

Neue Materialien und Elektrochemie

In dieser Woche werden vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Dresden einige Aspekte dieser Thematik vorgestellt:

Intrinsisch leitfähige Polymere für den Korrosionsschutz – Arbeitskreis Prof. W. Plieth

Schnittmenge von Kolloidchemie und Photochemie – Arbeitskreis Prof. Th. Wolff

Mikroskopische Modellierung Neuer Materialien – Arbeitskreis Prof. G. Seifert

Smarte Hydrogele – Arbeitskreis Prof. K.-F. Arndt

Intrinsisch leitfähige Polymere für den Korrosionsschutz Arbeitskreis Prof. W. Plieth

E-Mail: waldfried.plieth@chemie.tu-dresden.de

Intrinsisch leitfähige Polymere bilden eine Materialklasse, die seit ca. 20 Jahren bekannt ist und durch einige für Polymere ungewöhnliche Eigenschaften auffällt. Kennzeichnend für das Material ist vor allem die Umschaltbarkeit zwischen neutralem und oxidiertem Zustand.

- In neutraler Form bilden die Monomere bei regelmäßiger 2,5-Verknüpfung eine lineare Kette konjugierter Doppelbindungen aus; das Material zeigt in dieser Form Eigenschaften analog zu anorganischen Halbleitern
- In oxidiertem Form, in der bis zu etwa einem Drittel der Monomere oxidiert ist, werden Anionen zur Ladungskompensation in das Gerüst eingebaut. Diese Form zeigt Leitfähigkeiten, die an die Werte von Metallen heranreichen. Das hat einige Autoren zu dem Namen „synthetische Metalle“ bewogen.

Die Umwandlung zwischen neutraler und oxidiertem Form ist am Beispiel des Polythiophens in Abb. 1 dargestellt.

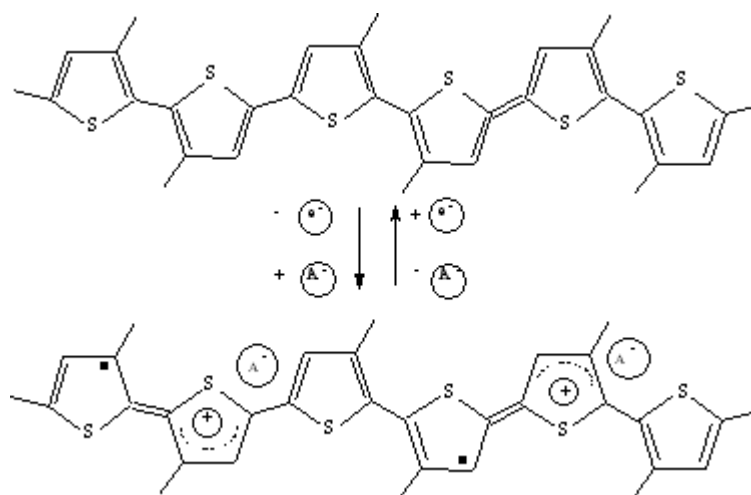


Abb. 1: Die besonderen Redox Eigenschaften leitfähiger Polymere an Beispiel des Polythiophens

Um die leitfähigen Polymere im Korrosionsschutz anwenden zu können, müssen die zu schützenden Oberflächen beschichtet werden. Prinzipiell wird die Polymerisation oxidativ durchgeführt. Das kann elektrochemisch oder chemisch mit Hilfe eines geeigneten Oxidationsmittels erfolgen. Zunächst bilden sich lösliche Oligomere, die nach Erreichen einer relativ geringen Kettenlänge (20 – 30 Monomere) ausfallen (Bildung von Suspensionen) oder an Defekten der Oberfläche kristallisieren und dabei Schichten ausbilden. Die Schichten sind durch diesen Bildungsprozess voluminös, porös und von ungeordneter Struktur. Um die Ausbildung dichter und gut haftender Schichten zu erreichen, wurden Haftvermittler entwickelt, die aus einer an der Oberfläche anbindenden Haftgruppe, einer $-(CH_2)_n$ -Kette als Spacergruppe und dem Thiophen als Kopfgruppe bestehen. Ein erstes Beispiel war das 11-(3-Thienyl)undecyltrichlorsilan (abgekürzt TUTS). Mit diesen Molekülen war es möglich, auf verschiedenen Substraten (z.B. Al, Mg aber auch Silizium als

Halbleiter) monomolekulare Schichten des Haftvermittlermoleküls zu bilden, die zunächst nur partiell die Oberfläche bedecken, aber allmählich eine geschlossene Schicht bilden, die den selbst assemblierenden Monoschichten (SAM) ähneln. Auf diese TUTS-Schicht kann dann eine Polythiophenschicht aufpolymerisiert werden. Die Polymerisation geht jetzt offenbar von den Kopfgruppen der Haftvermittlermoleküle aus, die Ketten wachsen in die Lösung. Die Oberflächenstruktur wird der sich ausbildenden Polymerschicht aufgeprägt. Mit TUTS können Filme leitfähiger Polymere auf Titan, Tantal, Aluminium, Magnesium, Silizium, Quarz etc. gebildet werden. Materialien, die an der Oberfläche eine dünne natürliche Oxidschicht bilden, an die die Trichlorsilangruppe ankoppeln kann. Metalle wie Eisen, Stahl, reagieren nicht mit dieser Haftgruppe. Für diese Oberflächen eignen sich Haftvermittler mit einer Phosphonsäure-Haftgruppe. Die Schichtbildung ist in Abb.2 dargestellt.

