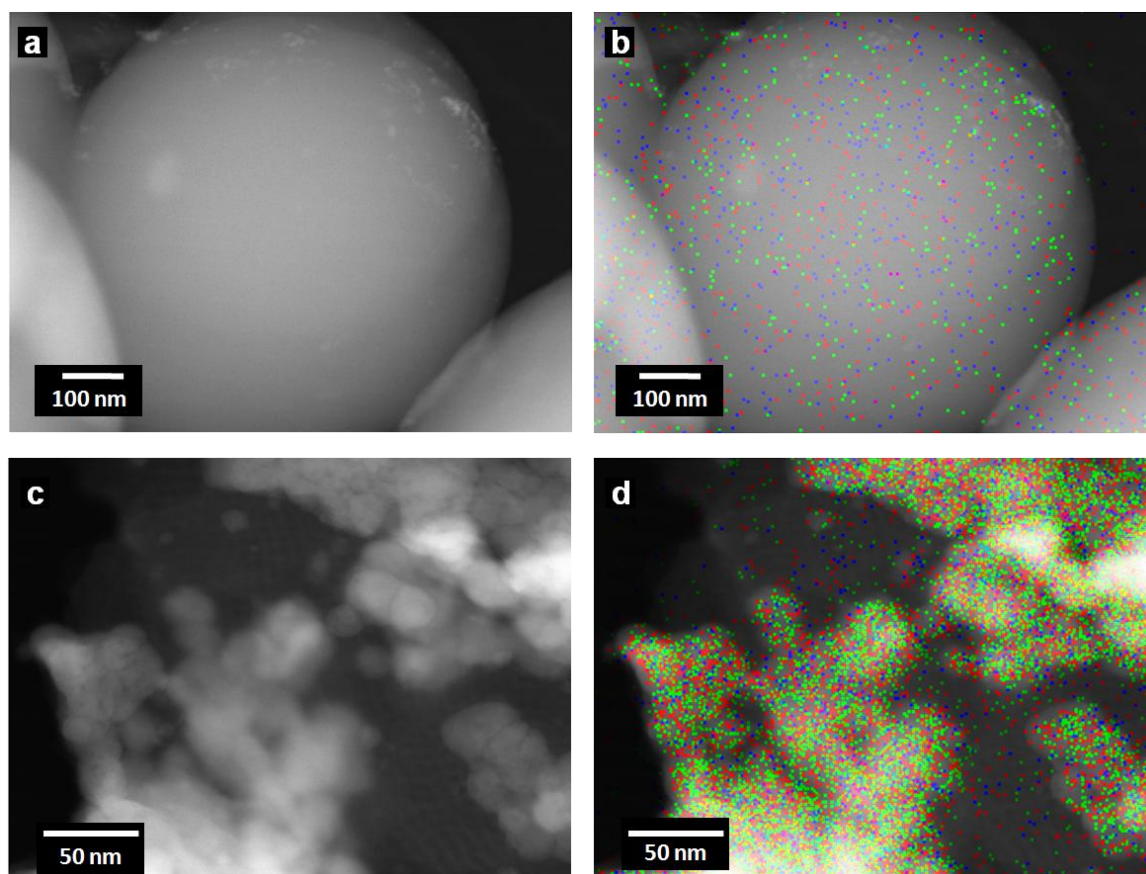


Abbildung 5-55: a) und c) STEM-Aufnahmen des Kompositmaterials MW-02-150-CePO<sub>4</sub>:Tb und b) und d) EDX-Mapping der betreffenden Stellen (grün = Cer, blau = Terbium, rot = Phosphor).

Im Gegensatz dazu zeigt die EDX-Untersuchung (Abbildung 5-55c und d) eines Bereiches aus der TEM-Aufnahme in Abbildung 5-54a, der offensichtlich von Nanopartikeln besetzt ist, ein deutlich anderes Bild. Hier können die hellen Stellen in der STEM-Aufnahme als Agglomerate von CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanopartikel im EDX-Mapping identifiziert werden.

Diese Aufnahmen veranschaulichen, dass es zwar gelungen ist, über das Endotemplatverfahren ein Kompositmaterial aus CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanopartikel und geordneter mesoporöser Kohle herzustellen, dass hierbei die Nanopartikel jedoch nicht in die Porenwände oder Poren eingebaut wurden.

#### 5.1.4 Untersuchungen der Kompositmaterialien beim Einsatz als funktionalisierte Schmierstoffe

Um die generelle Eignung von geordnetem mesoporösen Kohlenstoff und der hergestellten Kompositmaterialien als Schmierstoff zu überprüfen, wurden Ringstauch-Versuche bei einer Temperatur von 750 °C durchgeführt. Bei diesen ersten Versuchen wurde sich auf die mesoporöse Kohle CMK-3 und auf Kompositmaterialien aus der Synthese in Diethylenglycol beschränkt. Als Vergleichsproben wurden bei einem Versuch auf einen Schmierstoff verzichtet, in einem weiteren kommerziell erhältlicher Schmierstoff auf Graphitbasis (Lubrodal 25 PLE) eingesetzt. Wie in Kapitel 3.9 näher erläutert wurde, kann über die Veränderung des Innendurchmessers bei einer genormten Höhenreduzierung der verwendeten Ringe eine Aussage über die Schmiereigenschaften des als Schmierstoffs aufgetragenen Materials getroffen werden. Eine rein optische Begutachtung der erhaltenen Ringe nach dem Ringstauchversuch, wie sie in Abbildung 5-56 gezeigt sind, lässt schon deutliche Unterschiede erkennen.



Abbildung 5-56: Photographische Aufnahmen der Probenkörper nach dem Ringstauchversuch: a) ohne Schmierstoff, b) mit CMK-3 als Schmierstoff und c) mit kommerziellem Schmierstoff.

So zeigt der Ring auf dem kein Schmierstoff aufgetragen wurde, die stärkste Veränderung in seiner Geometrie (Abbildung 5-56a). Der Ring auf dem der kommerzielle Schmierstoff aufgetragen wurde, zeigt hingegen nur eine geringe Verformung (Abbildung 5-56c). Der mesoporöse Kohlenstoff CMK-3 liegt in seiner Veränderung des Innendurchmessers ziemlich genau zwischen diesen beiden Extremen (Abbildung 5-56b).

Um diesen visuellen Befund zu verifizieren, wurde eine Testreihe durchgeführt. Hierzu wurden vier Messungen mit jedem Schmierstoff durchgeführt und aus den erhaltenen Werten der Mittelwert gebildet. Von besonderem Interesse war hierbei der Innendurchmesser  $d_i$ . Aus der Differenz des Innendurchmessers des Ringes vor (15 mm) und nach dem Ringstauchversuch wird der reduzierte Innendurchmesser  $d_{iRed}$  erhalten. Über diesen lassen sich mit den in Kapitel 3.9 hergeleiteten Näherungen der Reibfaktor  $m$  und der Reibkoeffizient  $\mu$  berechnen. Hierdurch werden Kennzahlen erhalten, die es erlauben, die hergestellten Proben mit anderen Materialien zu vergleichen. Die erhaltenen Daten und die berechneten Werte für die untersuchten Materialien sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt.

Tabelle 5-2: Übersicht über die Reibfaktoren und Reibkoeffizienten in Abhängigkeit der verwendeten Schmierstoffe.

Schmierstoff	$d_i / \text{mm}$	$d_{iRed} / \text{mm}$	$d_{iRed} / \%$	$m$	$\mu$
ohne Schmierstoff	6	9	59	1.8	0.51
kommerzieller Schmierstoff	14	1	10	0.2	0.06
CMK-3	10	5	33	0.6	0.18
Kompositmaterial	9	6	40	0.8	0.24

Anhand der Daten können die durch die Beobachtung getroffenen Aussagen bestätigt werden. Der höchste Reibfaktor wird erwartungsgemäß bei dem Verzicht auf einen Schmierstoff erreicht. Der Reibfaktor ist ein Maß für die Reibung zwischen zwei Körpern und liegt in der Regel zwischen 0 und 1. Der hier erreichte Wert über 1 bedeutet, dass die Reibung zu hoch ist und damit außerhalb des Gültigkeitsbereichs des Reibfaktormodells liegt. Der Reibkoeffizient ist analog dazu bei dieser Probe ebenfalls am höchsten. Aufgrund dieser Tatsache kann geschlossen werden, dass bei der Probe die höchsten Reibkräfte zwischen Werkzeug und Werkstück wirken. Im Gegensatz dazu werden vergleichsweise niedrige Reibwerte beim Einsatz des

optimierten kommerziellen Schmierstoffs auf Graphit-Basis erreicht. Beim Einsatz des CMK-3 erhöhen sich der Reibfaktor und der Reibkoeffizient um den Faktor drei im Vergleich zu dem konventionellen Schmierstoff. Es wirken also dreifach höhere Reibkräfte zwischen den Bauteilen als beim Einsatz des Schmierstoffs auf Graphit-Basis. Diese Werte liegen allerdings noch deutlich unter denen ohne Schmierstoff. Daher kann dem mesoporösen Kohlenstoff eine gewisse Schmierwirkung zugesprochen werden. Wird ein Kompositmaterial als Schmierstoff verwendet, so kann eine geringe Zunahme der Reibung sowie der Reibkräfte im Vergleich mit dem Nanopartikel-freien Schmierstoff beobachtet werden. Dieser Anstieg der Reibung lässt sich durch die Anwesenheit der  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel erklären. Durch die hohen Temperaturen von ca.  $750\text{ }^\circ\text{C}$  wird die mesoporöse Kohle oxidiert und dabei die anorganische Komponente freigesetzt. Wie in Abschnitt 5.1.3.1 die thermogravimetrischen Untersuchungen gezeigt haben, ist das Cerphosphat bis zu einer Temperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Durch die Anreicherung der anorganischen Komponente des Kompositmaterials auf dem Werkstück sowie dem Werkzeug kommt es somit zu einer Erniedrigung der Schmierwirkung.

Neben der Schmierwirkung sollten auch die Lumineszenzeigenschaften des Kompositmaterials nach dem Ringstauchversuch überprüft werden, um so das Konzept des dualen Schmierstoffs auf seine Eignung in der Praxis zu untersuchen. Im besten Fall sollten sich die Nanopartikel in den Rissen und Vertiefungen, die sich bei einem solchen Umformungsprozess zwangsläufig ergeben, ansammeln und unter UV-Licht dort sichtbar sein. Aus diesem Grund wurde zunächst das Kompositmaterial, das aus der Synthese in Diethylenglycol erhalten wurde, getestet. Bei diesem war aus den Untersuchungen in Abschnitt 5.1.3.1 bekannt, dass über die Hälfte des Kompositmaterials aus  $\text{CePO}_4\text{:Tb}$  bestand, was die Wahrscheinlichkeit der Detektierbarkeit der Nanopartikel nach dem Umformungsprozess wesentlich erhöht.



In Abbildung 5-57 ist eine Probe, auf die das Kompositmaterial als Schmierstoff aufgetragen wurde, nach dem Ringstauchversuch zu sehen. Deutlich kann die grüne Fluoreszenz des nicht verbrannten Kompositmaterials um die Probe ausgemacht werden. Die Oberfläche der Probe selbst zeigt keine sichtbare Fluoreszenz nach dem Umformungsprozess, obwohl die Kohlenstoffkomponente vollständig oxidiert wurde.

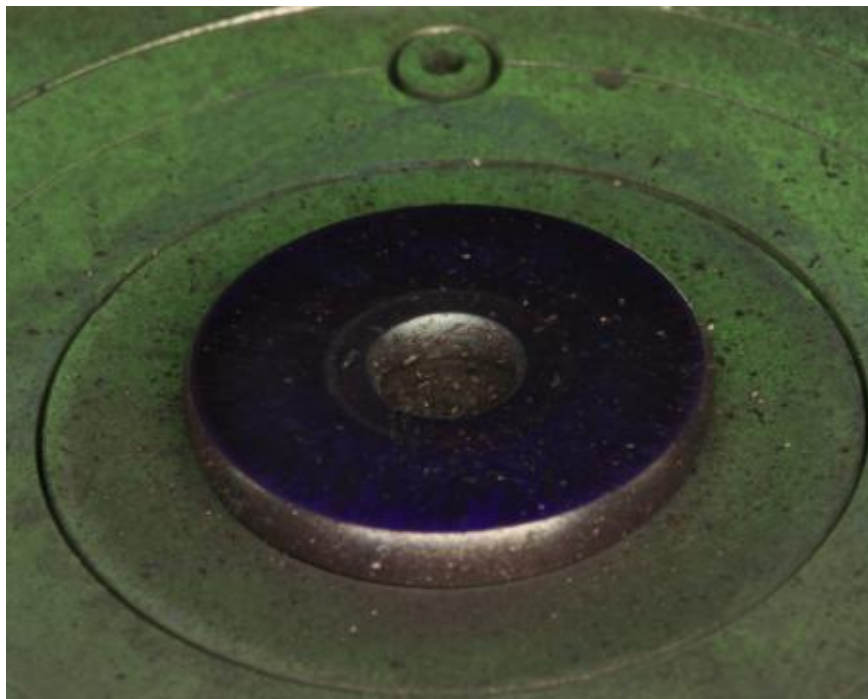


Abbildung 5-57: Photographische Aufnahme einer Probe unter UV-Licht nach dem Ringstauchversuch mit Kompositmaterial als Schmierstoff.

Eine Ursache für die fehlende Lumineszenz auf der Probe könnte die Bildung einer spröden Oxidschicht auf der Oberfläche sein, die durch die Umformung samt den Nanopartikeln abplatzt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Nanopartikel aufgrund der hohen Kräfte, die während eines Umformprozesses auftreten, in das Metall gepresst und darin eingeschlossen werden. Darüberhinaus kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es unter der Sauerstoffatmosphäre bei diesen hohen Temperaturen und Drücken zu Oxidationsprozessen mit den Legierungsbestandteilen des verwendeten Stahls kommt. Um mehr über den Verbleib der Cerphosphat-

Nanopartikel zu erfahren, wurden Röntgenfluoreszenzanalysen ( $\mu$ -RFA) durchgeführt.

Für diese Untersuchungen wurden bewusst Vertiefungen an der Oberfläche ausgesucht, da angenommen wurde, dass sich dort vermehrt die gesuchten Elemente finden würden. In Abbildung 5-58 ist die Oberfläche einer solchen Probe dargestellt. Die Untersuchung wurde in dem mit einem schwarzen Kreis markierten Bereich durchgeführt.



Abbildung 5-58: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Probe nach dem Ringstauchversuch mit Kompositmaterial als Schmierstoff (schwarzer Kreis = durch  $\mu$ -RFA-Messung untersuchte Stelle).

Die Ergebnisse der  $\mu$ -RFA-Messung sind in Tabelle 5-3 zusammengestellt. Wie es für Stahl zu erwarten ist, ist Eisen das am häufigsten vorkommende Element. Daneben können noch weitere Legierungsbestandteile wie Chrom, Nickel und Mangan ausgemacht werden. In Spuren kommen zudem noch Kupfer und Zink in der Probe vor. Die Anwesenheit von Cer und Phosphor in der Probe ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Einsatz des Kompositmaterials zurückzuführen. Die Tatsache, dass die Elemente Cer und Phosphor auf der Oberfläche des Stahlringes detektiert werden, schließt den Verlust der Nanopartikel durch den Umformprozess aus. Mit dieser Methode kann jedoch nicht festgestellt werden, ob das Cerphosphat im Metall



eingeschlossen ist oder mit Bestandteilen aus diesem reagiert hat. Bemerkenswerterweise konnte jedoch kein Terbium nachgewiesen werden. Hierdurch lässt sich die fehlende Lumineszenz der Probe erklären. Warum kein Terbium detektiert wurde, konnte nicht festgestellt werden. Auch wenn das Terbium nur als Dotierungsbestandteil in die Cerphosphat-Nanopartikel eingebaut wurde, so müsste die Menge an Terbium noch im Messbereich der verwendeten Methode liegen.

Tabelle 5-3: Ergebnisse der  $\mu$ -RFA -Untersuchung.

Element	Intensität	Gew.-%	Atom-%
<b>P K</b>	44.16	22.21	34.47
<b>Ce L</b>	120.06	2.79	0.96
<b>Cr K</b>	121.27	0.65	0.60
<b>Mn K</b>	159.36	1.00	0.87
<b>Tb L</b>	0	0	0
<b>Fe K</b>	12157.60	73.05	62.87
<b>Ni K</b>	9.37	0.10	0.08
<b>Cu K</b>	14.70	0.15	0.11
<b>Zn K</b>	4.70	0.05	0.03

Somit konnte gezeigt werden, dass mesoporöse Kohlen und entsprechende Kompositmaterialien über gewisse Schmiereigenschaften verfügen. Der Einsatz des Kompositmaterials zur Detektion von Rissen konnte jedoch noch nicht demonstriert werden.

## 5.2 Dreidimensionale hierarchische Porenstrukturen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse vorgestellt, die bei der Herstellung dreidimensionaler hierarchischer Porenstrukturen erzielt wurden. Als harte Template dienten Polystyrolkugeln in der Opalstruktur und strukturierte Polymere (Linien- und Woodpile-Strukturen), die vom Laser Zentrum Hannover hergestellt wurden. Zuerst werden die Ergebnisse zu den Polystyrolkugeln, die mit mesostrukturierten  $\text{TiO}_2$  infiltriert wurden, besprochen, gefolgt von den Ergebnissen zu den strukturierten Polymeren, die mit mesostrukturierten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Filmen sowie mikroporösen Silicalit-1- und Sodalith- Nanopartikeln abgeformt wurden.

### 5.2.1 Polystyrolkugeln in der Opalstruktur als Exotemplate

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde, können künstliche Opale als Exotemplate für die Synthese hierarchischer Porenstrukturen genutzt werden. Die Partikel, die den künstlichen Opal bilden, geben den späteren Makroporen ihre Gestalt, während die anorganische Vorstufe die Hohlräume ausfüllt. Um zu einem hierarchischen Porensystem zu gelangen, muss die anorganische Vorstufe mit Hilfe eines Templatisierungsprozesses Poren erhalten. In dem hier gezeigten Fall bilden Polystyrolkugeln eine Opalstruktur aus, die mit einer  $\text{TiO}_2$ -Precursor-Lösung infiltriert wird. Das sich bildende Titandioxid wiederum erhält seine Mesostrukturierung auf Basis des Endotemplatverfahren, dabei fungiert das Block-Copolymer  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  als weiches Templat. In Abbildung 5-59 sind REM-Aufnahmen der Polystyrolkugeln und der daraus gebildeten Opalstruktur vor der Infiltration gezeigt. Aus diesen geht hervor, dass die Polystyrolkugeln einen uniformen Durchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  haben, der deutlich größer ist als die sonst in der Literatur beschriebenen. In der Regel liegen die Durchmesser der eingesetzten Partikel im Größenbereich zwischen  $0.1$  und  $0.7\ \mu\text{m}$  [5,101,119]. Der aus den Polystyrolkugeln gebildete künstliche Opal besitzt über einen Längenbereich von einigen  $100$  Mikrometern eine hohe Strukturperfektion (Abbildung 5-59a und c), ist allerdings auch von tiefen Spalten durchzogen (Abbildung 5-59b und d).

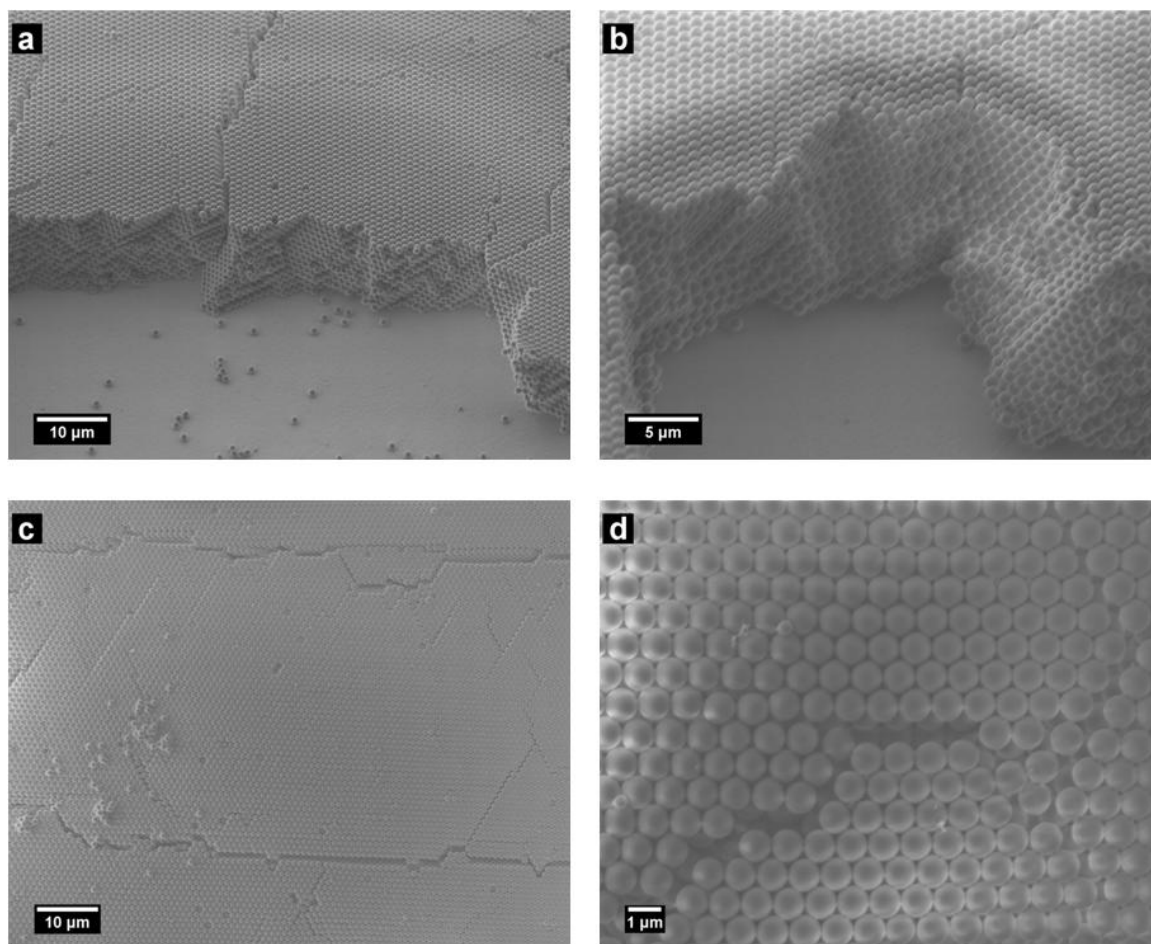


Abbildung 5-59: REM-Aufnahmen eines unbehandelten künstlichen Opals aus Polystyrolkugeln (BASF).

