

Nanomineralogie – Low-Cost-Nanotechnologie der Zukunft

P. G. Weidler, R. Nüesch, ITC

Schichtsilicate und Hydroxide sind die häufigsten Minerale an der Erdoberfläche. Die meisten Minerale davon haben eine Teilchengröße im Nanometerbereich und werden daher als Nanominerale bezeichnet. In der Natur liegen diese Nanoteilchen ausschließlich aggregiert vor und bilden die häufig vorkommenden Ton- und seltener vorkommenden Hydroxylagerstätten. Auch in Böden haben verwitterte und neugebildete Tonminerale einen großen Anteil. Die Eigenschaften beispielsweise der Tone werden durch ihre Teilchengröße (z.B. Rheologie, Durchlässigkeit) aber auch durch die Oberflächeneigenschaften (Sorption, Katalyse) bestimmt.

Die erste Herausforderung ist somit dieses Agglomerat bzw. den Ton in seine Grundbausteine zu separieren und diese dann getrennt als Nanobausteine oder Nanominerale zu konservieren. Das Ziel ist die Tone und Hydroxide als nahezu unerschöpfliche Rohstoffquelle für Nanomineralien zu nutzen.

Die Gewinnung von Nanomineralien und die Untersuchung ihrer strukturellen Eigenschaften und Wechselwirkungen mit anderen Systemen, z.B. Polymeren, sind das derzeitige Forschungsgebiet der Nanomineralogie am ITC-WGT. Die Eigenschaften dieser Minerale sind sowohl molekular als auch in nanometergroßen Strukturen definiert. Sie liefern die vielversprechende Grundlage für technische Anwendungen in Kosmetika, in der Verpackungstechnologie, den Baustoffen und Verbundwerkstoffen.

Heutzutage ist das Verständnis dieser Nanominerale und ihrer besonderen Eigenschaften noch recht limitiert. Die Produktion neuer Werkstoffe benötigt das grundlegende Verständnis der Mechanismen, die in den Wechselwirkungen der Nanominerale mit anderen Materialien bestehen, wie z.B. mit Polymeren. Die letztendlich erreichten Charakteristika und Eigenschaften solcher Nanokomposite basieren daher auf diesen Nanomineralien.

Ein weiterer Aspekt der Nanotechnologie und Teil unserer Forschungsaktivitäten ist die Ausbildung von geordneten Strukturen auf der Nano- bis Submikrometerskala. Strukturierungsprozesse, wie Selbststrukturierung und Selbstordnung, lassen in der Natur eine Vielzahl von oft sehr komplexen und ästhetischen Strukturen entstehen, wie man sie von Kristallen her kennt.

Zur Zeit setzen wir diese Vorgänge in der Nanostrukturierung von Hydrotalcit-ähnlichen Mineralen ein (layered double hydroxide – LDH). Hier werden durch gezielte Ladungsverteilungen in den Schichten periodische Strukturen geschaffen. Diese dienen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften als Vorlage für den geordneten Aufbau von weiteren Strukturen auf einer höheren Ebene, zum Beispiel der Proteine.

Die Nanomineralogie repräsentiert ein interdisziplinäres Feld bestehend sowohl aus der Grundlagenforschung als auch den angewandten Wissenschaften unterschiedlicher Fachbereiche und der Kooperation mit Industriepartnern. Diese Basis ermöglicht

es die Eigenschaften dieser neuen Materialien zu verstehen, neue technische Anwendungen zu entwickeln und bestehende massiv zu verbessern. Die Industrie setzt bereits einige Schichtsilicate vielseitig ein und bietet dabei den Vorteil einer raschen Markteinführung neuartiger Werkstoffe auf Basis der Nanominerale.

