

Einfluss organischer Hydrogele und Polymere auf die Synthese nanostrukturierter Metalloxide

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

von

Zimei Chen, M. Sc.

Geboren am 25. 11. 1988 in Qingdao, China

Gutachter: Prof. Dr. Dirk Kuckling
Prof. Dr. Michael Tiemann

Eingereicht am: 24.11.2020
Tag der Verteidigung: 25.01.2021

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum vom 15. Mai 2015 bis 22. Nov. 2020 an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn am Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling und am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael Tiemann angefertigt.

Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Paderborn, 24.11.2020

Zimei Chen

Danksagung

Ich möchte mich bei einer Reihe von Leuten bedanken, die mich während meiner Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling und Herrn Prof. Dr. Michael Tiemann für die Möglichkeit, die Arbeit in beiden Arbeitsgruppen anzufertigen. Vielen Dank für Ihre interessante Themenstellung, hilfreiche Diskussionen, Ideen und Anregungen sowie für die Unterstützung während der gesamten Zeit. Ich habe bei Ihnen eine Menge gelernt. Ihr Einsatz hat mir sehr geholfen.

Bei Prof. Dr. Sabine Fechner und Herr Dr. Hans Egold bedanke ich mich für die Unterstützung in der Prüfungskommission.

Ein besonders großer Dank gilt Herr Dr. Christian Weinberger. Ich danke für deine kräftige Unterstützung, große Geduld, vielen Messungen, die fachlichen Diskussionen und die Hilfsbereitschaft bei all meinen Fragen. Ich habe viel von dir gelernt, was mir sehr geholfen hat. Außerhalb danke ich dir für deine Einsatz und die Hilfe mit der deutschen Sprache und Kultur. Danke schön!

Vielen Dank an Herrn Dr. Lin Yu Mu für die Hilfe im Praktikum und Prüfungen seit Anfang meines Studiums in Deutschland.

Mein Dank gilt auch Frau Nadine Buitkamp für die vielen Stunden und schönen Bilder am Rasterelektronenmikroskop. Danke auch an Herrn Manuel Traut für die Unterstützung bei TGA-Messungen und Kontaktwinkel-Analyse. Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren gilt mein Dank Frau Karin Stolte und Herr Hans Egold. Herr Daniel Steinert und Herr Tamay Meric danke ich für die Einweisung des Konfokalen Laser Raster Mikroskop. Ein großer Dank gilt auch Herr Dr. Artjom Herberg und Herr Dr. Jingjiang Sun für GPC Messungen.

Ich danke alle aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Kuckling, Herr Dr. Artjom Herberg, Herr Dr. Jingjiang Sun, Frau Dr. Xiao Qian Yu, Herr Dr. Jie Li, Herr Patrik Berg, Frau Marie-Theres Picker, Herr Carsten Janis Schmiegel, Herr Dimitri Jung, Frau Meike Roth, Herr Tarik Rust, Herr Benedikt Sieland und Frau Annika Reitz, für das angenehme Arbeitsklima und die Unterstützung im Laboralltag. Ein großer Dank gilt den Arbeitskreisen Tiemann (aktuellen und ehemaligen Mitgliedern), Herr Dr. Thorsten Wagner, Frau Xiaojuan Cao, Herr Dr. Xuyang Zhang, Herr Dr. Xia Wu, Frau Dr. Sabrina Amrehn, Herr Benjamin Fanselow, Herr Marc Hartmann, Frau Danielle Klawinski, Herr Andrej Paul, Herr Patrick Schnippering, Herr Markus Schmitz, Herr Simon Vetter, für eine unglaublich schöne Zeit! Die Kaffeerunden, Diskussionen, und aller Tagungen haben mir unglaublich viel Spaß gemacht.

Bei Frau Minghui Tang und anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Herr Prof. Dr. René Wilhelm, Peng Hou und anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Herr Prof. Dr. Jan Paradies bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit. Ein großer Dank gilt allen technischen Angestellten aus dem Department Chemie und allen Kollegen aus der OC und AC.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Frau Annette Lefarth, die mich seit meiner Masterzeit nach Kräften immer unterstützt hat. Frau Mariola Zukowski, Frau Angelika Kröber, Frau Daniela Kästing und Frau Britta Fremerey danke ich für die freundliche Unterstützung, die das Leben an der Uni um einiges einfacher gemacht hat.

Vielen Dank an die Universität Paderborn für ein Promotionsstipendium.

Abschließend möchte ich mich nochmal herzlich bei meiner Familie bedanken. Ich danke meiner Eltern für ihre immerwährende Unterstützung in allen Lebenslagen. Mein Mann Kai Zhao danke ich, dass du mir in allen Phasen meines Studiums in Deutschland und meines Privatlebens sehr geholfen und damit den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit erst ermöglicht hast. Ganz besonders danke ich Mia Zhao, mein liebes Baby, du lässt mich als Mama während meiner Promotion sein und mehr Motivation zum Leben haben.

"Try not to become a man of success but rather try to become a man of value. "-- Albert Einstein

Abstract

Mesoporous aluminum oxide and magnesium oxide are produced by using different simple polymers, like poly(ethylene glycol) (PEG), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) (PHPMA), and poly(dimethylacrylamide) (PDMAAm), as structure matrices. Mesoporous aluminum oxide has large Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface areas up to $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while mesoporous magnesium oxide exhibits specific surface areas of $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Diversification of polymers has little influence on the structural properties of the products. The calcination of the polymer-metal oxide-composite material is benefited from the fact that the polymer decomposition is catalyzed by the newly formed metal oxide.

Mesoporous aluminum oxide and magnesium oxide layers on silicon wafer substrates are synthesized by using poly(dimethylacrylamide) hydrogels as porogenic matrices. Hydrogel films are prepared by spin coating the polymer onto silicon wafers and then anchoring them to the substrate surface by photo cross-linking. The metal oxide materials are obtained by swelling the hydrogel into appropriate metal nitrate solution and then thermal conversion. Combustion of the hydrogel leads to mesoporous metal oxide layers with thicknesses in the μm range and large specific surface areas up to $558 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Materials are characterized by scanning electron microscopy (SEM), focused ion beam (FIB) ablation, energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), and Kr physisorption porosimetry.

Arrangements of the porous aluminum oxide micropatterns are produced on the silicon wafer substrate by using photo polymerized poly(dimethylacrylamide) hydrogel as structure matrices. Hydrogel micropatterns are prepared by spreading the prepolymer solution onto the substrates and then using a mask for photo polymerization by UV irradiation. Hydrogel binds covalently to the surface of the substrates. Aluminium oxide is fabricated by swelling the hydrogel in the aqueous saturated aluminum nitrate solution and then thermal conversion. As a result, arrangements of the porous aluminum oxide micropatterns are obtained with thicknesses in the μm range and large specific surface areas up to $274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The influence of the photo polymerization time on the properties of the products is studied. Samples are characterized by light microscopy, confocal laser scanning microscopy, SEM, EDX and Kr physisorption porosimetry.

X

Kurzzusammenfassung

Mesoporöses Aluminiumoxid und Magnesiumoxid wurden durch unterschiedliche einfache Polymere, wie Poly(ethylenglycol) (PEG), Poly(vinylalkohol) (PVA), Poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamid) (PHPMA) und Poly(dimethylacrylamid) (PDMAAm) als Strukturmatrix hergestellt. Mesoporöses Aluminiumoxid besitzt eine große Brunauer–Emmett–Teller (BET) spezifische Oberfläche von bis zu $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesoporöses Magnesiumoxid besitzt eine spezifische Oberfläche von bis zu $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Änderung der Polymere hatte wenig Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Produkte. Die Kalzination des Polymer-Metalloxid-Kompositmaterials profitiert von der Tatsache, dass die Polymerzerersetzung durch das frisch gebildete Metalloxid katalysiert wird.

Mesoporöse Aluminiumoxid- und Magnesiumoxid-Schichten auf einen Silicium-Wafer werden mit Poly(dimethylacrylamid)-Hydrogelen als porogene Matrices synthetisiert. Hydrogel-Filme wurden durch Schleudern des Polymers auf Silicium-Wafern und anschließende Verankerung auf der Substratoberfläche durch Photovernetzung hergestellt. Die Metalloxidmaterialien wurden durch Quellung der Hydrogele in entsprechender Metallnitrat-Lösung und nachfolgende thermische Umwandlung erhalten. Verbrennung der Hydrogel führte zur mesoporösen Metalloxid-Schichten mit Dicken in μm -Bereich und großer spezifischer Oberfläche bis zu $558 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Materialien wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (REM), fokussierte Ionenstrahlablition (FIB), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), und Krypton (Kr) Physisorption Porosimetrie charakterisiert.

Anordnungen von porösen Aluminiumoxid-Mikrostrukturen wurden durch photopolymerisiertes Poly(dimethylacrylamid)-Hydrogel als Strukturmatrix auf den Silcium-Wafer hergestellt. Hydrogel-Mikrostrukturen wurden durch Verteilen der Prepolymer-Lösung auf dem Substrat und dann durch UV-initiierte Photopolymerisation durch eine Maske hergestellt. Das Hydrogel bindet kovalent auf die Oberfläche der Substrate. Aluminiumoxid wurde durch Quellen der Hydrogel in der wässrigen gesättigte Aluminiumnitrat-Lösung und anschließende thermischer Konversion hergestellt. Als Ergebnis werden Anordnungen der porösen Aluminiumoxid-Mikrostrukturen mit Dicken in μm -Bereich und großer spezifischer Oberfläche bis zu $274 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhalten. Der Einfluss der Photopolymerisationszeit auf die Eigenschaften der Produkte wurden untersucht. Proben wurden durch Lichtmikroskopie, konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie, REM, EDX und Kr-Physisorption Porosimetrie charakterisiert.

Inhaltsverzeichnis

Versicherung	III
Danksagung	V
Abstract	IX
Kurzzusammenfassung.....	XI
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Mesoporöse Materialien	4
2.1.1. γ -Aluminiumoxid	4
2.1.2. Soft templating	5
2.1.3. Nanocasting.....	5
2.2. Polymere.....	6
2.3. Hydrogel.....	7
2.4. Photovernetzung.....	8
2.5. Chromophore.....	9
2.6. Photopolymerisation.....	10
3. Zusammenfassende Diskussion.....	13
3.1. Organische Polymere als Strukturmatrices für mesoporöses Aluminiumoxid und Magnesiumoxid.....	13
3.2. Organische Hydrogele als Strukturmatrices für poröse Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidfilme	19
3.3. Hydrogel-templating für nanoporöse Aluminiumoxid-Mikrostrukturen	25
3.4. Ausblick	32
4. Anhang	33
4.1. Literaturverzeichnis.....	33
4.2. Abbildungsverzeichnis	37
4.3. Tabelleverzeichnis.....	39
4.4. Abkürzungsverzeichnis	40

4.5. Publikationen.....	41
4.5.1. Peer-Review-Artikel.....	41
4.5.2. Vortrag	41
4.5.3. Poster.....	41
5. Organic Polymers as Porogenic Structure Matrices for Mesoporous Alumina and Magnesia	43
6. Porous Aluminum Oxide and Magnesium Oxide Films Using Organic Hydrogels as Structure Matrices	55
7. Nanoporous Aluminum Oxide Micropatterns Prepared by Hydrogel Templating	71

1. Einleitung

Mesoporöses Metalloxid mit großer spezifischer Oberfläche und einheitlicher Porengröße spielt eine wichtige Rolle in verschiedenen Bereichen von Anwendungen, z. B. als Katalysator¹ und Katalysatorträger², Energieumsetzung und -speicherung³, als Sensor^{4,5}, Adsorbens⁶ usw. Mesoporen werden als Poren mit einer Größe im Bereich von 2 bis 50 nm definiert⁷. Es gibt viele unterschiedliche Synthesemethoden für die Herstellung der mesoporösen Metallocide, meistens wird dabei ein Porogen verwendet.

Porogene sind z. B. in flüssigen Medien dispergierte supramolekulare Einheiten einer amphiphilen Spezies wie Tenside oder Blockcopolymere („soft templates“⁸), welche in Sol-Gel basierten Anwendungen verwendet werden, oder strukturierte Feststoffmatrices wie poröses Silika oder poröser Kohlenstoff („hard templates“), welche in „nanocasting“⁹⁻¹¹ Verfahren genutzt werden.

„Soft templates“ bilden sich spontan durch Selbstorganisation und dienen als Porenfüller oder sogar als strukturdirigierende Spezies während der Bildung der anorganischen Phase durch eine Sol-Gel basierte Synthesemethode („soft templating“)^{12,13}. Durch Standard-Sol-Gel-Prozess ohne Porogen werden Materialien mit mehr oder weniger hoher Porosität¹⁴, jedoch einer breiten Porengrößenverteilung hergestellt. Für kontinuierliche Schichten („feste Filme“) aus mesoporösen Metallociden auf einer Substratoberfläche ist normalerweise das „soft templating“ das Verfahren der Wahl, weil die spontane Selbstaggregation zu Mizellen in einem Flüssigkeitsfilm stattfinden kann, der sowohl die amphiphile Spezies als auch die anorganischen Vorläuferverbindungen enthält. Zu diesem Zweck wird die Mizellisierung durch Verdampfung des Lösungsmittels (evaporation-induced self-assembly, EISA)¹⁵ induziert. Allerdings wird dieses Syntheseverfahren nicht als allgemeine Synthesemethode für mesoporöse Materialien benutzt. Aufgrund von Phasentrennung von der amphiphilen Spezies können eine Vielzahl anorganischer Produkte wie Siliciumdioxid und einige andere Metallocide bei diesem Verfahren nicht eingesetzt werden. Als Alternative werden feste poröse Strukturmatrices verwendet. Dieses Verfahren wird oft als „Nanocasting“ bezeichnet und hat sich bereits als vielseitige Alternative erwiesen^{9,11}. Die Synthese der gewünschten Produkte wird innerhalb der Poren einer Siliciumdioxid- oder Kohlenstoffmatrix durchgeführt. Nach der selektiven Entfernung der Matrix wird das Produkt als „Replika“ des Poresystems in der Matrix erzeugt. Nanocasting kann zur Herstellung einer Vielzahl von Metallociden verwendet werden, einschließlich Al_2O_3 ¹⁶⁻¹⁸ sowie solche, die bisher nicht durch softes Templating erzeugt wurden, z.B. Magnesiumoxid (MgO)¹⁸⁻²¹. Man erhält geordnete und gleichmäßige Mesoporen.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Metalloxiden ist mesoporöses Siliciumdioxid hier nicht als Strukturmatrix geeignet, da dessen Entfernung ein chemisches Ätzen unter stark basischen oder sauren Bedingungen erfordert. Sowohl Al_2O_3 als auch MgO sind amphotere Oxide, die beide mit hohen spezifischen Oberflächen eine wichtige Rolle als Katalysator/Katalysatorträger^{2,22-24} und als Adsorptionsmittel^{6,25,26} spielen, die bei diesen Bedingungen nicht beständig sind. Stattdessen wurden mesoporöse Kohlenstoffmaterialien als Strukturmatrices für amphotere Oxide wie mesoporöses Al_2O_3 , MgO und ZnO^{27-30} verwendet, da ihre Entfernung unter chemisch milderer Bedingungen durch thermische Oxidation^{18,21} erfolgen kann. Die Kohlenstoffmatrix wird mithilfe des ersten Replikationsprozess und die porösen amphoteren Metalloxide werden mithilfe des zweiten Replikationsschritts erzeugt. Jedoch besitzt das Nanocasting-Konzept bei der Synthese immer noch Grenzen wie bei porösen Filmen üblich, da die Entfernung der Strukturmatrix ein Ablösen des Replikationsfilms vom Substrat verursachen kann.

In einer früheren Arbeit^{31,32} wurde die Synthese der mesoporösen Metalloxide durch Poly-(dimethylacrylamid)-Hydrogele als Matrices untersucht. Hydrogele sind dreidimensionale Netzwerke und bestehen aus hydrophilen Polymerketten. Sie können große Mengen Wasser in den Räumen zwischen den Ketten aufnehmen und dort halten³³. Durch physikalische oder chemische Vernetzung³⁴ werden Hydrogele hergestellt. Sie werden als Matrices für poröse anorganische Materialien verwendet^{31,32,35-37}. Ihre Verwendung als porogene Matrices kann als Zwischending zwischen „soft“ und „hard templating“ angesehen werden. Das Hydrogel bildet ein kontinuierliches Netzwerk, das die anorganischen Vorläuferspezies (wie ein Metallsalz) aufnehmen kann, ohne dass das Risiko einer Phasentrennung besteht, ähnlich wie bei einer harten Strukturmatrix. Gleichzeitig ist das gequollene Hydrogel eine hochflexible Phase. Die vernetzten Polymerstränge sind mehr oder weniger locker angeordnet und verschiebbar wie eine weiche Matrix. Hydrogele können leicht an Oberflächen immobilisiert werden und daher bieten sie die Möglichkeit, dünne poröse Schichten herzustellen. Tatsächlich kann der porogene Einfluss sogar auftreten, wenn die wasserlöslichen Polymerstränge nicht einmal vernetzt, sondern nur sterisch verschlauft sind³⁸. Polymerketten beginnen sich zu überlappen und Verschlaufungen zu bilden, wenn die Konzentration der Polymerlösung über einen kritischen Wert liegt. Daher wird ein physikalisches Netzwerk in einer konzentrierten Lösung zwischen verschiedenen Polymerketten gebildet^{39,40}. Deswegen könnte eine konzentrierte Polymerlösung theoretisch auch als Strukturmatrix zur Herstellung mesoporöser Metalloxide dienen. Anstatt auf eine porogene Strukturmatrix auf nanoskopischer Ebene zu bezogen zu sein, kann das Hydrogel Template auch eine Form für eine definierte Morphologie und für eine bestimmte

Struktur im Mikrometerbereich im Template Produkt sein. Das Template kann sowohl die Größe als auch die äußere Form des Produkts und gleichzeitig seine innere Nanostruktur wie die Nanoporosität steuern.

In dieser Arbeit wird der Einfluss organischer Hydrogele und Polymere als Matrices auf die Synthese nanostrukturierter Metalloxide untersucht. Im ersten Teil wird die Synthese von mesoporösen Aluminiumoxid und Magnesiumoxid durch wasserlösliche, nicht vernetzte Polymere, wie Poly(ethylen glycol) (PEG), Poly(vinyl alkohol) (PVA), Poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamid) (PHPMA) und Poly(dimethylacrylamid) (PDMAAm) als Matrices beschrieben. Die Strategie zur Herstellung von porösem Aluminiumoxid und Magnesiumoxid basiert auf einem Eintopfsyntheseansatz unter Verwendung von gesättigtem Aluminium-/ Magnesiumnitrat als Vorläuferlösung und der direkten Einführung der Polymere. Der Synthesevorgang wird dadurch vereinfacht. Im zweiten Teil wird die Verwendung der Poly(dimethylacrylamid)-Hydrogele als porogene Strukturmatrices für mesoporöse Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidschichten (feste Filme) an der Oberfläche von Siliziumwafer Substrat behandelt. Photovernetzte Poly(dimethylacrylamid)-Hydrogele werden durch chemische Bindung an das Substrat fixiert und dienen als Matrices für die Metalloxide. Für die Anwendung als heterogener Katalysator^{2,23,41,42} werden immobilisierte Schichten der Katalysator- (MgO) oder Träger-materialien (Al_2O_3) mit großen Poren als vorteilhaft angesehen, um einen einfachen Zugang der Reaktanten durch Diffusion zu erleichtern. Im dritten Teil wird eine Synthese vorgestellt, die bei dem Template, einer mikrostrukturierten Anordnung von Hydrogel-Mikrostrukturen, zwei wichtige Rollen spielt. Auf der einen Seite wird die Mikrostruktur auf die Struktur des Aluminiumoxid (Al_2O_3) Templataproducts repliziert. Auf der anderen Seite wirkt das Hydrogel gleichzeitig als Porogen, d.h. es erzeugt Nanoporen im Aluminiumoxid. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung miniaturisierter Strukturen mit großen Oberflächen-Volumen-Verhältnissen. Es kann möglicherweise in Mikrofluidsystemen für Anwendungen in Bereichen wie Katalysatoren, Biotechnologie, Gesundheitswesen oder Sensorik eingesetzt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Mesoporöse Materialien

Bei porösen Materialien gibt es drei Materialklassen. Mesoporöse Materialien weisen einen Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm auf, mikroporöse Materialien, mit Poren kleiner als 2 nm und makroporöse Materialien, deren Porendurchmesser größer als 50 nm ist.⁷ Poren unterhalb von 100 nm werden auch Nanoporen genannt. Mesoporöse Materialien sind eine Klasse nanoporöser Materialien, die häufig als Adsorptionsmittel, Katalysatoren und Katalysatorträger Materialien verwendet werden. Die Haupteigenschaften sind eine große Oberfläche, großes Porenvolumen und morphologische Kontrolle.⁴³ Diese anorganische Materialien werden oft mithilfe von Templates synthetisiert.⁴⁴

2.1.1. γ -Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (Al_2O_3) tritt in verschiedenen Modifikationen auf, eines der bekanntesten ist kubisches γ -Aluminiumoxid. Es wird auch als „aktive Tonerde“ bezeichnet. Es ist ein weißes, weiches, hygroskopisches und in Wasser unlösliches Pulver. Es löst sich in starken Säuren und Basen. Es hat eine große Oberfläche und besitzt ein gutes Adsorptionsvermögen für vielseitige Anwendungen in verschiedenen Bereichen. Ihre Kristallstruktur kann als Defekt-Spinell-Struktur bezeichnet werden.⁴⁵

Aufgrund der hohen Oberflächenaktivität dient γ -Aluminiumoxid als Adsorbens⁶, als Katalysatorträger in der Erdöl-Verfeinerung⁴⁶ oder auch zur Automobil-Emissionskontrolle⁴⁷, sowie als industrieller Katalysator^{22,42}, um nur einige Einsatzgebiete zu nennen. γ -Aluminiumoxid mit Mesostruktur besitzt eine große Oberfläche, eine enge Porengrößenverteilung sowie definierte Porengrößen.¹⁷ Die oft verwendeten Synthesemethoden sind „soft templating“⁴⁸ und „hard templating“^{44,49} (Nanocasting). Je nach gebrauchtem Template werden unterschiedliche Verfahren angewendet. Zum Beispiel, amphiphile Spezies wie Tenside oder Blockcopolymere werden als weiche Strukturagenzen bei Sol-Gel Verfahren verwendet^{22,50,51} und poröse Silica- oder poröse Kohlenstoffmatrices werden als harte Template beim „Nanocasting“-Verfahren benutzt^{16,18}. Die Synthesebedingungen für geordnete mesoporöse Aluminiumoxide sind sehr aufwendig⁵². Geordnete mesoporöse Aluminiumoxide für die mögliche Anwendung als Katalysator/-träger werden nicht benötigt, daher wird in dieser Arbeit ungeordnetes Al_2O_3 hergestellt.^{53,54}

In dieser Arbeit werden poröse γ -Aluminiumoxide in verschiedenen Formen, z. B. Pulver, Filme oder Mikrostrukturen auf Substrat hergestellt und hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften untersucht.