Dem Dip-Coating-Prozess der Opalstruktur in die  $\text{TiO}_2$ -Precursor-Lösung schloss sich ein Trocknungs- und Nachbehandlungsprozess an. Der Trocknungsprozess fand bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von 50-60 % statt. Der anschließende Nachbehandlungsprozess wurde bei 60 °C, 80 °C und 130 °C für je 24 h durchgeführt. Das Ziel dieser schonenden Behandlung ist es die bekannte Volumenkontraktion in Folge von Kondensationsprozessen im  $\text{TiO}_2$  zu minimieren. Eine künstliche Opalstruktur, die einer solchen Prozedur unterzogen wurde, ist in die REM-Aufnahmen in Abbildung 5-60 zu sehen. Aufgrund des Dip-Coatings hat sich ein Teil der Polystyrol-Kugeln, die nur über schwache Wechselwirkungen miteinander verbunden sind, abgelöst. Der Verlust einzelner Schichten der Opalstruktur führt zu der charakteristischen Beobachtung in Abbildung 5-60a.

Die erhaltenen Kugeln konnten jedoch unter Beibehaltung ihrer dichten Packung in amorphem  $\text{TiO}_2$  eingeschlossen werden (Abbildung 5-60b, c und d).

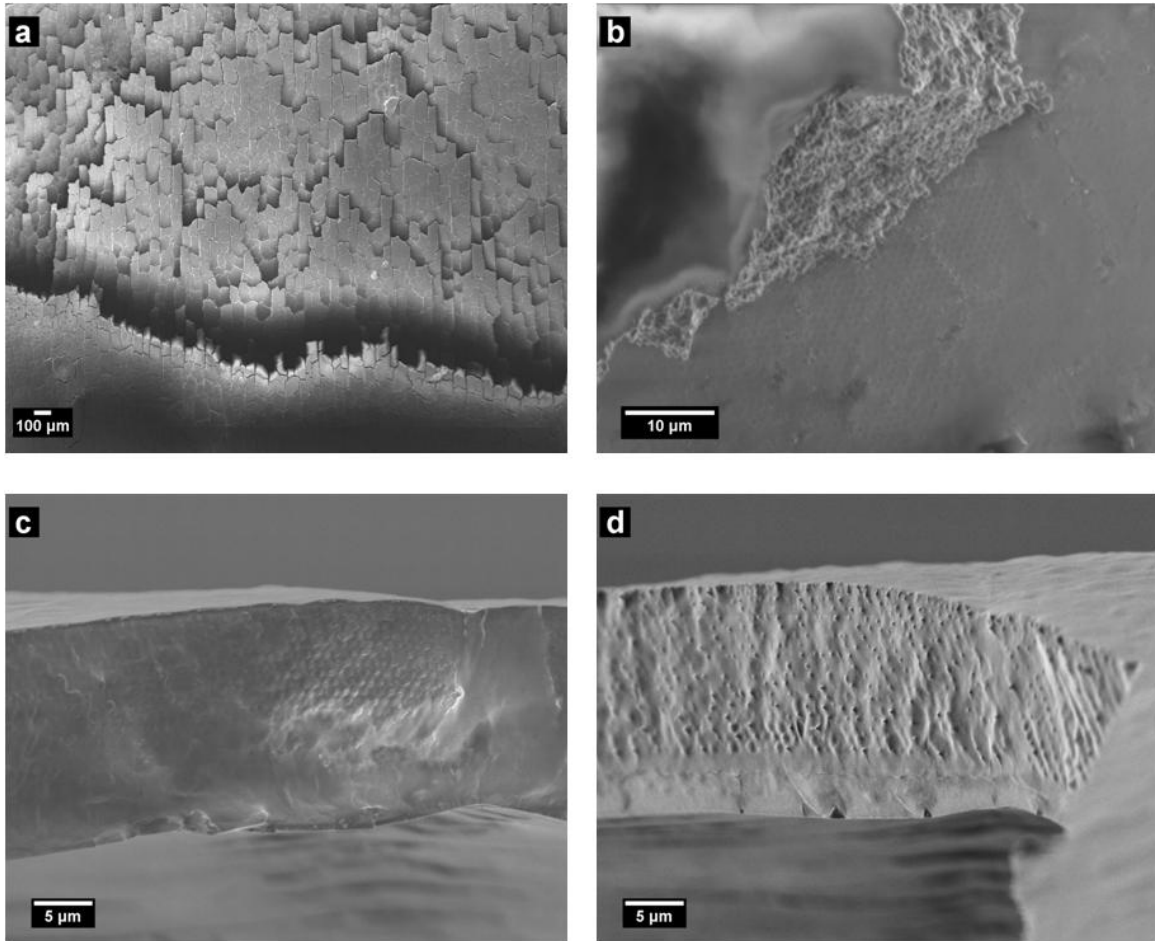


Abbildung 5-60: REM-Aufnahmen einer Opalstruktur nach dem Dip-Coating und der thermischen Behandlung.

Das Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm in Abbildung 5-61 zeigt einen einzelnen Reflex, der auf eine teilweise Ordnung der Mesostruktur in dem amorphen  $\text{TiO}_2$  hindeutet. Diese in vielen Fällen im Vergleich zu mesostrukturiertem Silica nur mäßig ausgebildete Ordnung ist allerdings typisch für  $\text{TiO}_2$  und in der Literatur dokumentiert [120]. Bedauerlicherweise konnte die teilweise vorhandene Ordnung der Poren nach der Calcination bei  $500\text{ °C}$  nicht erhalten werden. Über die Anwesenheit möglicher ungeordneter Mesoporen kann jedoch keine Aussage getroffen werden.

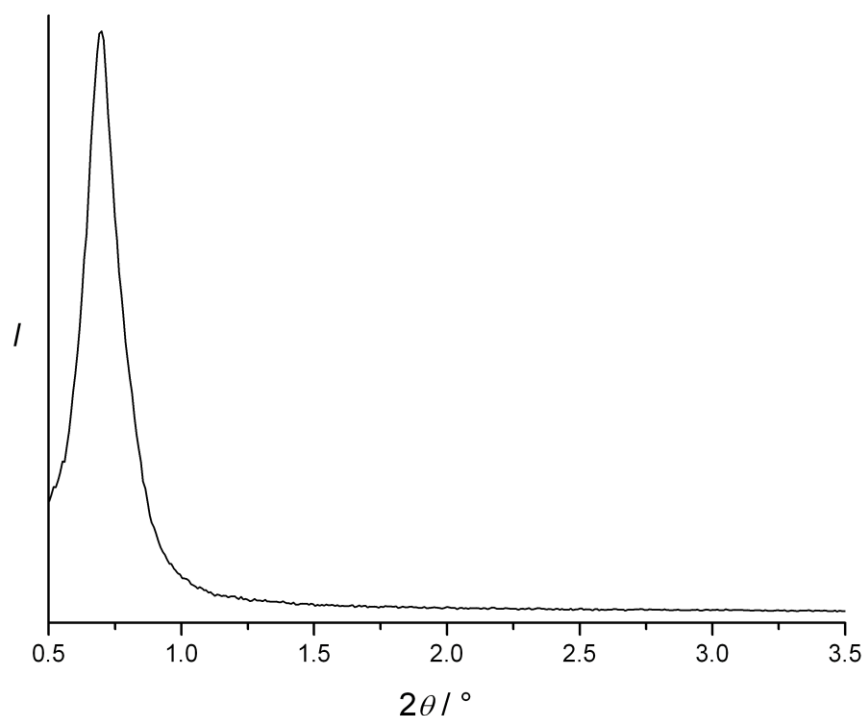


Abbildung 5-61: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm einer Opalstruktur nach dem Dip-Coating.

Dieses bekannte Phänomen hat seine Ursache in dem Phasenübergang von amorphem zu kristallinem  $\text{TiO}_2$  und ist in den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 5-62 gezeigt. Neben einer breiten Beugungserscheinung, die dem amorphen Untergrund des Glassubstrates zugerechnet werden kann, zeigt die Probe nach der Calcination bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich auszumachende Reflexe, die der Kristallstruktur von Anatas zugeordnet werden können. Auch die REM-Aufnahmen in Abbildung 5-63 zeigen eine deutliche Veränderung gegenüber der nicht calcinierten Probe. In der Übersichtsaufnahme (Abbildung 5-63a) fällt am deutlichsten die enorme Volumenkontraktion der gesamten Struktur auf, die zu einem hohen Grad an Rissbildung führt. Die Entfernungen zwischen den erhaltenen Blöcken können nach der Calcination bis zu  $20\text{ }\mu\text{m}$  betragen. Es ist davon auszugehen, dass die Spalten, die schon der unbehandelte Opal aufwies, als eine Art Sollbruchstelle zwischen den intakten Blöcken wirkten.

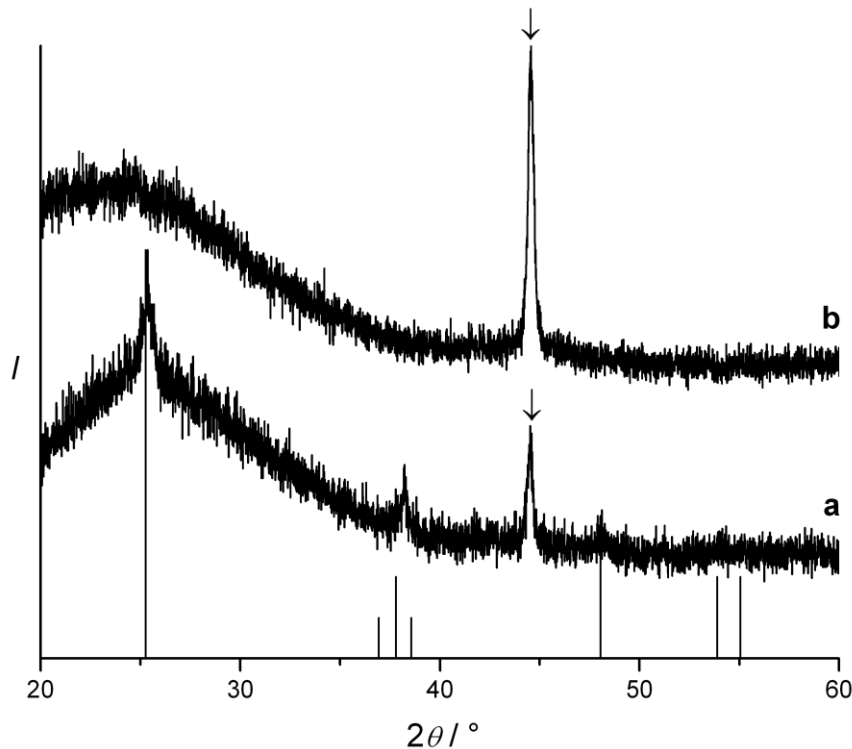


Abbildung 5-62: Röntgendiffraktogramme eines mit  $\text{TiO}_2$  gedippten Opals a) vor der Calcination und b) nach der Calcination (Referenzlinien: Anatas, pdf-Karte: 21-1272 [121]). Die mit  $\downarrow$  gekennzeichneten Reflexe können dem Eisen des Probenhalters zugeordnet werden.

Die REM-Aufnahmen in höherer Vergrößerung (Abbildung 5-63b und c,) zeigen deutlich die Porenstruktur eines gut geordneten, inversen Opals, wie er auch in der Literatur beschrieben wird. Das vorhandene Netzwerk kann gemäß der Klassifizierung von Marlow et al. [97] eindeutig der Hüllenstruktur (ShS = shell structure) zugeordnet werden. Wie in der REM-Aufnahme in der höchsten Vergrößerung (Abbildung 5-63, d) sichtbar wird, sind die ehemaligen Hohlräume der Opalstruktur nur teilweise aufgefüllt worden. Das Ergebnis ist ein zusätzlicher Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. 50 nm. Auffällig ist, dass die Größe der Poren, die von den Polystyrolkugeln gebildet wurden, ebenfalls einer deutlichen Reduzierung unterliegt. Die Makroporen besitzen nach der Calcination einen Durchmesser von ca. 0.6  $\mu\text{m}$ , während die Polystyrolkugeln ca. 1  $\mu\text{m}$  groß waren, das bedeutet einen Längenverlust von etwa 40 % und einem Volumenverlust von 80 %. Interessanterweise führt diese Reduzierung der Größe nicht zum Zusammenbruch der Ordnung im gesamten System, stattdessen bildet sich

die in Abbildung 5-63a erkennbare Blockstruktur. Innerhalb eines Blocks liegt ein über mehrere Mikrometer qualitativ hochwertiges duales makroporöses Porensystem aus  $\text{TiO}_2$  vor. Leider konnte mit dieser Methode noch kein duales Meso-Makro-Porensystem auf Titandioxidbasis hergestellt werden, da die mesoporöse Eigenschaft in Folge des Phasenüberganges zu kristallinen Anatas verloren ging.

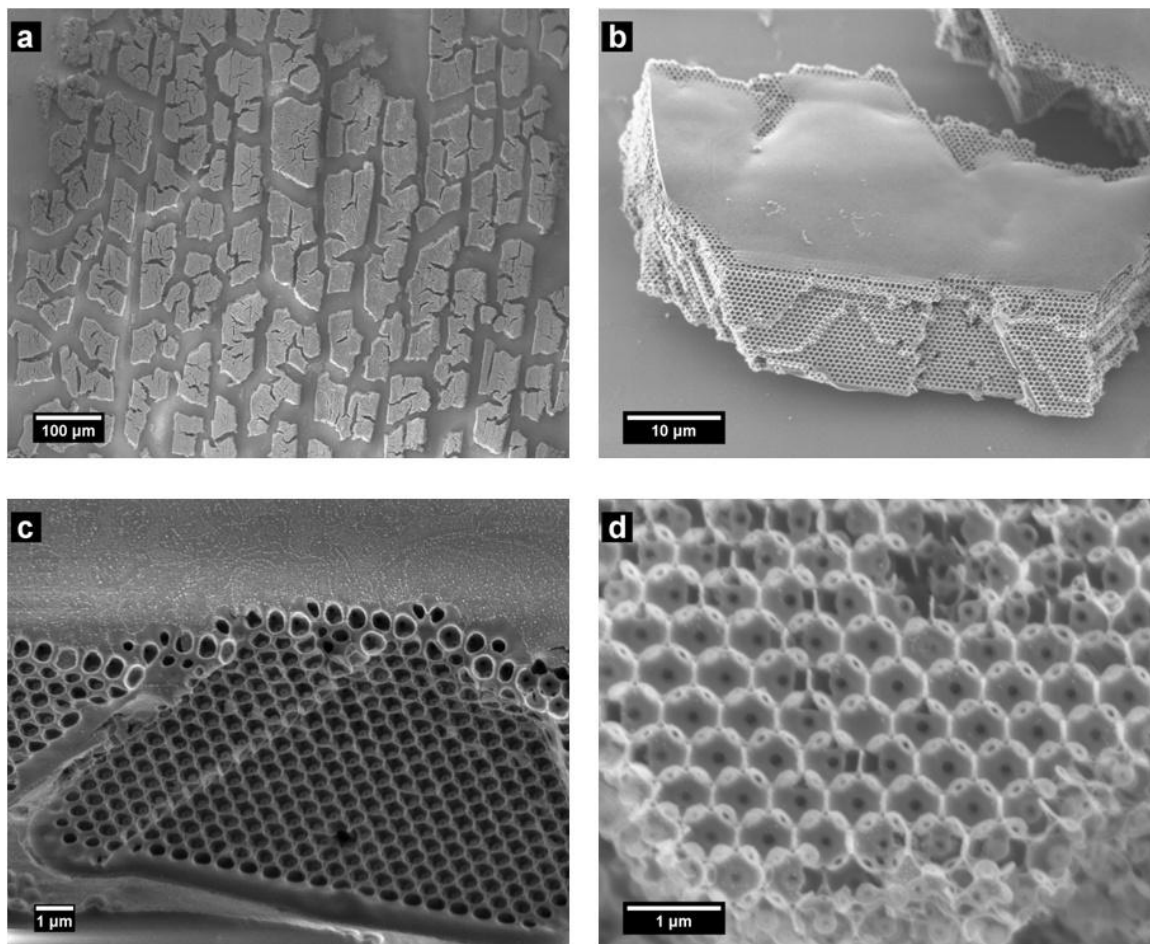


Abbildung 5-63: REM-Aufnahmen einer inversen Opalstruktur nach der Calcination bei 500 °C.

### 5.2.2 Laserstrukturierte Template in der Synthese hierarchischer Porensysteme

Das im letzten Kapitel gezeigte Verfahren, mit Hilfe künstlicher Opale hierarchische Porenstrukturen zu generieren, hat den Nachteil, dass es auf eine bestimmte Geometrie der Makroporen, basierend auf der Geometrie des Templates, festgelegt ist. Eine Alternative dazu ist die im folgenden Kapitel vorgestellte neue Methode. Bei dieser Technik werden per 2PP vorgefertigte Polymerstrukturen durch geeignete poröse anorganische Feststoffe abgeformt. Da die Gestaltung der Polymerstrukturen nicht limitiert ist, lassen sich theoretisch beliebig geformte hierarchische Porengeometrien erzeugen.

#### 5.2.2.1 Strukturierung mesoporöser SiO<sub>2</sub>-Filme

Erste Abformungsversuche mit mesoporösen Silica und laserstrukturierten Polymeren wurden zunächst mit zweidimensionalen Geometrien durchgeführt [7]. Hierzu wurden mit dem 2PP-Verfahren in Acrylatpolymer einfache Linienstrukturen geschrieben, wie sie in den REM-Aufnahmen (Abbildung 5-64b und c) gezeigt sind. Die erstellten Linien hatten eine Länge von ungefähr 3 mm, eine Höhe von 2 µm und eine Breite von 10 µm. Als Endotemplat für die Mesoporen wurde das Block-Copolymer EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> eingesetzt und die Porenanordnung durch ein auf dem EISA-Verfahren beruhendes Dip-Coating-Verfahren realisiert. Nach dem Dip-Coating konnte ein gleichmäßiger Silica-Film auf dem kompletten Glassubstrat, inklusive den Bereichen zwischen den Linien, erhalten werden (Abbildung 5-64e und f). Die beschichtete Linienstruktur nach der Entfernung des Acrylatpolymers durch Calcination bei 500 °C ist in Abbildung 5-64 g-i dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Silica die Linien des Polymers abgeformt hat und eine inverse Struktur erhalten geblieben ist. Interessanterweise muss das Silica auch den Bereich zwischen Polymer und Glassubstrat infiltriert haben. Abbildung 5-64i zeigt die REM-Aufnahme einer invertierten Polymerlinie, die deutlich einen Riss zeigt, der nur von dem SiO<sub>2</sub>-Film stammen kann. Eine mögliche Erklärung der Existenz von Silica-Material an



dieser Stelle kann das teilweise Ablösen der Polymerlinien von der Glasoberfläche während des Dip-Coating-Prozesses sein. Bei der anschließenden Kondensation und Trocknung des Materials wird das Polymer in das Silica eingeschlossen und nach der Entfernung des formgebenden Polymers kommt es zur Ausbildung der geschilderten Erscheinung.