Die Gruppe Nanomineralogie wurde im Frühjahr 2001 am Forschungszentrum Karlsruhe eingerichtet und lebt von Kooperationen zwischen Universitäten, Forschungseinrichtungen und Partnern aus der Industrie (siehe auch www.nanomineral.info)

Unsere Vision ist, die natürlich vorkommenden Nanominerale in preiswerte Ausgangsstoffe für neue Produkte zu verändern und maßzuschneidern. Unsere bisherigen Erfolge sind u.a. die Spaltung von Glimmer mittels zwei- und dreiwertiger Salzlösungen (chemische Delamination) in Nanoteilchen, beispielsweise für den Einsatz als Farbpigmente. Im letzten Jahr gelang die Herstellung verschiedener Kaolinit-Polymer Nanokomposite und die Magnetisierung von nicht-magnetischen Mineralien, wie TiO_2 , mit der Hilfe von nanoskaligem Grünen Rost (eine LDH-Phase). Diese porösen Aggregaten wurden erfolgreich in der am ITC-WGT entwickelten Magnetseparations-technologie eingesetzt.

Ein zukünftiger Schwerpunkt der Forschungsaktivität der Nanomineralogie befasst sich mit dem gezielten Vernetzen der vollständig bzw. maßgeschneidert delaminierten Schichtsilicate zu Netzwerkstrukturen. Damit sollen die

Eigenschaften der Nanokomposite z.B. als Gasbarrieren in Kunststoffen deutlich verbessert werden.

Nanominerale: Schichtsilicate und Layered Double Hydroxides

Natürlich vorkommende Nanominerale sind kristalline und amorphe Silicate, insbesondere Tonminerale, sowie Oxide und Hydroxide im Nanobereich. Sie kommen in unterschiedlicher Art und Menge in allen Böden, vielen Lockergesteinen, Tiefseesedimenten und zementiert in Tongesteinen vor. Sie stellen insgesamt über 50% der Minerale an der Erdoberfläche. Aber auch die mit 1,5 Mia. Tonnen/Jahr meist her-

gestellten Zementminerale sind Nanominerale vorwiegend mit Schichtstruktur. Wir leben folglich umgeben von Nanomineralien.

Schichtsilicate sind ein ständiger Begleiter der Menschheit und mitverantwortlich für deren Kulturentwicklung. Im wahrsten Sinne des Wortes bilden sie in Form von Ton unsere Lebensgrundlage, indem sie u.a. für die Fruchtbarkeit und den Wasserhaushalt unserer Böden verantwortlich sind. Aus Schichtsilicaten entstanden vor 20000 Jahren die ersten Kunstgegenstände, gebrannte Tontöpfe für warme Mahlzeiten, sowie Gefäße für die Vorratshaltung. Tontafeln waren auch das Informationsmedium der ersten Hochkulturen und erlauben heute einen Einblick in die

Menschheitsgeschichte. Ton ist aber auch das entscheidende Bindemittel im Lehm, aus dem in allen Kulturen Bauten errichtet wurden und in dem heute noch ein Drittel der Menschheit lebt.

Die Tone, die hauptsächlich aus Schichtsilicaten bestehen, sind daher der älteste Werkstoff, mit dem die Menschen in Kontakt waren, sind und bleiben werden.

Die Vielseitigkeit der erzeugten Produkte auf Ton- bzw. Keramikbasis spiegelt sich in der Vielzahl der Tonminerale mit unterschiedlichen Eigenschaften wider. Trotz dieser Vielzahl sind die Strukturen der Schichtsilicate recht einfach gestrickt.