2.1.2. Soft templating

Aggregate von Mizellen amphiphiler Spezies werden häufig als Porogen verwendet. Sie bilden sich spontan durch Selbstanordnung (self-assembly, Schritt A in Abbildung 1). Die Geometrie der aggregierten Mizellen hängt von der Temperatur, dem pH-Wert, dem Lösungsmittel und dem eingesetzten Molekül selbst ab. Sie dienen als Porenfüller oder sogar als Strukturdirektor bei der Bildung der anorganischen Phase durch ein Sol-Gel-Syntheseverfahren.^{55,56} Ein Komposit von Präcursor und Template wird nach der Umsetzung zum gewünschten Produkt erzeugt (Schritt B). Nach der Entfernung des Templates bleiben die geordneten porösen Materialien als Produkt (Schritt C). Dieses Verfahren wird als weiche Strukturabformung beziehungsweise „soft templating“ bezeichnet.^{19,57}

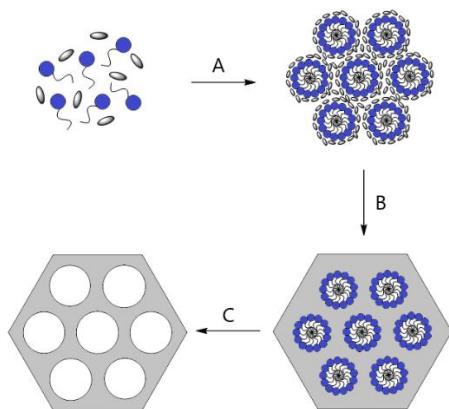


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Soft templating

Eine kontinuierliche poröse Schicht aus Metalloxiden auf der Oberfläche des Substrats kann auch durch dieses Verfahren hergestellt werden. Zu diesen Zweck wird mithilfe von Verdampfung des Lösungsmittels (evaporation-induced self-assembly, EISA) gearbeitet.^{58,59} Jedoch ist diese Methode nicht für alle mesoporösen Materialien geeignet. Wegen niedrigen Synthesetemperatur werden die Modifikation und thermischen Stabilität begrenzt. Diese Nachteile beeinträchtigen viele Anwendungen.

2.1.3. Nanocasting

Im Jahr 1998 definierten Goltner und dessen Mitarbeiter das Konzept „nanocasting“ in mesoporösen Materialien.⁶⁰ Das Nanocasting-Verfahren („hard templating“) wurde zu einer der

wichtigsten Methoden für die Synthese von geordneten mesoporösen Materialien⁵⁷, insbesondere Metalloxiden⁴⁴, Kohlenstoffe⁶¹ und organische Materialien⁶². Im Nanocasting-Verfahren erfolgt die Strukturreplikation in zwei Replikationsprozessen (Abbildung 2).

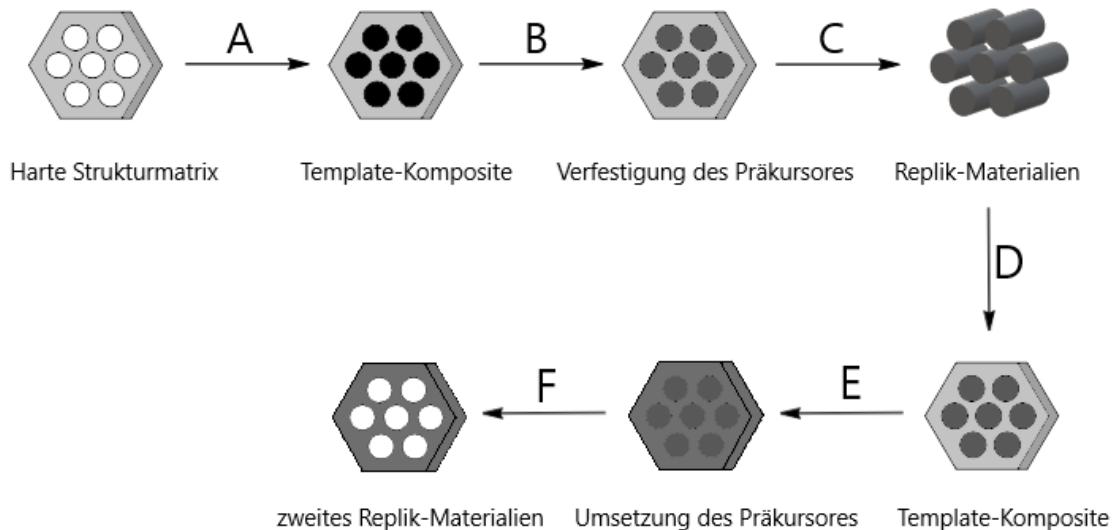


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Nanocasting Verfahrens

Die Mesoporen der harten Strukturmatrix werden mit einer Lösung des Präkursors, z.B. Metallsalze für Metalloxide, infiltriert (Schritt A). Dann erfolgt die thermische Umsetzung unter kontrollierter Atmosphäre zum gewünschten Produkt (Schritt B). Anschließend erfolgt die Verfestigung des Produkts in den Poren. Danach wird das Template entfernt und man erhält die poröse Struktur als das erste Replikationsprodukt (Schritt C). Jedoch wird bei diesem Schritt die Silica-Matrix durch chemisches Ätzen entfernt. Einige Produkte, z.B. Metalloxide, sind bei niedrigen oder hohen pH-Werten nicht stabil. Als alternative Matrix wird poröser Kohlenstoff verwendet. Die Kohlenstoffmatrix kann durch thermische Verbrennung unter kontrollierten Temperaturbedingungen entfernt werden. Eine weitere Herstellung der Kohlenstoff-Matrix von Silica ist erforderlich. Man kann die porösen Metalloxide nach einem zweiten Replikationsprozess (D, E, F) als Produkte erhalten. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit poröse Materialien mit hoher thermischer Stabilität und Kristallinität zu erhalten.

2.2. Polymere

Seit der Einführung des ersten synthetischen Polymers vor mehr als hundert Jahren von Leo Hendrik Baekeland sind Polymere im täglichen Leben unverzichtbar.⁶³ Der Begriff des Polymers wurde 1832 zuerst von Jöns Jacob Berzelius eingeführt, um eine Verbindung mit einem höheren Molekulargewicht als die des Monomers, aber mit einer identischen empirischen Summenformel als Ergebnis der Wiederholung von gleichen Einheiten zu

beschreiben.⁶³ Im Jahr 1920 definierte Hermann Staudinger, dass Polymere Makromoleküle sind, die mehrere kovalent gebundene Monomere besitzen.⁶⁴ Heutzutage ermöglicht unsere Kenntnis der organischen Synthese die Herstellung von praktisch jedem Monomer und seinem zugehörigen Homopolymer. Zusätzlich wird die Beeinflussung von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung durch die lebende Polymerisation erleichtert. Gleichzeitig erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Copolymeren⁶⁵, die aus verschiedenen Monomeren aufgebaut sind. Polymere können je nach der Anzahl der Grundmonomere in Homopolymere und Copolymeren eingeteilt werden. Außerdem unterscheidet man organische und anorganische Polymere.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Polymere hergestellt und als Strukturmatrix zur Herstellung von porösen Metalloxid-Materialien verwendet.

2.3. Hydrogel

Ein Hydrogel ist eine Form von Material, welches durch eine hydrophile mehrphasige Polymermischung aufgebaut ist, die sowohl feststoffartige und flüssigkeitsähnliche Eigenschaften aufweisen kann. Ihr struktureller Rahmen wird von einem dreidimensionalen Netzwerk von zufällig vernetzten Polymerketten gebildet. Der Zwischenraum wird mit Flüssigkeit gefüllt.⁶⁶ Nach Abgabe der Flüssigkeit schrumpft das Hydrogel und bei Aufnahme schwillt das Hydrogel an. Dadurch ist das Hydrogel elastisch. Hydrogele können durch chemische oder physische Vernetzung synthetisiert werden.³⁴ Die Photovernetzung von Polymeren mittels polymergebundene Chromophoren ist eine geeignetes Verfahren zur Herstellung von Hydrogelen.

Aufgrund ihrer einstellbaren chemischen Struktur, ihrer Biokompatibilität und ihren gewebeähnlichen mechanischen Eigenschaften spielen Hydrogele als besonders weiche Materialien eine große Rolle in vielfältigen Anwendungen in verschiedenen Bereichen wie z.B. der Katalyse^{67,68}, bei Sensoren⁶⁹, optischen Geräten⁷⁰, in der Gewebetechnik⁷¹, bei weichen Aktoren⁷² in Mikrofluidsystemen als Mikropumpen und als Mikroventile⁷³, bei selbst heilenden Materialien⁷⁴ sowie besonders im biomedizinischen Bereich wie beispielsweise als Drug-Delivery-Systeme⁷⁵. Weitere bekannte Anwendungen sind Trennsysteme⁷⁶, zur kontrollierten Flockung für die Verbesserung der Ölgewinnung⁷⁷ oder Entfernung schwerer Metallionen aus wässrigen Systemen für Reinigungszwecke⁷⁸. Bei diesen Technologien besitzen smarte Hydrogele^{79,80} ein enormes Entwicklungspotenzial, da sie über integrierte Aktor-Sensor-Eigenschaften verfügen.

In dieser Arbeit werden Hydrogele durch Photovernetzung von Polymeren bzw. Photopolymerisation von unterschiedlichen Monomeren hergestellt. Unterschiedliche Hydrogele werden wegen ihrer netzwerkartigen Struktur als Matrices eingesetzt. Nach Umsetzung zu einem Metalloxid und der Entfernung des Hydrogels kann man poröse Materialien erhalten. In Abhängigkeit der Verhältnisse zwischen Monomeren, Comonomeren und Vernetzer werden die Eigenschaften der porösen Materialien (z. B. Oberfläche, Porengröße, Porenvolumen) weiter untersucht.

2.4. Photovernetzung

Die photochemische Dimerisierung von Polymeren mit ungesättigten Gruppen wird als Photovernetzung bezeichnet, z. B. bei der Lichthärtung von Photolacken für die Herstellung von Druckplatten für die Polygraphie und von mikroelektronischen Bauelementen.⁸¹

Bei der Photovernetzung hat die photochemische [2+2]-Cycloaddition eine große Bedeutung. Die [2+2]-Cycloaddition ist thermisch gehemmt, allerdings photochemisch möglich.⁸² Wird ein Chromophor mit Licht der richtigen Wellenlänge bestrahlt, so wird ein Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO), angeregt. Dieses wird als photochemisches HOMO-Orbital bezeichnet. Dadurch können chemische Umsetzungen ablaufen, die im Grundzustand aus bestimmten Gründen nicht möglich sind. Neben dem π - π^* -Übergang sind auch n - π^* -Übergänge in ungesättigten α - und β -Carbonylverbindungen möglich. Dadurch wird die Elektronendichte der „C=C“-Doppelbindung erhöht, die im Grundzustand relativ elektronenarm ist. Als Folge kommt es zu einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung eines Viererrings. Die Delokalisierung der Elektronen im n -Zustand verhindert eine Photoreduktion der Carbonylgruppe im gesamten konjugierten System.⁸¹ Außerdem ist die Dimerisierungsreaktion reversibel.

Ein bekanntes photochemisches System für die [2+2]-Cycloaddition sind Cumarin-Derivate (Abbildung 3 a).⁸³ Das 7-Hydroxycoumarin bindet leicht an Polymeren und führt zu photovernetzbaren Polymeren, die für vielfältige Anwendungen zur Verfügung stehen.⁸⁴ Ein weiteres Beispiel eines photochemischen Systems sind Zimtsäurederivate (Abbildung 3 b). Durch die Photovernetzung von hydrophilem Polyethylenglykol mit Zimtsäurederivaten können photoschaltbare Hydrogele hergestellt werden.⁸⁵

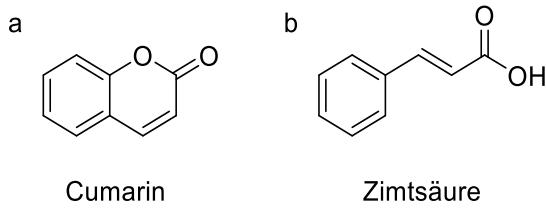


Abbildung 3: Photochemische Systeme: (a) Cumarin, (b) Zimtsäure

In dieser Arbeit wird Dimethylmaleimid als ein photochemisches System für die Photovernetzung benutzt.

2.5. Chromophore

Manche Molekülen absorbieren bestimmte Wellenlängen des sichtbaren Lichts. Diese Stoffe erscheinen farbig. Diese Moleküle werden als Chromophore⁸⁶ bezeichnet. Anorganische Chromophore sind häufig unter den Übergangsmetallen zu finden. Als organische Chromophore sind mit Azogruppen verbundene Aromaten, chinoide Systeme und Nitroverbindungen (Abbildung 4 a, b, c) sehr bekannt. Die unterschiedlichen molekularen Strukturen haben eine selektive Lichtabsorption und reflektieren unterschiedliche Wellenlängen des Lichts.

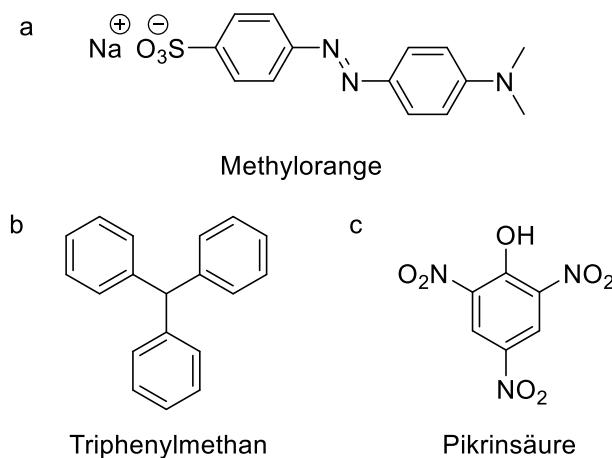


Abbildung 4: organische Chromophore: (a) Methylorange, (b) Triphenylmethan, (c) Pikrinsäure

Dimethylmaleimidethacrylamid (DMIAAm) wird als Chromophor häufig bei der Photovernetzung verwendet. Dieses Molekül ist ein Derivat von Dimethylmaleinsäureanhydrid. Das Absorptionsmaximum dieser Moleküle liegt bei 270 - 310 nm.⁸⁷ Eine C-C-Doppelbindung wird zur Synthese der verschiedenen Polymere durch radikalische Polymerisation benutzt. Die lichtvernetzbaren Dimethylmaleimid (DMI)-Gruppen werden zur Photovernetzung verwendet. Die DMI-Gruppe besteht aus einem konjugierten Doppelbindungssystem.⁸⁸ Polymere mit seitenständigen DMI-Gruppen kann man leicht durch radikalische Polymerisation der Methacrylsäure-Derivate mit DMI als

funktionelle Gruppe erhalten (Abbildung 5 a).^{89,90} DMI-haltige Polymere zeigen eine hohe Lichtempfindlichkeit.⁸⁸ Nach der UV-Bestrahlung ist das Polymer unlöslich und vernetzt sich durch die photochemische [2+2]-Cycloaddition unter Ausbildung von Cyclobutan-Strukturen (Abbildung 5 b). Je größer der Gehalt des Chromophors, desto größer ist die Vernetzungsdichte.⁸²

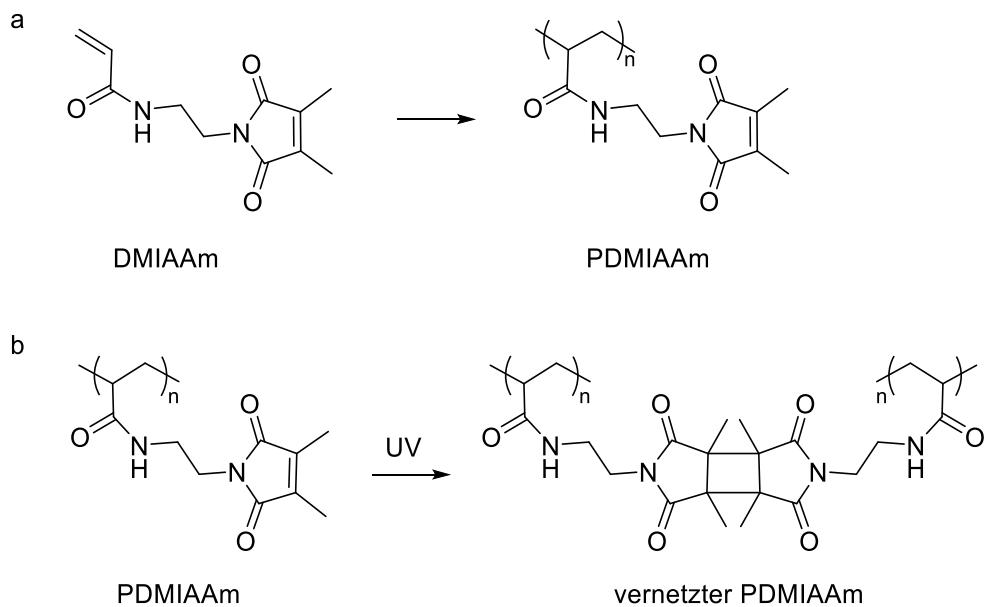


Abbildung 5: (a) Polymerisation von DMIAAm zum Poly(dimethylmaleimidethacrylamid) (PDMIAAm) und (b) Photovernetzung von PDMIAAm zu vernetztem PDMIAAm

In dieser Arbeit wird Dimethylmaleimidethacrylamid (DMIAAm) als Chromophor synthetisiert und weiter verwendet.

2.6. Photopolymerisation

Photopolymerisation oder photoinduzierte Polymerisation ist eine Reaktion, die ähnlich wie die Kettenwachstums-Polymerisation ist. Ein Photosensibilisator oder ein Photoinitiator wird vom Licht durch Bestrahlung angeregt. Durch Übertragung von aktiven Stellen auf Monomere wird die wachsenden Kettenenden gestartet.^{91,92} Initiierende Spezies und aktive Kettenenden sind bei diesen Prozessen Radikale oder Ionen (Kationen oder Anionen). In einigen Fällen wirkt das Monomer als Photoinitiator und eine Photopolymerisation tritt direkt auf. Jedoch enthalten die meisten Systeme mindestens einen Photoinitiator und/oder Photosensibilisator.^{91,93,94} Daher spielen diese Komponenten eine sehr wichtige Rolle bei der Photopolymerisation.