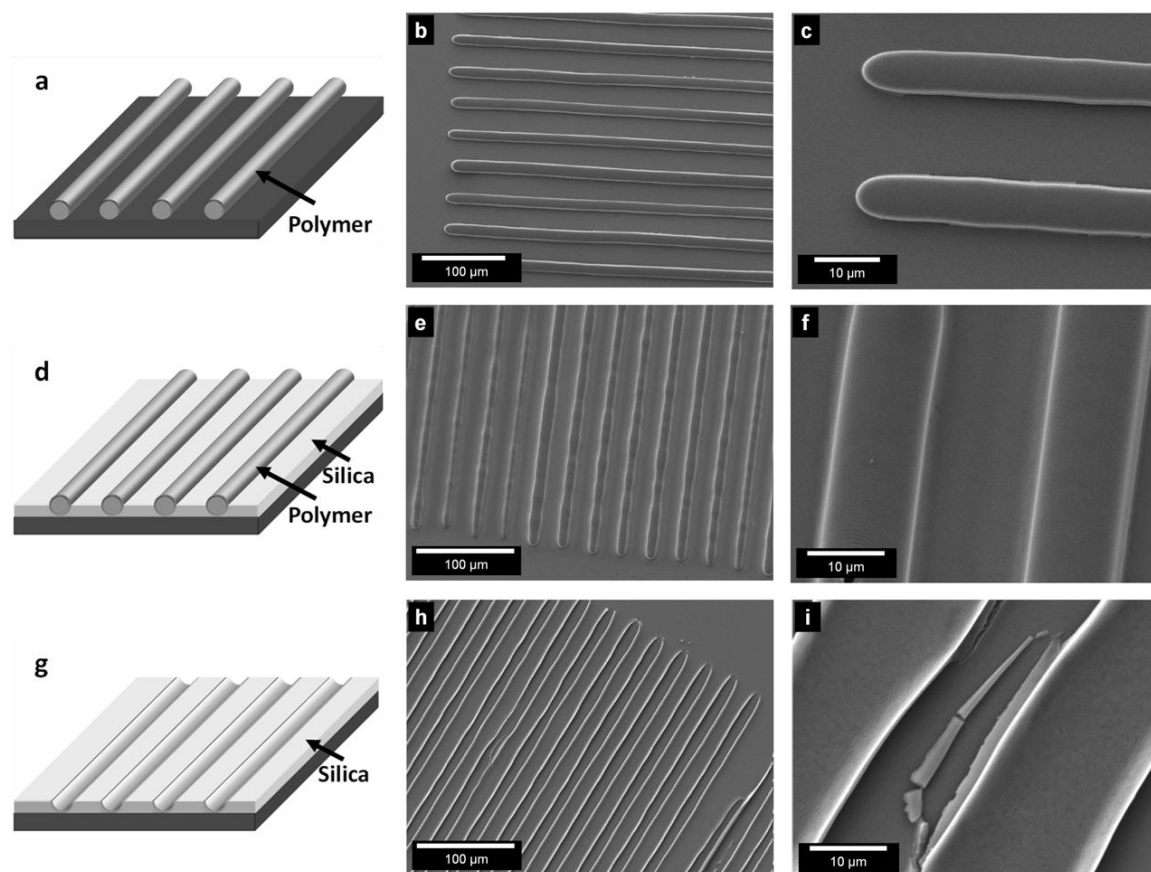


Abbildung 5-64: Beschichtung von Linienstrukturen mit mesoporösem Silica. (a, d, g: Schematische Darstellung; a-c: unbehandeltes Polymer; d-f: mit mesostrukturiertem Silica beschichtetes Polymer; g-i: calciniertes mesoporöses Silica).

Bei den gewählten Temperaturen wird nicht nur das Polymer entfernt, sondern auch das Endotemplat, das für die Mesoporen des Silicas verantwortlich ist. Die Qualität der Mesostrukturen in dem  $\text{SiO}_2$ -Filmen kann dem Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 5-65 entnommen werden. Aufgrund der bei der röntgenographischen Überprüfung der Filme verwendeten Geometrie in Reflexion konnte im Kleinwinkelbereich nur die komplette Oberfläche des Glassubstrats untersucht werden.

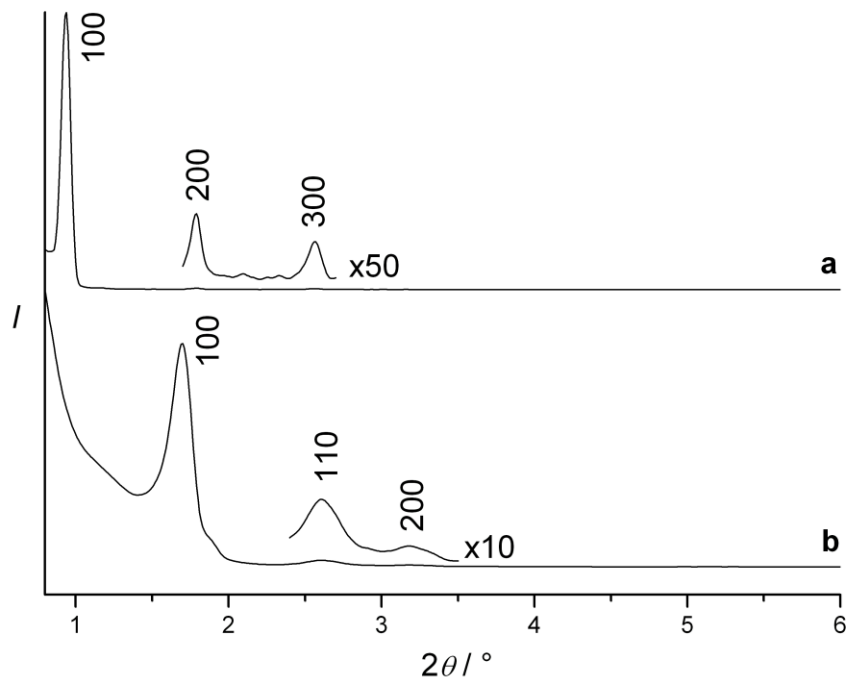


Abbildung 5-65: Röntgendiffraktogramm der Linienstruktur; a) beschichtet mit mesostrukturiertem Silica, b) beschichtet mit mesoporösem Silica nach der Calcination.

In der uncalcinierten wie calcinierten Form zeigen die untersuchten Proben drei Reflexe, was auf eine hohe Ordnung des Porensystems schließen lässt. Im Fall der uncalcinierten Probe können die Reflexe als (100), (200), (300) eines zweidimensionalen hexagonalen Porensystems mit der Raumgruppe  $p6mm$  indiziert werden. Die Abwesenheit der (110)- und (210)-Reflexe ist bei hoch geordneten Filmen ein bekanntes Phänomen [123,124] und lässt sich mit einem Strukturmodell erklären, bei dem die Porenkanäle parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind. Auf Basis der vorhandenen Reflexe lässt sich eine Gitterkonstante von  $114 \text{ \AA}$  berechnen, die in guter Übereinstimmung mit Gitterkonstanten von pulverförmigen mesoporösen Proben liegt ( $108 \text{ \AA}$ ) [3]. Im Gegensatz dazu lassen sich bei der calcinierten Probe die typischen (100)-, (110)- und (200)-Reflexe des zweidimensionalen hexagonalen Porensystems ( $p6mm$ ) indizieren. Dies spricht für eine Verminderung der Vorzugsorientierung der Porenkanäle. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine durch die Calcination verursachte Kontraktion des Silica-Filmes, die zum Aufbrechen der strikten parallelen Orientierung der Porenkanäle zur Oberfläche und zur Bildung von kleineren in sich

geordneten Porendomänen führt. Dadurch ähnelt das Röntgendiffraktogramm dem eines pulverförmigen mesoporösen silicatischen Materials. Die auf der Grundlage der indizierten Reflexe berechnete Gitterkonstante beträgt  $64 \text{ \AA}$ . Die Differenz der Gitterkonstanten lässt sich durch die bekannte starke Schrumpfung von geordneten mesoporösen Materialien bei der Calcination erklären. Diese wird in verminderter Form auch bei Bulk-Materialien beobachtet.

IR-Messungen an den Proben können zeigen, ob die organischen Bestandteile bei der Calcination vollständig entfernt wurden. In Abbildung 5-66 sind die relevanten IR-Spektren des Acrylatmonomers, einer uncalcinierten und einer calcinierten Probe dargestellt.

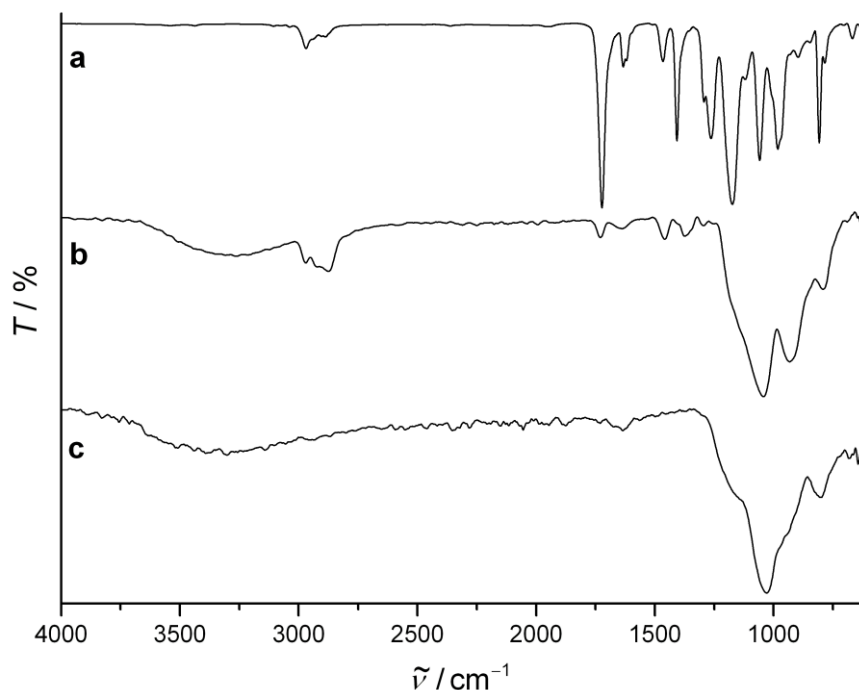


Abbildung 5-66: IR-Spektren a) des Acrylatmonomers sowie b) des uncalcinierten und c) des calcinierten mesoporösen Silicafilms.

Im Vergleich der IR-Spektren des Acrylat-Monomers und der uncalcinierten Probe können die typischen Valenzschwingungen der  $\text{-CH}_2\text{-}$  und  $\text{-COOR-}$  Gruppen bei  $2900 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1750 \text{ cm}^{-1}$  ausgemacht werden.

Das calcinierte Material zeigt hingegen nur noch die für amorphes Silica charakteristische Deformationsschwingung bei  $800\text{ cm}^{-1}$  und die Valenzschwingungen bei  $900 - 1300\text{ cm}^{-1}$ . Daher kann davon ausgegangen werden, dass sowohl das Block-Copolymer wie auch das Acrylat entfernt wurde.

Aufgrund der erfolgreichen Ergebnisse mit zweidimensionalen Strukturen wurde versucht, das Konzept auf dreidimensionale Porenstrukturen zu übertragen, um so zu einem hierarchischen Meso-Makro-Porensystem zu gelangen [7]. Hierzu wurden mit dem 2PP-Verfahren Woodpile-Strukturen in das Acrylat geschrieben und diese analog zu den beschriebenen Linienstrukturen behandelt. Die Woodpile-Strukturen besaßen eine Länge von  $400 \times 400\text{ }\mu\text{m}$  und eine Porengröße von  $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ . Um bei REM-Untersuchungen die Übersichtlichkeit zu gewährleisten, bestanden die Strukturen nur aus vier Schichten.

Abbildung 5-67 zeigt eine Woodpile-Struktur nach der Beschichtung mit mesostrukturiertem Silica anhand einer Schemazeichnung und von REM-Aufnahmen. Wie aus den REM-Aufnahmen hervorgeht, hat sich nur ein dünner  $\text{SiO}_2$ -Film auf der Woodpile-Struktur abgeschieden. Besonders in der höheren Vergrößerung (Abbildung 5-67d) wird deutlich, dass nur ein kleiner Teil der Poren komplett mit Silica gefüllt ist. In Abbildung 5-68 ist eine Woodpile-Struktur nach der Calcination gezeigt. Die ursprüngliche dreidimensionale Struktur konnte auch nach der thermischen Behandlung in Form eines Silica-Abdrucks erhalten werden. Erst in der Vergrößerung (Abbildung 5-68d) werden Risse und Abweichungen zur ursprünglichen Struktur sichtbar, die sich jedoch wie folgt erklären lassen.

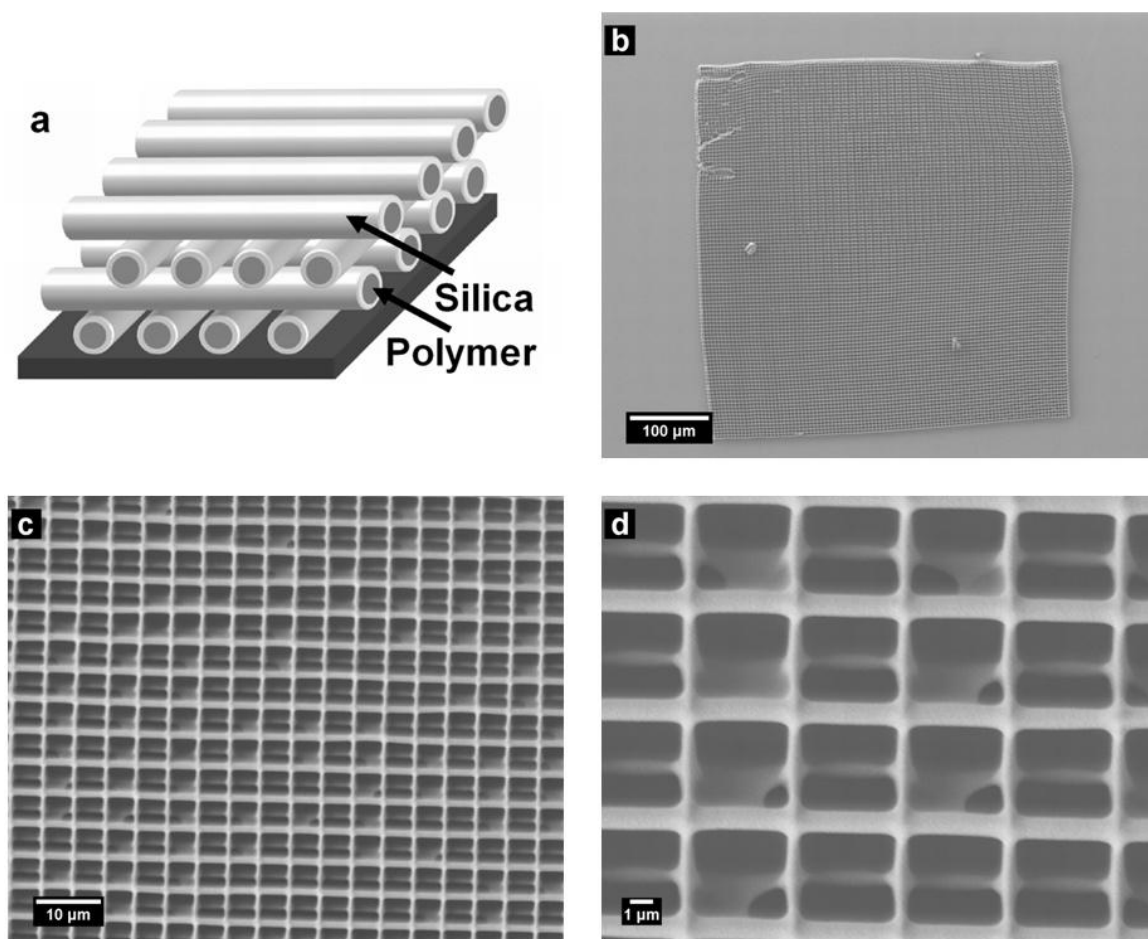


Abbildung 5-67: Mit mesostrukturierter Silica beschichtete Woodpile-Struktur; a) schematische Darstellung, b-d) REM-Aufnahmen.

Als Folge des Calcinationsprozesses wird das Acrylatpolymer in flüchtige Abbauprodukte überführt. Die gasförmigen Produkte müssen sich einen Weg durch die geschlossene Silica-Hülle bahnen, wodurch es zu einer verstärkten Rissbildung kommt. Trotz dieser Risse ist es gelungen, die Struktur und damit auch die Poren der Woodpile-Struktur in das mesoporöse Silica abzuformen. Da die Poren nicht komplett gefüllt worden sind, ist das erhaltene Gerüst kein wirkliches Replikat der eingesetzten Woodpile-Struktur, sondern vielmehr eine direkte Kopie. In Analogie zu der von Marlow et al. postulierten Klassifizierung für inverse Opale lässt sich hier von einer Hüllenstruktur (ShS = shell structure) sprechen [97]. Die Röntgenkleinwinkeldiffraktogramme (nicht gezeigt) der mit mesoporösen Silica beschichteten Woodpile-Strukturen sind denen der Linienstrukturen sehr ähnlich. Mit  $111 \text{ \AA}$  für die uncalcinierte und  $65 \text{ \AA}$  für die calcinierte Struktur

lassen sich auch vergleichbare Gitterkonstanten berechnen. Erstaunlich ist, dass trotz der starken Kontraktion der Struktur, ein solch filigranes silicatisches Meso-Makro-Gerüst erhalten werden kann. Mit der hier vorgestellten Technik ist es somit möglich, nicht nur eine gewünschte Struktur in Silica abzuformen, sondern es können auch gezielt hierarchische Porenstrukturen durch den Einsatz von laserstrukturierten Exotemplaten aufgebaut werden.

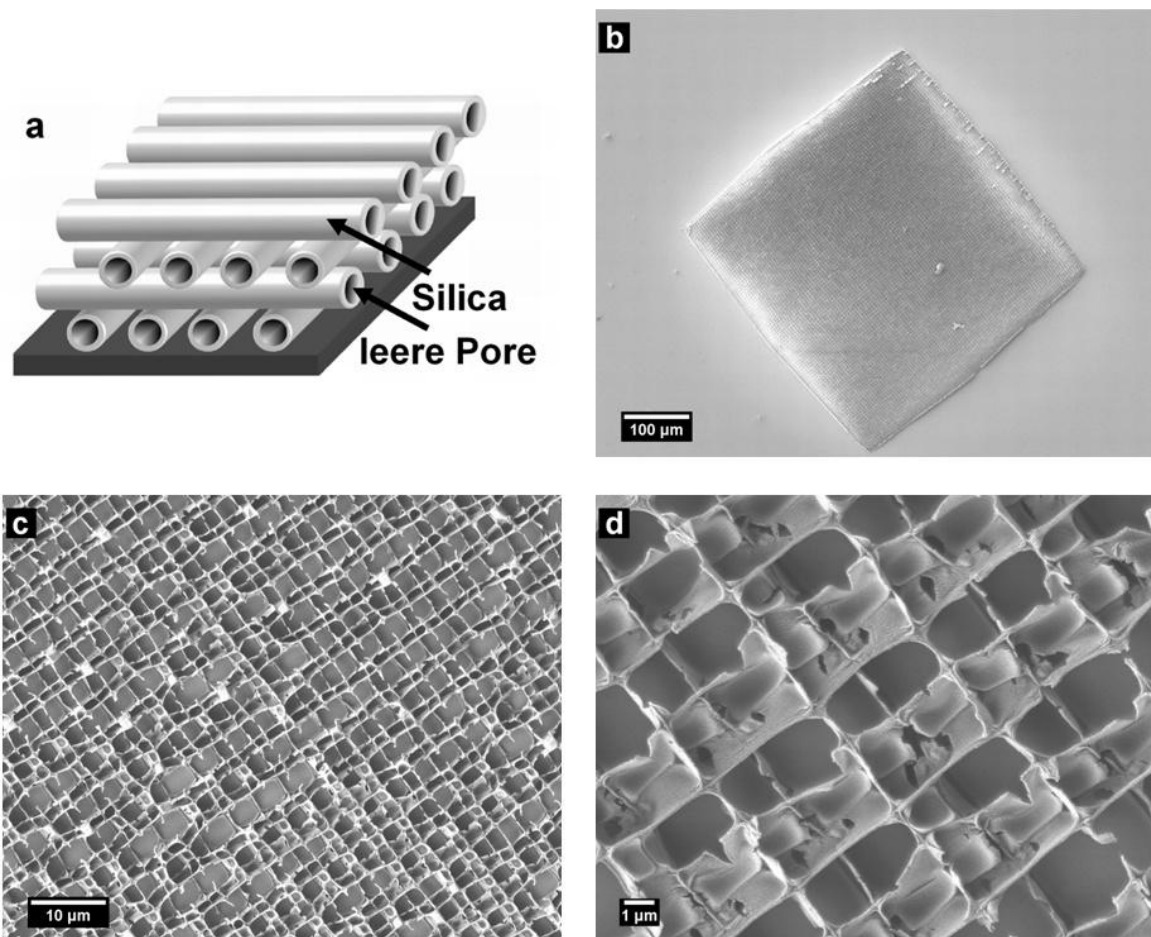


Abbildung 5-68: Woodpile-Struktur aus mesoporösem Silica nach der Calcination; a) schematische Darstellung; b-d) REM-Aufnahmen.

### 5.2.2.2 Dreidimensionale Strukturen aus TiO<sub>2</sub>

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 erwähnt, können die Woodpile-Strukturen unter den richtigen Bedingungen interessante optische Eigenschaften aufweisen. Hierzu muss der Gitterabstand der Woodpile-Struktur in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des eintreffenden Lichtes liegen. Ein weiteres wichtiges Kriterium, damit das Licht am Gitter gebeugt werden kann, ist ein hoher Brechungsindex der Struktur. Kristallines TiO<sub>2</sub> in der Anatas- oder Rutil-Struktur besitzt einen solch hohen Brechungsindex und kommt daher für optische Anwendungen als Beschichtungsmaterial in Frage. Daher soll versucht werden, ausgehend von einer Beschichtung mit amorphem mesostrukturiertem TiO<sub>2</sub>, einen kristallinen Abdruck einer Woodpile-Struktur zu gewinnen.