In Abb. 1 sind Strukturen der schichtförmig aufgebauten

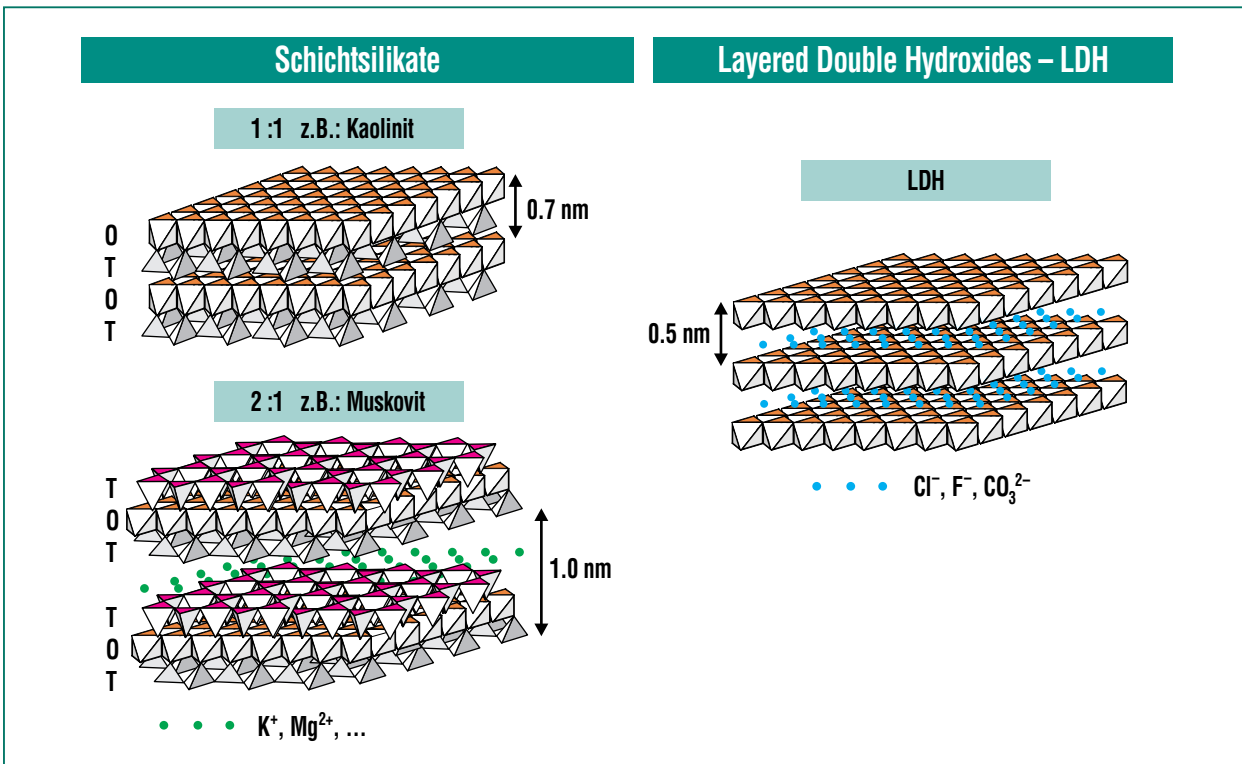


Abb. 1: Tetraeder- (T) und Oktaederschichten (O) der Schichtsilicate, sowie die OH-Oktaederschichten der LDH.

Schichtsilicate und LDHs dargestellt. Deren Basisebenenabstand variiert zwischen 0.7 nm und 1 nm und kann je nach Behandlung auf mehrere nm anwachsen, ebenso bei den LDH-Phasen. Weiter erkennt man zwei Arten der Bausteine, Tetraeder und Oktaeder aus Sauerstoffatomen, die Tetraeder (T) bzw. Oktaeder (O)-Schichten aufbauen. Die Tetraeder enthalten in der Regel ein Siliziumatom. Dies kann aber auch durch ein dreiwertiges Aluminiumatom ersetzt werden, daher entsteht ein Ungleichgewicht in den Ladungen. Dies führt dann zu den uns interessierenden Varietäten mit ihren besonderen Eigenschaften. Ebenso verhält es sich mit den Oktaedern, die in ihrer zentralen Kationenposition Elemente wie Eisen, Magnesium, Aluminium, Chrom usw. beher-

bergen können, und damit ebenfalls die Eigenschaften des Minerals beeinflussen. Aufgrund der Verletzung der Ladungsneutralität, die durch die eben angesprochene Substitution auf den Tetra- bzw. Oktaederpositionen bedingt wird, entsteht ein negativer Ladungsüberschuss, der in den Zwischenschichten der gebildeten OT- bzw. TOT-Lagen durch Einlagerung von weiteren Kationen ausgeglichen werden muss (Details siehe [1]).