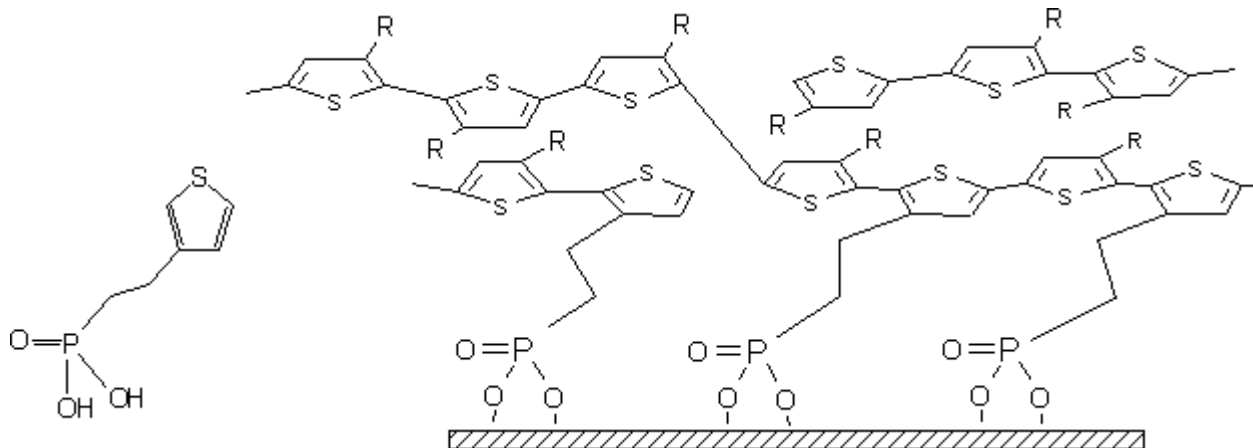


Abb.2: Bildung einer Polythiophenschicht auf der Schicht eines Haftvermittlers auf Phosphonsäurebasis (2-(3-Thienyl)ethylphosphonsäure)

Zur Prüfung der Eignung dieser Schichten für den Korrosionsschutz und als mögliche Alternative zur Chromatierung wurde die Schichten elektrochemisch mittels zyklischer Voltammetrie, Elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Ruhepotential/Zeit-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse bestätigen zum Teil die von verschiedenen Autoren gefundene Korrosionsschutzwirkung leitfähiger Polymere. Es ist möglich, elektrochemisch aktive Schichten leitfähiger Polymere auf der Oberfläche korrosionsgefährdeter Materialien wie Stahl oder Eisen haftfest zu bilden. Bei Eisen und Stahl konnte eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes beobachtet werden. Noch ist nicht eindeutig geklärt, auf welche Eigenschaften der Schutz durch leitfähige Polymere zurückzuführen ist. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass zur Ausbildung der Wirkung der Polymere ein unmittelbarer Kontakt zur Metalloberfläche bestehen muss, die Polymere also in der oxidierten leitfähigen Form vorliegen müssen. Zudem bietet die gute Haftung durch den Haftvermittler einen ausgezeichneten Schutz gegen Delamination. Die Beschichtungen könnten als Alternative zu den herkömmlichen Grundierungen für den Korrosionsschutz in Zukunft in Frage kommen.