Im Gegensatz zu dem im vorigen Kapitel strukturierten Acrylatpolymer sind die in diesem Abschnitt verwendeten Polymerstrukturen aus SU-8 aufgebaut. Die Ursache für den Wechsel des Polymers war die bessere Handhabbarkeit des SU-8 im Rahmen der 2PP-Strukturierung, so dass in kürzerer Zeit eine größere Menge an Proben bei gleichbleibender Qualität hergestellt werden kann. Die Gitterparameter sind die gleichen wie bei jenen Strukturen, die mit Acrylat hergestellt worden sind. Die Woodpile-Strukturen wurden in eine TiO<sub>2</sub>-Precursor-Lösung gedippt und anschließend für mehrere Tage bei einer Luftfeuchte von 50-60 % bei Raumtemperatur getrocknet. In Abbildung 5-69 sind REM-Aufnahmen der so hergestellten Proben zusammengestellt. In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-69a und b) fällt auf, dass trotz der gewählten vorsichtigen Trocknungsbedingungen eine Rissbildung beobachtet werden kann. Interessanterweise ist die Woodpile-Struktur von großen Aufplatzungen, wie sie auf dem Glassubstrat zu erkennen sind, verschont geblieben. In der Vergrößerung (Abbildung 5-69c und d) wird deutlich, dass der TiO<sub>2</sub>-Film im Vergleich zu den im letzten Kapitel gezeigten SiO<sub>2</sub>-Filmen wesentlich dicker ist. So sind ca. drei der vier Schichten der Woodpile-Struktur in einem massiven TiO<sub>2</sub>-Film eingebettet. Die Vergrößerung veranschaulicht auch, warum die Woodpile-Struktur vor dem Aufplatzen

bewahrt worden ist. Statt die im Zuge der Trocknung einsetzende Volumenkontraktion durch die Ausbildung von großen Rissen auszugleichen, konnte sich der  $\text{TiO}_2$ -Film an den Grenzflächen zu den Polymerstäben ablösen. Dadurch sind statt vereinzelter großer Spalten, die die Struktur nachhaltig beeinträchtigt hätten, viele kleine Risse entstanden.

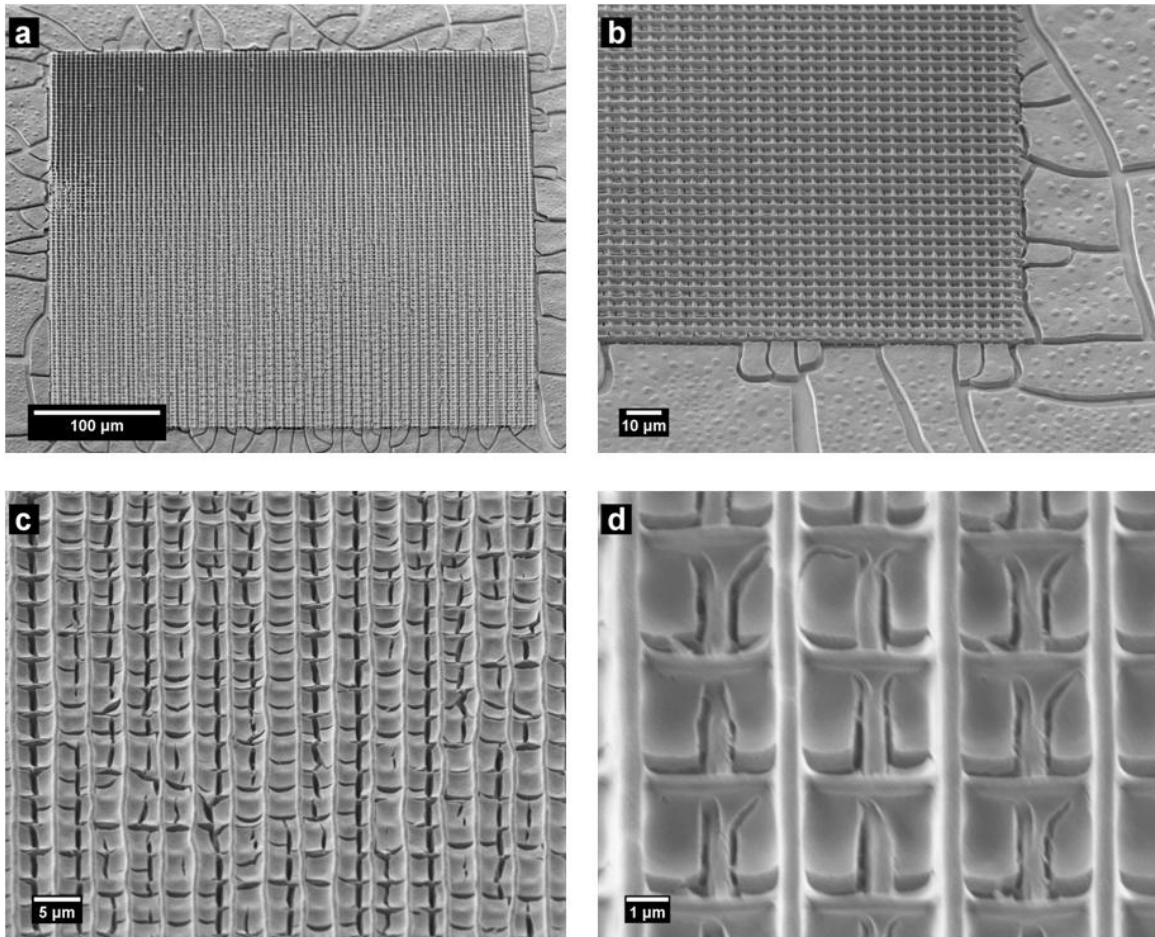


Abbildung 5-69: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur, beschichtet mit mesostrukturiertem  $\text{TiO}_2$  nach der Trocknung bei RT.

Neben dem Trocknungsprozess, der auch bei mesostrukturierten Silica-Filmen eine entscheidende Rolle spielt, kommt, wie schon bei den Opalstrukturen kurz erwähnt, bei  $\text{TiO}_2$ -Systemen der weiteren Nachbehandlung eine große Bedeutung zu [120,122]. Erst bei höheren Temperaturen wird eine vermehrte Kondensation und Vernetzung des  $\text{TiO}_2$ -Filmes erzielt. Die Temperatur sollte dabei möglichst langsam und in kleinen Stufen erhöht werden, um ein weiteres Aufreißen der Struktur zu verhindern. REM-Aufnahmen der Woodpile-Strukturen nach einem solchen



schonenden Nachbehandlungsprozess, bei dem die Temperatur schrittweise von 60 °C über 80 °C auf 130 °C für je 24 h erhöht wurde, sind in Abbildung 5-70 zu sehen. In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-70a und b) wird deutlich, dass es zu keiner verstärkten Rissbildung gekommen ist. Auch die vorhandenen Risse zeigen keine signifikante Vergrößerung in ihrer Spaltengröße. In den REM-Aufnahmen bei einer höheren Vergrößerung (Abbildung 5-70c und d) lässt sich feststellen, dass es auch hier zu keiner bedeutenden sichtbaren Veränderung, bezogen auf den Zustand vor der Nachbehandlung, gekommen ist.

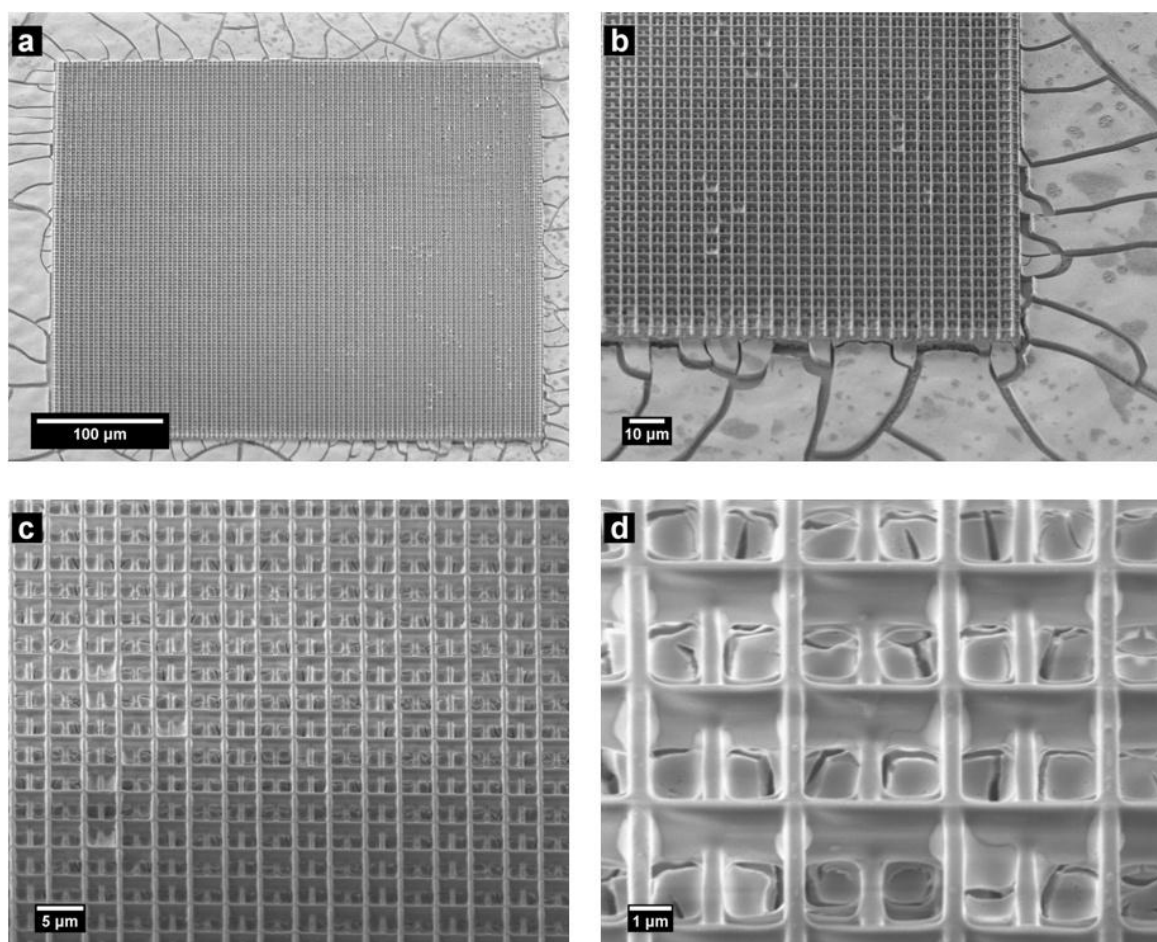


Abbildung 5-70: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur, beschichtet mit mesostrukturiertem TiO<sub>2</sub>, nach der Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen.

Im Zuge der Calcination wird bei den  $\text{TiO}_2$ -Filmen, ebenso wie bei den schon vorgestellten Silica-Filmen, sowohl das Polymer SU-8, das als Exotemplat fungiert, wie auch das Block-Copolymer, das als Endotemplat für die Mesostrukturierung des  $\text{TiO}_2$ -Films verantwortlich ist, entfernt. Im Gegensatz zu den Silica-Filmen aber geht das amorphe mesostrukturierte  $\text{TiO}_2$  bei dieser Behandlung in eine kristalline Phase über und verliert die Ordnung seines Porensystems. In Abbildung 5-71 sind die REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Calcination abgebildet. Besonders auffällig in den REM-Aufnahmen ist die enorme Volumenkontraktion des  $\text{TiO}_2$ -Films auf dem gesamten Glassubstrat (Abbildung 5-71, a-b).

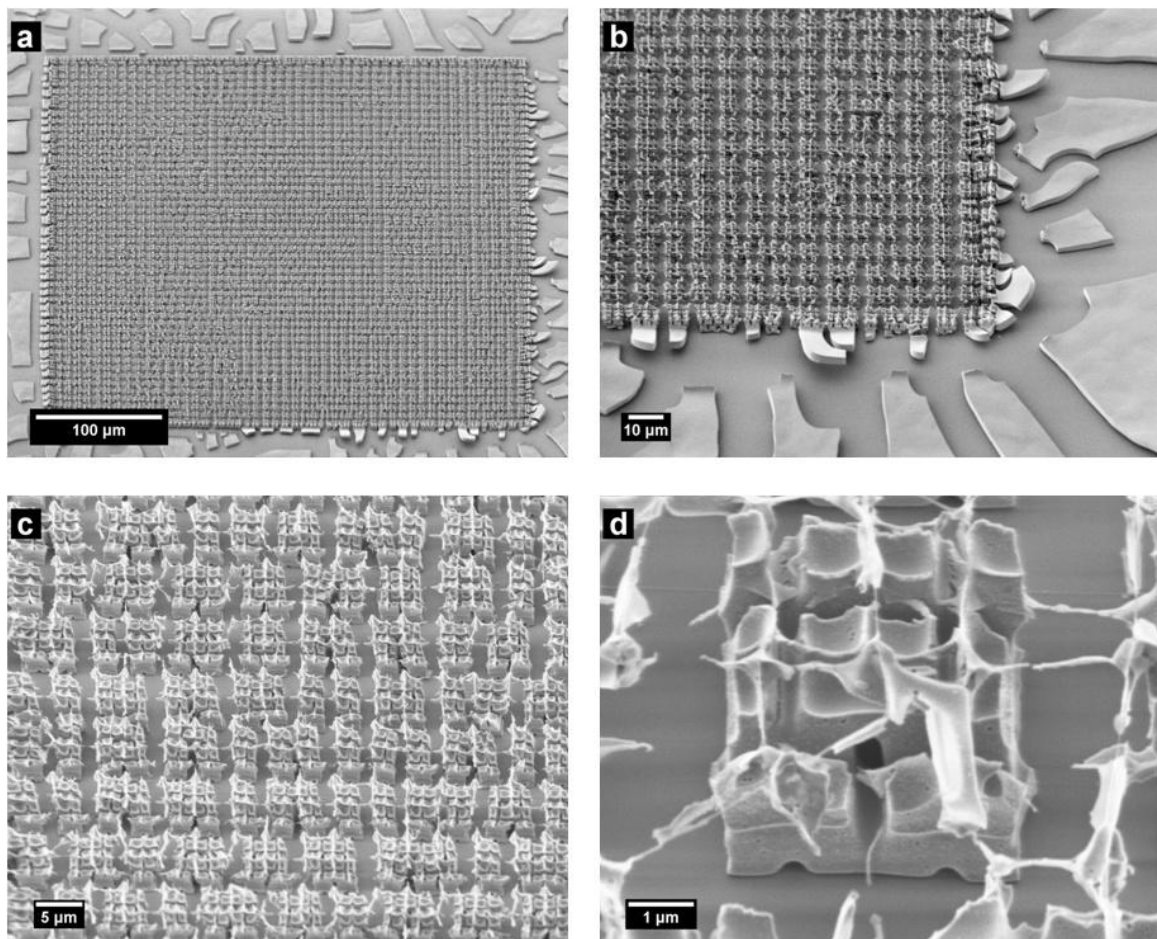


Abbildung 5-71: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur aus kristallinem  $\text{TiO}_2$  nach der Calcination bei 300 °C.

Auf den ersten Blick scheint es so, dass die Woodpile-Struktur davon verschont geblieben ist. Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 5-71c und d) wird jedoch sichtbar, dass auch hier eine Volumenkontraktion stattgefunden hat. Es ist jedoch bemerkenswert, dass im Gegensatz zu jenen Teilen des TiO<sub>2</sub>-Films, die sich auf dem Glassubstrat befinden, die Rissbildung in der replizierten Woodpile-Struktur nicht willkürlich eingesetzt hat, sondern sich nach einem festen Muster vollzogen hat. In Abbildung 5-71c ist das Ergebnis dieses geordneten Schrumpfungsprozesses deutlich zu erkennen. Die gesamte Struktur ist in regelmäßigen Blöcken von 5 x 5 µm Größe unterteilt, von denen einer in Abbildung 5-71d zu sehen ist. Dies führt zu einer insgesamt sehr hohen Ordnung des Systems. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass drei Viertel der Woodpile-Struktur in den TiO<sub>2</sub>-Film eingebettet wurden. Aus diesem Grund ist es auch möglich, nach der Entfernung des Exotemplates eine inverse Struktur des eigentlichen Gerüsts zu erhalten. In dem Replikat können deutlich die Hohlräume, die von dem ehemaligen Polymergerüst stammen, ausgemacht werden. Das Replikat kann somit nach Marlow et al. der Volumenstruktur (RVS = residual volume structure) zugeordnet werden [97]. Das obere Viertel der Woodpile-Struktur hingegen war nur von einem dünnen TiO<sub>2</sub>-Film belegt. Als Konsequenz daraus konnten in diesem Bereich nur die filigranen Reste einer Hüllenstruktur erhalten werden. Bemerkenswerterweise verbindet dieses fragil aussehende Gerüst die darunter liegenden Blöcke der inversen Struktur miteinander. Es hat den Anschein, als könnte die Volumenkontraktion der inversen Struktur durch geordnete Strukturierungsprozesse im anorganischen Film ausgeglichen werden.

Um die Mesostrukturierung der erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Filme zu untersuchen, wurden Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme aufgenommen. Im Gegensatz zu den Silica-Filmen streuten die TiO<sub>2</sub>-Filme wesentlich stärker, wodurch es möglich war, die Filme im Kleinwinkelbereich in Transmissiongeometrie und dadurch auch orts aufgelöst zu vermessen. Die erhaltenen Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme der TiO<sub>2</sub>-Filme nach der Trocknung, der

Alterung und der Calcination sind in Abbildung 5-72 zusammengestellt. In dem Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramm der getrockneten Probe lassen sich zwei Reflexe als (110) und (200) der kubischen Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  indizieren. Die daraus berechnete Gitterkonstante liegt bei  $169 \text{ \AA}$  und damit ca. 6 % unter der von Grosso et al. publizierten [122]. Nach der thermischen Nachbehandlung kann eine Verbesserung der Ordnung des mesostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Films beobachtet werden, da sich ein weiterer Reflex indizieren lässt. Aus den Reflexen (110), (200) und (210) kann eine Gitterkonstante für die kubische Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  von  $154 \text{ \AA}$  berechnet werden. Leider muss auch hier wieder festgestellt werden, ähnlich wie bei den inversen Opalen aus  $\text{TiO}_2$ , dass nach der Calcination keine geordneten Mesoporen erhalten werden können.

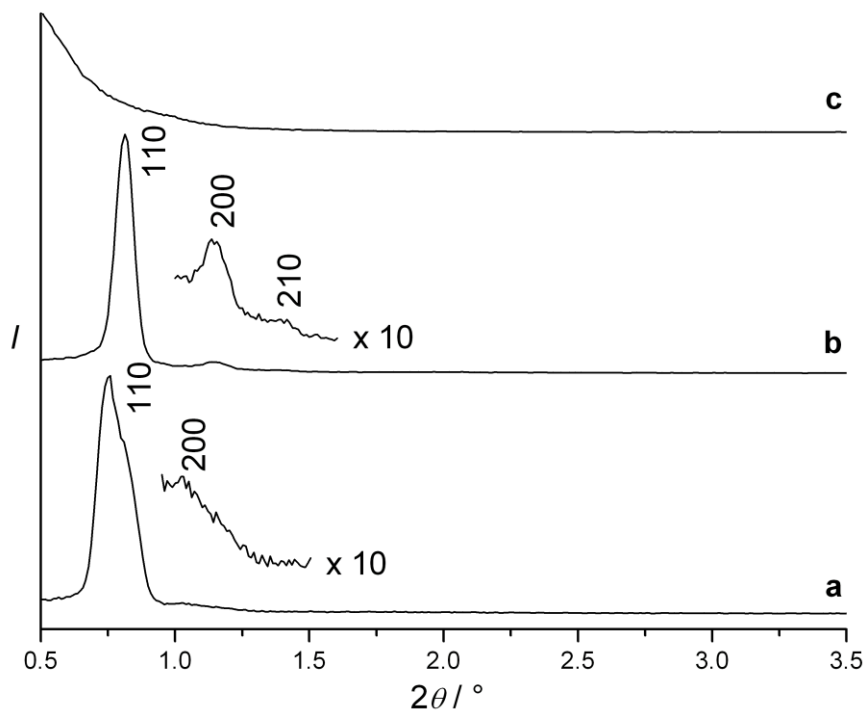


Abbildung 5-72: Röntgen-Kleinwinkeldiffraktogramme einer mit mesostrukturiertem  $\text{TiO}_2$  beschichteten Woodpile-Struktur; a) nach der Trocknung, b) nach der thermischen Nachbehandlung und c) nach der Calcination.

Sorptionsuntersuchungen, mit denen geprüft werden kann, ob noch ungeordnete Mesoporen vorliegen, sind aufgrund der sehr geringen Menge an Material nur mit speziellen, nicht zur Verfügung stehenden Methoden

möglich, könnten aber sicherlich Aufschluss bringen. In Abbildung 5-73 ist das entsprechende Röntgendiffraktogramm der calcinierten Probe bei größeren Winkeln gezeigt. Die vorhandenen Reflexe können der Kristallstruktur des Anatas zugeordnet werden. Der beobachtete Phasenübergang des  $\text{TiO}_2$ -Films von amorph zu kristallin korreliert gut mit dem Verlust der Mesostrukturierung. Die Tatsache, dass es möglich ist, eine 2PP-generierte Morphologie als Replikat in amorphem Titandioxid abzubilden und das amorphe Titandioxid anschließend zu kristallisieren, zeigt, dass diese Methode prinzipiell geeignet ist um inverse geordnete Strukturen mit einem hohen Brechungsindex zu erhalten. Das zweite Ziel, eine hierarchische Porenstruktur aufzubauen, wurde nicht vollständig erreicht. So gelang es zwar, ein Porensystem im Makrometerbereich zu etablieren, ob ein ungeordnetes mesoporöses Porensystem vorliegt, konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

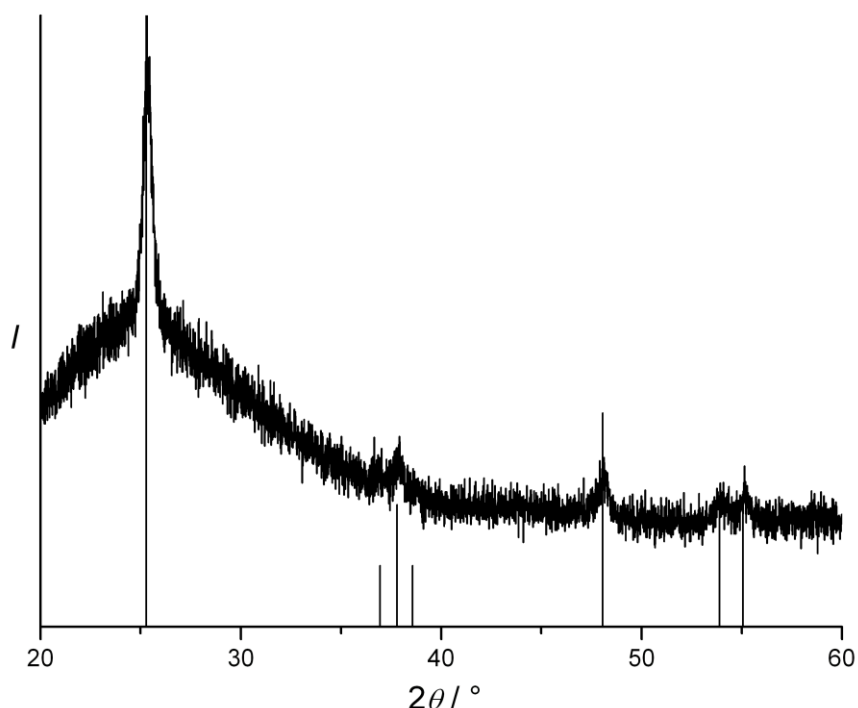


Abbildung 5-73: Röntgendiffraktogramm einer calcinierten Woodpile-Struktur aus kristallinem  $\text{TiO}_2$  (Referenzlinien: Anatas, pdf-Karte: 21-1272 [121]).