Ein Photosensibilisator ist ein Molekül, welches die benachbarten Moleküle verändert, indem es die Energie des Lichts absorbiert und dann auf diese Moleküle in photochemischen Prozessen wie Photopolymerisation, Photovernetzung usw. überträgt.⁹³ Beim

Photopolymerisationsprozess werden Photosensibilisator häufig verwendet, um längere Wellenlängen von Licht zu absorbieren und dadurch die Effizienz des Systems zu erhöhen. Die Energieübertragung von Photosensibilisatoren stellt Charge-Transfer-Komplexe bereit. Solche Komplexe befinden sich oft in einem angeregten Zustand. Allerdings bilden sich einige Photosensibilisatorkomplexe im Grundzustand aus, andere bilden Excimere, die kurzlebige Dimere oder heterodimere Moleküle zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand sind.⁹⁴ Die Moleküle, die leicht Lichtenergie absorbieren und auf die gewünschten Reaktanten übertragen werden können, werden als effiziente Photosensibilisator bezeichnet. Es sind verschiedene aromatische Verbindungen als geeignete Photosensibilisatoren bekannt.

Ein Photoinitiator ist ein Molekül oder Polymer, das eine initierende reaktive Spezies durch Energieabsorption bei Bestrahlung für die Polymerisation erzeugt. Mit anderen Worten, unimolekulare und makromolekulare Photoinitiatoren können chemische Reaktionen wie Polymerisation initiiieren oder katalysieren. Deswegen sind es Verbindungen, die die Energie des Lichts absorbieren und zum reaktiven Zwischenprodukten umwandeln können.^{95,96,97} Das bedeutet, der Hauptunterschied zwischen Photosensibilisatoren und Photoinitiatoren besteht darin, dass Photosensibilisatoren keine initiierte Spezies direkt zur Polymerisation produzieren können. Einige Verbindungen (wie Benzophenone) wirken jedoch sowohl als Photosensibilisator als auch als Photoinitiator.^{98,99}

Abhängig von der gebildeten initiierenden Spezies (freie Radikale, Kationen oder Anionen) werden Photoinitiatoren in drei allgemeine Kategorien unterteilt: radikalische, kationische und anionische Photoinitiatoren.^{91,94} Freie radikale Photoinitiatoren bilden die reaktiven Zwischenradikale durch zwei Reaktionen (Norrish Type I und Typ II), so dass radikale Photoinitiatoren als Typ I bzw. Typ II klassifiziert werden.^{91,93} Photoinitiatoren vom Typ I erzeugen zwei Radikale bei Bestrahlung (UV-Strahlung oder sichtbares Licht) durch eine Spaltungsreaktion. Diese Radikale können die Polymerisation direkt initiieren.⁹³ Die nützlichsten Photoinitiatoren vom Typ I wie Benzil-Ketal (Abbildung 6 a), α -Aminoketon und Acylphosphinoxid (Abbildung 6 c) sind aromatische Carbonylverbindungen mit geeigneten Substituenten für die Lichtabsorption.^{93,100,101} Außerdem bilden Photoinitiatoren vom Typ II wie Campherchinon und Thioxanthon (Abbildung 6 d) die reaktiven Radikale durch Wasserstoffabstraktion.¹⁰² Tatsächlich erfolgt der Wasserstofftransfer in Form einer Typ II Norrish Reaktion von Wasserstoffdonorverbindungen zum Triplettzustand des Photoinitiators. Die resultierenden Radikale initiieren die Polymerisation des Monomers. Es ist erwähnenswert, dass tertiäres Amin als synergistische Coinitiatoren wirkt und einen aktiven Wasserstoffdonor

für den angeregten Triplett Zustand des Photoinitiators bereitstellt, wodurch die Leistung von Typ II Photoinitiatoren verbessert wird.¹⁰²

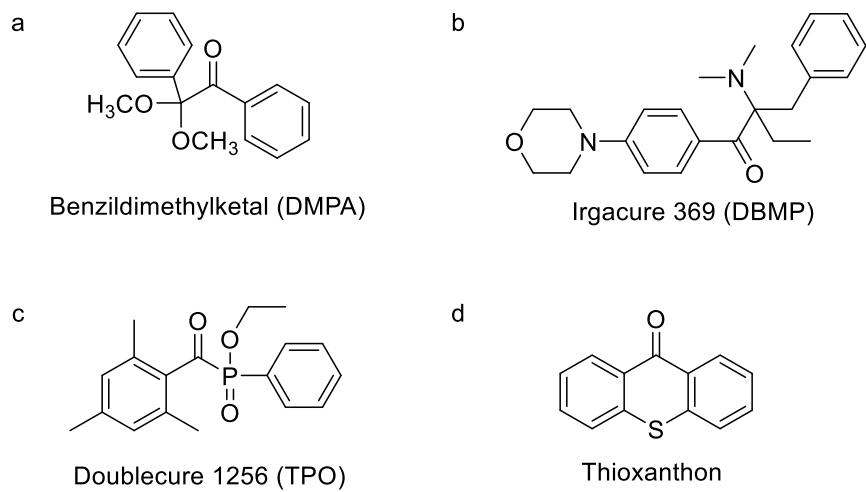


Abbildung 6: Photoinitiatoren, Beispiele: (a)Benzildimethylketal, (b) Irgacure 369, (c) Doublecure 1256, (d) Thioxanthone

3. Zusammenfassende Diskussion

3.1. Organische Polymere als Strukturmatrices für mesoporöses Aluminiumoxid und Magnesiumoxid

Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, den Einfluss der hergestellten Polymere auf die Porosität der synthetisierten Metalloxide zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden vier wasserlösliche Polymere mit simplen Strukturen als Strukturmatrices für mesoporöses Al_2O_3 und MgO verwendet. Bei den Polymeren handelt es sich um Poly(ethylenglycol) (PEG), Poly(vinyl alkohol) (PVA), poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) (PHPMA) und Poly(dimethylacrylamid) (PDMAAm). PEG besitzt Ethergruppen, PVA besitzt Hydroxygruppen, PHPMA besitzt sekundäre Amide mit Hydroxygruppen und PDMAAm besitzt tertiäre Amidgruppen. Die vier Polymere mit verschiedenen funktionellen Gruppen besitzen unterschiedliche Polaritäten und die Fähigkeit an Al^{3+} und Mg^{2+} Metallkationen koordinieren. In Abbildung 7 ist die freie radikalische Polymerisation zur Herstellung von PHPMA und PDMAAm dargestellt. Die Eigenschaften sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Molekulargewichte, Dispersitäten und Ausbeuten sind typisch für die radikalische Polymerisationssynthese.

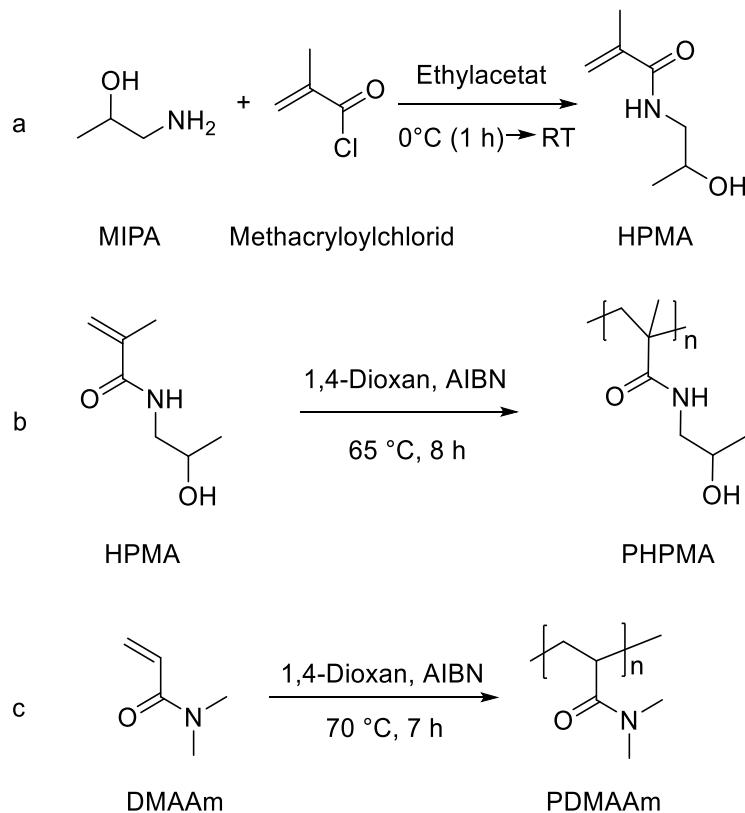


Abbildung 7: Synthese der (a) Monomer *N*-(2-Hydroxypropyl) methacrylamid (HPMA) und Homopolymeren (b) PHPMA und (c) PDMAAm

Tabelle 1: Charakterisierung der Homopolymere

Polymer	$M_n /(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	D	Ausbeute /%
PEG ¹	12000	1,1	-
PVA ¹	23000	2,4	-
PDMAAm ¹	26000	2,8	68
PHPMA ¹	43000	6,3	77

¹ Bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) werden PEG und PDMAAm in CHCl_3 , PVA

in Hexafluoroisopropanol und PHPMA in N,N-Dimethylacetamid gelöst. Alle Polymere werden mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA) als Standard kalibriert.

Nach der Synthese der Polymere wird das jeweilige Polymer in einer gesättigten wässrigen Lösung von Aluminiumnitrat ($1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gelöst. Dieses $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -enthaltende Material wird mit einem Dampf einer wässrigen Ammoniaklösung (12,5 %) bei 60°C für 3 h behandelt, um $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ umzuwandeln. Danach wird das Material bei 60°C über Nacht getrocknet und dann im Ofen bei 500°C für 4 h mit einer Heizrate von $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ kalziniert, um Al_2O_3 zu erzeugen und die Polymere zu verbrennen. Für die Synthese von MgO wird das gleiche Verfahren angewendet, nur ohne Ammoniakbehandlung. Die Polymer- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird bei 120°C über Nacht getrocknet und dann direkt im Ofen bei 300°C für 2 h und bei 500°C für 2 h mit einer Heizrate von $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ kalziniert. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wird thermisch zu MgO umgesetzt.

Durch dieses Verfahren werden zuerst Mischungen aus dem Präkursor ($\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ oder $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) und dem Polymer gebildet, wobei das Polymer in der anorganischen Phase verteilt war. Dann führte die gleichzeitige Umwandlung des Vorläuferprodukts in das Metalloxid und die thermische Verbrennung des Polymers zu einem mesoporösen Produkt.

Eine thermogravimetrische Analyse wird durchgeführt, um den Verbrennungsschritt zu untersuchen. Alle Al_2O_3 -Proben, die unter Verwendung von unterschiedlichen Polymeren als Matrices hergestellt werden, zeigen ähnliche Ergebnisse. Hier werden Thermogravimetrie-Kurven (TG) des $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PDMAAm}$ Gemisches und reines PDMAAm Polymers als Beispiel (Abbildung 8 a) analysiert. Im Temperaturbereich bis zu 230°C gehen ca. 72 % relative Masse des $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PDMAAm}$ -Gemisches verloren. Das wird sowohl durch die Dehydratisierung der $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ als auch durch die Verbrennung des Polymers erzeugt. Im Temperaturbereich von 230 bis 570°C gehen weitere 14% relative Masse verloren. Im Vergleich dazu zeigt ein reines Polymer wahrscheinlich aufgrund des Verlusts von Wasser einen Massenverlust von 6 % unter 200°C . Dann wird ein Massenverlust von 74% zwischen 300 und 400°C beobachtet, weitere 18 % relative Masse gehen bis zu ca. 600°C verloren. Die Anwesenheit des Aluminumhydroxids/-oxids führt zu einer Verbrennung des Polymers bei

niedriger Temperatur. Dieser Effekt wurde bereits bei der Verbrennung von amorphem Kohlenstoff^{17, 23} und organischen Hydrogelmatrices³⁶ beobachtet.

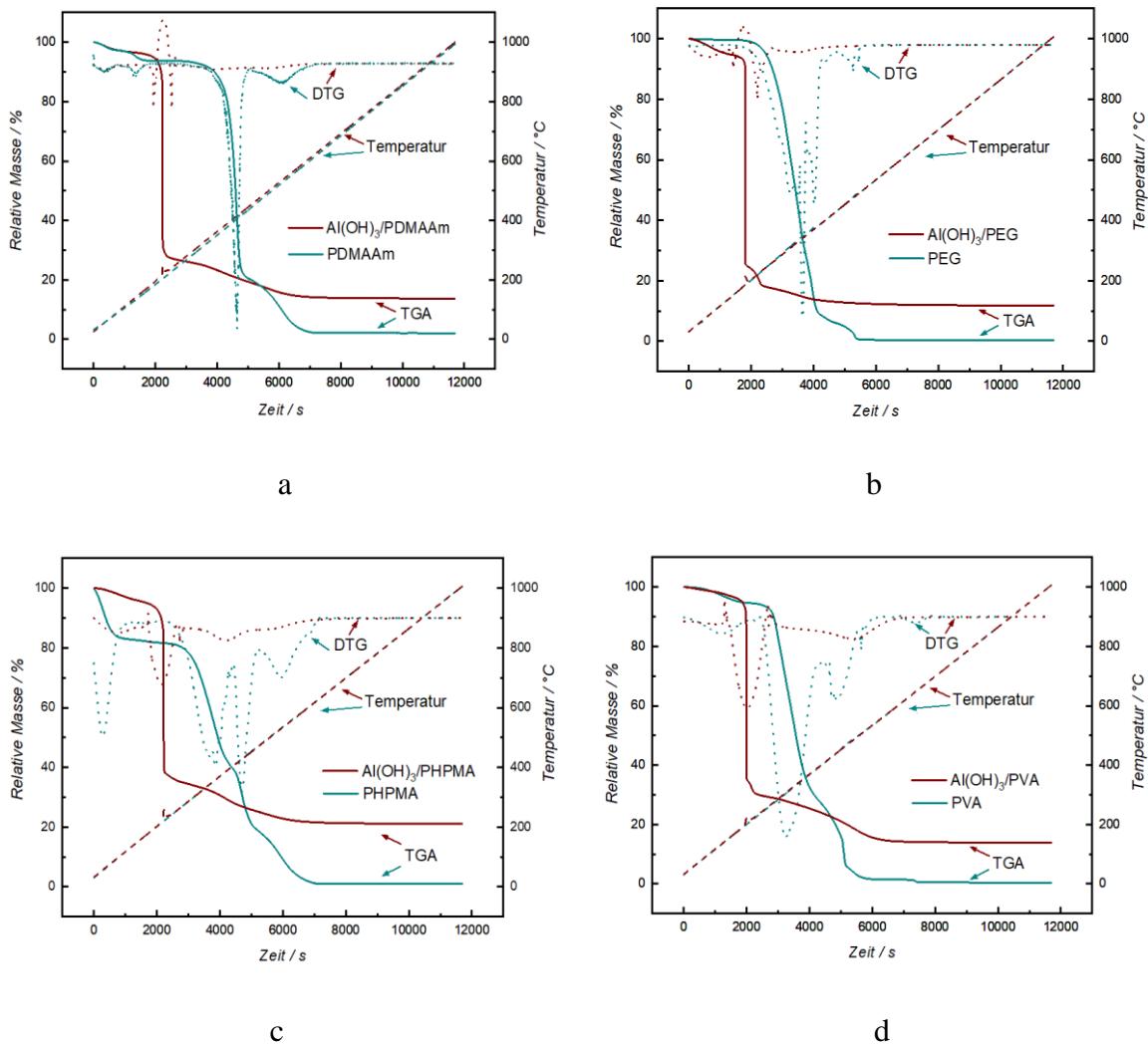


Abbildung 8: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Al(OH)₃-Polymer Gemisch und von reinen Polymeren (a: Al(OH)₃/PDMAAm Gemisch und reines PDMAAm, b: Al(OH)₃/PEG Gemisch und reines PEG, c: Al(OH)₃/PHPMA Gemisch und reines PHPMA, d: Al(OH)₃/PVA Gemisch und reines PVA). Die DTG-Kurven sind die ersten Ableitungen der TGA-Kurven

In der Abbildung 9 sind die Weitwinkelröntgenbeugungsdiagramme von Al₂O₃ Materialien, die aus verschiedenen Polymeren synthetisiert wurden, zu sehen. Es gibt keine Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen. Alle Proben zeigen nur wenige breite Reflexe, von denen zwei (400, 440) auf die kubische Defekt-Spinell-Struktur von γ -Al₂O₃ zurückzuführen sind. (JCPDS Nummer: 75-0921). Eine niedrige Kristallinität wird häufig bei Al₂O₃-Synthesen unter diesen Bedingungen beobachtet. Die nach der Scherrer-Gleichung berechneten Kristallitgrößen liegen zwischen 5 und 6 nm.

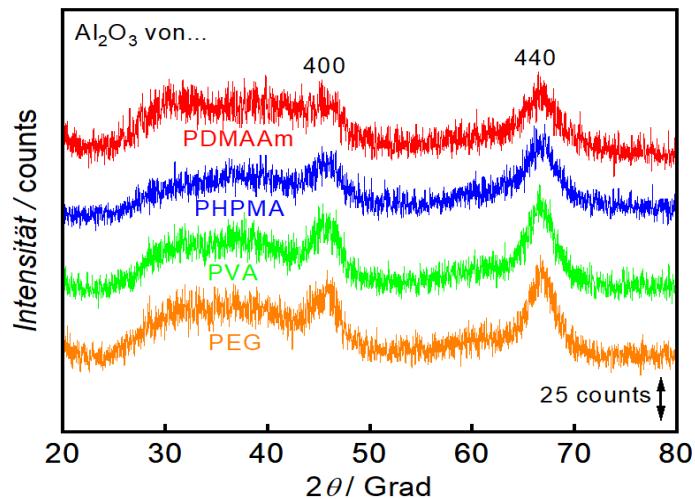


Abbildung 9: Pulver XRD Diagramm von γ - Al_2O_3 (von unterschiedlichen Polymeren, die als Strukturmatrices synthetisiert werden). Die Diffraktogramme sind vertikal verschoben.

Der Einfluss der Polymere auf die Metalloxide wird mithilfe von N_2 -Physisorption untersucht. Abbildung 10 zeigt die Isothermen der Al_2O_3 Materialien, die mittels verschiedener Polymere als Strukturmatrices hergestellt wurden. Alle Isotherme zeigen ein schwaches Verhalten vom Typ IV(a) mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Hysterese. Das weist auf Mesoporen mit einer schlecht definierten Form, aber einer ziemlich einheitlichen Größe hin. Das wird auch durch BJH-Porengrößenverteilung bestätigt. Die Porengrößen liegen zwischen 3 bis 8 nm. Ein deutlicher Peak tritt in allen Materialien am 3,6 nm auf. In zwei Proben, die vorbereitet mit PVA und PEG, die Porengrößenverteilung ist etwas enger als die anderen.

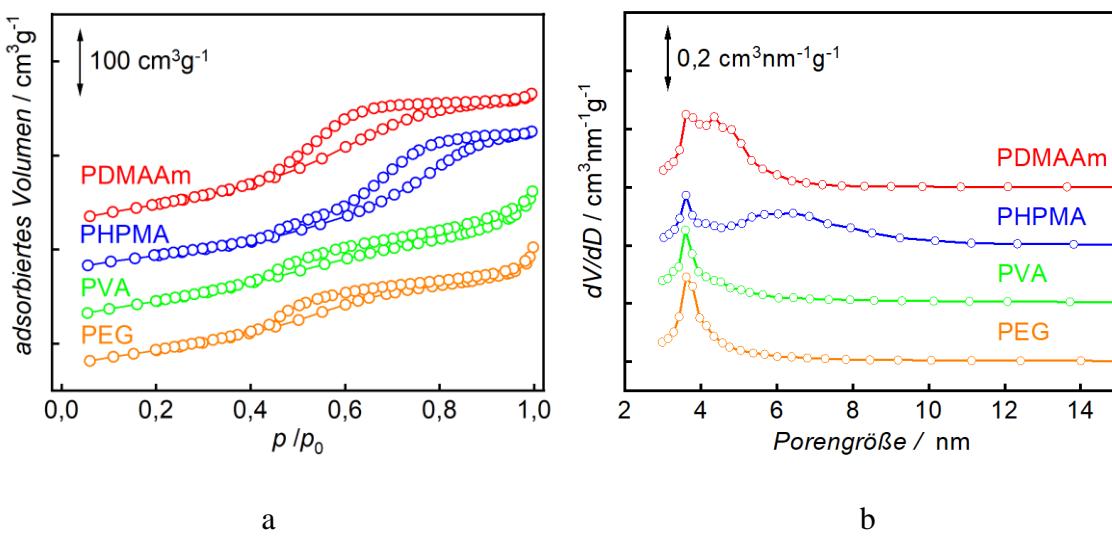


Abbildung 10: (a) N_2 -Physisorption Isotherme und (b) Porengrößenverteilungen (nach der Theorie von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) berechnet) der mesoporösen γ - Al_2O_3 Materialien (die von unterschiedlichen Polymeren als Strukturmatrices synthetisiert werden). Die Daten sind vertikal verschoben.