Schnittmenge von Kolloidchemie und Photochemie Arbeitskreis Th. Wolff

E-Mail: thomas.wolff@chemie.tu-dresden.de

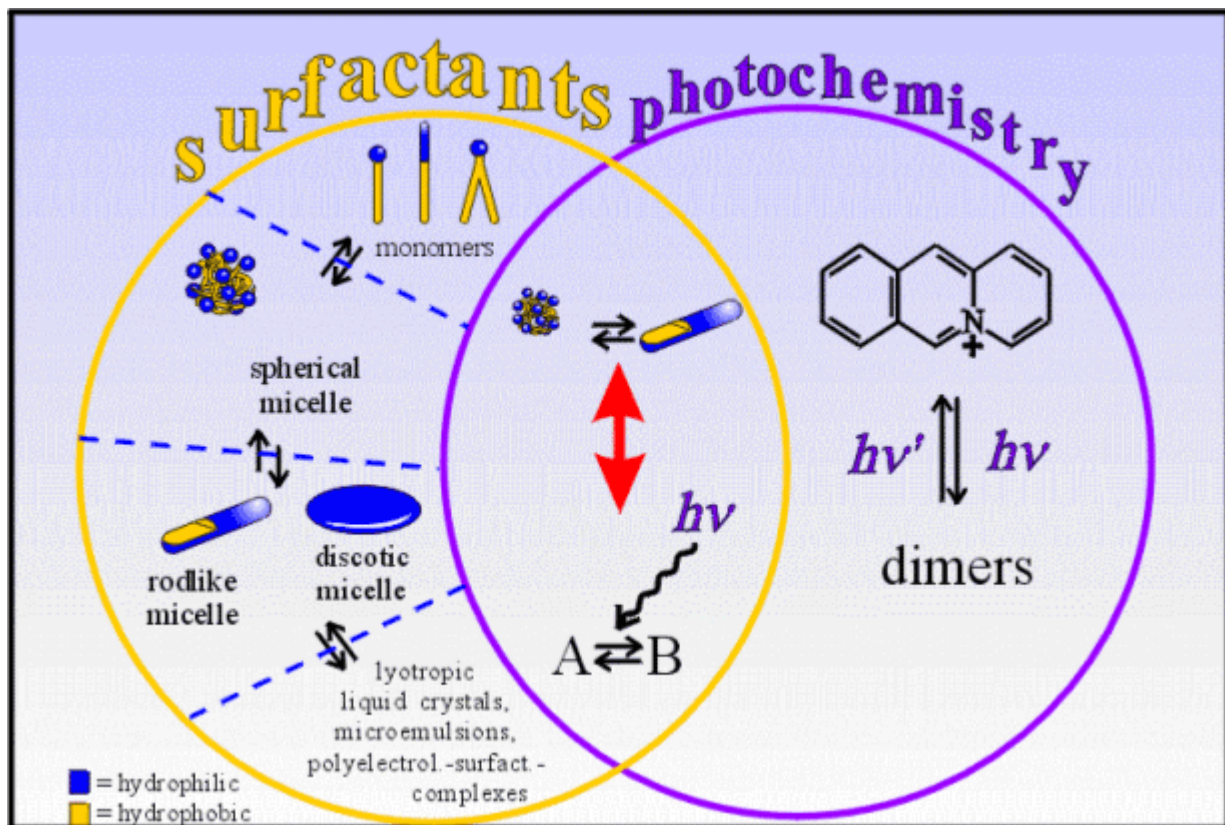


Abb. 3: Die Schnittmenge von Kolloidchemie und Photochemie

1) Selektivität von Photoreaktionen in kolloidalen Tensid-Systemen

Heterogene und mikroheterogene Umgebungen beeinflussen photochemische Reaktionen. Dabei können sowohl die Regioselektivität als auch die Stereoselektivität und die Multiplizitätsselektivität gesteuert werden.

2) Photochemische Kontrolle des Fließ- und Phasenverhaltens von Tensid- und Polymer-Systemen

Bestimmte Solubilisate haben spezifische Einflüsse auf makroskopische Eigenschaften von Tensidlösungen: Falls bei photoreaktiven Solubilisaten diese Einflüsse unterschiedlich für Photoedukte und Photoprodukte sind, können makroskopische Eigenschaften gesteuert werden: Durch die photochemische Umsetzung geeigneter Solubilisate in situ ändern sich Viskositäten und nicht-Newtonsche Fließeigenschaften, werden die Leitfähigkeit von Mikroemulsionen isotherm geschaltet und Phasenübergänge in lyotropen Flüssigkristallen, Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen oder polymeren Gelen ausgelöst.

Mikroskopische Modellierung Neuer Materialien Arbeitskreis Prof. G. Seifert

E-Mail: gotthard.seifert@chemie.tu-dresden.de

Im kristallinen Festkörper sind Atome, Atomgruppen oder Moleküle über große Bereiche hinweg in allen drei Raumrichtungen regelmäßig zueinander angeordnet; man spricht dabei von Fernordnung. Numerische Verfahren zur Modellierung kristalliner Systeme, wie sie in der Arbeitsgruppe eingesetzt werden, nutzen diese Fernordnung üblicherweise durch die Wahl geeigneter, periodischer Randbedingungen. Dadurch wird nur ein mikroskopisch kleiner Teil als Puzzlestein des makroskopisch ausgedehnten Materials explizit modelliert, während sich die Eigenschaften des Gesamtsystems aus diesen Puzzlesteinen zusammensetzen lassen. Auch im makroskopisch sehr statisch erscheinenden Festkörper beeinflussen Bewegungsvorgänge mobiler Zentren die strukturellen und funktionellen Eigenschaften des gesamten Materials oder Materialverbunds.

Phononen - geordnete Bewegung im Material

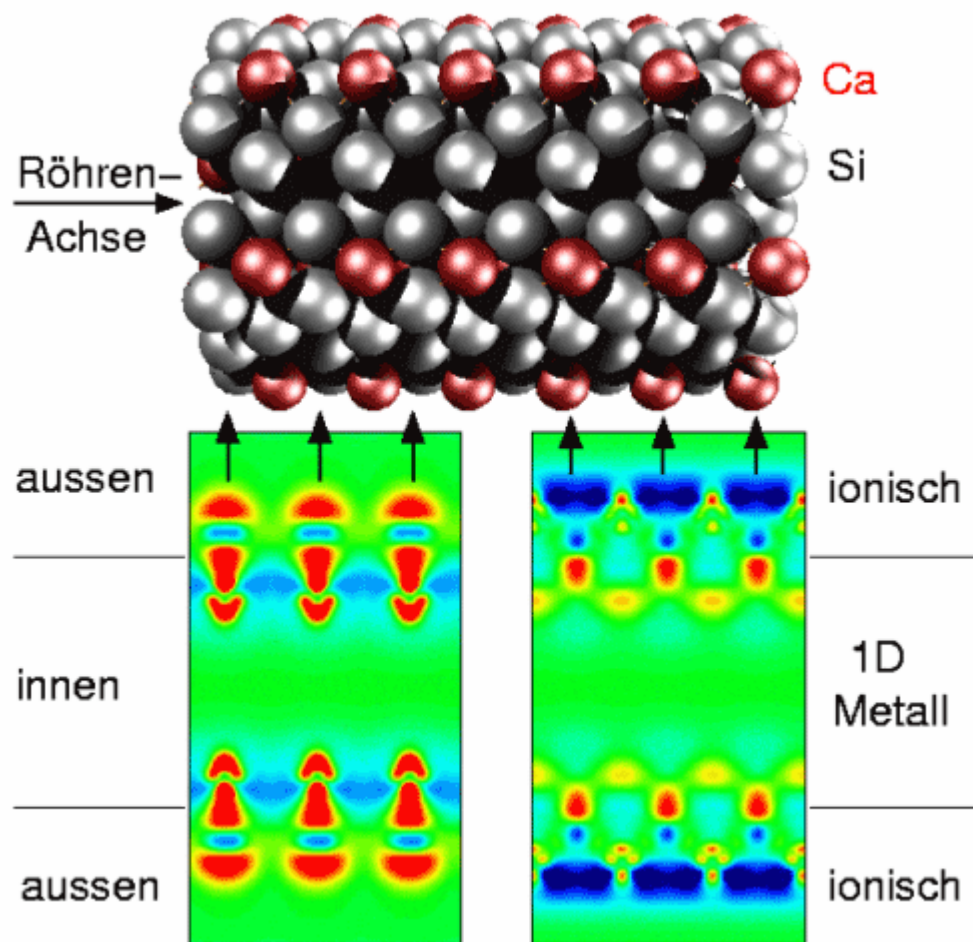


Abb. 4: (6,6) CaSi_2 -Nanoröhre. Die Farbdigramme im unteren Teil zeigen die Ladungsverteilung, die als Differenz der Valenzelektronendichten der gesamten Röhre und einer Überlagerung neutraler Atome berechnet ist. Links enthält die Schnittebene die äußeren Si-Ionen, rechts die äußeren Ca-Ionen. Rote Konturen visualisieren die Elektronenanreicherung an der Si-Anionen, blaue Bereiche zeigen die Elektronenverarmung an den Ca-Kationen.