Bei den Layered Double Hydroxides oder LDHs (Abb. 1) ist der Fall gerade anders, indem durch die Substitution von 2- mit 3-wertigen Kationen in den OH-Oktaedern eine positive Überschussladung entsteht und diese durch eingelagerte Anionen in den Zwischenschichten neutralisiert wird.

Daher spricht man im Gegensatz zu den Schichtsilicaten bzw. kationischen Tonen hier von anionischen Tonen (Details siehe [2]).

Bei beiden Tonen sind die Eigenschaften der Zwischenschichten durch die Substitution der Tetraeder und Oktaederschichten steuerbar. Man kann diese Eigenschaften daher gezielt einsetzen, um die einzelnen Schichten, die aus den OT- bzw. TOT Lagen bestehen voneinander zu trennen und damit die spezifische Oberfläche dieser Tone enorm zu steigern. Genau dies wird an unserem Institut durchgeführt. Durch gezielten Austausch der Zwischenschichtbelegung bzw. Interkalation können die einzelnen 1 nm dicken Lagen voneinander getrennt werden und man erhält damit ein Material mit einem sehr hohen Aspektverhältnis, dem Quotient aus Dicke zu Durchmesser der Blättchen.

Was so einfach klingt hat in der Vergangenheit zu großen Schwierigkeiten geführt, da diese einzelnen Blättchen die negative Eigenschaft hatten, sich wieder aneinander zu legen und zusammenzukleben. Also ist es wichtig die richtigen „Trennmittel“ für diesen als Delamination bezeichneten Vorgang zu verwenden. Beispiele für solche Trennmittel sind Ethylenglykol bzw. verschiedene Metallacetate.

Wie eingangs erwähnt steht eine große Auswahl an kationischen Tonen zur Verfügung, welche alle auf der speziellen Zusammensetzung der Elemente auf den Kationenpositionen der Tetra- bzw. Oktaeder basieren (siehe Tab. 1).

Schichttyp ⁽¹⁾	Gruppe	Untergruppe	Beispiele
1:1	Serpentin-Kaolin-Gruppe ($\xi = 0$) ⁽²⁾	Kaoline	Kaolinit Halloysit
2:1	Talk-Pyrophyllit-Gruppe ($\xi = 0$)	Talk	Talk
	Smectite ($\xi = 0,2-0,6$)	Smectite	Montmorillonit Beidelit
	Vermiculite ($\xi = 0,6-0,9$)	Vermiculite	
2:1	Glimmer ($\xi \approx 1$)	Glimmer	Biotit Muskovit
	Sprödglimmer ($\xi \approx 2$)	Sprödglimmer	Margarit
2:1	Chlorite ($\xi \approx \text{variabel}$)		

⁽¹⁾ 1:1 = Zweischichtminerale, 2:1 = Dreischichtminerale
⁽²⁾ ξ = Schichtladung

Tab. 1: Vereinfachte Einteilung der Schichtsilicate.

In unserer Arbeitsgruppe konzentrieren wir uns auf wenige der oben genannten Schichtsilicate. So stehen bei uns u.a. Kaolinit und Muskovit im Zentrum des Interesses. Aufgrund der einfachen Delaminierung der Montmorillonite wurden bisher ausschließlich diese Schichtsilikate zur Herstellung von Nanokompositen z.B. mit Nylon verwendet. Die sehr schwierig zu delaminierenden Kaolinite und Muskovite stellen hingegen Neuland dar.

Die bisherigen Nanokomposite bestehen aus Polymeren, in denen die Schichtsilicate, wie Montmorillonit, in mehr oder weniger stark delaminierter Form eingearbeitet werden. Die Schichtsilicate verbessern die Eigenschaften der Polymere hinsichtlich Zugfestigkeit, Gasdurchlässigkeit oder Brenn- und Tropfverhalten und werden teilweise schon eingesetzt. Jedoch muss man festhalten, dass das Potential der Schichtsilicate in dieser Anwendung als Nanokomposit nur beschränkt genutzt wird. So sind die Teilchen bisher meist nicht vollständig delaminiert und das Potential hinsichtlich der spezifischen Oberfläche bzw. Aspektverhältnis wird nicht genutzt. Zudem sind die Schichtpakete sehr unregelmäßig in der Polymermatrix verteilt. Die Schichtsilicate sind weder entsprechend ihrer Morphologie ausgerichtet noch besteht eine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen im Sinne eines kontrolliert aufgebauten Netzwerkes. Nur über ein Netzwerk lassen sich Parameter wie z.B. Gasdurchlässigkeiten gezielt verbessern.