In Tabelle 2 sind die Eigenschaften (spezifische Brunauer, Emmett und Teller (BET) Oberfläche, spezifische Porenvolumen) der Proben zusammengefasst. Der Vergleich aller Al_2O_3 Materialien zeigt ähnliche Mesoporengrößen, Mesoporenvolumina und spezifische BET-Oberflächen. Die Wahl der porogener Polymermatrix hat wenig Einfluss auf die Porosität. Obwohl Polymere mit unterschiedlichen Bindungsstellen verwendet werden, kann das Auftreten einer polymerreichen Phase aufgrund der physikalischen Netzwerkbildung in konzentrierter Lösung als einziger Grund für die Porenbildung angesehen werden.

Tabelle 2: BET Oberfläche A_{BET} , Porenvolumen V und Porengröße der mithilfe von verschiedenen Polymeren als Strukturmatrices hergestellten mesoporösen Aluminiumoxide

Verwendetes Polymer	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Porengröße / nm
PDMAAm	365	0,51	3,6
PHPMA	312	0,54	3,6
PEG	325	0,44	3,6
PVA	343	0,48	3,6

Weil die Wahl des Polymers keinen deutlichen Einfluss auf die Al_2O_3 Synthese hat, wird nur ein Polymer (PDMAAm) für die Herstellung von porösem MgO verwendet. Die TGA des $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{PDMAAm}$ Komposites und des reinen PDMAAm-Polymeren werden in Abbildung 11 gezeigt. Für das Komposit tritt der Massenverlust in zwei Schritten auf: 54% bis zu einer Temperatur von 265 °C und weitere 32% zwischen 265 und 500 °C. Es wird vermutet, dass der erste Schritt hauptsächlich auf die Umwandlung von Magnesiumnitrat zu Magnesiumoxid zurückzuführen ist, während der zweite Schritt größtenteils auf der Zersetzung von Polymeren basiert. Das reine Polymer beginnt wahrscheinlich erst oberhalb von ca. 300 °C zu verbrennen. Am Anfang tritt ein Massenverlust von 6% aufgrund des Wasserverlusts bei unter 200 °C auf. Es kommt zu einer starken Massenverringerung um ca. 74 % zwischen 300 und 400 °C, weitere 18 % Massenverlust folgt zwischen 400 und 600 °C. Hier führt das Vorhandensein der Magnesiumspezies auch zu einer Polymerzersetzung bei einer niedrigeren Temperatur, obwohl dieser Effekt weniger ausgeprägt ist als im Fall der Aluminiumspezies.

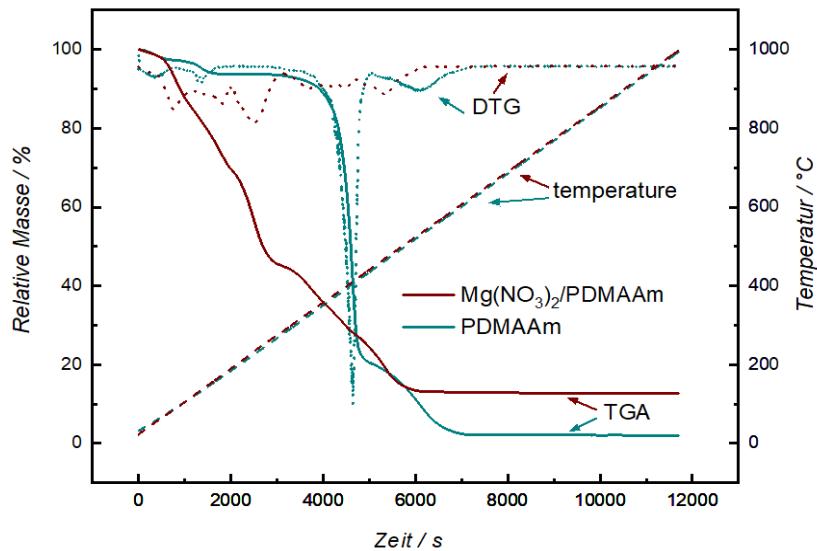


Abbildung 11: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Polymergemisch und von reinem PDMAAm Polymer

Abbildung 12 zeigt das Weitwinkelröntgenbeugungsdiagramm von MgO und bestätigt die kubische Steinsalzstruktur von MgO (JCPDS card number 77-2179). Die Kristallinität ist höher als im Fall von Al₂O₃. Dies stimmt mit der oben getroffenen Annahme eines starken Sinterns bei der Polymerverbrennung überein. Die nach der Scherrer-Methode berechnete Kristallitgrößen betragen bei (200), (220) und (222) 13 nm.

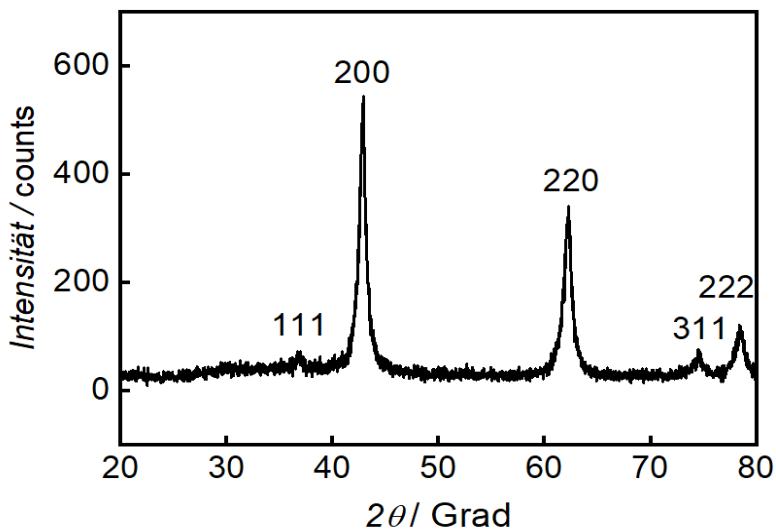


Abbildung 12: Weitwinkelröntgenbeugungsdiagramm von MgO (von PDMAAm als Strukturmatrix synthetisiert).

Die N₂-Physisorptiondaten der porösen MgO werden in Abbildung 13 gezeigt. Die Isothermenform ist größtenteils Typ II mit einem leichten Typ IV Charakter und geringer Hysterese, was auf einem relativ geringen Porositätsgrad hinweist. Entsprechend ist der Peak

der Porengrößenverteilung von sehr geringer Intensität. Die spezifische BET-Oberfläche und das Porenvolumen betragen $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Offensichtlich hat das Polymer im Fall von MgO keine ausgeprägte porogene Wirkung, was durch das Sintern von MgO-Partikeln während der Kalzinierung bei der Verbrennung des Polymers erklärt werden kann. Das Sintern wird wahrscheinlich aufgrund von großem Kristallit verursacht. Während der Al_2O_3 -Synthese bildet sich dagegen vor der Verbrennung des Polymers ein festes Netzwerk aus $\text{Al(OH)}_3/\text{AlO(OH)}$. Al_2O_3 besitzt kleinere Kristallite als MgO.

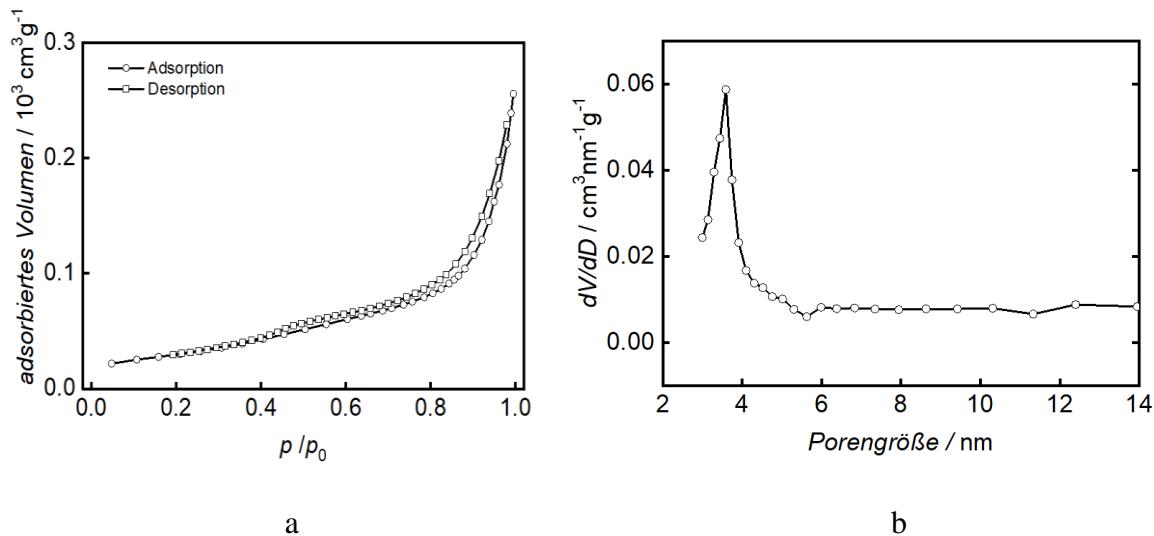


Abbildung 13: (a) N_2 Physisorptionisotherme und (b) Porengrößenverteilung des MgO (von PDMAAm als Strukturmatrix synthetisiert).

3.2. Organische Hydrogele als Strukturmatrices für poröse Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidfilme

Photovernetzte Hydrogelfilme werden als Strukturmatrices für die Herstellung von porösen Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidschichten verwendet. Das Polymer für Hydrogele wird durch radikalische Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAAm) und 2-(Dimethyl maleimido)-*N*-ethyl-acrylamid (DMIAAm) synthetisiert (Abbildung 14 a). Die synthetisierten Polymere haben ein Molekulargewicht von ca. $39000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. DMIAAm dient als Photovernetzer zur Bildung eines dreidimensionalen Polymernetzwerks (Abbildung 14 b) nach einem Reaktionsmechanismus, der vor allem als [2+2]-Cycloaddition beschrieben werden kann. Allerdings sind auch andere Mechanismen möglich.¹⁰³ Der DMIAAm-Anteil beträgt 4,8 mol-% nach NMR-Daten, etwas weniger als die zugegebene Zusammensetzung (5 mol-%), was früheren Ergebnissen entspricht.¹⁰⁴ 1-[3-(Chloro-dimethyl-silyl)-propyl]-3,4-dimethyl-maleimid wird als Haftvermittler verwendet, um das Hydrogel kovalent an ein Siliziumwafersubstrat zu binden. Der Haftvermittler wird vor dem Beschichten mit dem

Polymer auf den Wafer aufgebracht. Zu diesem Zweck wird die Oberfläche des Wafers durch oxidative Behandlung mit Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) chemisch aktiviert. Der Haftvermittler bindet sich über seine reaktive Chlorsilangruppe an die Oberfläche (Abbildung 14 c). Die Maleimidgruppe kann während der photoinduzierten Vernetzung mit dem Polymer reagieren.

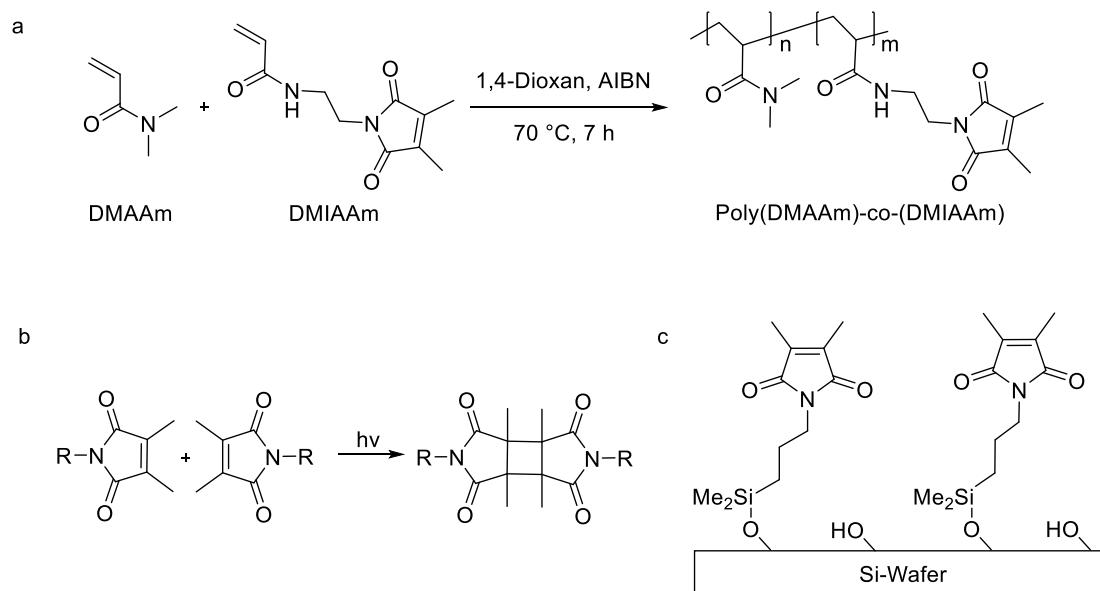


Abbildung 14: (a) Synthese des Polymers (das Polymer wird als Prädiktor für Hydrogelfilme verwendet.) (b) Photovernetzung des Polymers, (c) Haftvermittler bindet kovalent an den Si-Wafer.

Poröse Al_2O_3 - oder MgO -Schichten werden durch Vorfertigung von Hydrogelfilmen auf dem Substrat und anschließender Zugabe der anorganischen Vorläuferspezies in einem zweiten Schritt hergestellt (Abbildung 15). Das Polymer wird auf den Si-Wafer unter Verwendung von Cyclohexanon als Lösungsmittel schleuderbeschichtet. Die Konzentration des Polymers und die Schleudergeschwindigkeit werden variiert, um unterschiedliche Filmdicken zu erhalten. Die Photovernetzung des Polymerfilms erfolgt mithilfe von UV-Bestrahlung mit einer 200 W Quecksilber-Kurzbogenlampe mit der Intensität von $266 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 1 min.

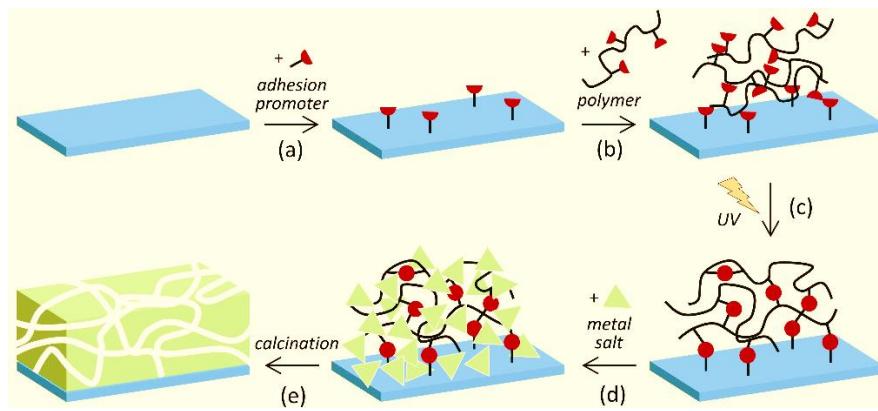
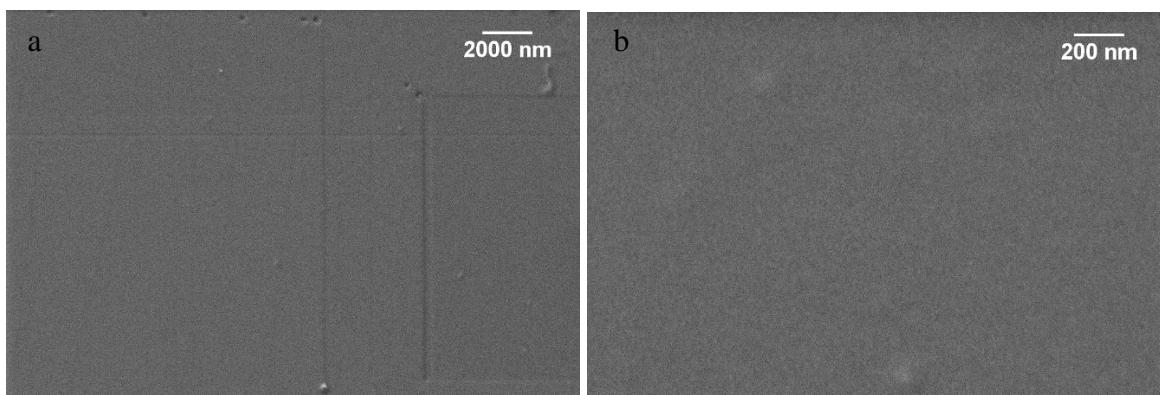


Abbildung 15: Herstellung von porösen Metalloxidschichten. (a) Verankerung des Haftvermittlers auf dem Si-Wafersubstrat; (b) Verteilen des Polymers durch Rotationsbeschichtung; (c) Bildung des Hydrogelfilms und Immobilisierung auf dem Substrat durch UV induzierte Vernetzung; (d) Quellen in Metallsalzlösung ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$); (e) Bildung des porösen Metalloxids und Verbrennung des Hydrogels durch Kalzinierung. Geändert von Referenz¹⁰⁵

Das Netzwerk bildet einen dünnen Hydrogel-Film auf der Oberfläche des Si-Wafers. Abbildung 16 zeigt beispielhaft die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bilder von trockenen Filmen. Sie weisen einen hohen Grad an Homogenität auf. Die Filmdicken werden mithilfe von fokussierter Ionenstrahlablation (FIB) analysiert. Abbildung 16 d zeigt ein rechteckiges Loch, das aus dem Film herausgeschnitten ist. Das Bild wurde aus einem Neigungswinkel (ca. 45 ° zur Filmoberfläche) aufgenommen und zeigt sowohl den Schnitt durch den Film als auch das darunter liegende Substrat. Auf diese Weise kann die durchschnittliche Dicke des Films gemessen werden. Die Dicke liegt je nach Polymerkonzentration und Schleudergeschwindigkeit zwischen 0,187 µm und 0,851 µm (Tabelle 3).



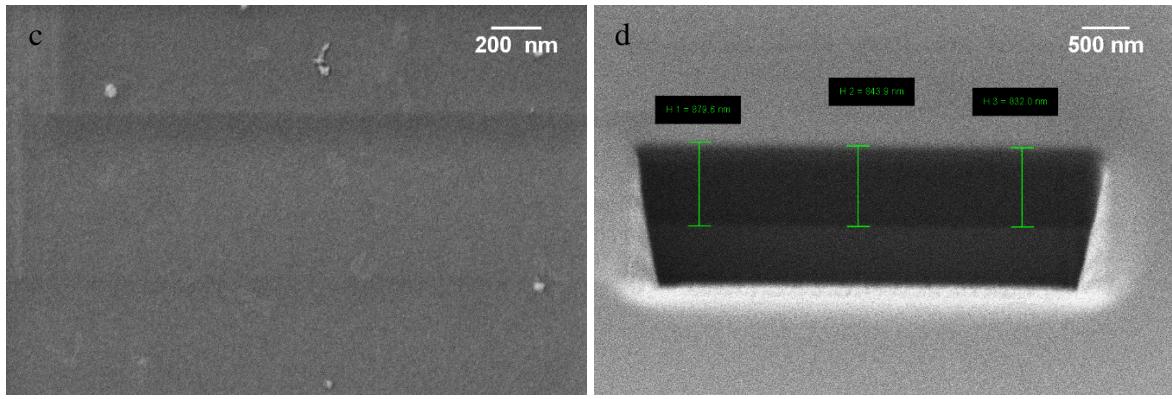


Abbildung 16: REM Bilder von trockenen Hydrogelfilmen mit einer Filmdicke von (a) 0,187 µm, (b) 0,588 µm, (c) und (d) 0,851 µm. Die Hydrogel Filme werden mit unterschiedlichen Schleudergeschwindigkeiten und verschiedenen Polymerkonzentrationen vorbereitet. Bild (d) zeigt eine FIB-Analyse (durchschnittliche Dicke: 0.851 µm; grüne Skalar: 0.8796, 0.8439, 0.8320 µm).