Für kleine Auslenkungen der Atome um ihre ursprünglichen Plätze im Kristallgitter werden die Bindungen zu den Nachbaratomen nur gedehnt bzw. gestaucht. Vereinfacht lassen sich solche Vorgänge also durch die gekoppelte Bewegung verschieden schwerer Kugeln vorstellen, die durch Federn mit unterschiedlichen Federkonstanten verbunden sind. Wie bei der Tonerzeugung mit einer schwingenden Saite, deren Schwingungsbäuche und -Knoten noch sichtbar sind, können auch im Kristall mit Wärme oder Licht regelmäßige, meist kurzperiodische Schwingungen angeregt werden, die sogenannten Phononen. Die Auswirkung der Atomauslenkungen auf die atomistische und elektronische Struktur des Festkörpers lassen sich mit numerischen Verfahren im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durch eine störungstheoretische Erweiterung auf sub-atomarer Skala berechnen.

Abbildung 4 zeigt nanostrukturiertes, tubuläres CaSi_2 , das entsteht, wenn einzelne Lagen des Schichtkristalls CaSi_2 zu Nanoröhren aufgerollt werden. Wie die Abbildung verdeutlicht, liegen die Ca- und Si-Atome auf der Oberfläche der Nanoröhre als Kationen und Anionen vor, während die im Inneren der Röhre eingeschlossenen Ca-Atome weitgehend neutral sind. Dadurch entsteht ein innen metallisch leitfähiger Nanodraht, der von einer ionischen Isolierschicht eingehüllt ist. Die regelmäßige Anordnung von Kationen und Anionen auf der Drahtoberfläche führt dazu, dass sich benachbarte Drähte zu geordneten Bündeln zusammenlagern können. Mit Hilfe der störungstheoretischen Beschreibung für die Wechselwirkung mit einem externen elektrischen Feld und für die Auslenkungen der einzelnen Atome um ihre Positionen in der Nanostruktur konnte eine gerichtete elektronische Leitfähigkeit entlang des Drahts gefunden werden, die

senkrecht zum Draht nicht auftritt.

Diffusion - ungerichtete Bewegung im Material

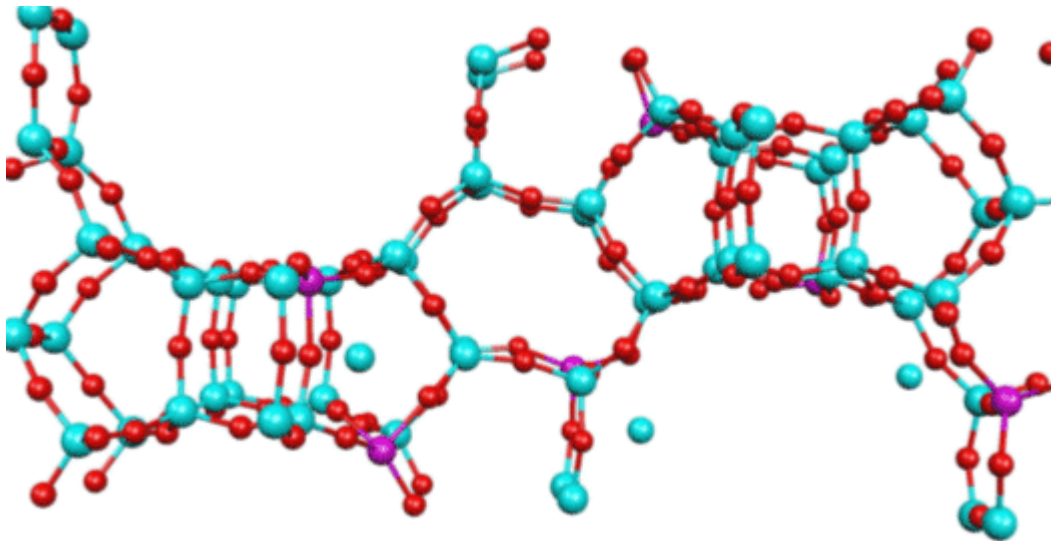


Abb. 5: Optimierte Struktur des Zeolithen Beta mit sechs Aluminiumatomen (violett) und drei Fe^{2+} Kationen.

Zeolithe sind käfigförmige Gitterstrukturen die aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff bestehen. Dabei sind die tetraederförmigen Gitterplätze von Silizium (hellblau in der Abbildung) oder Aluminium (violett) besetzt. Die Gitterplätze sind durch Sauerstoffatome (rot) über Brücken verbunden. Diese Gitterstrukturen sind sehr porös: Neben recht dichtgepackten Bereichen (wie z.B. oben links in der Abbildung) gibt es Höhlen und Kanäle unterschiedlicher Größe. Diese Form der Zeolithe, man spricht auch von Topologie, bestimmt neben der Zusammensetzung die Eigenschaften der Zeolithe.

Zeolithe sind insbesondere daher interessant, da sie Stoffe aufnehmen können, und diese Stoffe im Zeolithen besondere Reaktionen durchführen, oder aber gespeichert werden. Daher werden Zeolithe vielfältig eingesetzt. Letztere Eigenschaft, also die Speicherung von Stoffen, wird vor allem in Waschmitteln oder in der Aufbereitung von Abfällen benutzt. So wurden ausgetretene radioaktive Partikel nach dem Reaktorunglück von Tschernobyl in viele Tausend Tonnen Zeolithmaterial gebunden und damit eine Verunreinigung des Grundwassers und eine weitere Ausbreitung radioaktiver Materialien reduziert.