Der Zwischenschichtbereich der Tone ist nicht nur hinsichtlich der Delamination von Interesse, sondern auch als Reaktionsraum selbst. In den Zwischenschichten entstehen durch gezieltes Einbringen von Metallsalzen säulenartige Gebilde, die dafür sorgen, dass der Basisebenenabstand von ursprünglich 1 nm auf 1.4 nm bis ca. 2 nm eingestellt werden kann. Die sogenannten Pillared Clays (PILC) sind somit ein mikroporöses System, das für katalytische Zwecke Verwendung findet. Zum einen stehen die oberflächenchemischen Eigenschaften der Tetraederschicht, und zum anderen die der Metall(hydr)oxide, aus denen die Säulen bestehen, für verschiedene Reaktionen zur Verfügung. Auf diese Weise entstehen „Nanoreaktoren“ mit sehr hohen spezifischen Oberflächen von über 300 m²/g und sehr engen Porenverteilungen.

Obwohl der Zwischenschichtbereich bei den Layered Double Hydroxides (LDH) von großem Interesse ist (zahlreiche Beispiele finden sich in [2]) konzentrieren wir uns in der Nanomineralogie auf die OH-Oktaederschichten. In diesen Schichten sind 2- und 3-wertige Kationen fast immer unregelmäßig verteilt und bis jetzt wurde nur ein einziges Beispiel für eine Ordnung der Kationen beschrieben [3]. Unser Ziel ist es durch geeignete Wahl der Kationen, deren Wertigkeit, Massenverhältnis und des Zwischenschichtanions eine Selbstordnung dieser Kationen zu erreichen, so dass größere Flächen eine Selbststrukturierung erfahren, deren Periodizität sich zuerst auf

einige nm erstreckt. Durch geschickte Nutzung der chemischen Eigenschaften dieser geordneten Oberflächen lässt sich die Ordnung dann auf eine höhere Ebene übertragen. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Herstellung der LDHs. Durch das relativ einfache Vermengen der Lösungen der Ausgangssalze entstehen diese selbstgeordneten, Nanometer dicken Schichten und es eröffnet sich die Option, damit größere Flächen zu bedecken und dadurch neue Funktionalitäten zu erreichen.

Zusammenfassung

Natürlich vorkommende Minerale sind hervorragende Ausgangsstoffe für die Produktion von Nanokomposite. Die Eigenschaften der Minerale beruhen nicht nur auf deren molekularen Ebene, sondern auch auf Strukturen im nm-Bereich. Der Reiz sich mit diesen Materialien zu beschäftigen, liegt einmal in der Möglichkeit diese gezielt zu manipulieren, aber ganz besonders im Kostenaspekt zukünftiger Anwendungen, da diese meist äußerst preiswerte, im Tonnenmaßstab abgebaute Ausgangsstoffe darstellen. Somit werden Industriepartnern Wege in Märkte geöffnet, die traditionell diesen Anbietern verschlossen waren. Dadurch liefert das Forschungszentrum einen weiteren Beitrag zur Sicherung des Wirtschafts- und Forschungsstandortes Deutschland.

Literatur

- [1] K. Jasmund, G. Lagaly (Hrsg),
*Tonminerale und Tone – Struktur,
Eigenschaften, Anwendungen und
Einsatz in Industrie und Umwelt*,
Steinkopf Verlag Darmstadt. 490pp.,
1993
- [2] V. Rives (Hrsg),
*Layered Double Hydroxides – Present
and Future*, Nova Science Publishers,
Inc. New York, 439pp., 2001
- [3] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause,
J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm,
*A Reexamination of Hydrotalcite
Crystal Chemistry*, *J. Phys. Chem.*
100