Der Hydrogelfilm wird mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ oder $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ durch Quellen in einer gesättigten wässrigen Lösung des jeweiligen Salzes imprägniert. Das Al-Salz wird unter Einwirkung von Ammoniakdampf zu $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO(OH)}$ umgewandelt und anschließend kalziniert, um Al_2O_3 zu erhalten. Dieses Verfahren wird häufig für die strukturgerichtete Synthese von Al_2O_3 angewendet^{11,17}. Das Mg-Salz wird durch Kalzinieren direkt in MgO umgewandelt. In beiden Fällen führt die Kalzinierung zur Verbrennung der Hydrogelmatrix, wobei Metalloxidschichten zurückbleiben, die an dem Si-Wafersubstrat haften bleiben (vermutlich durch Si-O-Al Bindung bei Al_2O_3 und ionischen Wechselwirkungen mit der geladenen oxidierten Si-Oberfläche bei MgO). Die Identifizierung der Metalloxidphasen durch XRD ist aufgrund der sehr geringen Schichtdicke nicht möglich (siehe unten). Frühere Arbeiten^{31,32,38} haben jedoch gezeigt, dass die angewandten Synthesebedingungen zur Bildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. MgO führen (mit niedrigerer Kristallinität).

Tabelle 3: Charakterisierung der trockenen Hydrogelfilme mit verschiedenen Polymerkonzentrationen und Schleudergeschwindigkeiten

Schleudergeschwindigkeit (rpm)	Polymerkonzentration (wt %)	Schichtdicke (µm)
2500	5	0,187
2500	7,5	0,306
2500	10	0,588
1000	5	0,607
1000	7,5	0,801
1000	10	0,851

Abbildung 17 zeigt REM-Bilder mit FIB-Analyse von zwei porösen Al_2O_3 und MgO Beispielen. Die ungefähre Stöchiometrie bestätigt von $\text{O}/\text{Al} = 1,5$ bzw. $\text{O}/\text{Mg} = 1$ gemäß der EDX-Analyse (Tabelle 4). Die Al_2O_3 -Schicht (Abbildung 17 a, b) weist eine ziemlich glatte und homogene

Textur und eine durchschnittliche Dicke von 1,77 µm auf, dreimal so dick wie der trockene Hydrogelfilm, der als Matrix verwendet wird (0,588 µm). Dieser Unterschied spiegelt die Quellung des Hydrogels wider und zeigt auch einen bestimmten Grad an Porosität in der Al₂O₃-Schicht an, wie nachstehend erläutert wird.

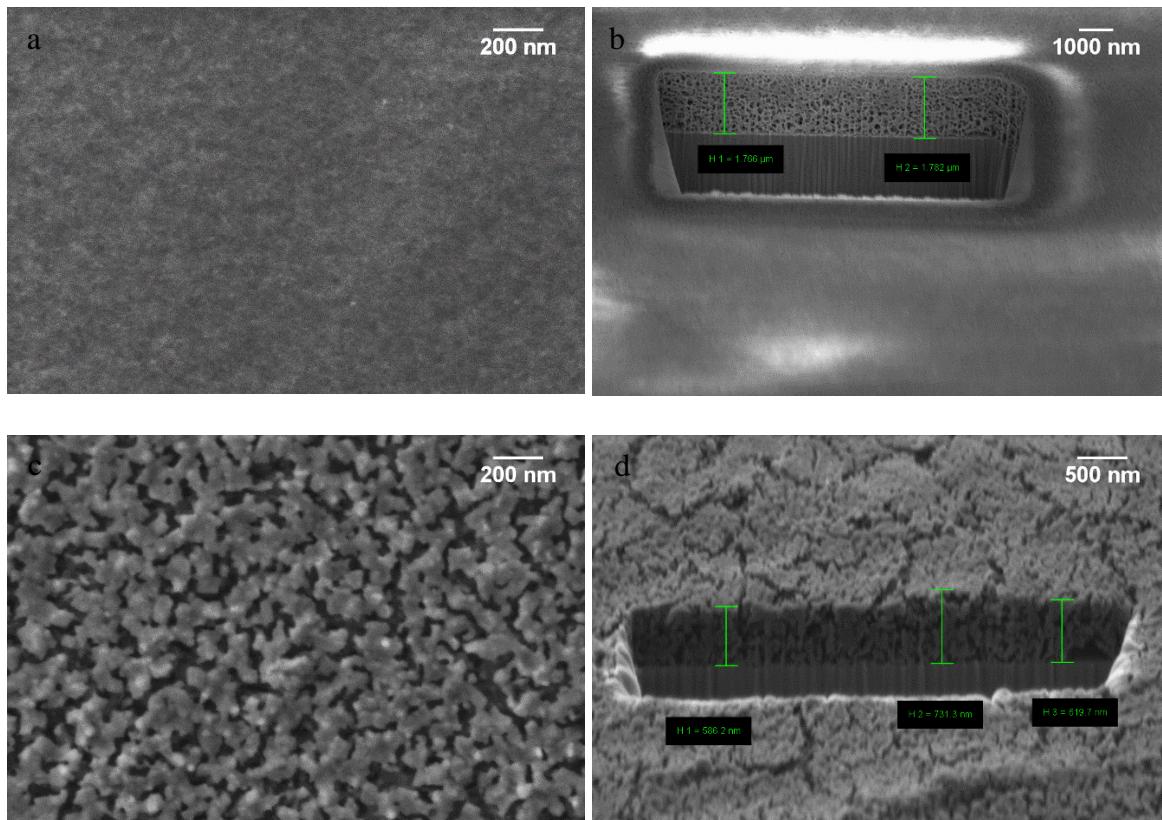


Abbildung 17: REM-Bilder und FIB-Analyse von zwei Beispielen Al₂O₃ (a und b mit Schichtdicke von 1,77 µm, vorbereitet vom Hydrogelfilm mit einer Dicke von 0,588 µm; grüne Skalar: 1,766 und 1,782 µm) und MgO (c und d mit Schichtdicke von 0,65 µm, vorbereitet vom Hydrogelfilm mit einer Dicke von 0,851 µm; grüne Skalar: 0,5862, 0,7313, 0,6197 µm) Schichten.

Tabelle 4: EDX Analyse der Metalloxidschichten

Metalloxid Schicht	Schicht Dicke / µm	C-%	O-%	Al-%	Mg-%
Al ₂ O ₃	1,77	0,37	62,28	37,35	-
MgO	0,65	2,07	55,55	-	42,38

Eine Porengrößenverteilung durch Stickstoff (N₂)- oder Argon (Ar)-Physisorptionsanalyse ist aufgrund der geringen gesamten Materialmenge nicht möglich, jedoch ist mittels Krypton (Kr)-Physisorption eine Fünfpunkt-BET-Analyse möglich, wie in Abbildung 18 gezeigt. Die spezifische Oberfläche der Al₂O₃ Schicht beträgt 370 m²·g⁻¹, was 0,259 m²·cm⁻² entspricht, wenn sie auf die bedeckte Fläche des Substrats normiert ist. Bei dem letzten Wert handelt es sich um die jeweilige Schichtdicke, während der vordere Wert unabhängig von der Dicke ist. Diese große Oberfläche bestätigt, dass die Al₂O₃-Schicht tatsächlich porös ist. In früheren

Arbeiten^{32,38}, wurden γ -Al₂O₃-Materialien in Form von Pulver nach demselben Verfahren synthetisiert. Diese Proben zeigten ähnliche BET-Oberflächen ($250 - 370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mit engen Porengrößenverteilungen um ca. 4 nm und Porenvolumen im Bereich von $0.4 - 0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Daher ist anzunehmen, dass ähnliche Mesoporen bei dieser hier hergestellten Al₂O₃-Schicht präsent sind. Der Ursprung dieser Mesoporen ist auf den porogenen Einfluss von Bündeln der Polymerstränge im Hydrogel zurückzuführen. Die Verbrennung des Hydrogels erzeugt ungeordnete röhrenförmige Mesoporen, wie zuvor beschrieben³¹. Die MgO-Schicht (Abbildung 17 c, d) ist dagegen deutlich weniger homogen als die Al₂O₃-Schicht. Sie zeigt eine raue Oberfläche und eine fast körnige Textur. Die durchschnittliche Dicke beträgt $0,65 \mu\text{m}$, was tatsächlich weniger ist als die Dicke des jeweiligen trockenen Hydrogelfilms ($0,851 \mu\text{m}$). Dies weist auf eine geringere Porosität hin, der durch eine geringe BET-Oberfläche von $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.025 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$; Abbildung 18) bestätigt wird. Offensichtlich hat das Polymernetzwerk in diesem Fall keine starke porogene Wirkung. Dies kann auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass sich die Hydrogelmatrix zu zersetzen beginnt, bevor sich ein ausreichend stabiles Netzwerk von MgO gebildet hat.

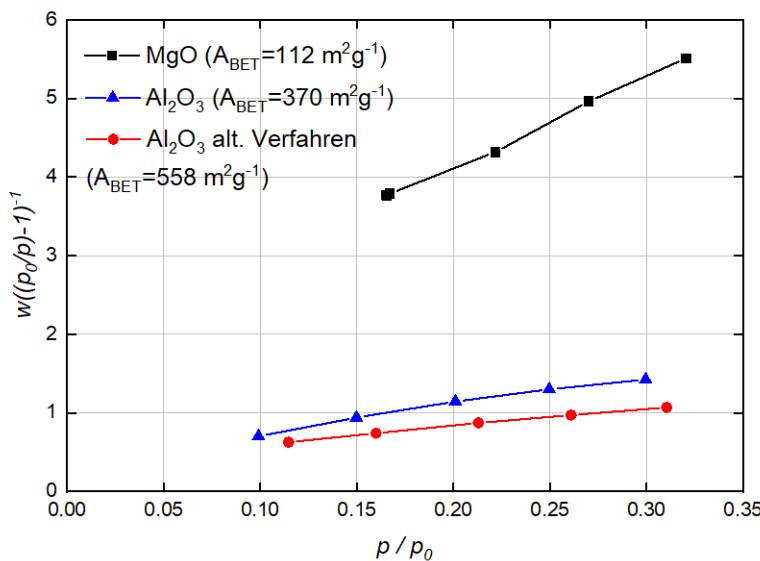


Abbildung 18: BET-Analyse von Kr-Physisorption der porösen Metalloxidschichten (MgO: $0,65 \mu\text{m}$, Al₂O₃: $1,77 \mu\text{m}$, Al₂O₃ alt. Verfahren: $0,364 \mu\text{m}$)

In einem alternativen Syntheseverfahren wird der Prozess vereinfacht, indem die Metallsalze und das Vorläuferpolymer in Methanol gelöst werden, bevor sie durch Rotationsbeschichtung auf den Si-Wafer aufgebracht werden und anschließend eine Photovernetzung des Polymers durchgeführt wird. Daher ist kein Trocknen der Hydrogelfilme und anschließendes erneutes Quellen in Metallsalzlösungen erforderlich, was das gesamte Verfahren erleichtert. Die weiteren Syntheseverfahren werden auf die gleiche Weise durchgeführt. Zwei Beispiel REM-

Bilder der Al_2O_3 -Schicht und MgO -Schicht werden in Abbildung 19 gezeigt. Die Al_2O_3 -Schicht weist eine durchschnittliche Dicke von $0,364 \mu\text{m}$ auf und zeigt eine ziemlich homogene Textur, allerdings nicht so glatt wie im Fall des vorher beschriebenen Syntheseverfahrens. Es weist jedoch eine höhere BET-Oberfläche von $558 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Die Oberfläche pro Substratfläche von $0.080 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ ist die Folge einer geringeren Schichtdicke. Die MgO -Schicht ist noch weniger homogen. Sie erscheint körnig und grob mit einer ähnlichen BET-Oberfläche wie das auf dem ersten Weg hergestellte Material ($112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

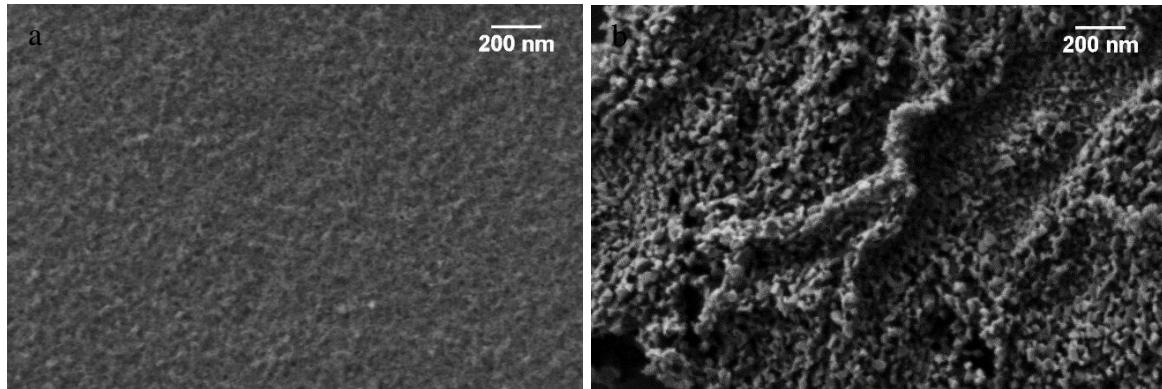


Abbildung 19: REM-Bilder von zwei Beispielen (a) Al_2O_3 und (b) MgO -Schichten (mit alternativen Syntheseverfahren hergestellt, indem die Metallsalz (a) $600 \text{ mg Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (b): $450 \text{ mg Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Vorläuferpolymer (a) 200 mg ; (b) 150 mg in Methanol gelöst werden bevor sie durch Rotationsbeschichtung auf den Si-Wafer aufgebracht werden).

Zusammenfassend kann das alternative Syntheeverfahren hinsichtlich der Homogenität und Glätte der Metalloxidschichten nicht als ebenso erfolgreich wie der erste Weg angesehen werden, obwohl es einfacher und leichter durchzuführen ist.

3.3. Hydrogel-templating für nanoporöse Aluminiumoxid-Mikrostrukturen

Poröse Aluminiumoxid-Mikrostrukturen werden in zwei Hauptschritten hergestellt. Zuerst werden Hydrogel-Mikrostrukturen auf Basis von Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) (PDMAAm) auf einer Oberfläche eines Si-Wafer vorbereitet (Abbildung 20 a, b). Im zweiten Schritt dienen Hydrogel-Mikrostrukturen als Matrix für die Herstellung von porösen Aluminiumoxid-Mikrostrukturen (Abbildung 20 c - e).

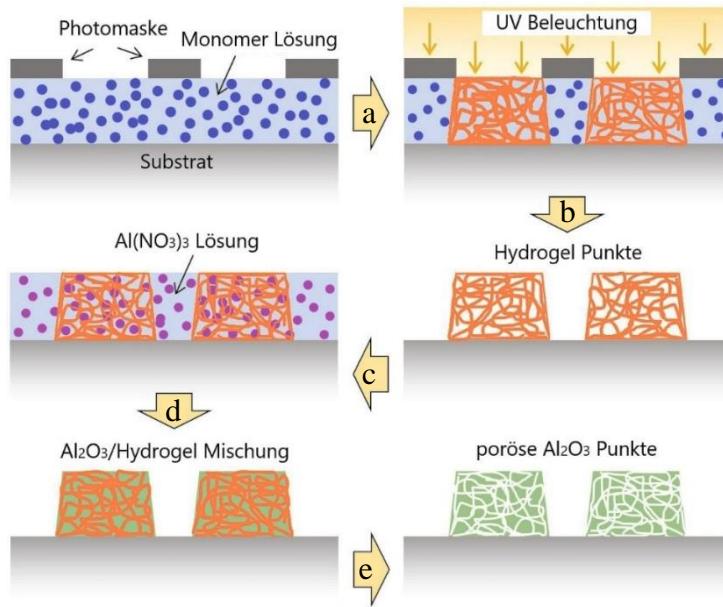


Abbildung 20: Schematische Synthesekonzept. Hydrogel Punkten werden durch Photopolymerisation vorbereitet und dienen als Templat für nanoporöse Al_2O_3 Punkten.¹⁰⁶

Hydrogel-Mikrostrukturen werden durch Haftvermittler (3-(Trichlorosilyl)propyl methacrylat, Abbildung 21 a) kovalent an der Oberfläche des Si-Wafers gebunden. Zu diesem Zweck wird die Oberfläche des Wafers zuerst durch chemische oxidative Behandlung mit Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) aktiviert. Anschließend wird der Haftvermittler an der Oberfläche immobilisiert. Die erzeugten kovalenten Bindungen zwischen Si-Wafer und Haftvermittler werden durch eine Zunahme von Hydrophobizität, die durch die Kontaktwinkelanalyse gemessen wird, verifiziert (Tabelle 5).

Tabelle 5: Die Kontaktwinkelanalyse vor und nach Immobilisation des Haftvermittlers

	Durchschnittlicher Kontaktwinkel / [°] (Standarde Abweichung)		Freie Oberflächenenergie / [mN/m] (Standarde Abweichung)
	Wasser	Diiodo-methane	
Vor der Immobilisation	30,75 (0,83)	43,56 (1,26)	67,58 (1,23)
Nach der Immobilisation	77,68 (0,33)	56,55 (0,29)	37,17 (0,32)

Die Hydrogele werden mithilfe von UV-induzierter Photopolymerisation auf die Oberfläche des Wafers synthetisiert. *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAAm) dient als Monomer, *N,N'*-Methylenebis(acrylamid) (NMBA, 1 Mol % von Monomer) dient als Photovernetzer und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA, Abbildung 21 b) dient als Photoinitiator zur Bildung eines dreidimensionalen vernetzenden Polymerenetzwerks während der Polymerisation (Abbildung 21 c). Ein wässriges Prepolymergemisch aus den drei Bestandteilen wird auf der Oberfläche des Si-Wafers verteilt. Der Wafer wird mit einer verschließbaren Kammer und oben

noch mit einer Fotomaske bedeckt. Die Maske zeigt eine regelmäßige Anordnung von Löchern mit einem Durchmesser von $250\text{ }\mu\text{m}$. Die Bestrahlung mit UV-Licht auf die Kammer führt zu einer selektiven Polymerisation und Polymervernetzung in den nicht markierten Bereichen (durch die Löcher). Die nicht umgesetzte Prepolymerermischung (unter dem abgedeckten Bereich) bleibt in flüssiger Form erhalten und kann durch Spülen mit Wasser entfernt werden.

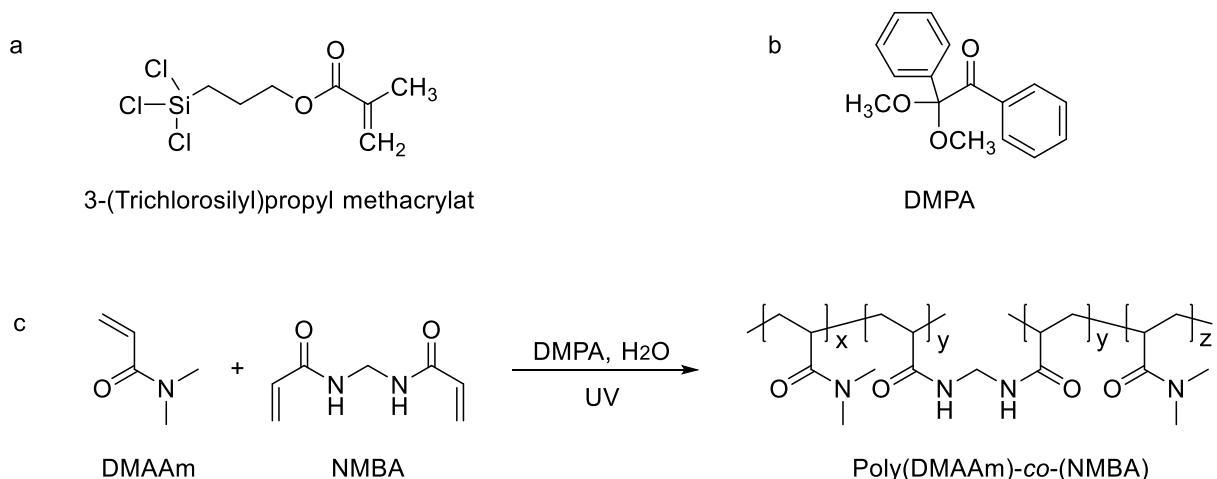


Abbildung 21: (a) Haftvermittler, (b) Photoinitiator und (c) Herstellung von Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) Hydrogel durch Photopolymerisation

Abbildung 22 zeigt ein optisch mikroskopisches Bild sowie rasterelektronenmikroskopische (REM) Bilder von trockenen Hydrogel-Mikrostrukturen, die mit einer UV-Bestrahlung mit einer Dauer von 12,5 Sekunden hergestellt werden. Das Gel besteht aus vernetzten PDMAAm-Strängen, die über den Haftvermittler kovalent an die Oberfläche des Wafers gebunden sind. Die Mikropunktanordnung entspricht der Fotomaske (Abbildung 22 a,b). Die Punkte weisen eine glatte Oberfläche und eine leicht konische Form auf (Abbildung 22 c-f). Aus den REM-Bildern können die durchschnittlichen Durchmesser von $288\text{ }\mu\text{m}$ unten und $167\text{ }\mu\text{m}$ oben gemessen werden. Das stimmt ungefähr mit dem Lochdurchmesser von $250\text{ }\mu\text{m}$ in der Fotomaske überein. Der größere Durchmesser am Boden kann durch optische Unschärfe während der Bestrahlung, beispielsweise durch Reflexion vom darunter liegenden Wafer, erklärt werden. Der kleinere Durchmesser oben ist wahrscheinlich wegen des Schrumpfens des Hydrogels beim Trocknen aufgetreten. Die durchschnittliche Höhe der Hydrogel-Mikrostrukturen beträgt $93\text{ }\mu\text{m}$, niedriger als die Höhe der Reaktionskammer ($200\text{ }\mu\text{m}$). Das kann wiederum durch den geschrumpften Zustand des trockenen Hydrogels bewirkt worden sein. Das Volumen der Mikropunkte wird unter Berücksichtigung der Geometrie als stumpfer Kegel mit $3,87 \cdot 10^6\text{ }\mu\text{m}^3$ berechnet. Die Abmessungen werden durch konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie bestätigt (Abbildung 23).