In unserer Forschung interessieren wir uns hauptsächlich um die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe. In Zeolithen können bestimmte Reaktionen gezielt ablaufen. Am bekanntesten ist sicherlich das Cracken von Erdöl, also die Herstellung von Benzin. Dieses Cracken läuft in Zeolithen ab, deren Einsatz sich doppelt bezahlt macht: Einerseits kann die Temperatur des Crackvorgangs gesenkt werden, wodurch weniger Energie benötigt wird, andererseits können gezielt ausgesuchte Alkane, wie z.B. Oktan, hergestellt werden.

Die katalytischen Eigenschaften von Zeolithen können durch die Anwesenheit bestimmter Ionen verfeinert werden. Diese Ionen, insbesondere Übergangsmetallionen wie Eisen- oder Kupferionen, können sich an bestimmten Plätzen im Zeolithgitter befinden. Der Ort der Ionen bestimmt deren Aktivität. Im Experiment können diese Ionen nicht direkt lokalisiert werden. Heute kann man durch Computersimulationen den Ort der Ionen direkt (über molekulardynamische Simulationen) oder indirekt (durch die Berechnung spektroskopischer Daten an ausgesuchten Positionen und dem Vergleich mit den experimentell bestimmten Spektren) bestimmen. Ein Beispiel ist in der Abbildung gegeben, wo eine Einheitszelle des Zeolithen Beta (BEA) mit sechs Aluminiumatomen dargestellt ist. Jedes Aluminiumatom erzeugt eine negative Ladung im Zeolithgitter, die durch Kationen kompensiert werden muss. In dem hier gezeigten Beispiel haben sich drei Eisen-Ionen Fe^{2+} im Gitter angelagert (hellblaue Atome, die keine Bindungen zum Gitter eingezeichnet haben).

Amorphisierung - ungeordnete Bewegung im Material

Größere Auslenkungen von Atomen und Atomgruppen um ihre symmetrische Kristallposition treten vor allem in der Nachbarschaft zu Kristalldefekten wie Oberflächen, oder inneren Grenzflächen auf, also dort, wo die Fernordnung des idealen Kristalls bereits massiv gestört ist. Dort werden atomare Platzwechselforgänge beobachtet, die zu Transportprozessen wie Diffusion und Durchmischung bis hin zur Amorphisierung, also dem vollständigen Verlust der kristallinen Fernordnung führen. Diese Phänomene sind mit der Deformation der Bindungen zwischen den Atomen allein nicht zu beschreiben, da es beim Platzwechsel zu Bindungsbruch und -neubildung kommt.

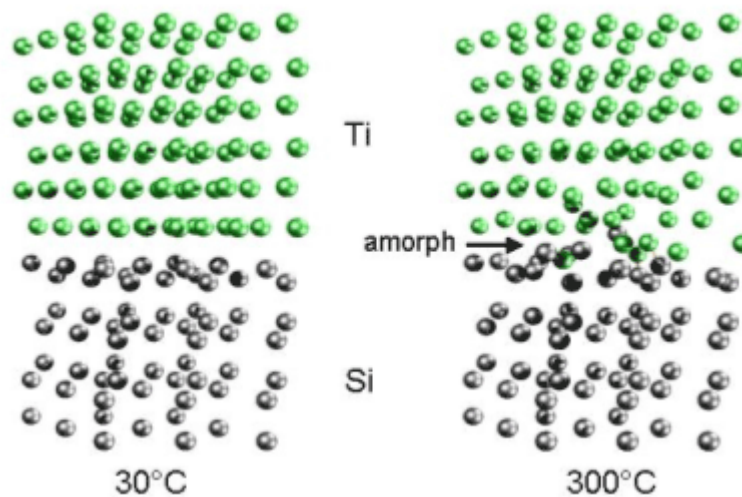


Abb. 6: Grenzfläche zwischen Titan (oben, grün) und Silizium (unten, grau). Bei Erhöhung der Temperatur diffundieren Atome über die Grenzfläche und bilden eine amorphe Calcium-Silicid-Phase.

An Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Materialien kann es sogar zur Ausbildung neuer Verbindungen der beiden Komponenten kommen, welche die Eigenschaften der Grenzfläche verändern. So platzt beispielsweise die chemisch und thermisch isolierende keramische Schutzschicht von Gasturbinenschaufeln ab, wenn es zur Anreicherung von Schwefel an der Metall-Keramik-Grenzfläche kommt. Deshalb ist es bei Transportprozessen besonders wichtig, neben der Atomanordnung auch die Variation der Elektronenverteilung im Verlauf der Atombewegung immer wieder neu zu berechnen. Im Gegensatz zu den Gitterschwingungen wird bei Transportvorgängen die kristalline Symmetrie in der Umgebung des wandernden Teilchens gestört. Deshalb erfolgt die Modellierung dieser Fragestellung mit Hilfe eines größeren Ausschnitts aus dem Atom- oder Molekülverband, welcher die Störung komplett beinhaltet. Um das Bild von oben aufzugreifen: die Puzzlesteine, aus denen sich das Gesamtbild zusammensetzt, sind größer.