### 5.2.2.3 Dreidimensionale Strukturen aus zeolithischen Nanopartikeln

Zur Herstellung von hierarchischen Strukturen mit einem Mikro-Makroporensystem wurde die hier vorgestellte neue Methode entwickelt. Als Exotemplat für die Makroporen dient wieder eine mit der 2PP-Methode hergestellte Woodpile-Struktur aus SU-8. In das System werden die Mikroporen von zuvor separat hergestellten Zeolith-Nanokristallen eingebracht, die auf dem Polymer abgeschieden werden. Um die Woodpile-Struktur mit Zeolithen abformen zu können, muss die Größe der Zeolithkristalle im nanoskaligen Bereich liegen. Zur Anwendung kamen Nanopartikel der Zeolithe TPA-Silicalit-1 (MFI) und TMA-Sodalith (SOD), die von Herrn Simon Münzer im Rahmen seiner Doktorarbeit hergestellt wurden [9,116]. Die Herstellung der dreidimensionalen Strukturen erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Simon Münzer.

Vor ihrem Einsatz als Beschichtungsmaterial wurden die Nanopartikel eingehend charakterisiert. Hierzu wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen sowie DLS- und Zeta-Potentialmessungen durchgeführt. In Abbildung 5-66 ist das Röntgendiffraktogramm des Silicalit-1 nach der Synthese dargestellt. Die Silicalit-1-Probe zeigt im Diffraktogramm die phasenreine MFI-Struktur. Alle auftretenden Reflexe lassen sich im orthorhombischen System in der Raumgruppe  $Pnma$  mit den folgenden Strukturparametern  $a = 20.028 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.904 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.398 \text{ \AA}$ ,  $V_{EZ} = 5341.1 \text{ \AA}^3$  (siehe Anhang) indizieren. In dem Röntgendiffraktogramm können zudem die typischen Reflexverbreiterungen für Nanopartikel beobachtet werden. Die Auswertung der Reflexverbreiterung mit der Scherrer-Formel ergab eine Partikelgröße von ca. 210 nm. Die DLS-Messung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des Silicalit-1 in Wasser ist in Abbildung 5-75 dargestellt.

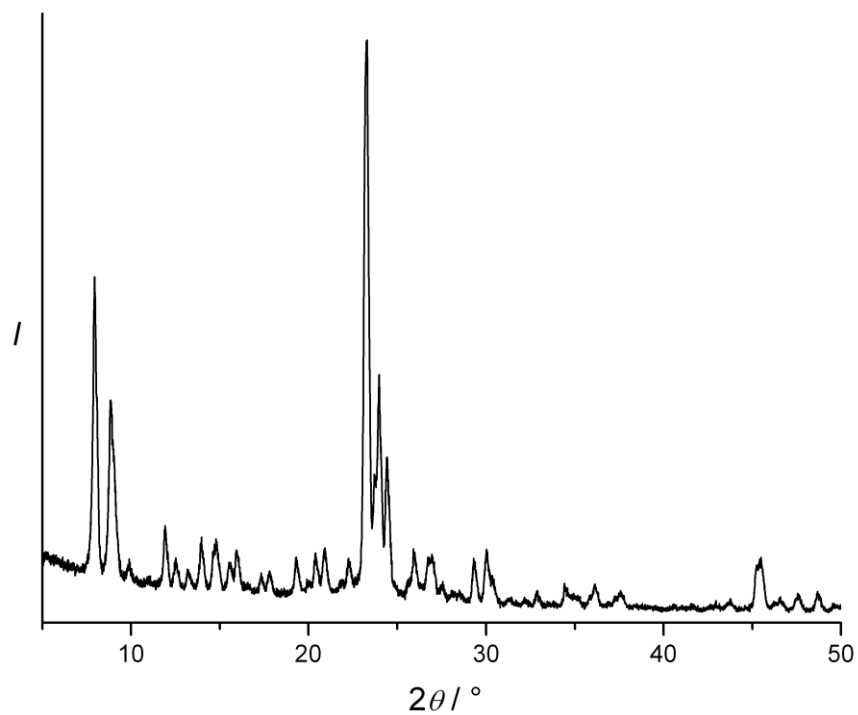


Abbildung 5-74: Röntgendiffraktogramm der Silicalit-1-Nanopartikel.

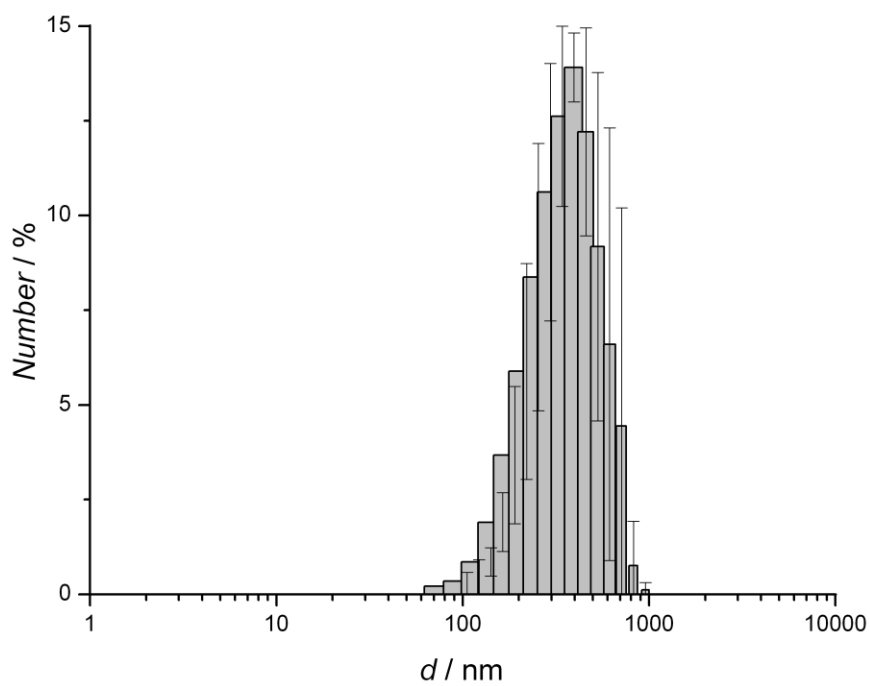


Abbildung 5-75: DLS-Messung der Partikelgrößenverteilung der Silicalit-1-Nanopartikel in Wasser.

Aus ihr ließ sich ein durchschnittlicher hydrodynamischer Teilchendurchmesser von ca. 350 nm entnehmen. Zusätzliche REM-Untersuchungen der Partikel (nicht gezeigt) ergaben im Schnitt eine Teilchengröße von 300 nm. Aufgrund dieser Untersuchungen schienen die Silicalit-1-Nanopartikel ein geeignetes Material für die Abformungsversuche zu sein.

Da die Silicalit-1-Nanopartikel auf dem Polymer, das die Woodpile-Struktur bildet, abgeschieden werden sollten, wurde zunächst das Zeta-Potential der Partikel bestimmt. Hierfür wurden die synthetisierten Partikel in Methanol redispergiert und pH-Werte von 2 bis 11 eingestellt. Methanol wurde als Lösungsmittel gewählt, da bei Versuchen mit Wasser keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten. Darüberhinaus erfüllt Methanol eine weitere wichtige Voraussetzung, da es ein organisches Lösungsmittel ist, gegen das SU-8 resistent ist. Die aufgenommenen Zeta-Potentiale in Abhängigkeit des pH-Wertes sind in Abbildung 5-76 aufgetragen.

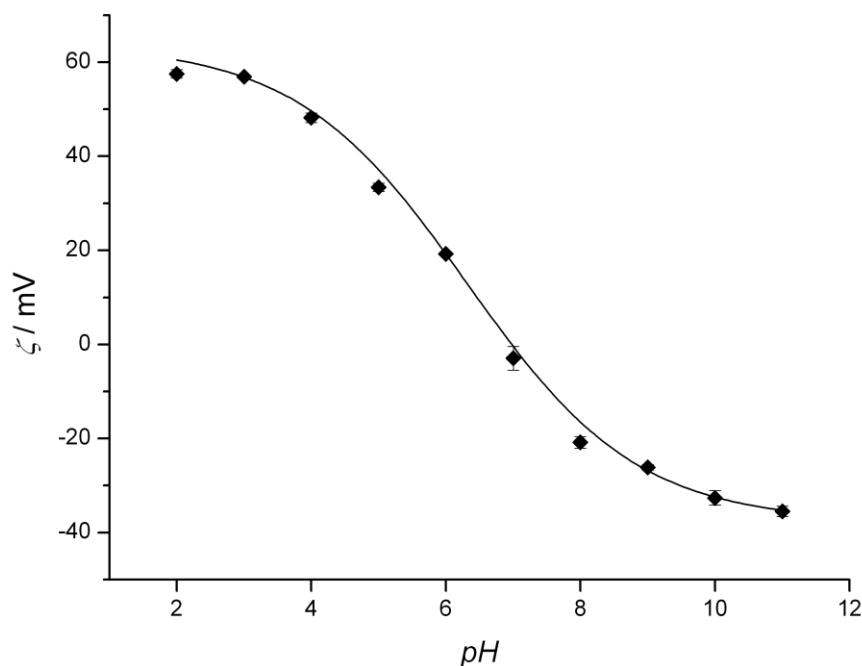


Abbildung 5-76: Zeta-Potentialmessung an Silicalit-1-Nanopartikeln in Methanol (schwarze Kurve = Fit).



Aufgrund der ladungsfreien Struktur des Polymers ist es nicht möglich eine entsprechende sinnvolle Zeta-Potential-Kurve für das SU-8 aufzunehmen. Daher ist es auch nicht möglich, die zeolithischen Nanopartikel über elektrostatische Adhäsion auf dem Polymer abzuscheiden. Aus diesem Grund muss der ideale pH-Wert für die beste Abscheidung empirisch bestimmt werden. Versuche, die Partikel aus stabilen kolloidalen Suspensionen abzuscheiden, erbrachten nicht den gewünschten Erfolg. Solche stabilen kolloidalen Suspensionen werden bei pH-Werten im stark sauren oder stark basischen Bereich gebildet. Hier ist bekannt, dass die Oberflächenladung der Zeolithkristalle so groß ist, dass sie in der Dispersion stabilisiert werden und die repulsiven Wechselwirkungen gegenüber den schwachen van der Waals-Kräften dominieren. Eine Abscheidung auf dem Polymer ist daher nicht möglich. Wird jedoch ein pH-Wert nahe des isoelektrischen Punktes, also bei einem Zeta-Potential um 0, gewählt, überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen. Die dabei entstehenden Agglomerate können rasch sedimentieren bzw. sich in größeren Gebilden auf dem Substrat abscheiden, wodurch eine gezielte Beschichtung der Woodpile-Struktur verhindert wird. Das Zeta-Potential muss folglich so gewählt werden, dass die attraktiven van der Waals-Wechselwirkungen leicht dominieren, so dass die Nanopartikel mit dem Polymer wechselwirken und daher auf diesem agglomerieren können.

Die nachfolgenden vielversprechenden Ergebnisse sind bei einem pH-Wert von 6 erzielt worden. Aus Abbildung 5-76 geht hervor, dass bei diesem pH-Wert die Oberflächenladung der Silicalit-1-Nanopartikel zwischen dem isoelektrischen Punkt und dem starken positiven Zeta-Potential liegt. In Abbildung 5-80 sind REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur gezeigt, die bei den beschriebenen Bedingungen zwölfmal in eine stabile Silicalit-1-Suspension getaucht wurde. In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-77a und b) wird deutlich, dass nicht nur auf dem Polymer, sondern auch auf dem Glassubstrat eine Schicht der Silicalit-1-Nanopartikel abgeschieden wurde. Erst in der Vergrößerung (Abbildung 5-77c und d) ist klar zu erkennen, dass

nicht einfach nur die Hohlräume der Woodpile-Struktur aufgefüllt worden sind, sondern dass die Nanopartikel direkt an dem Polymer anhaften.

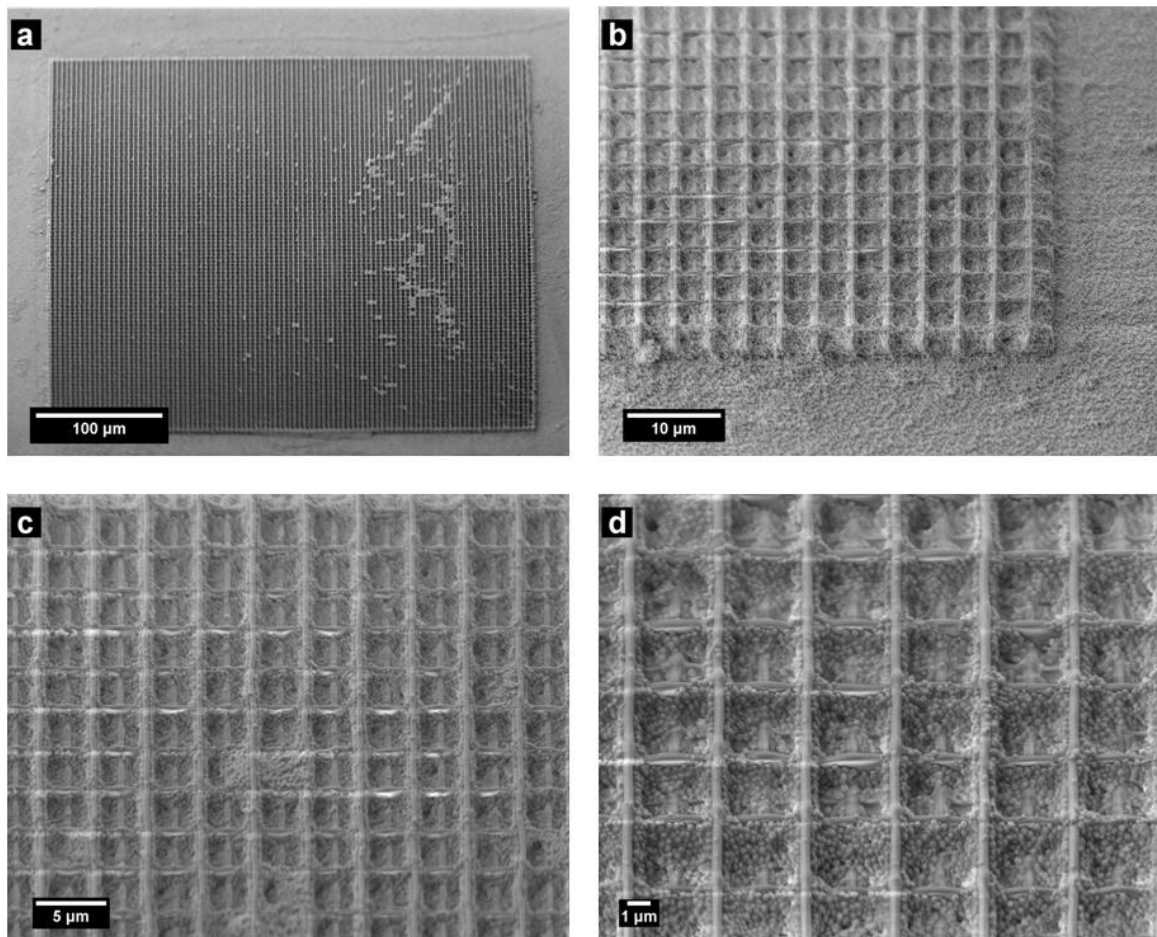


Abbildung 5-77: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Abscheidung von Silicalit-1-Nanopartikeln.

Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5-78a) der Probe belegt die Anwesenheit der Silicalit-1-Nanopartikel. Da das Röntgendiffraktogramm in Reflexion gemessen wurde, konnte nur die komplette Oberfläche des Glassubstrates untersucht werden. Hierdurch erklärt sich auch die breite, für amorphe Materialien typische Beugungserscheinung zwischen  $20$  und  $40$   $^{\circ}2\theta$ . Im Vergleich zum Röntgendiffraktogramm des Silicalit-1 (Abbildung 5-74) als Pulver können nur die drei intensivsten Reflexe (101), (200) und (501) ausgemacht werden. Auffällig ist, dass im Gegensatz zum pulverförmigen Silicalit-1 die Reflexe (101) und (200) ein anderes Intensitätsverhältniss aufweisen.

Während der (101)-Reflex des Silicalit-1 beim Pulver eine höhere Intensität zeigt als der (200)-Reflex, ist dies bei den Nanopartikeln auf dem Glassubstrat genau umgekehrt. Diese Intensitätsverschiebung ist in deutlicherer Ausprägung für makrokristallines Silicalit-1 bekannt und hat seine Ursache in der Ausbildung einer Vorzugsorientierung, in diesem Fall in b-Richtung, bei der Anlagerung der Kristallite auf der Oberfläche [125,126]. Die bei den Nanopartikeln zu beobachtende geringere Intensitätsverschiebung lässt sich daher als eine Tendenz zum Einnehmen einer Orientierung auf der Oberfläche interpretieren.

Um das formgebende Polymer zu entfernen und die Poren des Silicalit-1 zu detemplatisieren, wurde die Probe calciniert. Im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5-78b) der calcinierten Silicalit-1-Nanopartikel auf dem Glassubstrat lässt sich die typische Intensitäterhöhung der (101)-und (200)-Reflexe der calcinierten gegenüber der uncalcinierten Form ausmachen. Zum Vergleich sind in Abbildung 5-79 die Röntgendiffraktogramme einer pulverförmigen Silicalit-1 Probe vor und nach der Calcination gezeigt. Aufgrund des amorphen Untergrundes lässt sich jedoch keine Aussage bezüglich der Intensitätsverminderung des (501)-Reflexes nach der Calcination treffen. Neben dieser primären Funktion kommt der thermischen Behandlung eine zweite nicht minder wichtige Aufgabe zu. Um ein stabiles dreidimensionales Gerüst aus den vorliegenden einzelnen Nanopartikeln zu erhalten, müssen diese miteinander verbunden sein. Solch ein Verwachsen der Teilchen kann am einfachsten durch einen langsamen Sinterungsprozess bei höheren Temperaturen erreicht werden.

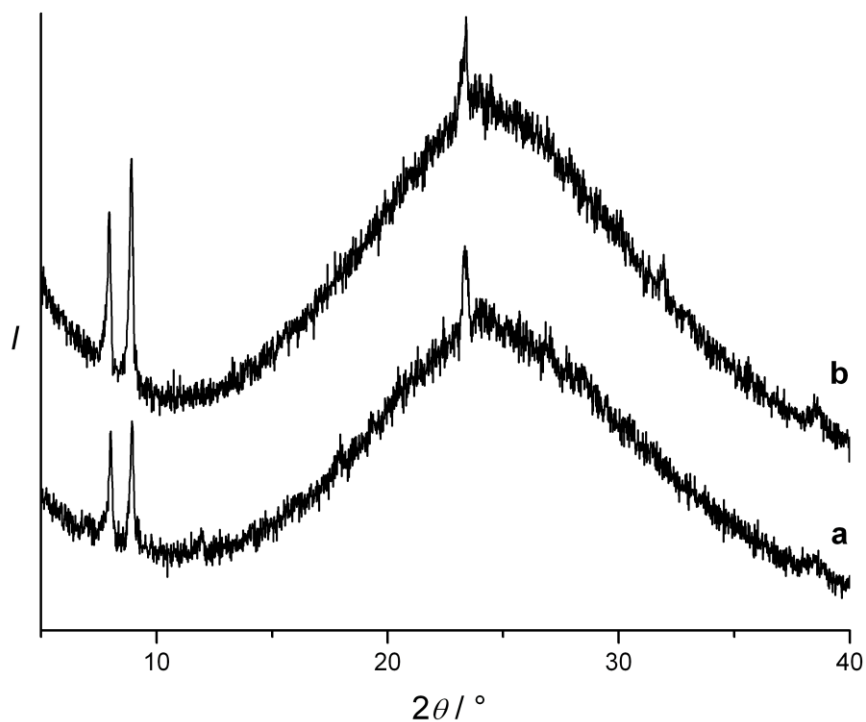


Abbildung 5-78: Röntgendiffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel auf dem Glassubstrat a) vor und b) nach der Calcination.