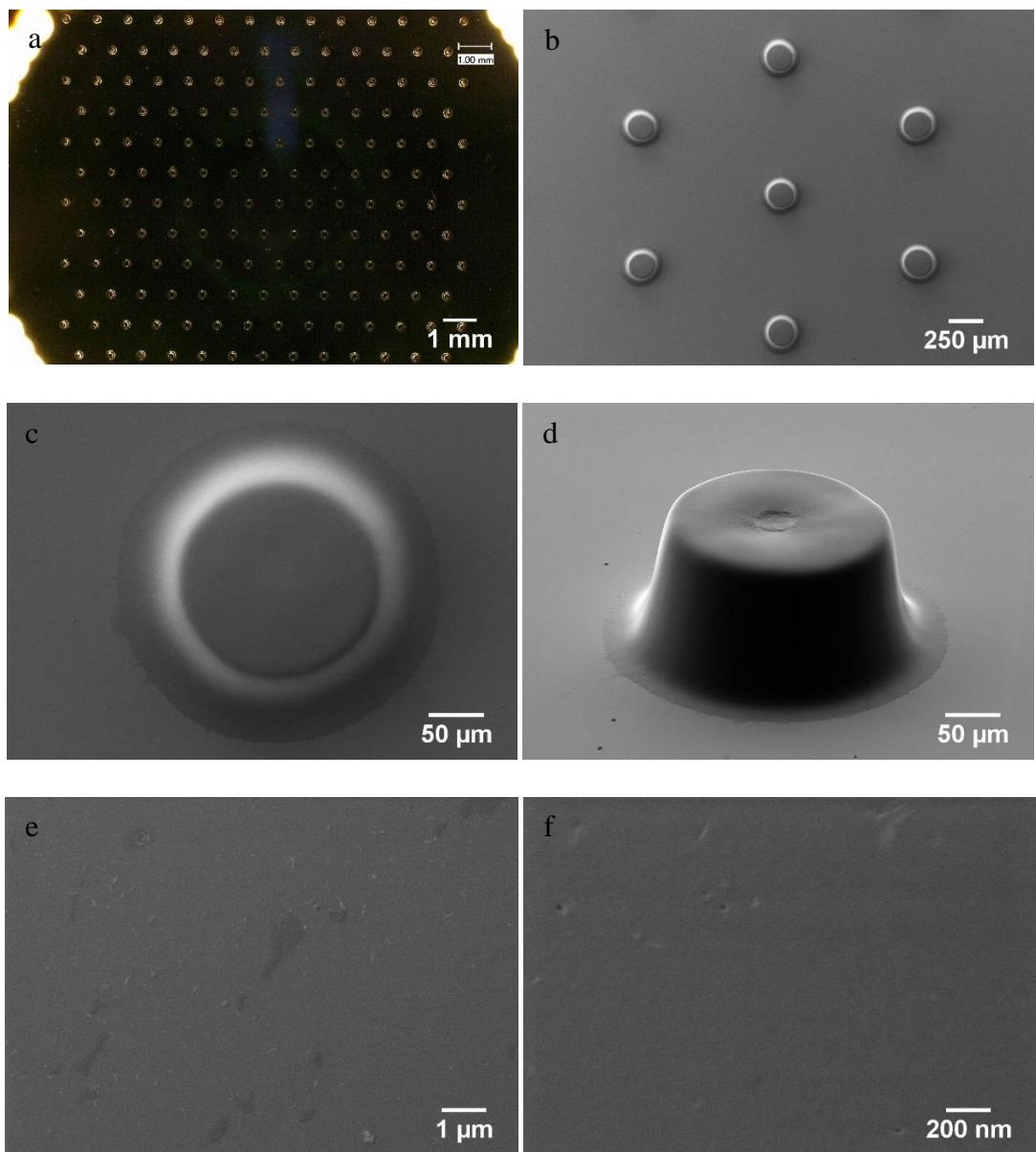


Abbildung 22: (a) Optisches Mikroskopiebild und (b-f) REM-Bilder von Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) Hydrogel-Mikrostrukturen (mit Bestrahlungszeit von 12,5 s hergestellt) an einer Si-Waferoberfläche verankert

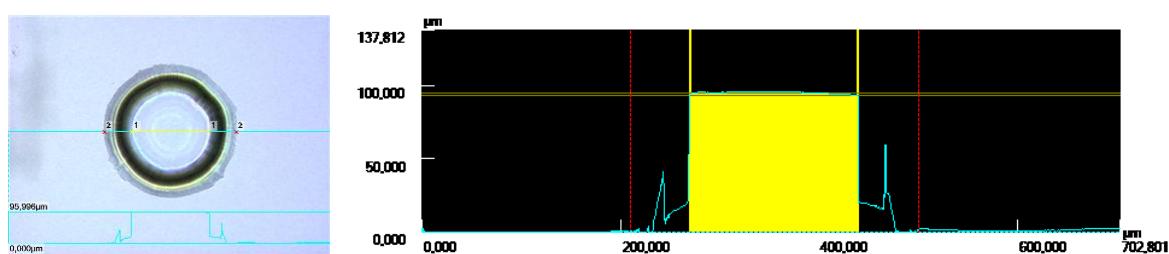


Abbildung 23: Draufsicht (links) und Querschnittsansicht (rechts) des Hydrogelmikropunkts (mit Bestrahlungszeit von 12,5 s vorbereitet) bei konfokalem Mikroskopieanalyse. (Höhe: 95 µm, unterer Durchmesser (zwischen roten Linien): 289 µm, oberer Durchmesser (gelber Bereich): 168 µm)

Die Polymerisationszeit (Bestrahlungszeit) hat einen starken Einfluss auf die Größe und Form der Hydrogel-Mikrostrukturen. Eine Bestrahlungszeit von 7,5 s führt zur Mikrostrukturen mit einer durchschnittlichen Höhe von nur 62 µm und etwas runden Kanten am oberen Ende. Längere Bestrahlungszeiten führen zu höheren Mikrostrukturen (bis zu 135 µm) und zu einer ausgeprägteren zylindrischen Form. Der durchschnittliche Durchmesser am Boden ist in allen Fällen größtenteils gleich, wie erwartet aufgrund der Tatsache, dass die Mikrostrukturen fest an dem Substrat gebunden sind und daher beim Trocknen keine seitliche Schrumpfung am Boden auftritt.

Tabelle 6: Dimensionen von trockenen Hydrogel Mikrostrukturen (vorbereite mit unterschiedlichen Bestrahlungszeiten)

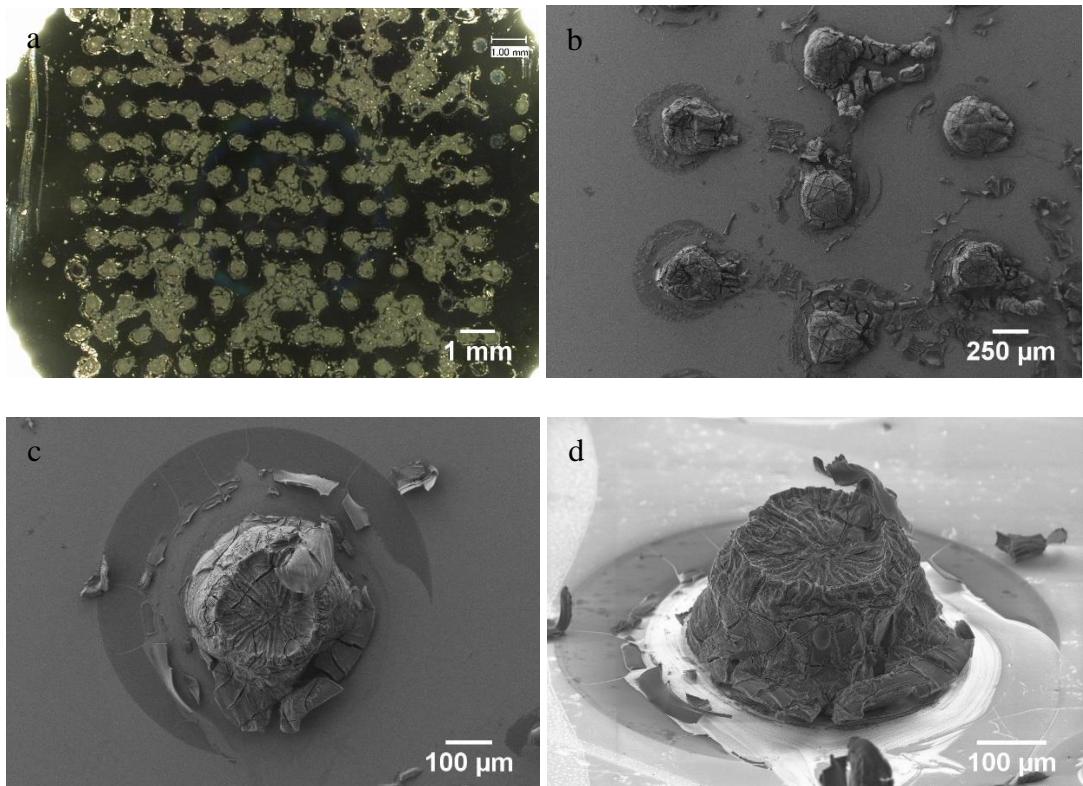
Bestrahlungszeit / s	Dimensions bestimmt von SEM / µm			von konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie / µm		
	unterer Durchmesser	oberer Durchmesser	Höhe	unterer Durchmesser	oberer Durchmesser	Höhe
7.5	261	119	62	251 (10)	88 (19)	62 (7)
10	282	147	75	282 (1)	147 (2)	69 (3)
12.5	288	167	93	286 (9)	160 (17)	98 (3)
15	262	211	104	261 (6)	186 (8)	103 (4)
20	276	236	131	286 (7)	215 (9)	135 (6)
25	295	248	118	288 (14)	242 (9)	116 (3)

Die Hydrogel-Mikrostrukturen werden als Matrices für nanoporöse Aluminiumoxid-Mikrostrukturen verwendet. Der Wafer mit den Hydrogel-Mikrostrukturen wird über Nacht in gesättigter wässriger Al(NO₃)₃ Lösung getaucht. Durch diesen Schritt nimmt das Hydrogel eine große Menge von Wasser zwischen den Polymersträngen auf. Nach der Behandlung mit Ammoniakdampf bei 60 °C für 3 h wird das Al-Salz zu Al(OH)₃/AlO(OH) umgewandelt. Das Material ist ein Gemisch von Aluminiumhydroxidphase und verflechtende PDMAAm Strängen. Schließlich geschieht die Bildung von Metalloxid und die Entfernung der Polymermatrices durch Kalzinieren bei 500 °C. Die EDX-Analyse bestätigt die Zusammensetzung der Produkte (O/Al ≈ 1.5, Tabelle 7). Die Identifizierung von Al₂O₃ durch XRD ist aufgrund der sehr geringen Menge des Materials nicht möglich. Jedoch zeigte eine frühere Arbeit, dass ein ähnliches angewandtes Syntheseverfahren und Matrix zur Bildung von γ-Al₂O₃ mit geringer Kristallinität führen.

Tabelle 7: EDX-Analyse der Al₂O₃ Mikrostrukturen

Bestrahlungszeit / s	O / %	Al / %	Si / %	C / %
7,5	57.86	41.11	0.62	0.41
10	59.31	39.92	0.28	0.50
12.5	61.10	38.16	0.30	0.44
15	59.31	40.03	0.32	0.34
20	60.81	38.43	0.14	0.62
25	59.76	39.58	0.17	0.49

Die Al_2O_3 -Mikrostrukturen, die aus oben gezeigten Hydrogel-Mikrostrukturen als Matrix hergestellt wurden, werden in Abbildung 24 gezeigt. Das strukturierte Al_2O_3 bleibt nach der Verbrennung auf dem Wafer, dies geschieht wahrscheinlich dadurch, dass Si-O-Al Bindungen an das Substrat anhaften. Die Form der Al_2O_3 -Mikrostrukturen ist weniger gleichmäßig als die der Hydrogelpunkte. Es gibt mehrere Risse und die flockenartigen Fragmente werden teilweise abgelöst oder vollständig abgezogen. Der Verfall der Morphologie ist wahrscheinlich auf das Schrumpfen des Al_2O_3 beim Kalzinieren zurückzuführen. Jedoch verbleiben die Mikrostrukturen in der Form eines Kegelstumpfs, was bestätigt, dass das Hydrogel sowohl für die Al_2O_3 -Mikrostruktur (periodische Anordnung der Punkte) als auch für ihre Morphologie (Kegelstumpf) als Vorlage dient. Die Dimensionen der Mikrostrukturen sind signifikant größer als die der Hydrogel-Mikrostrukturen. Der durchschnittliche untere Durchmesser beträgt 383 μm , der obere Durchmesser beträgt 235 μm und die Höhe beträgt ca. 132 μm . Das berechnete Volumen von $10,1 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ ist fast dreimal größer als bei den trockenen Hydrogel-Mikrostrukturen. Die Differenz ist auf die Quellung des Hydrogels in wässriger $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zurückzuführen.



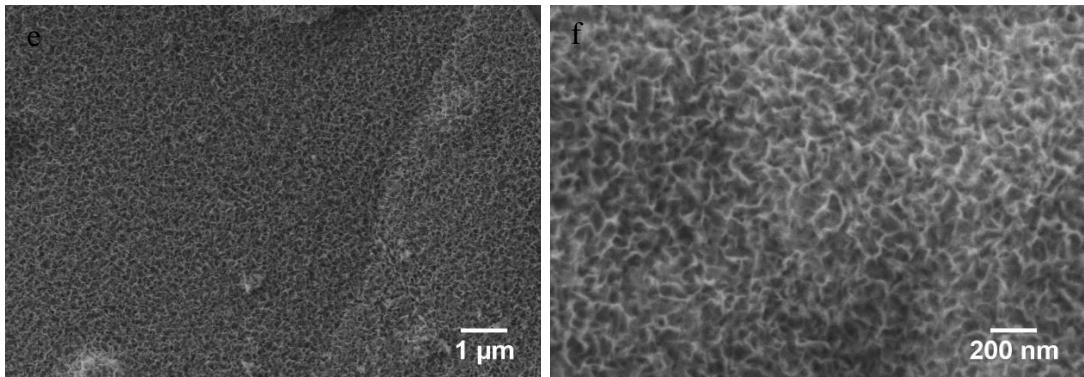


Abbildung 24: (a) Optisches Mikroskopiebild und (b-f) REM-Bilder von Al_2O_3 Mikrostrukturen (durch Hydrogel, die mit einer Bestrahlungszeit von 12,5 s vorbereitet wurden, als Matrix hergestellt)

Zusätzlich zur Replikation der Morphologie dient das Hydrogel auch als poröse Matrix. Es erzeugt Porosität in den Al_2O_3 Mikrostrukturen, weil die Polymerstränge im Hydrogel-Bündel mit der Dicke von einigen Nanometern bilden. Nach der Entfernung von diesen Bündeln mithilfe von Verbrennung aus dem Al_2O_3 -Hydrogel-Komposit werden Nanoporen in den Al_2O_3 -Mikrostrukturen zurückgelassen. Es wurde in früheren Arbeiten^{31,32,38} gezeigt, dass Al_2O_3 unter Verwendung von PDMAAm-basierten Hydrogelen unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wird, jedoch mit längerer Bestrahlungszeit für die Vernetzung. Diese Al_2O_3 -Materialien zeigen Nanoporen mit einer Porengröße von ca. 4 nm, spezifischer BET-Oberfläche von 250 - 370 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ sowie spezifischen Porenvolumen von 0.4 - 0.5 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Im vorliegenden Fall ist die N_2 -Physisorption oder Ar-Physisorption aufgrund der geringen Materialmenge nicht möglich. Allerdings erlaubt die Krypton (Kr)-Physisorption eine Fünfpunkt-BET-Analyse (Abbildung 25) unter Verwendung der Pulverproben, die mit dem gleichen Verfahren erhalten worden sind, jedoch ohne Maske. Diese großen Oberflächenstrukturen sind kleiner als bei den oben genannten Materialien, was wahrscheinlich auf die kürzere Bestrahlungszeit zurückzuführen ist. Allerdings sind dabei höhere Oberflächenstrukturen entstanden, was ein starkes Zeichen für Nanoporosität ist.

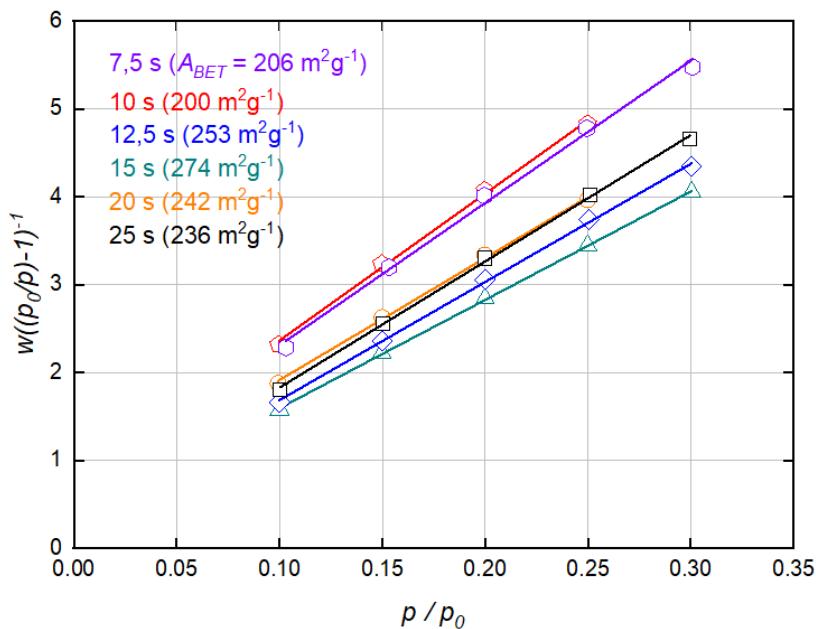


Abbildung 25: BET-Analyse der Kr Physisorption von porösen Al_2O_3 Mikrostrukturen (mit Hydrogel, das mit verschiedenen Bestrahlungszeiten vorbereitet wird, als Matrices hergestellt)

3.4. Ausblick

Die Verwendung der Hydrogelen als porogene Matrices kann als Zwischending zwischen „soft“ und „hard templating“ angesehen werden. Als Ausblick könnten andere poröse amphotere Metalloxid wie ZnO durch diese Methode herzustellen untersucht werden. Außerdem könnten weitere unterschiedliche Mikrostrukturen und Mikrofiguren von Hydrogelen und porösen Metalloxiden auf Substrate hergestellt werden. Für die Verwendungen der Hydrogel-Mikrostrukturen und porösen Metalloid-Mikrostrukturen in verschiedenen Bereich z.B. wie Optik, Sensorik, Mikrofluid usw. könnten die Eigenschaften der hergestellten Mikrostrukturen weiter untersucht werden.