Die Abb. 6 zeigt exemplarisch eine der Metall-Silizium-Grenzflächen, die im mikroelektronischen Fertigungsprozess entstehen, wenn elektrische leitende oder gegen Umwelteinflüsse schützende Passivierungsschichten auf Silizium aufgebracht werden. Dargestellt ist in Abbildung 2 links eine Grenzfläche aus kristallinem Titanmetall auf Silizium. Wird diese Grenzfläche Temperaturen von 300 bis 600 °C ausgesetzt, so entstehen an der Grenzfläche Mischverbindungen die bei längerer Temperatureinwirkung amorph werden (Abb. FK2, rechts). Die dabei ablaufenden Prozesse wurden mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Dadurch konnten mehrere Faktoren isoliert werden, deren Zusammenwirken den komplexen Vorgang ermöglicht. Auch in der Gasphase oder beim Vermengen und Erhitzen fein gemahlener Pulver reagieren Titan und Silizium aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zu kristallinen Mischverbindungen. An der Grenzfläche kommt noch eine elastische Komponente dazu, weil die Atomabstände in den Si- und Ti-Kristallen leicht unterschiedlich voneinander sind. Durch die Ausbildung der amorphen binären Phase an der Grenzfläche werden die daraus resultierenden inneren Spannungen reduziert.

Smarte Hydrogele Arbeitskreis Prof. K.-F. Arndt

E-Mail: karl-friedrich.arndt@chemie.tu-dresden.de

Smarte Hydrogele – Softies mit Power

Wer kennt nicht die Gelatine, die bestens auf Omas Obsttorte, als Gummibärchen oder auch Gelee-Bananen schmeckt. Deren künstlich hergestellte Verwandten nennt man Hydrogele. Sie sind eigentlich nichts anderes als Kunststoffe, welche über die Fähigkeit verfügen, in Wasser um teilweise mehr als das tausendfache zu quellen und dieses zu speichern. Hydrogele kommen in vielfältigen Artikeln des täglichen Lebens zum Einsatz, so im einfachsten Fall als Superabsorber in Babywindeln, aber auch als kosmetische Implantate zur optischen Verbesserung bestimmter Körperpartien.

Eine spezielle Gruppe der Hydrogele sind die smarten Hydrogele. Diese weisen zwei ganz besondere Eigenschaften auf, die sie von herkömmlichen Materialien wesentlich unterscheiden und für die Technik sowie Medizin sehr wichtig sind.

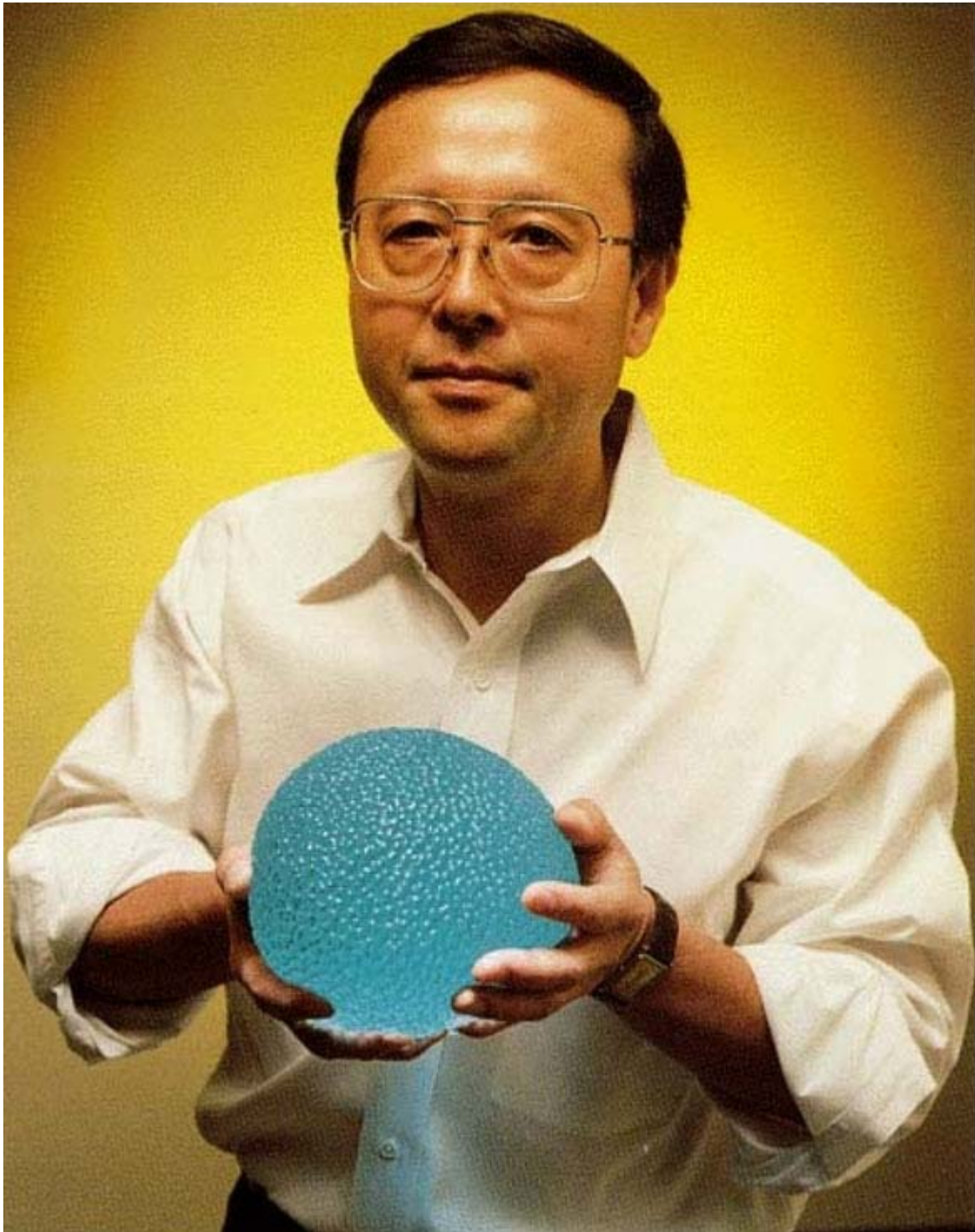


Abb. 7: Toyochi Tanaka, er entdeckte 1978 die smarten Hydrogele, Quelle: Discover Magazine.