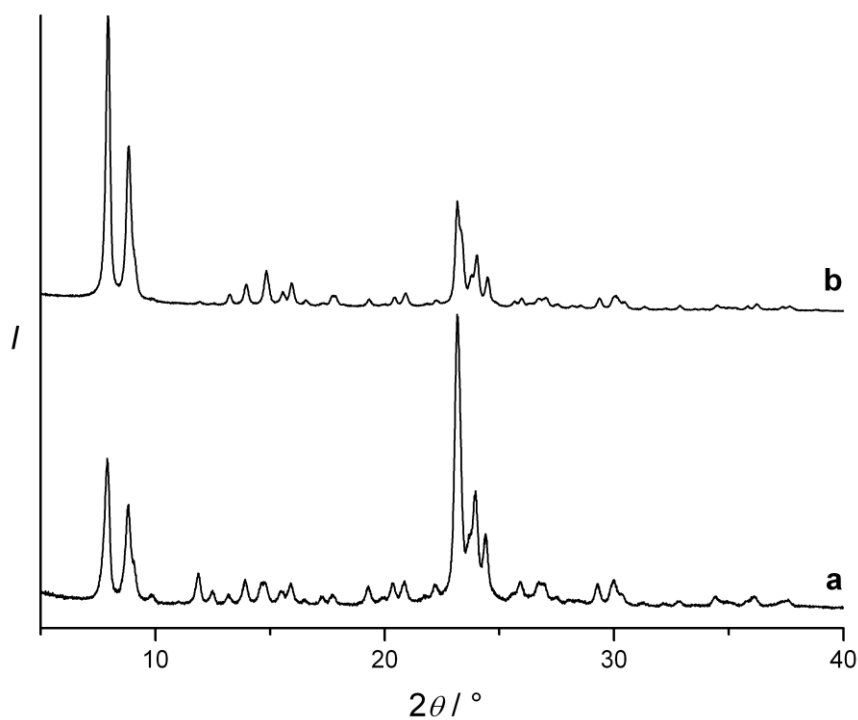


Abbildung 5-79: Röntgendiffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel als Pulver a) vor und b) nach der Calcination.

REM-Untersuchungen an einer calcinierten Woodpile-Struktur sind in Abbildung 5-80 dargestellt. Wie die Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-80a und b) darlegen, ist die Woodpile-Struktur komplett erhalten geblieben. Die Gitterstruktur konnte praktisch defektfrei von den Silicalit-1-Nanopartikeln abgeformt werden.

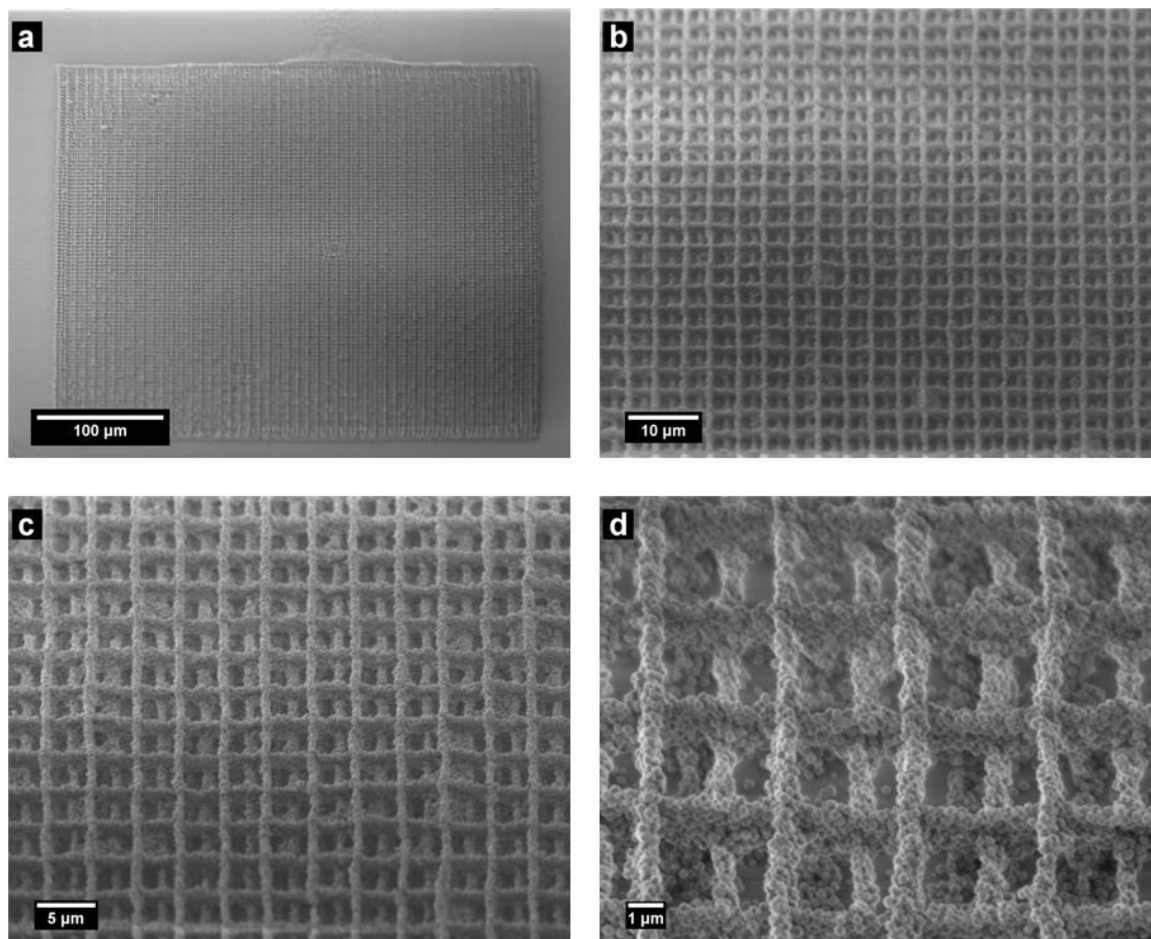


Abbildung 5-80: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur aus Silicalit-1-Nanopartikeln nach der Calcination.

In der Vergrößerung (Abbildung 5-80c und d) sind deutlich die Stäbe der ursprünglichen Woodpile-Struktur zu erkennen, die jetzt aus den rund 300 nm großen Silicalit-1-Nanopartikeln aufgebaut sind. Im erweiterten Sinne handelt es sich hier um eine Hüllenstruktur, da die von den Nanopartikeln gebildeten Stäbe nach der Entfernung des Templates innen hohl sein müssen. Im Gegensatz zu den mit mesoporösem Silica abgeformten Woodpile-Strukturen aus Abschnitt 5.2.2.1 kam es zu keinerlei Rissbildung und damit auch nicht zu einer verminderten Qualität des Gerüsts. Diese

Beobachtung lässt sich damit erklären, dass die Nanopartikel aufgrund ihrer Gestalt bei der Anhaftung keine lückenlose Hülle um das Polymer bilden können. Das hat den Vorteil, dass sich die bei der Calcination entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte des Polymers, nicht erst einen Weg durch die anorganische Hülle bahnen müssen, so dass die Rissbildung unterbleibt. Dies ist bei den vollständig umhüllenden Beschichtungen mit mesoporösen Silica anders. Da auch die Mikroporen des Silicalit-1 bei der Calcination detemplatisiert werden, gelang es mit der hier gezeigten Methode, ein hierarchisches mikro- und makroporöses System herzustellen.

Aufgrund der positiven Ergebnisse mit Silicalit-1 wurde versucht die Methode auf das Sodalith-System zu übertragen. Auch die Sodalith-Nanopartikel wurden in einer vorangestellten Synthese separat hergestellt und in einem zweiten Schritt auf dem Polymer abgeschieden. Die Synthese der Sodalith-Nanopartikel unter hydrothermalen Bedingungen führt zu kolloidalen Suspensionen, deren Untersuchung mit dem REM (nicht gezeigt) Teilchengrößen im Bereich von 20-50 nm ergibt. Das Röntgendiffraktogramm der Sodalith-Nanopartikel ist in Abbildung 5-81 abgebildet. Die Reflexverbreiterung im Röntgendiffraktogramm ist zu vergleichbaren grobkristallinen Materialien deutlich ausgeprägt [9]. Die über die Scherrer-Formel berechnete Partikelgröße stimmt mit 32 nm gut mit der aus den REM-Aufnahmen ermittelten überein. Die Reflexe im Diffraktogramm können in der kubischen Raumgruppe  $\bar{I}43m$  indiziert werden. Die verfeinerte Gitterkonstante und das Elementarzellenvolumen betragen  $a = 8.950 \text{ \AA}$  und  $V_{EZ} = 716.93 \text{ \AA}^3$  (siehe Anhang). Die schmale Partikelgrößenverteilung der Sodalith-Teilchen, die aus DLS-Messungen erhalten wird, ist in Abbildung 5-82 gezeigt. Aus ihr lässt sich eine durchschnittliche hydrodynamische Teilchengröße von 55 nm erhalten. Auch für die Sodalith-Nanopartikel wurde das Zeta-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes in Methanol bestimmt, um so einen ersten Anhaltspunkt für die zu wählenden Abscheidungsbedingungen zu erhalten.

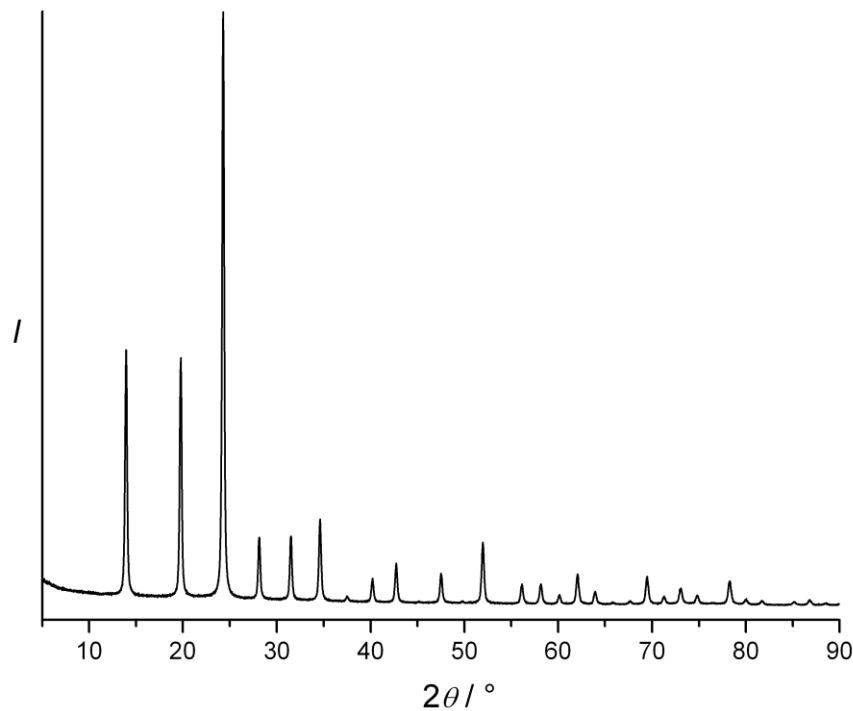


Abbildung 5-81: Röntgendiffraktogramm der Sodalith-Nanopartikel.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5-83 zusammengestellt. Angesichts dessen, dass die Sodalith-Partikel bei einem pH-Wert von 6 ebenfalls ein mittelstarkes Zeta-Potential besitzen und aufgrund der mit Silicalit-1-Nanopartikeln gewonnenen Erfahrungen, wurde wiederum ein pH-Wert von 6 für die Abscheidung der Nanopartikel gewählt. Das Röntgendiffraktogramm der erhaltenen Probe vor der thermischen Behandlung ist in Abbildung 5-84 wiedergegeben. Zum Vergleich wird das Röntgendiffraktogramm der Sodalith-Nanopartikel als Pulver mit ebenfalls gezeigt. Trotz des sehr stark ausgeprägten amorphen Bereichs können die drei intensivsten Reflexe der Sodalith-Struktur erkannt werden. Anhand der geringen Intensitäten der Reflexe ist zu erwarten, dass es zu einer wesentlich geringeren Abscheidung an Sodalith-Nanopartikeln an der Oberfläche kam.

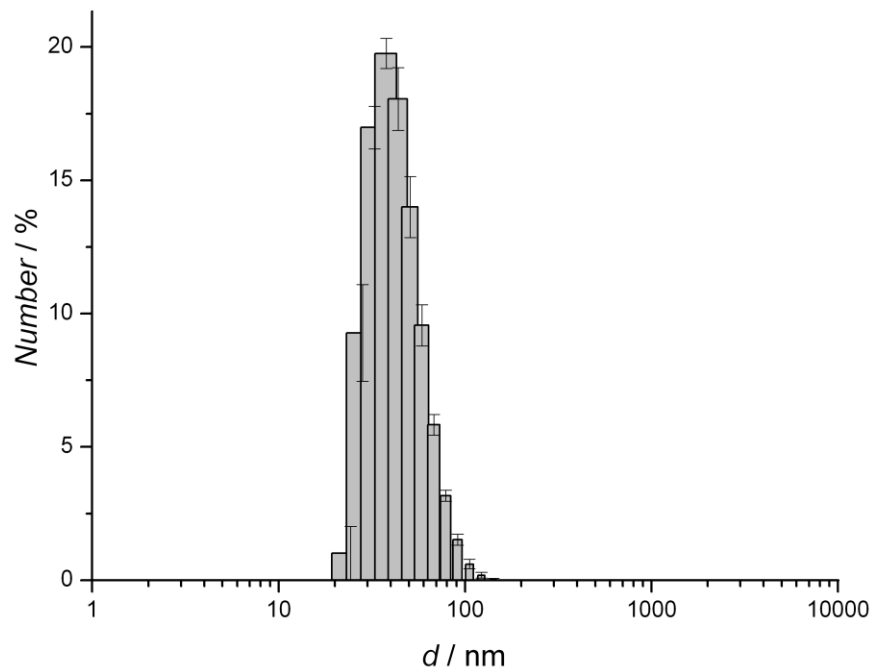


Abbildung 5-82: DLS-Messung der Sodalith-Nanopartikel in Wasser.

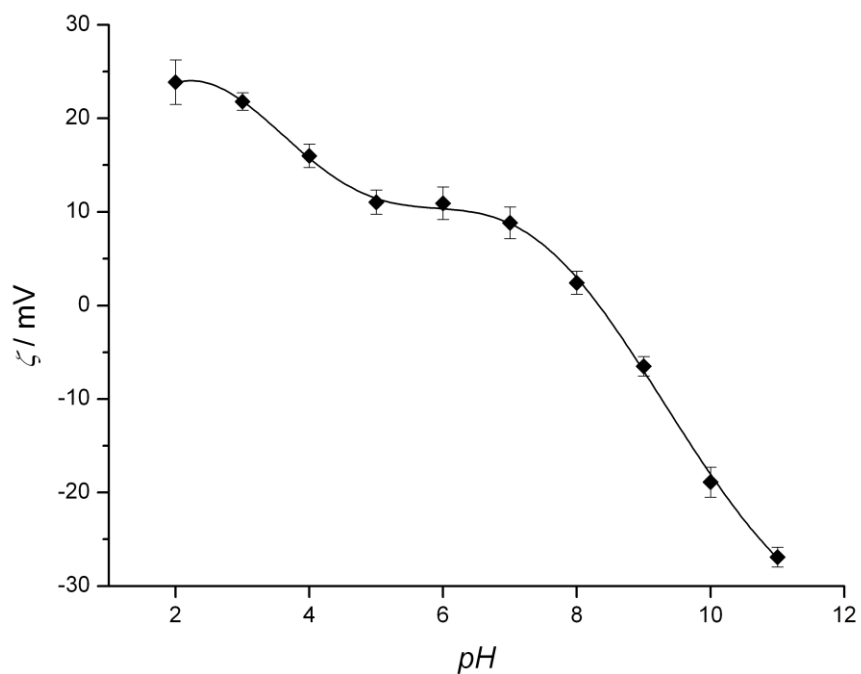


Abbildung 5-83: Zeta-Potentialmessung an Sodalith-Nanopartikeln in Methanol (schwarze Kurve = Fit).



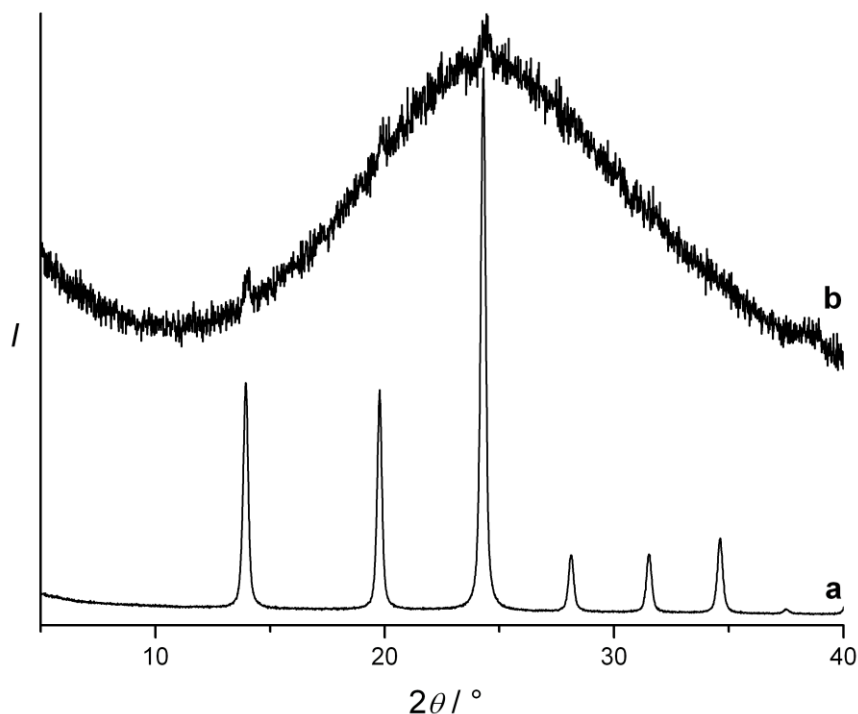


Abbildung 5-84: Röntgendiffraktogramme der Sodalit-Nanopartikel a) als Pulver und b) auf dem Glassubstrat.

REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Abscheidung von Sodalith-Nanopartikeln und der thermischen Behandlung sind in Abbildung 5-85 dargestellt. Auch hier zeigen die Übersichtsaufnahmen (Abbildung 5-85a und b), dass die vorgegebene Struktur großflächig erhalten geblieben ist. Bei näherer Betrachtung (Abbildung 5-85c und d) fällt jedoch auf, dass das abgeformte Gebilde im Vergleich zu den Ergebnissen mit Silicalit-1 nicht die gleiche hohe Strukturperfektion erreicht. Es scheint, dass es nicht gelungen ist, genügend Sodalith-Nanopartikel an die Polymerstruktur anzuhafte, so dass nach dem Sinterprozess eine vollständige Hüllenstruktur erhalten wird. Das führt dazu, dass das Gitter von einer Vielzahl von Defekten durchzogen ist. Die Ursache hierfür könnte die um den Faktor 10 kleinere Partikelgröße der verwendeten Sodalith-Nanokristalle sein. Bei einem Verbund aus kleineren Partikeln kommt es automatisch auch zu einer Erhöhung der Anzahl an Korngrenzen, was sich möglicherweise negativ auf den Erhalt der Makrostruktur des Templates auswirkt.

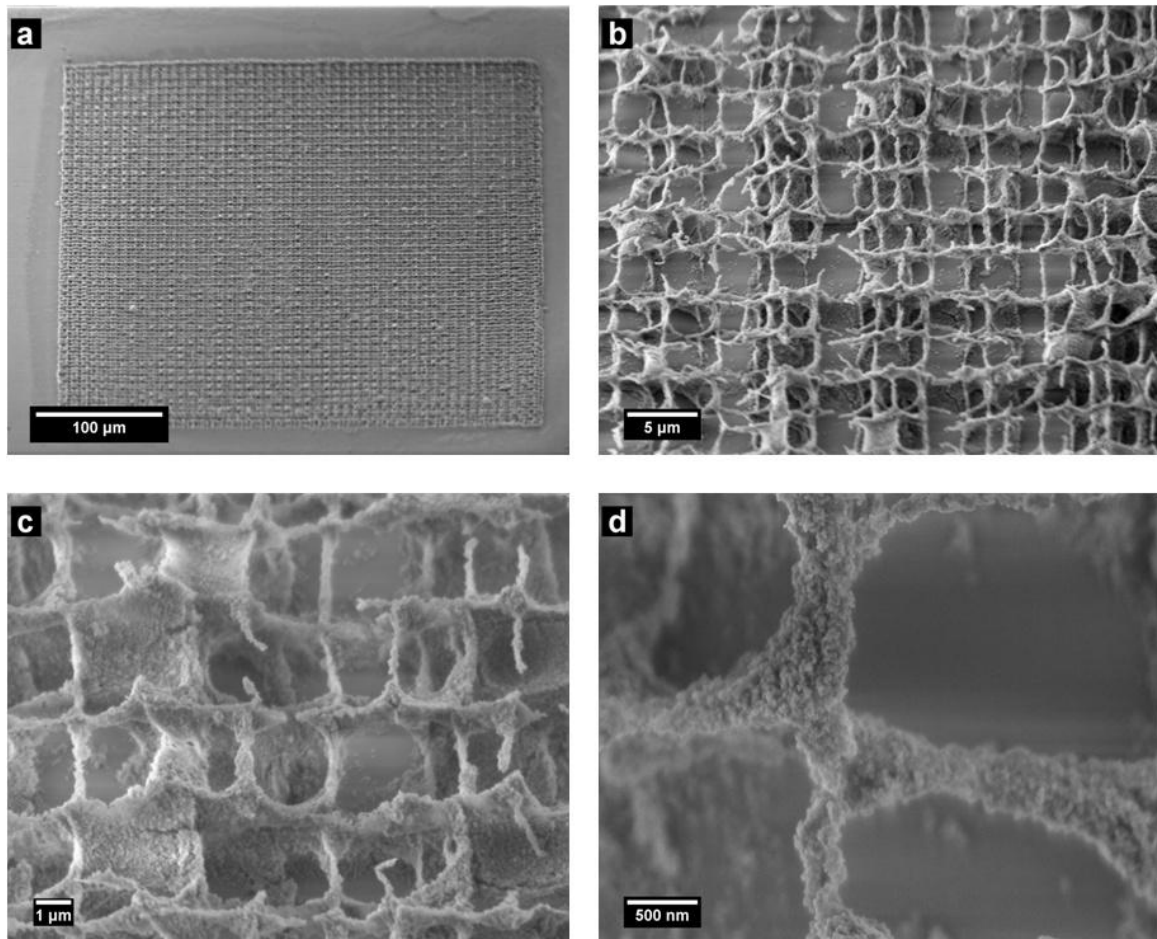


Abbildung 5-85: Woodpile-Struktur aus Sodalith-Nanopartikeln nach der Calcination.