4. Anhang

4.1. Literaturverzeichnis

- ¹ H. Tüysüz, F. Schüth *Adv. Catal.* **2012**, *55*, 127-239.
- ² M. Trueba, S. P. Trasatti *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393-3403.
- ³ W. Li, J. Liu, D. Zhao *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16023.
- ⁴ M. Tiemann *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8376-8388.
- ⁵ T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4036-4053.
- ⁶ J. Wie, Y. Ren, W. Luo, Z. Sun, X. Cheng, Y. Li, Y. Deng, A. Ahmed Elzatahry, D. Al-Dahyan, D. Zhao *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2211-2217.
- ⁷ M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- ⁸ D. Gu, F. Schüth *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313-344.
- ⁹ Y. Ren, Z. Ma, P.G. Bruce *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4909-4927.
- ¹⁰ X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 40-51.
- ¹¹ M. Tiemann *Chem. Mater.* **2007**, *20*, 961-971.
- ¹² D. Gu, F. Schüth *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313-344.
- ¹³ B. Smarsly, M. Antonietti *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *6*, 1111-1119
- ¹⁴ C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press: San Diego, CA, USA, **1990**.
- ¹⁵ C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
- ¹⁶ Q. Liu, A. Wang, X. Wang, T. Zhang *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5153-5155.
- ¹⁷ S. Haffer, C. Weinberger, M. Tiemann *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3283-3288.
- ¹⁸ C. Weinberger, J. Roggenbuck, J. Hanss, M. Tiemann *Nanomaterials* **2015**, *5*, 1431-1441.
- ¹⁹ J. Roggenbuck, M. Tiemann *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1096-1097.
- ²⁰ J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4151-4156.
- ²¹ J. Roggenbuck, T. Waitz, M. Tiemann *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 575-582.
- ²² J. Čejka *Appl. Catal. A. Gen.* **2003**, *254*, 327-338.
- ²³ B.M. Choudary, R.S. Mulukutla, K.J. Klabunde *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2020-2021.
- ²⁴ S.M. Morris, P.F. Fulvio, M. Jaroniec *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15210-15216.
- ²⁵ S. Rajagopalan, O. Koper, S. Decker, K.J. Klabunde *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2602-2607.

- ²⁶ L. Li, X. Wen, X. Fu, F. Wang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wie, Y. Sun *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5773-5780.
- ²⁷ T. Waitz, M. Tiemann, P.J. Klar, J. Sann, J. Stehr, B.K. Meyer *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123108.
- ²⁸ T. Wagner, T. Waitz, J. Roggenbuck, M. Fröba, C.-D. Kohl, M. Tiemann *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8360-8363.
- ²⁹ A. Chernikov, S. Horst, T. Waitz, M. Tiemann, S. Chatterjee *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1375-1379.
- ³⁰ S. Polarz, A.V. Orlov, F. Schüth, A.-H. Lu *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 592-597.
- ³¹ W. Birnbaum, C. Weinberger, V. Schill, S. Haffer, M. Tiemann, D. Kuckling *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 3055-3060.
- ³² C. Weinberger, Z. Chen, W. Birnbaum, D. Kuckling, M. Tiemann *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1026-1031.
- ³³ A. Döring, W. Birnbaum, D. Kuckling *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *40*, 7391-7420.
- ³⁴ D. Kuckling, J. Hoffmann, M. Plötner, D. Ferse, K. Kretschmer, H.-J.P. Adler, K.-F. Arndt, R. Reichelt *Polymer* **2003**, *44*, 4455-4462.
- ³⁵ K. Kurumada, T. Nakamura, A. Suzuki, N. Umeda, N. Kishimoto, M. Hiro *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 4839-4844.
- ³⁶ X. Cui, S. Tang, H. Zhou *Mater. Lett.* **2013**, *98*, 116-119.
- ³⁷ R. Jiang, H.-Y. Zhu, H.-H. Chen, J. Yao, Y.-Q. Fu, Z.-Y. Zhang, Y.-M. Xu *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 189-196.
- ³⁸ Z. Chen, C. Weinberger, M. Tiemann, D. Kuckling *Processes* **2017**, *5*, 70.
- ³⁹ H. Cottet, P. Gareil *J. Chromatogr. Coruña* **1997**, *772*, 369-384.
- ⁴⁰ M. Daoud H.E., Stanley, D. Stauffer In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Mark, J.E., Ed.; Springer: New York, NY, USA, **2007**; pp. 83-92.
- ⁴¹ R. Martín-Aranda, J. Čejka *Top. Catal.* **2010**, *53*, 141-153.
- ⁴² X. Yu, J. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17527-17535.
- ⁴³ A. J. Schwanke, R. Blazer, S. Pergher, *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Micro and Nano Technologies*, Chapter **2018**, *49*, 908-915.
- ⁴⁴ M. Tiemann *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 961-971.
- ⁴⁵ R. Erwin, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl. Unter Mitw. Von Christoph Janiak., Berlin, New York, de Gruyter, **2002**.

- ⁴⁶ L. Kaluža, M. Zdražil, N. Žilková, J. Čejka, *Catal. Commun.*, **2002**, *3*, 151-157.
- ⁴⁷ H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer: Berlin, **1996**, 310.
- ⁴⁸ Q. Yuan, A.-X. Yin, C. Luo, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, W.-T. Duan, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3465-3472.
- ⁴⁹ A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793-1805.
- ⁵⁰ S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1102-1105.
- ⁵¹ S.M. Morris, P.F. Fulvio, M. Jaroniec *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15210-15216.
- ⁵² K. Niesz, P. Yang, G. A. Somorjai *Chem. Commun.*, **2005**, 1986-1987.
- ⁵³ S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **1996**, *35*, 1102.
- ⁵⁴ W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, **1998**, 1185.
- ⁵⁵ D. Gu, F. Schüth *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313-344.
- ⁵⁶ B. Smarsly, M. Antonietti *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *6*, 1111-1119.
- ⁵⁷ T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4036-4053.
- ⁵⁸ C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.
- ⁵⁹ D. Gross, F. Cagnol, G.J.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *4*, 309-322.
- ⁶⁰ C. G. Goltner, M. C. Weissenberger *Acta Polym.* **1998**, *49*, 704.
- ⁶¹ Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya *Nanoscale* **2010**, *2*, 639-659.
- ⁶² A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738-755.
- ⁶³ H. Morawetz *Polymers: The Origins and Growth of a Science*, John Wiley and Sons, **1985**.
- ⁶⁴ H. Staudinger *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1920**, *53* (6), 1073.
- ⁶⁵ A. Harada, *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH, **2012**, 1-28.
- ⁶⁶ H. Li *Smart Hydrogel Modelling*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**.
- ⁶⁷ J. Lu, P. H. Toy *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 815.
- ⁶⁸ D. E. Bergbreiter, J. Tian, C. Hongfa, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 530.
- ⁶⁹ X. Zhang, Y. Guan, Y. Zhang *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 92.
- ⁷⁰ M. J. Serpe, J. Kim, L.A. Lyon, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 184-187.
- ⁷¹ K. Y. Lee, D. J. Mooney *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1869-1880.
- ⁷² D. Kuckling, J. Hoffmann, M. Plötner, D. Ferse, K. Kretschmer, H.-J. P. Adler, K. F. Arndt, R. Reichelt *Polymer* **2003**, *44*, 4455-4462.

- ⁷³ J. ter Schiphorst, J. Saez, D. Diamond, F. Benito-Lopez, A. P. H. J. Schenning *Lab Chip* **2018**, *18*, 699.
- ⁷⁴ L. Yu, K. Xu, L. Ge, W. Wan, A. Darabi, M. Xing, W. Zhong *Macromol. Biosci.* **2016**, *16*, 1381.
- ⁷⁵ M. Qiu, D. Wang, W. Liang, L. Liu, Y. Zhang, X. Chen, D. K. Sang, C. Xing, Z. Li, B. Dong, F. Xing, D. Fan, S. Bao, H. Zhang, Y. Cao *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 501.
- ⁷⁶ M. J. Murray, M. J. Snowden *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *54*, 73.
- ⁷⁷ Y. Okahata *Macromolecules* **1986**, *19*, 493.
- ⁷⁸ G. E. Morris, B. Vincent, M. J. Snowden *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190*, 198-205.
- ⁷⁹ D. Kuckling, M. E. Harmon, C. W. Frank *Macromolecules* **2002**, *35*, 6377-6383.
- ⁸⁰ M. E. Harmon, D. Kuckling, C. W. Frank *Macromolecules* **2003**, *36*, 162-172.
- ⁸¹ H. D. Jakubke *Lexikon der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1998**.
- ⁸² C. C. Corten *Dissertation*, TU Dresden, **2008**.
- ⁸³ G. O. Schenk, I. V. Wilucki, C. H. Krauch *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1409-1412.
- ⁸⁴ S. R. Trenor, A. R. Schultz, B. J. Love, T. E. Long *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059-3077.
- ⁸⁵ F. M. Andreopoulos, E. J. Beckmann, A. J. Russel *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1466-1476.
- ⁸⁶ H. D. Jakubke *Lexikon der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1998**.
- ⁸⁷ Y. Osada, J-P. Gong *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 827-837.
- ⁸⁸ J. Finter, E. Widmer, H. Zweifel *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *128*, 71-97.
- ⁸⁹ H. Zweifel *Photog. Sci. and Eng.* **1983**, *27*, 114 - 118.
- ⁹⁰ C. Duan Vo, D. Kuckling, H.-J. P. Adler, M. Schönhoff *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 400-409.
- ⁹¹ W. Schnabel, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*; John Wiley & Sons: Berlin, **2007**.
- ⁹² J.-P. Fouassier *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser: New York, 1995.
- ⁹³ J.-P. Fouassier, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*; John Wiley & Sons, 2012.
- ⁹⁴ J. Fouassier, X. Allonas, D. Burget *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 16-36.
- ⁹⁵ Z. Li, W. Shen, X. Liu, R. Liu *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1579-1588.
- ⁹⁶ D. K. Balta, O. Karahan, D. Avci, N. Arsu *Prog. Org. Coat.* **2015**, *78*, 200-207.

- ⁹⁷ T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. Allen *J. Photochem. Photobiol., A.* **2003**, *159*, 103-114.
- ⁹⁸ J. Yang, S. Shi, F. Xu, J. Nie *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 323-329.
- ⁹⁹ P. Xiao, Y. Wang, M. Dai, G. Wu, S. Shi, J. Nie *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 409-413.
- ¹⁰⁰ C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet *Polymer* **2001**, *42*, 7551-7560.
- ¹⁰¹ W. A. Green *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, CRC Press: New York, **2010**.
- ¹⁰² A. Allushi, C. Kutahya, C. Aydogan, J. Kreutzer, G. Yilmaz, Y. Yagci *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1972-1977.
- ¹⁰³ X. Yu, C. Corten, H. Görner, T. Wolff, D. Kuckling *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198*, 34-44.
- ¹⁰⁴ D. Kuckling, H.-J. Adler, L. Ling, W.D. Habicher, K.-F. Arndt *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 269-276.
- ¹⁰⁵ Z. Chen, D. Kuckling, M. Tiemann *Nanomater.* **2018**, *8*, 186.
- ¹⁰⁶ Z. Chen, D. Kuckling, M. Tiemann *Nanotech.* **2020**, *31*, 445601.

4.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung von Soft templating	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Nanocasting Verfahrens	6
Abbildung 3: Photochemische Systeme: (a) Cumarin, (b) Zimtsäure	9
Abbildung 4: organische Chromophore: (a) Methylorange, (b) Triphenylmethan, (c) Pikrinsäure.....	9
Abbildung 5: (a) Polymerisation von DMIAAm zum Poly(dimethylmaleimidethacrylamid) (PDMIAAm) und (b) Photovernetzung von PDMIAAm zu vernetzer PDMIAAm	10
Abbildung 6: Photoinitiatoren, Beispiele: (a)Benzildimethylketal, (b) Irgacure 369, (c) Doublecure 1256, (d) Thioxanthon	12
Abbildung 7: Synthese der (a) Monomer <i>N</i> -(2-Hydroxypropyl) methacrylamid (HPMA) und Homopolymeren (b) PHPMA und (c) PDMAAm	13
Abbildung 8: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Al(OH) ₃ -Polymer Gemisch und von reinen Polymeren (a: Al(OH) ₃ /PDMAAm Gemisch und reines PDMAAm, b: Al(OH) ₃ /PEG Gemisch und reines PEG, c: Al(OH) ₃ /PHPMA Gemisch und reines	

PHPMA, d: Al(OH) ₃ /PVA Gemisch und reines PVA). Die DTG-Kurven sind die ersten Ableitungen der TGA-Kurven	15
Abbildung 9: Pulver XRD Diagramm von γ -Al ₂ O ₃ (von unterschiedlichen Polymeren, die als Strukturmatrices synthetisiert werden). Die Diffraktogramme sind vertikal verschoben.....	16
Abbildung 10: (a) N ₂ -Physisorption Isotherme und (b) Porengrößenverteilungen (nach der Theorie von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) berechnet) der mesoporöse γ -Al ₂ O ₃ Materialien (die von unterschiedlichen Polymeren als Strukturmatrices synthetisiert werden). Die Daten sind vertikal verschoben.	16
Abbildung 11: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Mg(NO ₃) ₂ -Polymergemisch und von reinem PDMAAm Polymer.....	18
Abbildung 12: Weitwinkelröntgenbeugungsdiagramm von MgO (von PDMAAm als Strukturmatrix synthetisiert).	18
Abbildung 13: (a) N ₂ Physisorptionisotherme und (b) Porengrößenverteilung des MgO (von PDMAAm als Strukturmatrix synthetisiert).	19
Abbildung 14: (a) Synthese des Polymers (das Polymer wird als Präkursor für Hydrogelfilme verwendet.) (b) Photovernetzung des Polymers, (c) Haftvermittler bindet kovalent an den Si-Wafer	20
Abbildung 15: Herstellung von porösen Metalloxidschichten. (a) Verankerung des Haftvermittlers auf dem Si-Wafersubstrat; (b)Verteilen des Polymers durch Rotationsbeschichtung; (c) Bildung des Hydrogelfilms und Immobilisierung auf dem Substrat durch UV induzierte Vernetzung; (d) Quellen in Metallsalzlösung (Al(NO ₃) ₃ , Mg(NO ₃) ₂); (e) Bildung des porösen Metalloxids und Verbrennung des Hydrogels durch Kalzinierung. Geändert von Referenz	21
Abbildung 16: REM Bilder von trockenen Hydrogelfilmen mit einer Filmdicke von (a) 0,187 μ m, (b) 0,588 μ m, (c) und (d) 0,851 μ m. Die Hydrogel Filme werden mit unterschiedlichen Schleudergeschwindigkeiten und verschiedenen Polymerkonzentrationen vorbereitet. Bild (d) zeigt eine FIB-Analyse (durchschnittliche Dicke: 0.851 μ m; grüne Skalar: 0.8796, 0.8439, 0.8320 μ m)....	22
Abbildung 17: REM-Bilder und FIB-Analyse von zwei Beispielen Al ₂ O ₃ (a und b mit Schichtdicke von 1,77 μ m, vorbereitet vom Hydrogelfilm mit einer Dicke von 0,588	

μm; grüne Skalar: 1,766 und 1,782 μm) und MgO (c und d mit Schichtdicke von 0,65 μm, vorbereitet vom Hydrogelfilm mit einer Dicke von 0,851 μm; grüne Skalar: 0,5862, 0,7313, 0,6197 μm) Schichten.	23
Abbildung 18: BET-Analyse von Kr-Physisorption der porösen Metalloxidschichten (MgO: 0,65 μm, Al ₂ O ₃ : 1,77 μm, Al ₂ O ₃ alt. Verfahren: 0,364 μm).....	24
Abbildung 19: REM-Bilder von zwei Beispielen (a) Al ₂ O ₃ und (b) MgO-Schichten (mit alternativen Syntheseverfahren hergestellt, indem die Metallsalz (a) 600 mg Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O; (b): 450 mg Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) und Vorläuferpolymer (a) 200 mg; (b) 150 mg in Methanol gelöst werden bevor sie durch Rotationsbeschichtung auf den Si-Wafer aufgebracht werden).	25
Abbildung 20: Schematische Synthesekonzept. Hydrogel Punkten werden durch Photopolymerisation vorbereitet und dienen als Templat für nanoporöse Al ₂ O ₃ Punkten.....	26
Abbildung 21: (a) Haftvermittler, (b) Photoinitiator und (c) Herstellung von Poly(<i>N,N</i> -dimethylacrylamid) Hydrogel durch Photopolymerisation.....	27
Abbildung 22: (a) Optisches Mikroskopiebild und (b-f) REM-Bilder von Poly(<i>N,N</i> -dimethylacrylamid) Hydrogel-Mikrostrukturen (mit Bestrahlungszeit von 12,5 s hergestellt) an einer Si-Waferoberfläche verankert.....	28
Abbildung 23: Draufsicht (links) und Querschnittsansicht (rechts) des Hydrogelmikropunkts (mit Bestrahlungszeit von 12,5 s vorbereitet) bei konfokales Mikroskopieanalyse.(Höhe: 95 μm, unterer Durchmesser (zwischen roten Linien): 289 μm, oberer Durchmesser (gelber Bereich): 168 μm)	28
Abbildung 24: (a) Optisches Mikroskopiebild und (b-f) REM-Bilder von Al ₂ O ₃ Mikrostrukturen (durch Hydrogel, die mit einerBestrahlungszeit von 12,5 s vorbereitet wurden, als Matrix hergestellt)	31
Abbildung 25: BET-Analyse der Kr Physisorption von porösen Al ₂ O ₃ Mikrostrukturen (mit Hydrogel, das mit verschiedenen Bestrahlungszeiten vorbereitet wird, als Matrices hergestellt)	32

4.3. Tabelleverzeichnis

Tabelle 1: Charakterisierung der Homopolymere	14
---	----

Tabelle 2: BET Oberfläche A_{BET} , Porenvolumen V und Porengröße der mithilfe von verschiedenen Polymeren als Strukturmatrices hergestellten mesoporösen Aluminiumoxide.....	17
Tabelle 3: Charakterisierung der trockenen Hydrogelfilme mit verschiedenen Polymerkonzentrationen und Schleudergeschwindigkeiten.....	22
Tabelle 4: EDX Analyse der Metalloxidschichten.....	23
Tabelle 5: Die Kontaktwinkelanalyse vor und nach Immobilisation des Haftvermittlers	26
Tabelle 6: Dimensionen von trockenen Hydrogel Mikrostrukturen (vorbereite mit unterschiedlichen Bestrahlungszeiten)	29
Tabelle 7: EDX-Analyse der Al_2O_3 Mikrostrukturen.....	29

4.4. Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer–Emmett–Teller
DMAAm	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMIAAm	Dimethylmaleimidethacrylamid
DMI	Dimethylmaleimid
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
EISA	evaporation-induced self-assembly
FIB	fokussierte Ionenstrahlablition
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	höchsten besetzten Molekülorbital
HPMA	<i>N</i> -(2-Hydroxypropyl) methacrylamid
LUMO	niedrigsten unbesetzten Molekülorbital
MIPA	1-Amino-2-propanol
NMBA	<i>N,N'</i> -Methylenebis(acrylamid)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance-Spektroskopie
PDMAAm	Poly(<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid)
PDMIAAm	Poly(Dimethylmaleimidethacrylamid)
PEG	Poly(ethylen glycol)
PHPMA	Poly(<i>N</i> -(2-hydroxypropyl) methacrylamid)
PVA	Poly(vinyl alkohol)
P-XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie

REM	Rasterelektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett

4.5. Publikationen

4.5.1. Peer-Review-Artikel

Organic Polymers as Porogenic Structure Matrices for Mesoporous Alumina and Magnesia

Z. Chen, C. Weinberger, M. Tiemann, D. Kuckling

Processes, (2017) 5, 70.

Porous Aluminum Oxide and Magnesium Oxide Films Using Organic Hydrogels as Structure Matrices

Z. Chen, D. Kuckling, M. Tiemann

Nanomater., (2018) 8, 186.

Nanoporous Aluminium Oxide Micropatterns Prepared by Hydrogel Templating

Z. Chen, D. Kuckling, M. Tiemann

Nanotechnology, (2020) 31, 44.

Photo Cross-linked Poly(dimethylacrylamide) Hydrogels as Porogens for Mesoporous Alumina

C. Weinberger, Z. Chen, W. Birnbaum, D. Kuckling, M. Tiemann

Eur. J. Inorg. Chem., (2017) 1026-1031.