Der smarte Charakter

Smarte Hydrogele sind sehr empfindlich gegenüber der Temperatur, Ionen- oder Stoffkonzentrationen. Schon bei kleinsten Änderungen dieser Größen geben sie schlagartig gespeichertes Wasser ab oder nehmen es auf. Der Kunststoff schrumpft oder quillt. Dabei reichen schon geringste Änderungen aus, um die Wasseraufnahme oder -abgabe zu bewirken. Sie wirken als sehr empfindliche Sensoren, die durch ihre Volumenänderung gleichzeitig mechanische Arbeit verrichten.

Die Ähnlichkeit zum biologischen Muskel

Hydrogele sind genau so weich wie das menschliche Gewebe. Man nennt diese Eigenschaft viskoelastisch,

weil sie aus dem Verhalten des festen Materials und der eingelagerten Flüssigkeit resultiert. Die aus der Viskoelastizität resultierende Nachgiebigkeit der Mechanismen ist ein Grundprinzip der Natur bei der „Konstruktion“ der belebten Welt, denn sie garantiert die notwendige mechanische Unempfindlichkeit der Lebewesen.

Aber nicht nur die mechanischen Eigenschaften der Hydrogele kommen dem Muskel nahe. Der Muskel kann sich um bis zu siebzig Prozent zusammenziehen. Hier übertreffen Hydrogele sogar ihr natürliches Vorbild.

Diese Eigenschaften animierten viele Forscher zur Entwicklung eines künstlichen Muskels. Doch dazu müssen sie die Vorgänge zwischen Molekülen besser verstehen und vor allem beherrschen, als dies zur Zeit der Fall ist. Auf anderen Gebieten waren die Wissenschaftler erfolgreicher.

Haarkleine Mikroventile

Vor allem in der Biotechnologie, Pharmazie und Wissenschaft muss mit aller kleinsten Mengen von Zellen, Enzymen oder anderen Wirkstoffen gearbeitet werden, weil sie entweder sehr teuer oder sehr selten sind. So wurde die Idee entwickelt, alle nötigen Operationen einfach auf einem kleinen Mikrochip durchzuführen. Diese „Labs on a Chip“ sind kleine Fabriken oder Laboratorien, in denen all das, was sonst eine Heerschar von Laboranten und Forschern erledigt, automatisch auf eben einem Chip passiert, die maximal so groß wie eine Diskette sind. Aber bisher konnten die Labs on a Chip nicht wirklich realisiert werden, weil z.B. Ventile, welche die Flüssigkeiten zu- und abschalten müssen, gar nicht so klein herzustellen waren, wie es notwendig ist. Dieses Problem konnte auf sehr einfache Weise mit Hydrogelen gelöst werden. In einen haarbreiten Flüssigkeitskanal wird ein kleines Hydrogelpartikel so eingebracht, dass es diesen im gequollenen Zustand wie ein Pfropfen abdichtet. Soll das Ventil geöffnet werden, wird das Hydrogel leicht erwärmt, es schrumpft und der Kanal ist freigeschaltet. Diese Ventile sind 100mal kleiner als die bisher verwendeten.