Andererseits ist es bemerkenswert, dass trotzdem solch ein filigranes und dünnes Gerüst erhalten werden konnte. An einigen Stellen bestehen die Stäbe des erzeugten Gitters nur aus wenigen einzelnen Nanopartikeln. Ein Verbindungsstab des Gerüsts, der schon sehr stabil wirkt, ist in einer REM-Aufnahme in sehr hoher Vergrößerung (Abbildung 5-85d) dargestellt. Diese Aufnahme soll auch verdeutlichen, dass die erhaltene templatfreie Struktur aus Nanopartikeln besteht, die sehr viel kleiner als 100 nm sind. Die verwendeten Calcinationsbedingungen werden jedoch nicht ausgereicht haben, um auch den Sodalith zu detemplatisieren [116]. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Ultramikroporen der Sodalith-Nanopartikel nicht zugänglich sind. Abschließend kann festgehalten werden, dass es auch mit Sodalith-Nanopartikeln prinzipiell möglich ist, wenn auch mit Qualitätseinbußen, dreidimensionale Porenstrukturen abzubilden.





## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit hatte zum Ziel, mit bekannten mesoporösen Materialien neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Basierend auf den vorgestellten Templatmechanismen wurden hierzu zwei unterschiedliche Aufgabenstellungen verfolgt. Eine Aufgabe war es, mesoporösen Kohlenstoff mit fluoreszierenden Nanopartikel zu belegen, um so einen multifunktionalen Schmierstoff zu erhalten. Daneben wurde ein neues Konzept vorgestellt, mit dem es möglich ist, hierarchische Porenstrukturen gezielt aufzubauen. Die Ergebnisse aus diesen Teilprojekten der Arbeit werden nun getrennt voneinander zusammengefasst und hinsichtlich zukünftiger Untersuchungen diskutiert.

Für die Herstellung des funktionalisierten Schmierstoffs wurden zwei verschiedene Syntheserouten auf ihre Anwendung hin getestet. Unter der Verwendung des Exotemplatverfahrens wurde zunächst die mesoporöse Kohlenstoffmatrix hergestellt und im Anschluss daran versucht die fluoreszierenden Nanopartikel in den Poren zu synthetisieren. Im Gegensatz dazu wurde mit dem Endotemplatverfahren untersucht, ob es möglich ist, die mesoporöse Kohle um zuvor separat hergestellte Nanopartikel herum aufzubauen.

In einem ersten Schritt wurden die beiden Bestandteile des Kompositmaterials einzeln untersucht und beschrieben. Als mesoporöser Kohlenstoff für die Exotemplatmethode wurde CMK-3 erfolgreich über einen Nano-Casting-Prozess aus SBA-15 erhalten und charakterisiert. Für die Synthese des Kompositmaterials über das Endotemplatverfahren wurden mesostrukturierte Polymere verwendet. Hier konnte gezeigt werden, dass es neben den etablierten Methoden auch möglich ist, mesostrukturierte Polymere durch den Einsatz der Mikrowellentechnik zu erhalten. Diese Polymere konnten im Anschluss durch eine Verkokungsreaktion erfolgreich

in mesoporösen Kohlenstoff überführt werden. Damit steht eine neue sehr schnelle Methode zur Verfügung, um mesoporösen Kohlenstoff zu erhalten. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist der Verzicht auf Flusssäure, wie sie zum Beispiel beim Nano-Casting des CMK-3 zum Einsatz kommt. Leider konnten bisher nur kubische Strukturen erhalten werden. Es wäre daher interessant, ein Synthesefelddiagramm zu erstellen, um zu überprüfen, ob mit dieser Methode noch andere Strukturen zugänglich sind.

Als weiterer Bestandteil der Kompositmaterialien wurden Terbium-dotierte Cerphosphat-Nanopartikel verwendet. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass es neben der bekannten Synthese in Diphenylether, auch möglich ist, Cerphosphatpartikel unter 10 nm in Diethylenglycol zu erhalten. Abhängig von den Synthesebedingungen konnten daneben auch interessante Morphologien der Partikel beschrieben werden. Der Einbau des Terbioms in die Wirtstruktur konnte durch Fluoreszenzmessungen nachgewiesen werden.

Der Aufbau eines Kompositmaterials auf Basis des CMK-3 erfolgte über drei verschiedene Verfahren. Bei der Synthese in Diethylenglycol kann aufgrund der Größe der erhaltenen Partikel sowie der deutlichen Fluoreszenz des Kompositmaterials geschlossen werden, dass sich die Nanopartikel nicht in den Poren befinden. Die Ergebnisse der Synthese in Diphenylether haben gezeigt, dass ein stabiles Kompositmaterial erhalten werden konnte, das auch nach längeren Waschvorgängen noch intakt war. Der Nachweis über den Aufenthaltsort der Nanopartikel gestaltete sich jedoch als sehr schwierig. Die Ursache hierfür war das verwendete hochsiedende Lösungsmittel, das sich nicht entfernen ließ. Dadurch wurde verhindert, dass über Stickstoff-Sorptionsmessungen eine Aussage über die Infiltration der Poren getroffen werden konnte. Die Teilchengrößenbestimmung aus den Röntgendiffraktogrammen sowie die Ergebnisse aus den TEM- und besonders aus den EDX-Untersuchungen lassen jedoch den Schluss zu, dass sich die Cerphosphat-Nanopartikel in den Poren des CMK-3 befinden. Die wässrige Synthese des Kompositmaterials ergab erstmals ein Produkt, das sich durch

Stickstoff-Sorptionsmessungen untersuchen ließ. Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchung zeigten eine deutliche Abnahme der BET-Oberfläche nach der Synthese, was nur durch die Belegung der Poren mit Cerphosphat-Nanopartikeln erklärt werden kann. Unterstützt wurden diese Ergebnisse durch die Berechnung der Partikelgröße und durch EDX-Untersuchungen.

Dem nachträglichen Aufbau der Mesostruktur um die Nanopartikel war ein weiteres Kapitel dieser Arbeit gewidmet. Es konnte gezeigt werden, dass es beim Einsatz von Cerphosphat-Nanopartikeln aus der wässrigen Synthese zu keinen Beeinträchtigungen der Mesostruktur der Polymere und des mesoporösen Kohlenstoffs kam. Andererseits konnten auch keine negativen Auswirkungen auf die Nanopartikel im Zuge der Mikrowellenbehandlung festgestellt werden. Erst durch die Verkokung der mesostrukturierten Polymere kam es zu einer signifikanten Partikelgrößenzunahme. Durch TEM- und EDX-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass nur geringe Mengen der Nanopartikel wirklich in die Kohlenstoffmatrix eingebaut wurden. Der größte Teil der Partikel konnte in Agglomeraten an der Oberfläche des mesoporösen Kohlenstoffs nachgewiesen werden. Hier wäre es sicherlich von Interesse, mit höheren Konzentrationen an Nanopartikeln zu arbeiten, um zu untersuchen, ob es dadurch gelingt, diese in die Porenwände einzubauen.

Um zu überprüfen, ob mesoporöser Kohlenstoff generell in der Lage ist bei der Massivumformung als Schmiermittel zu dienen, sind Ringstauchversuche durchgeführt worden. Diese ergaben, dass es zu dreifach höheren Reibkräften als bei konventionellen Schmierstoffen kommt. Werden Kompositmaterialien als Schmierstoffe verwendet, erhöhen sich diese auf den vierfachen Wert. Im Vergleich zu Proben ohne Schmierstoff kann den hergestellten Materialien jedoch eine gewisse Schmiereigenschaft zugerechnet werden. Eine Möglichkeit diese zu erhöhen, könnte darin bestehen, in der Kohle graphitische Domänen durch Temperprozesse bei höheren Temperaturen zu erzeugen. Bei der Anwendung hoher Temperaturen könnte jedoch auch die

Partikelgröße anwachsen, was allerdings, in Bezug auf die hier vorgestellte Anwendung im Bereich der Risskontrolle zu vermeiden wäre. Leider konnte keine Fluoreszenz nach der Umformung ausgemacht werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass hierfür der Verlust an Terbiumionen verantwortlich ist. Hier sind noch weitere Untersuchungen nötig, um zu klären, was mit den Nanopartikeln während des Umformungsprozesses geschieht. Darüberhinaus wäre es interessant, das hier vorgestellte Synthesekonzept auf weitere fluoreszierende Nanopartikel zu übertragen und diese hinsichtlich ihrer Eignung zur Risskontrolle in der Massivumformung zu testen.

Der Aufbau geordneter dreidimensionaler Porenstrukturen wurde zunächst an der Inversion einer Opalstruktur aus Polystyrolkugeln mit mesostrukturiertem Titandioxid demonstriert. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass es gelingt ein hochgeordnetes Replikat der Opalstruktur aus kristallinem Anatas zu erzeugen. Leider konnte die Mesostruktur bei dem Phasenübergang von amorphem zu kristallinem Titandioxid nicht erhalten werden. Durch optimierte Synthesebedingungen und Nachbehandlungsprozesse sollte es jedoch möglich sein, inverse Opale herzustellen, deren Mesostrukturierung durch den Phasenübergang nicht völlig zerstört wird. Der Einsatz von Sorptionsmessungen wäre zur Charakterisierung der erhaltenen Strukturen empfehlenswert.

Im zweiten wesentlichen Teil dieser Arbeit wurde die Kombination der lasergestützten 2-Photonen-Polymerisation mit anorganischen Abformverfahren vorgestellt. Hier konnte gezeigt werden, dass es mit mesoporösem Silica möglich ist, sowohl zwei- wie auch dreidimensionale Strukturen abzubilden. Aufgrund der makroporösen Eigenschaften der Template konnten nach der Calcination hierarchische Meso-Makroporenstrukturen erhalten werden. Da die verwendeten Woodpile-Strukturen aufgrund ihrer Gittermaße besonders im Bereich der optischen Anwendung von Interesse sind, wurde auch versucht, diese Strukturen mit



mesostrukturiertem Titandioxid abzuformen. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, dass es gelang, einen hoch geordneten mesostrukturierten Titandioxid-Film herzustellen. Die Porenordnung ging allerdings auch hier durch den Phasenübergang von amorphem zu kristallinem Titandioxid verloren. Es konnte jedoch demonstriert werden, dass es mit dem vorgestellten Konzept möglich ist, eine 2PP-generierte Struktur auf ein Material mit einem hohen Brechungsindex, wie es Anatas besitzt, zu transferieren. Um die vorhandene Volumenkontraktion zu minimieren und damit die Qualität der Replikate zu erhöhen, sind jedoch noch weitere Untersuchungen erforderlich. Hierbei wäre es sicherlich auch interessant die Geometrie der Struktur zu variieren, da es Hinweise gibt, dass die geordnete Strukturierung im anorganischen Film Einfluss auf die Volumenkontraktion ausübt.

Das vorgestellte Konzept ist jedoch nicht nur auf Meso-Makro-Strukturen begrenzt. So gelang es ebenfalls, Woodpile-Strukturen mit Silicalit-1- und Sodalith-Nanopartikeln abzuformen. Beim Einsatz der nanoskaligen Silicalit-1-Nanopartikel konnte nach der Calcination ein defektfreies vollständiges Abbild einer Woodpile-Struktur erhalten werden. Da bei dieser Calcination auch die Mikroporen des Silicalit-1 detemplatisiert werden, konnte gezeigt werden, dass es mit dieser neuen Methode möglich ist, ein dreidimensionales Mikro-Makro-Porensystem zu generieren. Die erfolgreiche Abformung mit Sodalith-Nanopartikeln demonstriert, dass sich das Konzept auch auf andere zeolithische Systeme übertragen lässt. Die Herausforderung ist es jetzt, solche Mikro-Makro-Systeme auf ihre Sorptions- und Katalyse-Eigenschaften zu testen. Hierbei ist es allerdings auch von entscheidender Bedeutung, die Abmessungen der strukturierten Template zu erhöhen, so dass großflächige hierarchische Porenstrukturen für die Untersuchungen zur Verfügung stehen. Im Zuge dessen sollten auch weitere Geometrien der Template auf ihre Eignung zur Abformung untersucht werden. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, die Nanokristalle in einem zweiten Kristallisationsschritt weiter wachsen zu lassen. Mittels eines solchen zweistufigen Partikelwachstums

ließen sich möglicherweise noch stabilere Strukturen erhalten und die Größe der Makroporen in der Woodpile-Struktur könnte hierüber eingestellt werden. Darüberhinaus bietet auch die Chemie der Polymere noch interessante Entwicklungsmöglichkeiten. So wäre es denkbar, funktionelle Gruppe in das Polymer einzubauen und hierüber an bestimmten Stellen in der Struktur eine Abscheidung der anorganischen Spezies zu fördern oder zu behindern.





## 7 Literaturangaben

- [1] Haber, J.; *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 1227-1246.
- [2] Schüth, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3604-3622.
- [3] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024-6036.
- [4] Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10712-10713.
- [5] Stein, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **44-45** (2001) 227-239.
- [6] Bartz, W. J.; *Tribologie und Schmierung bei der Massivumformung*, (Handbook of Tribology and Lubrication), Band 13., expert-Verlag, Renningen (2004).
- [7] Heinroth, F.; Bremer, I.; Münzer, S.; Behrens, P.; Reinhardt, C.; Pasinger, S.; Ohrt, C.; Chichkov, B.; *Microporous and Mesoporous Mater.* im Druck; DOI:10.1016/j.micromeso.2008.10.004.
- [8] Motuzas, J.; Julbe, A.; Noble, R.; Guizard, C.; Beresnevicius, Z.; Cot, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **80** (2005) 73-83.
- [9] Münzer, S.; Caro, J.; Behrens, P.; *Microporous Mesoporous Mater.* **110** (2008) 3-10.
- [10] Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W.; Vartuli, J.; Beck, J.; *Nature* **359** (1992) 710-712.
- [11] Beck, J.; Vartuli, J.; Roth, W.; Leonowitz, M.; Kresge, C.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D.; Sheppard, E.; McCullen, S.; Higgins, J.; Schlenker, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834-10843.
- [12] Kim, T.; Kleitz, F.; Paul, B.; Ryoo, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7601-7610.
- [13] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B.; Stucky, G.; *Nature* **396** (1998) 152-155.
- [14] Braun, P. V.; Osenar, P.; Stupp, S. I.; *Nature* **380** (1996) 325-328.
- [15] Zhao, D.; Luan, Z.; Kevan, L.; *Chem. Commun.* (1997) 1009-1010.

- [16] Tian, B.; Liu, X.; Tu, B.; Yu, C.; Fan, J.; Wang, L.; Xie, S.; Stucky, G.; Zhao, D.; *Nature Mater.* **2** (2003) 159-163.
- [17] Attard, G. S.; Göltner, C. G.; Corker, J. M.; Henke, S.; Templer, R. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **35** (1997) 1315-1317.
- [18] Brinker C. Jeffrey; Lu, Y.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H.; *Adv. Mater.* **11** (1999) 579-585.
- [19] Grosso, D.; Cagnol, F.; De A. A. Soler-Illia, G.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C.; *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 309-322.
- [20] Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *Nature* **412** (2001) 169-172.
- [21] Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; Oh, S. M.; Kim, K. B.; *Chem. Commun.* (1999) 2177-2178.
- [22] Vinu, A.; Miyahara, M.; Ariga, K.; *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 6436-6441.
- [23] Kim, T.; Park, I.; Ryoo, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4375-4379.
- [24] Kim, C. H.; Lee, D.; Pinnavaia, T. J.; *Langmuir* **20** (2004) 5157-5159.
- [25] Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S.; *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7743-7746.
- [26] Lee, J.; Yoon, S.; Hyeon, T.; Oh, S. M.; Kim, K. B.; *Chem. Commun.* (1999) 2177-2178.
- [27] Lu, A.; Schüth, F.; *Adv. Mater.* **18** (2006) 1793-1805.
- [28] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H. R. R.; *Chem. Mater.* **12** (2000) 1961-1968.
- [29] Yang, H.; Zhao, D.; *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 1217-1231.
- [30] Roggenbuck, J.; Koch, J.; Tiemann, M.; *Chem. Mater.* **17** (2006) 4151-4156.
- [31] Dibandjo, P.; Chassagneux, F.; Bois, L.; Sigala, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **92** (2006) 286-291.
- [32] Xia, Y.; Mokaya, R.; *Chem. Mater.* **17** (2005) 1553-1560.
- [33] Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; *Nature* **412** (2001) 169-172.

- [34] Huwe, H.; Fröba, M.; *Carbon* **45** (2007) 304-314.
- [35] Liang, C.; Li, Z.; Dai, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 3696-3717.
- [36] I. Moriguchi, A. Ozono, K. Mikuriya, Y. Teraoka, S. Kagawa, M. Kodama, *Chem. Lett.* **11** (1999) 1171-1173.
- [37] Li, Z.; Yan, W.; Dai, S.; *Carbon* **42** (2004) 767-770.
- [38] Lee, K. T.; Oh, S. M.; *Chem. Commun.* (2002) 2722-2723.
- [39] Nishiyama, N.; Zheng, T.; Yamane, Y.; Egashira, Y.; Ueyama, K.; *Carbon* **43** (2005) 269-274.
- [40] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D.; *Chem. Mater.* **18** (2006) 4447-4464.
- [41] Wan, Y.; Shi, Y.; Zhao, D.; *Chem. Mater.* **20** (2008) 932-945.
- [42] Lipic, P.; Bates, F.; Hillmayer, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8963-8970.
- [43] Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 5785-5789.
- [44] Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K.; *Chem. Commun.* (2005) 2125-2127.
- [45] Zhang, F.; Meng, Y.; Yan, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13508-13509.
- [46] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Yang, H.; Li, Z.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7053-7059.
- [47] Liu, C.; Li, L.; Song, H.; Chen, X.; *Chem. Commun.* (2007) 757-759.
- [48] Linag, C.; Dai, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 5316-5317.
- [49] Gardziella, A.; Pilato, L.; Knop, A.; *Phenolic Resins*, Springer, Berlin (2000).
- [50] Lu, Y.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7664-7667.
- [51] Zhang, F.; Gu, D.; Yu, T.; Zhang, F.; Xie, S.; Zhang, L.; Deng, Y.; Wan, Y.; Tu, B.; Zhao, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 7746-7747.
- [52] Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D.; *Chem. Mater.* **18** (2006) 5279-5288.
- [53] Huang, Y.; Cai, H.; Feng, D.; Gu, D.; Deng, Y.; Tu, B.; Wang, H.;

- Webley, P. A.; Zhao, D.; *Chem. Commun.* (2008) 27.
- [54] Yang, Z.; Wang, J.; Huang, K.; Ma, J.; Yang, Z.; Lu, Y.; *Macromol. Rapid Commun.* **29** (2008) 442-446.
- [55] Wan, Y.; Qian, X.; Jia, N.; Wang, Z.; Li, H.; Zhao, D.; *Chem. Mater.* **20** (2008) 1012-1018.
- [56] Li, X.; Shen, Y.; Xing, R.; Liu, Y.; Wu, H.; He, M.; Wu, P.; *Catal. Lett.* **122** (2008) 325-329.
- [57] Gao, P.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T.; *Chem. Mater.* **20** (2008) 1881-1888.
- [58] Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 4630-4660.
- [59] Karpowich, L.; Wilcke, S.; Yu, R.; Harley, G.; Reimer, J.; De Jonghe, L.; *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 840-846.
- [60] Barcikowski, S.; Hahn, A.; Kabashin, A.; Chichkov, B.; *Appl. Phys. A* **87** (2007) 47-55.
- [61] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4897-4854.
- [62] Peng, X.; Wichham, J.; Alivisatos, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 5343-5344.
- [63] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H.; *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 12278-12285.
- [64] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 5782-5790.
- [65] Smets, B.; *Mater. Chem. Phys.* **16** (1987) 283-299.
- [66] Hashimoto, N.; Takada, Y.; Sato, K.; Ibuki, S.; *J. Lumin.* **48-49** (1991) 893-897.
- [67] Meyssamy, H.; Riwozki, K.; Kornowski, A.; Naused, S.; Haase, M.; *Adv. Mater.* **11** (1999) 840-844.
- [68] Riwozki, K.; Meyssamy, H.; Kornowski, A.; Haase, M.; *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2824-2828.
- [69] Riwozki, K.; Meyssamy, H.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Haase, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 573-576.



- [70] Lehmann, O.; Meyssamy, H.; Kömpe, K.; Schnablegger, H.; Haase, M.; *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7449-7453.
- [71] Heer, S.; Lehmann, O.; Haase, M.; Güdel, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3179-3182.
- [72] Kömpe, K.; Borchert, H.; Storz, J.; Lobo, A.; Adam, S.; Möller, T.; Haase, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5513-5516.
- [73] Kömpe, K.; Lehmann, O.; Haase, M.; *Chem. Mater.* **18** (2006) 4442-4446.
- [74] Feldmann, C.; Junk, H.; *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 3251-3254.
- [75] Feldmann, C.; *Adv. Funct. Mater.* **12** (2003) 101-107.
- [76] Buissette, V.; Moreau, M.; Gacoin, T.; Boilot, J.; Chane-Ching, J.; Le Mercier, T.; *Chem. Mater.* **16** (2004) 3767-3773.
- [77] Bühler, G.; Feldmann, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 4864-4867.
- [78] Bühler, G.; Feldmann, C.; *Appl. Phys. A* **87** (2007) 631-636.
- [79] Zharkouskaya, A.; Feldmann, C.; Trampert, K.; Heering, W.; Lemmer, U.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **6** (2008) 873-877.
- [80] Feldmann, C.; Jüstel, T.; Ronda, C. R.; Schmidt, P. J.; *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 511-516.
- [81] Holleman, A. F.; Wiberg, N.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin/New York, deGruyter (1995).
- [82] Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag (1994).
- [83] Li, Q.; Yam, V. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 3486-3489.
- [84] Sen, T.; Tiddy, G. J.; Casci, J. L.; Anderson, M. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4649-4653.
- [85] Zampieri, A.; Mabande, G. T.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Rudolph, A.; Hermann, R.; Sieber, H.; Greil, P.; *Mater. Sci. Eng. C* **26** (2006) 130-135.
- [86] Sel, O.; Kuang, D.; Thommes, M.; Smarsly, B.; *Langmuir* **22** (2006) 2311-2322.
- [87] Wang, H.; Pinnavaia, T. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 7603-

- 7606.
- [88] Turck, C.; Brandes, G.; Krueger, I.; Behrens, P.; Mojallal, M.; Lenarz, T.; Stieve, M.; *Acta Oto-Laryngol.* **127** (2007) 801-808.
- [89] Scheffler, F.; Zampieri, A.; Schwieger, W.; Zeschky, J.; Scheffler, M.; Greil, P.; *Adv. Appl. Ceram.* **104** (2005) 43-48.
- [90] Taguchi, A.; Smatt, J.; Lindén, M.; *Adv. Mater.* **15** (2003) 1209-1211.
- [91] Sun, J.; Ma, D.; Zhang, H.; Bao, X.; Weinberg, G.; Su, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **100** (2007) 356-360.
- [92] Smart, L. E.; Moore, E. A.; *Solid State Chemistry - An Introduction*, Boca Raton London New York Singapore, Taylor&Francis Group (2005).
- [93] Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M.; *Nature* **389** (1997) 447-448.
- [94] Wijnhoven, J. E.; Vos, W. L.; *Science* **281** (1998) 802-804.
- [95] Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A.; *Science* **281** (1998) 538-540.
- [96] Dong, W.; Bongard, H.; Tesche, B.; Marlow, F.; *Adv. Mater.* **14** (2002) 1457-1460.
- [97] Marlow, F.; Dong, W.; *ChemPhysChem* **4** (2003) 549-554.
- [98] Melde, B. J.; Stein, A.; *Chem. Mater.* **14** (2002) 3326-3331.
- [99] Wang, Z.; Kiesel, E. R.; Stein, A.; *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 2194-2200.
- [100] Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguez, H.; Mondia, J.; Ozin, G. A.; Toader, O.; Van Driel, H.; *Nature* **405** (2000) 437-440.
- [101] Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Do, T.; Stein, A.; *Chem. Mater.* **11** (1999) 795-805.
- [102] Sen, T.; Tiddy, G. J.; Casci, J. L.; Anderson, M. W.; *Chem. Mater.* **16** (2004) 2044-2054.
- [103] Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Barlow, S.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E., Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, L. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Röckel, H.; Rumi, M.; Wu, X.; Marder, S. R.; Perry, J. W.; *Nature* **398** (1999) 51-54.

- [104] Kawata, S.; Sun, H.; Tanaka, T.; Takada, K.; *Nature* **412** (2001) 697-698.
- [105] Deubel, M.; von Freymann, G.; Wegener, M.; Pereira, S.; Busch, K.; Soukoulis, C. M.; *Nature Mater.* **3** (2004) 444-447.
- [106] Korte, F.; Serbin, J.; Koch, J.; Egbert, A.; Fallnich, C.; Ostendorf, A.; Chichkov, B.; *Appl. Phys. A* **77** (2003) 229-235.
- [107] Serbin, J.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B.; *Optical Society of America* (2004) 1-8.
- [108] Serbin, J.; Egbert, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B.; *Opt. Lett.* **28** (2003) 301-303.
- [109] Ostendorf, A.; Chichkov, B.; *Photonics Spectra* (2006) 72-80.
- [110] Ovsianikov, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B.; *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 6599-6602.
- [111] Ovsianikov, A.; Chichkov, B.; Mente, P.; Monteiro-Riviere, N. A.; Doraiswamy, A.; Narayan, R. J.; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4** (2007) 22-29.
- [112] Hermatschweiler, M.; Ledermann, A.; Ozin, G. A.; Wegener, M.; von Freymann, G.; *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 2273-2277.
- [113] García-Santamaría, F.; Xu, M.; Lousse, V.; Fan, S.; Braun, P. V.; Lewis, J. A.; *Adv. Mater.* **19** (2007) 1567-1570.
- [114] Jun, Y.; Nagpal, P.; Norris, D. J.; *Adv. Mater.* **20** (2008) 606-610.
- [115] Chen, Y.; Tal, A.; Kuebler, S. M.; *Chem. Mater.* **19** (2007) 3858-3860.
- [116] Münzer, S.; *Herstellung von Zeolith-Nanokristallen und Präparation von Sodalith-Filme*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover (2008).
- [117] Uedo, T., *J. Jap. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **58** (1967) 170.
- [118] Mooney, R. C., *Acta Crystallogr.* **3** (1950) 337-340.
- [119] Dong, W.; Bongard, H.; Marlow, F.; *Chem. Mater.* **15** (2003) 568-574.
- [120] Chen, W.; Geng, Y.; Sun, X.; Cai, Q.; Li, H.; Weng, D.; *Microporous Mesoporous Mater.* **111** (2008) 219-227.
- [121] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **25** (1969) 62.

- [122] Grosso, D.; De A. A. Soler-Ikkia, G.; Crepaldi, E. L.; Cagnol, F.; Sinturel, C.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Amenitsch, H.; Albouy, P. A.; Sanchez, C.; *Chem. Mater.* **15** (2003) 4662-4570.
- [123] Rice, R.; Kidd, P.; Holmes, J.; Morris, M.; *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4032-4040.
- [124] Ufer, B.; *Zur Erzeugung spezifischer Funktionalitäten in nanostrukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover (2007).
- [125] Agger, J. R.; Hanif, N.; Cundy, C. S.; Wade, A. P.; Dennison, S.; Rawlinson, P. A.; Anderson, M. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2002) 831-839.
- [126] Lai, Z.; Tsapatis, M.; Nicolich, J. P.; *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 716-729.





## 8 Anhang

### A Strukturparameter

Berechnete Gitterparametern für Tetrapropylammonium-Silicalit-1:

$|(C_{12}N)_4|[Si_{96}O_{192}] - MFI$

Kristallsystem: orthorhombisch

Raumgruppe: *Pnma*

Gitterkonstanten:  $a = 20.028 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.904 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.398 \text{ \AA}$ ,  $V_{EZ} = 5341.1 \text{ \AA}^3$

Tabelle 8-1: Reflex-Liste des Silicalit-1.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>2\theta / ^\circ</math></b>	<b><math>I_{rel.}</math></b>	<b><math>d_{exp.} / \text{\AA}</math></b>	<b><math>d_{ber.} / \text{\AA}</math></b>
1	0	1	7.950	52.3	11.1127	11.1360
2	0	0	8.853	32.0	9.9809	10.0140
1	1	1	9.058	20.6	9.7553	9.7184
2	1	0	9.890	3.1	8.9361	8.9457
0	2	1	11.069	0.6	7.9866	7.9892
2	1	1	11.915	10.5	7.4217	7.4397
2	2	0	12.527	4.4	7.0604	7.0590
0	0	2	13.210	3.2	6.6971	6.6990
0	1	2	13.951	8.2	6.3426	6.3490
1	1	2	14.650	6.6	6.0416	6.0522
3	0	1	14.809	8.6	5.9771	5.9753
3	1	1	15.509	4.7	5.7088	5.7230
2	0	2	15.936	7.1	5.5568	5.5680
2	1	2	16.561	1.1	5.3485	5.3621
3	2	1	17.322	2.8	5.1154	5.1229
0	4	0	17.791	3.6	4.9814	4.9761
3	1	2	19.317	5.8	4.5913	4.6007
3	3	1	19.988	1.4	4.4387	4.4401
1	0	3	20.384	6.3	4.3532	4.3589
4	2	1	20.915	6.8	4.244.	4.2427
0	2	3	21.780	0.9	4.0772	4.0745

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>2\theta / ^\circ</math></b>	<b><math>I_{\text{rel.}}</math></b>	<b><math>d_{\text{exp.}} / \text{\AA}</math></b>	<b><math>d_{\text{ber.}} / \text{\AA}</math></b>
4	3	0	22.256	4.6	3.9912	3.9967
1	4	2	22.658	1.1	3.9212	3.9175
4	3	1	23.254	100.0	3.8221	3.8299
1	5	1	23.730	20.3	3.7465	3.7486
3	0	3	23.971	38.6	3.7093	3.7120
1	3	3	24.426	23.9	3.6413	3.6431
4	3	2	25.945	7.8	3.4315	3.4322
0	4	3	26.760	6.9	3.3287	3.3237
0	1	4	26.959	7.7	3.3046	3.3030
3	3	3	27.528	2.4	3.2376	3.2395
0	2	4	28.121	1.2	3.1707	3.1745
2	1	4	28.481	1.3	3.1314	3.1368
3	5	2	29.325	7.2	3.0431	3.0454
3	4	3	30.034	9.4	2.9729	2.9753
1	6	2	30.361	4.3	2.9416	2.9406
5	2	3	31.296	0.9	2.8558	2.8565
4	0	4	32.168	0.9	2.7804	2.7840
6	3	2	32.873	2.4	2.7223	2.7242
5	5	2	34.433	3.6	2.6025	2.6019
1	7	2	34.555	2.8	2.5936	2.5954
3	7	1	34.926	1.9	2.5669	2.5676
5	1	4	35.186	1.6	2.5485	2.5484
2	2	5	35.843	1.7	2.5033	2.5052
0	3	5	36.140	3.8	2.4834	2.4846
4	7	1	36.942	0.6	2.4313	2.4315
3	2	5	37.262	1.7	2.4112	2.4126
3	5	4	37.583	2.5	2.3913	2.3927
4	8	1	41.051	0.6	2.1969	2.1979
0	8	3	41.562	0.7	2.1711	2.1735
3	1	6	42.930	1.0	2.1050	2.1058
7	3	4	43.783	1.5	2.0660	2.0672
3	9	2	45.255	8.1	2.0021	2.0033
8	1	4	45.471	9.0	1.9931	1.9952
0	7	5	46.566	2.0	1.9488	1.9501
5	8	3	47.575	2.3	1.9098	1.9104
3	5	6	48.687	2.8	1.8687	1.8696



Berechnete Gitterparametern für Tetramethylammonium-Sodalith:



Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $\bar{I}43m$

Gitterkonstanten:  $a = 8.950 \text{ \AA}$  und  $V_{EZ} = 716.93 \text{ \AA}^3$

Tabelle 8-2: Reflex-Liste des Sodaliths.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>2\theta / ^\circ</math></b>	<b><math>I_{rel.}</math></b>	<b><math>d_{exp.} / \text{\AA}</math></b>	<b><math>d_{ber.} / \text{\AA}</math></b>
1	1	0	13.969	43.3	6.3347	6.3286
2	0	0	19.815	42.4	4.477	4.475
2	1	1	24.331	100	3.6553	3.6538
2	2	0	28.178	10.8	3.1643	3.1643
3	1	0	31.58	11.2	2.8308	2.8303
2	2	2	34.685	13.5	2.5842	2.5837
3	2	1	37.57	0.7	2.3921	2.392
4	0	0	40.275	3.8	2.2375	2.2375
3	3	0	42.835	6.4	2.1095	2.1095
4	2	0	45.289	0.1	2.0007	2.0013
3	3	2	47.615	4.7	1.9083	1.9082
4	2	2	49.875	0.2	1.827	1.8269
5	1	0	52.06	10.2	1.7553	1.7552
5	2	1	56.251	3	1.6341	1.634
4	4	0	58.261	3.1	1.5824	1.5822
5	3	0	60.25	1.3	1.5348	1.5349
6	0	0	62.181	4.7	1.4917	1.4917
6	1	1	64.08	2	1.452	1.4519
6	2	0	65.96	0.2	1.4151	1.4151
5	4	1	67.793	0.4	1.3812	1.381
6	2	2	69.623	4	1.3493	1.3493
6	3	1	71.428	1	1.3196	1.3196
4	4	4	73.21	2.3	1.2918	1.2918
7	1	0	74.975	1.1	1.2657	1.2657
6	4	0	76.72	0	1.2412	1.2411
7	2	1	78.466	3.5	1.2179	1.2179
6	4	2	80.179	0.6	1.1961	1.196

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>2\theta / ^\circ</math></b>	<b><math>I_{\text{rel.}}</math></b>	<b><math>d_{\text{exp.}} / \text{Å}</math></b>	<b><math>d_{\text{ber.}} / \text{Å}</math></b>
7	3	0	81.918	0.5	1.1751	1.1752
6	5	1	85.337	0.5	1.1365	1.1367
8	0	0	87.044	0.7	1.1186	1.1188
8	1	1	88.725	0.2	1.1017	1.1017

**B Verwendete Chemikalien**

<b>Name</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheit</b>	<b>CAS-Nummer</b>
Aluminiumisopropoxid	Fluka	≥ 98 %	555-31-7
Block-Copolymer EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub> (F127)	Sigma	k. A.	9003-11-6
Block-Copolymer EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub> (P123)	Aldrich	k. A.	9003-11-6
Cerchlorid-Heptahydrat	Aldrich	99.9 %	18618-55-8
Cernitrat-Hexahydrat	Aldrich	99.99 %	10294-41-4
Diethylenglycol	Fluka	≥ 99 %	111-46-6
Dihexylether	Aldrich	97 %	112-58-3
Diphenylether	Fluka	≥ 98 %	101-84-8
Ethanol	Fluka	99.8 %	64-17-5
Flusssäure konz.	Fluka	≥ 48 %	7664-39-3
Formalin	Aldrich	37 %	50-00-0
Methanol	Fluka	≥ 99.8 %	67-5-1
Natriumhexametaphosphat	Aldrich	96 %	68915-31-1
Natriumpolyphosphat	Aldrich	96 %	68915-31-1
Nitromethan	Aldrich	95 %	1466-48-4
Phenol	Sigma-Aldrich	≈ 99 %	108-95-2
Phosphorsäure	Aldrich	99.999 %	7664-38-2

Name	Hersteller	Reinheit	CAS-Nummer
Salzsäure konz.	Fluka	≥ 37 %	7647-01-0
Schwefelsäure konz.	Fluka	95-97 %	7664-93-9
Succrose	Sigma	≥ 99.5 %	57-50-1
Terbiumchlorid- Hexahydrat	Aldrich	99.9 %	13798-24-8
Terbiumnitrat-Hexahydrat	Aldrich	99.99 %	13451-19-9
Tetraethoxysilan	Fluka	≥ 98 %	78-10-4
Tetramethoxysilan	Fluka	98 %	681-84-5
Tetramethylammonium- hydroxid-Lsg.	Sigma-Aldrich	25 %	75-59-2
Tetrapropylammonium- hydroxid-Lsg.	Fluka	20 %	4499-86-9
Titantetrachlorid	Fluka	≥ 99 %	7550-45-0
Tributylphosphat	Fluka	≥ 99 %	126-73-8
Trihexylamin	Aldrich	≥ 97 %	102-86-3

## C Publikationsliste

### Artikel

Heinroth, F.; Bremer, I.; Münzer, S.; Behrens, P.; Reinhardt, C.; Passinger, S.; Ohrt, C.; Chichkov, B.; *Microstructured templates produced using femtosecond laser pulses as templates for the deposition of mesoporous silicas*, *Microporous Mesoporous Mater.*, im Druck; DOI:10.1016/j.micromeso.2008.10.004.

Heinroth, F.; Mönnekhoff, R.; Panz, C.; Schmoll, R.; Behnisch, J.; Behrens, P., *The Sears number as a probe for the surface chemistry of porous silicas: Precipitated, pyrogenic and ordered mesoporous silicas*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116** (2008) 95-100.

Heinroth, F.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., *Luminescent CeF<sub>3</sub>:Eu and CePO<sub>4</sub>:Tb nanocrystals and composite materials with mesoporous carbon CMK-3*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **11** (2008) 2045.

Behrens, P.; Mönnekhoff, R.; Schneider A. M.; Münzer, S.; Schaper, K.; Heinroth, F., Beißer B.; Bokelmann K.; Ehlert, N.; Hering, B.; Jahns, M.; Klingelhöfer, S.; Lohmeier; S. J.; Menneking, C.; Noyun, S.; Steinhaus, S.; Ufer, B.; *The Chemical Ghostbusters – Science Meets Drama*, *Praxis Naturwiss. Chem. Schule* **3** **57** (2008) 12-17.

## Tagungsbeiträge

### Vortrag

Heinroth, F.; Behrens, P.; Reinhardt, C.; Chichkov, B.; *Top-down + Bottom-up: Materials with Hierarchical Pore Structures Produced by a Combination of Femtosecond Laser Pulse Macrostructuring and Deposition of Mesoporous and Microporous Coating*, 20. Deutsche Zeolith-Tagung, 5 – 7 März 2008, Halle, Deutschland.

### Poster

Heinroth, F.; Behrens, P.; *Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon via Chemical Vapor Deposition: A Comparison between SBA-15 and SBA-16 Templates*, 2<sup>nd</sup> International School and Workshop on IN-Situ Study and DEvelopment of Processes Involving PORous Solids (INSIDE-POReS), 24 – 28 Februar 2007, Thessaloniki, Griechenland.

Heinroth, F.; Behrens, P.; *Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon via Chemical Vapor Deposition with SBA-16 as Template*; 19. Deutsche Zeolith-Tagung, 7 – 9 März 2007, Leipzig, Deutschland.

Heinroth, F.; Behrens, P.; *Casting procedures on the micro- and the nanometer scale*, Summerschool Science to Business Nanotronics, Degussa, 3 – 5 September 2007, Marl, Deutschland.

Heinroth, F.; Bremer, I.; Münzer, S.; Steinke, T.; Behrens, P.; Reinhardt, C.; Passinger, S.; Ohrt, C.; Chichkov, B.; *Microstructured templates produced using femtosecond laser pulses as templates for the deposition of nanoporous silicas*, Nanoday, Laboratory of Nano and Quantum Engineering, 27 September 2007, Hannover, Deutschland, (Posterpreis).

Heinroth, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., *Mesoporous carbon as a host for luminescent CePO<sub>4</sub>:Tb nanocrystals*, 20. Deutsche Zeolith-Tagung, 5 – 7 März 2008, Halle, Deutschland.

Heinroth, F.; Behrens, P.; Reinhardt, C.; Chichkov, B.; *Top-down + Bottom-up: Materials with Hierarchical Pore Structures Produced by a Combination of Femtosecond Laser Pulse Macrostructuring and Deposition of Mesoporous and Microporous Coating*, 6<sup>th</sup> International Mesoporous Materials Symposium (IMMS2008), 8 – 11 September 2008, Namur, Belgien.

Heinroth, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., *CMK-3 as a host for luminescent CePO<sub>4</sub>:Tb nanocrystals*, 6<sup>th</sup> International Mesoporous Materials Symposium (IMMS2008), 8 – 11 September 2008, Namur, Belgien.

Heinroth, F.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., *Luminescent CeF<sub>3</sub>:Eu and CePO<sub>4</sub>:Tb nanocrystals and composite materials with mesoporous CMK-3*, 14. Festkörpertagung, 24 – 26 September 2008, Bayreuth, Germany.

## D Lebenslauf

<b>Name</b>	Falk Heinroth
<b>geboren am</b>	21.02.1980
<b>geboren in</b>	Leipzig
<b>1986 – 1991</b>	Grundschule Leipzig
<b>1991 – 1992</b>	Orientierungsstufe Garbsen
<b>1992 – 1999</b>	Gymnasium Garbsen
<b>1999</b>	Abitur
<b>1999 – 2000</b>	Zivildienst
<b>10/2000 – 1/2005</b>	Studiengang Chemie Diplom an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
<b>1/2005</b>	Diplomprüfung
<b>1/2005 – 7/2005</b>	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
	Thema: Modifizierung amorpher nano- und mikrostrukturierter Kieselgele
<b>7/2005</b>	Abschluss Diplom Chemiker



**9/2005**

Beginn der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof.  
Peter Behrens, Institut für Anorganische Chemie,  
Gottfried Wilhelm Leibniz Leibniz Universität  
Hannover

Thema: Mesoporöse Materialien: Nano-Casting und  
dreidimensionale Strukturierung