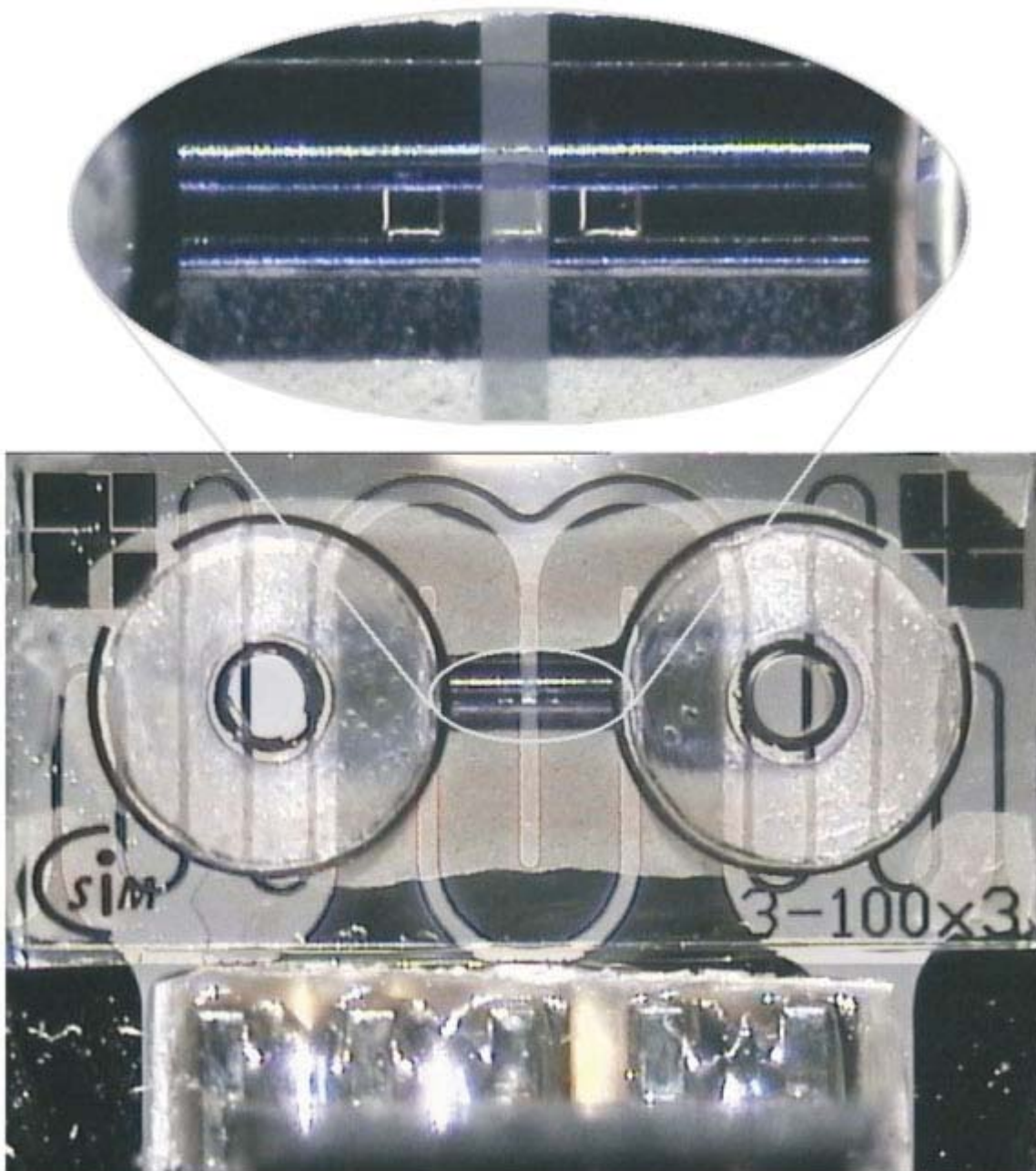


Abb. 8: Ventileinheit mit drei Hydrogelventilen der Größe $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$

Smarte Medikamente

Die Medizin verfügt über hochwirksame Medikamente, mit denen eigentlich viele Krankheiten heilbar wären, wenn sie am richtigen Ort, zum richtigen Zeitpunkt und über den richtigen Zeitraum zum Einsatz kämen. Aber gerade diese drei Aspekte sind praktisch nicht realisierbar, da Transport- und Abgabesysteme mit diesen Eigenschaften kaum existieren. Aber auch hier bieten smarte Hydrogele Lösungsmöglichkeiten. Zur Behandlung von Magen-Darm-Krankheiten kommen z.B. bereits Medikamentenkapseln mit Hydrogelen zum Einsatz, die ihren Inhalt erst in einem bestimmten Abschnitt des Verdauungstraktes ausschütten. Die Mediziner machen sich dabei den Umstand zu nutze, das der Magen und auch die verschiedenen Darmabschnitte jeweils einen unterschiedlichen pH-Wert besitzen. Ist das Gel auf einen dieser pH-Werte eingestellt, wird es erst im entsprechenden Darmabschnitt aktiv.

Zur Zeit laufen intensive Forschungen, die smarten Hydrogele als Transportsysteme für die Tumorthherapie einzusetzen, denn auch hier gibt es hochwirksame Medikamente, die noch nicht gezielt einsetzbar sind. Das Transportsystem soll aus Millionen medikamentengetränkter Hydrogelkügelchen bestehen, die nur einige hundert Nanometer groß sind und so jede Körperzelle erreichen können.

Automatische Dekubitusmatratze

Allein in Deutschland leiden jährlich hunderttausende Menschen an der Wundlagrigkeit. Diese entsteht dadurch, dass bewegungseingeschrankte Patienten längere Zeit immer auf der gleichen Stelle liegen. Dadurch wird die arterielle Blutzufuhr unterbunden, so dass das Gewebe unterversorgt wird. Dies kann in sehr kurzer Zeit zu einem Absterben des Gewebes an dieser Stelle führen, so dass offene Wunden entstehen. Diese Krankheit kann nur vermieden werden, indem der Patient in regelmäßigen Abständen durch den Pfleger oder durch aufwändige elektronische Unterlagen umgelagert wird.

Eine Matratze aus smarten Hydrogelen kann automatisch die Zeit erkennen, nach welcher der Patient umgelagert werden muss. Die Hydrogele ermitteln anhand der Übertragung der Körpertemperatur auf die Matratze den richtigen Zeitpunkt, zu welchem der Patient umgelagert werden muss.

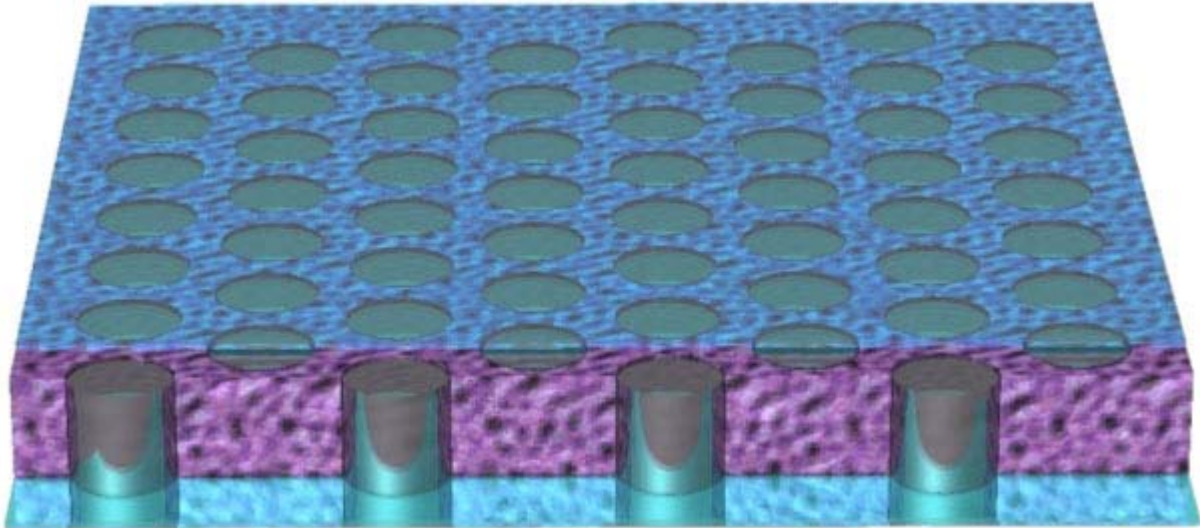


Abb. 9: Automatische Dekubitusmatratze; die Zylinder bestehen aus smartem Hydrogel, während das restliche Material ein Schaumkunststoff ist.