4.5.2. Vortrag

Mesoporous metal oxide films by porogenic hydrogel matrices

Z. Chen, C. Weinberger, D. Kuckling, M. Tiemann

31. Deutsche Zeolith-Tagung, 2019, Dresden, Deutschland

4.5.3. Poster

Photo cross-linked poly(dimethylacrylamide) hydrogels as porogens for mesoporous alumina

Z. Chen, C. Weinberger, W. Birnbaum, D. Kuckling, M. Tiemann

29. Deutsche Zeolith-Tagung, 2017, Frankfurt, Deutschland

Organic polymer hydrogels as porogenic matrices for mesoporous metal oxide films

Z. Chen, C. Weinberger, D. Kuckling, M. Tiemann

„Bring-your-own-poster“ session, 2019, Universität Paderborn, Deutschland

5. Organic Polymers as Porogenic Structure Matrices for Mesoporous Alumina and Magnesia



Article

Organic Polymers as Porogenic Structure Matrices for Mesoporous Alumina and Magnesia

Zimei Chen ^{1,2}, Christian Weinberger ¹, Michael Tiemann ^{1,*} and Dirk Kuckling ^{2,*}

¹ Department of Chemistry—Inorganic Functional Materials, University of Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany; zimei.chen@uni-paderborn.de (Z.C.); christian.weinberger@uni-paderborn.de (C.W.)

² Department of Chemistry—Organic and Macromolecular Chemistry, University of Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany

* Correspondence: michael.tiemann@uni-paderborn.de (M.T.); dirk.kuckling@uni-paderborn.de (D.K.)

Received: 10 October 2017; Accepted: 6 November 2017; Published: 8 November 2017

Abstract: Mesoporous alumina and magnesia were prepared using various polymers, poly(ethylene glycol) (PEG), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) (PHPMA), and poly(dimethylacrylamide) (PDMAAm), as porogenic structure matrices. Mesoporous alumina exhibits large Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas up to $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while mesoporous magnesium oxide possesses BET surface areas around $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Variation of the polymers has little impact on the structural properties of the products. The calcination of the polymer/metal oxide composite materials benefits from the fact that the polymer decomposition is catalyzed by the freshly formed metal oxide.

Keywords: mesoporous alumina; mesoporous magnesia; poly(ethylene glycol); poly(vinyl alcohol); poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide); poly(dimethylacrylamide)

1. Introduction

Mesoporous metal oxides with large specific surface areas and uniform pore sizes have recently attained great interest, particularly regarding potential applications in such areas as catalysis [1], energy conversion and storage [2], and gas sensing [3,4]. By definition, mesopore widths range from 2 to 50 nm [5]. For metal oxides with uniform and ordered mesopores, a variety of synthesis methods have been established, mostly by utilization of porogens; said porogens may be supramolecular entities or amphiphilic species dispersed in liquid media ('soft templates' [6]) or solid structure matrices such as porous silica ('hard templates') in the so-called 'nanocasting' process [6–9].

Alumina (aluminum oxide, Al_2O_3) and magnesia (magnesium oxide, MgO) with high surface-to-volume ratios play an important role as catalyst/catalyst support materials [10–13] and as adsorbents [14–16]. Both materials can be prepared by nanocasting, which leads to ordered and uniform mesopores. However, unlike for most other metal oxides, mesoporous silica is not suitable as a structure matrix here, because its removal requires chemical etching under strongly basic (e.g., NaOH) or acidic (HF) conditions. Both Al_2O_3 and MgO are amphoteric oxides that cannot withstand these conditions. Instead, mesoporous carbon materials have been employed as structure matrices for amphoteric oxides such as mesoporous Al_2O_3 [17,18], MgO [19,20], and ZnO [21–24], since their removal can be accomplished under milder condition by thermal oxidation [25,26]. Likewise, organic hydrogels have also been shown to be versatile porogenic matrices for porous oxides materials [27–31]. We have recently described the utilization of photo cross-linked poly(dimethylacrylamide)-based hydrogels [32,33] as matrices for mesoporous alumina [34,35]. Here we report on the utilization of non-cross-linked water-soluble polymers as porogenic species for mesoporous Al_2O_3 and MgO ; the synthesis process is thus simplified.

Polymer chains begin to overlap and form entanglements when the polymer solution is above a critical concentration. Hence, a physical network is formed between different polymer chains in a concentrated solution [36,37]. Therefore, a concentrated polymer solution could also theoretically work as a structure matrix to prepare mesoporous metal oxides. In this paper, we describe the synthesis of mesoporous alumina and magnesium oxide using simple polymers, such as poly(ethylene glycol) (PEG), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) (PHPMA), and poly(dimethylacrylamide) (PDMAAm), as matrices. The strategy proposed here to prepare porous alumina and magnesium oxide is based on a one-pot synthesis approach using saturated aluminum/magnesium nitrate as precursor solutions and introducing direct polymers.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Poly(ethylene glycol) (PEG, Fluka, Darmstadt, Germany, M_n 6000 g mol⁻¹), poly(vinyl alcohol) (PVA, Acros, Geel, Belgium, ≥98%, M_n 16,000 g mol⁻¹), aluminum nitrate nonahydrate (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany, ≥98.0%), magnesium nitrate hexahydrate (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany, ≥97%), 1-amino-2-propanol (TCI, Eschborn, Germany, >98%), methacryloyl chloride (Fluka, Darmstadt, Germany, >97%), and 1,2-diaminoethane (Acros, Geel, Belgium, >99%) were used as received. *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAm, TCI, Eschborn, Germany, 99%) was distilled under low pressure. α,α' -Azobisisobutyronitrile (AIBN, Fluka, Darmstadt, Germany, >98%) was recrystallized from methanol. Ammonia solution (Stockmeier, Bielefeld, Germany, 25%), diethyl ether (Hanke + Seidel, Steinhagen, Germany), tetrahydrofuran (THF, BASF, Ludwigshafen, Germany), 1,4-dioxane (Carl Roth, Karsruhe, Germany, ≥99.5%) ethyl acetate (Stockmeier, Bielefeld, Germany,), methanol (Stockmeier, Bielefeld, Germany,), magnesium sulfate (Grüssing, Filsum, Germany, 99%), acetone (Stockmeier, Bielefeld, Germany,), and sodium sulfate (Grüssing, Filsum, Germany, 99%) were used as received.

2.2. Characterization

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker (Billerica, Massachusetts, USA) AV 500 spectrometer at 500 MHz and 125 MHz, respectively. Reference solvent signals at 7.26 and 2.56 ppm were used for spectra in CDCl₃ (99.8 atom-% Deuterium) and DMSO-d₆ (O=S(CD₃)₂, 99.9%), respectively.

Gel permeation chromatography (GPC) was performed in chloroform for PEG and PDMAAm at 30 °C and at a flow rate of 0.75 mL min⁻¹ on a Jasco (Groß-Umstadt, Germany) 880-PU Liquid Chromatograph connected to a Shodex (Yokohama, Japan) RI-101 detector. The instrument was equipped with four consecutive columns (PSS-SDV columns filled with 5 μm gel particles with a defined porosity of 10⁶ Å, 10⁵ Å, 10³ Å, and 10² Å, respectively), and both samples were calibrated by poly(methyl methacrylate) standards. GPC was performed in hexafluoroisopropanol for PVA at 0 °C and at a flow rate of 1 mL min⁻¹ on a Merck (Darmstadt, Germany) LC-6200 liquid chromatograph connected to a Shodex (Yokohama, Japan) RI-101 detector. The instrument was equipped with a PSS-PFG 10³ Å and PSS-PFG 10² Å column, and the sample was calibrated by poly(methyl methacrylate) standards. GPC was performed in *N,N*-dimethylacetamide for PHPMA at 50 °C and at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹ on a Merck (Darmstadt, Germany) LC 655A-11 liquid chromatograph connected to a Waters (Milford, Massachusetts, United States) RI 2410 detector. The instrument was equipped with PSS-GRAM 10⁴ Å, PSS-GRAM 10³ Å, and PSS-GRAM 10² Å columns, and the sample was calibrated by poly(methyl methacrylate) standards. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted under synthetic air at a heating rate of 10 °C min⁻¹ using a Mettler Toledo (Columbus, Ohio, USA) TGA/SDTA851. N₂ physisorption analysis was performed at 77 K on a Quantachrome (Boynton Beach, Florida, United States) Autosorb 6B instrument; samples were degassed at 120 °C for 12 h prior to measurement. Specific surface areas were assessed via multi-point Brunauer–Emmett–Teller

(BET) analysis [38] in the range of $0.1 \leq p/p_0 \leq 0.3$. Pore volumes were calculated at $p/p_0 = 0.99$. Pore size distributions were calculated via Barrett–Joyner–Halenda (BJH) analysis [39] from the desorption branches of the isotherms. Powder X-ray diffraction was performed with a Bruker (Billerica, Massachusetts, USA) AXS D8 Advance diffractometer with Cu K α radiation (40 kV, 40 mA) with a step size of 0.02° and a counting time of 3 s per step.

2.3. Monomer Synthesis

N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide (HPMA) was synthesized as described in the literature [40]. 1-Amino-2-propanol (45.5 mL, 589 mmol) and ethyl acetate (450 mL) were added in a 1 L three-neck round-bottom flask equipped with addition funnel. The flask was cooled to 10 °C and purged with argon for 15 min. Methacryloyl chloride (28 mL, 287 mmol) and ethyl acetate (50 mL) were added to the addition funnel and purged with argon for 15 min and left under an argon atmosphere. The methacryloyl chloride/ethyl acetate mixture was then added dropwise to the 1-amino-2-propanol/ethyl acetate mixture. The mixture was reacted in an ice bath for 1 h. Afterwards, the mixture was washed three times with an aqueous sat. sodium sulfate solution (250 mL) in a separatory funnel to remove any excess of reactants and side products. The aqueous phase was discarded and the organic phase was dried over magnesium sulfate and concentrated in vacuo to approximately 50 mL. The concentrate was then allowed to age for 1 h at 10 °C. The product was collected as colorless solid by filtration, dried under vacuum, and stored in the freezer. (11.52 g, 28%)
 ^1H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.21 (d, J = 6.3 Hz, 3 H, =CCH₃), 1.97 (dd, J = 1.5, 1.0 Hz, 3 H, (HO)CCH₃), 2.36 (s, 1 H, OH), 3.18 (ddd, J = 14.0, 7.6, 5.2 Hz, 1 H, CH₂), 3.51 (ddd, J = 14.0, 6.5, 3.0 Hz, 1 H, CH₂), 3.96 (ddd, J = 7.6, 6.3, 3.0 Hz, 1 H, CH), 5.33–5.37 (m, 1 H, =CH₂), 5.69–5.74 (m, 1 H, =CH₂), 6.24 (br. s, 1 H, NH). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 18.64 (CH₃), 21.04 (CH₃), 47.17 (NH-CH₂), 67.52 (CH-OH), 119.88 (=CH₂), 139.77 (=C), 169.39 (C=O).

2.4. Polymer Synthesis

Homopolymer PDMAAm was synthesized by free radical polymerization initiated with AIBN as described in the literature [41]. Monomer DMAAm (5.2 mL, 50.4 mmol) and AIBN (10 mg, 0.06 mmol) were dissolved in 1,4-dioxane (92 mL) and purged with argon for 20 min. The polymerization was carried out at 70 °C for 7 h under an argon atmosphere. Afterwards, the polymer was precipitated in diethyl ether and reprecipitated from THF into diethyl ether for the purification. Finally, the product was obtained by low pressure drying and characterized by NMR spectroscopy and GPC (see Table 1). (3.39 g, 68%)
 ^1H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.51–1.83 (m, CH₂), 2.30–2.74 (m, CH), 2.75–3.22 (m, CH₃).

Homopolymer PHPMA was synthesized by free radical polymerization initiated with AIBN as described in the literature [42]. Monomer HPMA (1.5 g, 10.5 mmol) and AIBN (1.7 mg, 0.010 mmol) were dissolved in 1,4-dioxane (20 mL) in a 50 mL nitrogen flask and was degassed three times by freeze/thaw cycles. The HPMA was polymerized at 65 °C for 8 h under an argon atmosphere. The mixture was poured into acetone to get a white solid, which was collected and washed with acetone repeatedly. Further purification was carried out by dissolving the polymer in methanol and precipitating into acetone. The product was collected and dried under vacuum to obtain the homopolymer as a white powder and characterized by NMR spectroscopy and GPC (see Table 1). (1.16 g, 77%)
 ^1H NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 0.70–1.13 (m, CH₃), 1.43–2.04 (m, CH₂), 2.92 (m, NH-CH₂, OH), 3.69 (m, NH-CH₂), 4.69 (m, CH), 7.14 (br, NH).

Table 1. Characterization of the used homopolymers.

Polymer	$M_n/\text{g mol}^{-1}$	D	Yield/%
PEG ¹	12,000	1.1	-
PVA ¹	23,000	2.4	-
PDMAAm ¹	26,000	2.8	68
PHPMA ¹	43,000	6.3	77

¹ Poly(ethylene glycol) (PEG) and poly(dimethylacrylamide) (PDMAAm) determined by gel permeation chromatography (GPC) in CHCl_3 , poly(vinyl alcohol) (PVA) determined in hexafluoroisopropanol, and poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) (PHPMA) determined in *N,N*-dimethylacetamide, all of which were calibrated by poly(methyl methacrylate) (PMMA) standards.

2.5. Preparation of Mesoporous Metal Oxides

One hundred ninety six milligrams of polymer were dissolved in 800 μL of a saturated aqueous solution of aluminum nitrate (1.9 mol L^{-1}) or magnesium nitrate (4.9 mol L^{-1}). The $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -containing solution was treated at 60°C with a vapor of an aqueous ammonia solution (12.5%) for 3 h to convert $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ to $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$; the resulting material was dried overnight at 60°C and then calcined in a tube furnace for 4 h at 500°C (heating rate 1°C min^{-1}) to form Al_2O_3 and to combust the polymer. The $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -containing solution was dried overnight at 120°C ; the resulting material was calcined in a tube furnace for 2 h at 300°C and for 2 h at 500°C (heating rate 1°C min^{-1}) to convert $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ to MgO and to combust the polymer.

3. Results and Discussion

A variety of four simple water soluble polymers were used as porogenic structure directors for mesoporous Al_2O_3 and MgO . The polymers possess different hydrophilicity and distinct ability to coordinate to Al^{3+} and Mg^{2+} metal cations: (i) poly(ethylene glycol) (PEG; ether groups), (ii) poly(vinyl alcohol) (PVA; hydroxyl groups), (iii) poly(dimethylacrylamide) (PDMAAm; tertiary amido groups), and (iv) poly(*N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide) (PHPMA; secondary amido with hydroxyl groups). The latter two polymers were synthesized by free-radical polymerization, as shown in Figure 1b,c. Their properties are summarized in Table 2; molecular weights, dispersities, and yields are typical of free-radical polymerization synthesis.

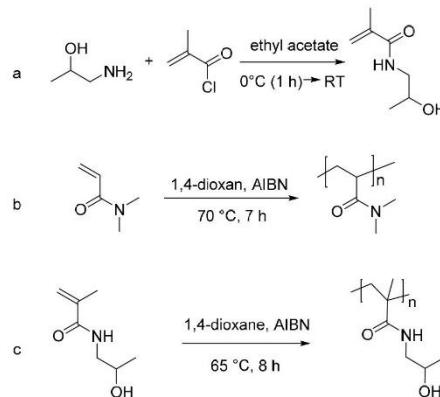


Figure 1. Synthesis of (a) monomer *N*-(2-hydroxypropyl) methacrylamide (HPMA) and homopolymers (b) PDMAAm and (c) PHPMA.

The aim of this study was to investigate the impact of the polymers on the porosity of the metal oxides. For this purpose, the respective polymer was dissolved in a saturated aqueous

solution of aluminum nitrate, followed by treatment in ammonia vapor at 60 °C to convert $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ to $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$, as described in the experimental section. After evaporation of the water, the material was then calcined at 500 °C to turn $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ into Al_2O_3 and simultaneously combust the polymer. For MgO , the same procedure was applied, but without the ammonia treatment step; magnesium nitrate was directly converted to magnesium oxide by calcination. By this procedure, a composite of the metal oxide precursor ($\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ or $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, respectively) and the polymer was formed first, with the polymer being entangled within the inorganic phase. Then, simultaneous conversion of the precursor into the metal oxide and thermal combustion of the polymer led to a mesoporous product.

To study the calcination/polymer combustion step in some detail, thermogravimetric analysis (TGA) was carried out. As an example, the TGA curves of the $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PDMAAm}$ composite and of the pure PDMAAm polymer were compared and are shown in Figure 2. A mass loss of ca. 72% can be observed for the composite material in the temperature range up to 230 °C, which can be attributed to both the dehydration of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ (i.e., Al_2O_3 formation) and the combustion of the polymer. Further mass loss of ca. 14% can be observed between 230 and 570 °C. By comparison, the pure polymer shows an initial mass loss of 6% below 200 °C, probably due to loss of residual water, then a mass loss of about 74% between 300 to 400 °C, followed by another 18% up to ca. 600 °C. Obviously, the presence of the aluminum hydroxide/oxide led to a combustion of the polymer at lower temperature; this effect has already been observed for the combustion of amorphous carbon [18,26] and organic hydrogel matrices [35]. Very similar results were obtained for Al_2O_3 prepared using the other polymers (see Figures S1–S3).

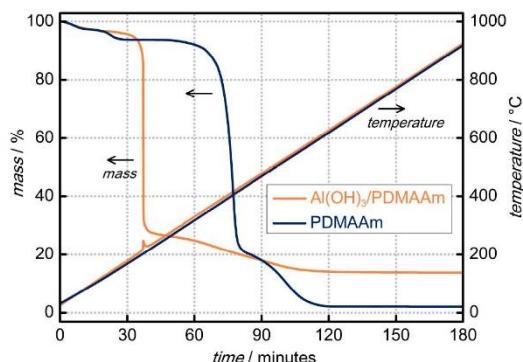


Figure 2. Thermo-gravimetric analysis (TGA) of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ -polymer composite and of the pure polymer PDMAAm.

The porogenic impact of the polymers on the polymer-free metal oxides was confirmed by N_2 physisorption analysis. Figure 3 (left) shows the sorption isotherms of four Al_2O_3 materials prepared with different polymers. All isotherms exhibit a faint type-IV(a) behavior [43] with a more or less well-pronounced hysteresis. This indicates mesopores with an ill-defined shape, but with a fairly uniform size, as confirmed in the BJH pore size distribution curves [41] derived from the isotherms (Figure 3, right). Pore widths from 3 to 8 nm can be observed, with a clear peak occurring at 3.6 nm in all materials. The pore size distribution is somewhat narrower in the two samples prepared with PVA and PEG, respectively. The specific pore volumes and BET surface areas are shown in Table 2, confirming that a reproducible synthesis of porous alumina with a large surface area up to $365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is possible by the utilization of these polymers as porogens. Comparison of all prepared Al_2O_3 materials reveals similar mesopore sizes, mesopore volumes, and specific BET areas. The choice of the porogenic polymer matrix has little impact on the porosity. Although polymers with different

binding sites were used, the appearance of a polymer rich phase due to physical network formation in concentrated solution can be considered the sole reason for pore formation.

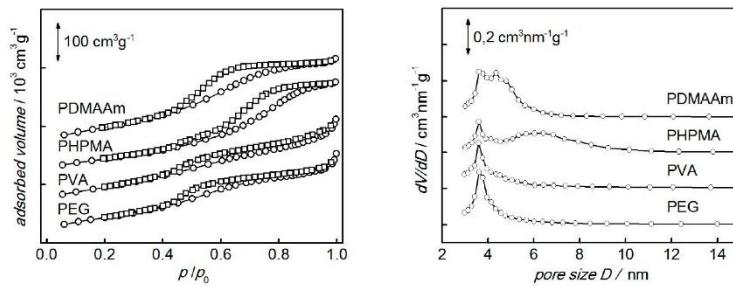


Figure 3. N₂ physisorption isotherm (left) and pore size distribution (right) of mesoporous γ -Al₂O₃ prepared using various polymers as the porogenic structure matrices as indicated. (Data are vertically shifted for clarity).

Table 2. Specific Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas A_{BET} , pore volumes V , and mean pore widths r obtained from N₂ physisorption of mesoporous alumina synthesized using various polymers.

Polymer Used	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	r/nm
PDMAAm	365	0.51	3.6
PHPMA	312	0.54	3.6
PEG	325	0.44	3.6
PVA	343	0.48	3.6

Figure 4 shows the powder X-ray diffraction patterns of the alumina materials. Again, the differences between the materials are rather low. All samples exhibit only a few broad reflections, two of which can be attributed to the cubic defect spinel structure of γ -Al₂O₃. (JCPDS card number 75-0921). The formation of this phase with low crystallinity is commonly observed for Al₂O₃ syntheses under these conditions [17,18]. The crystallite sizes calculated by the Scherrer method are between 5 and 6 nm.

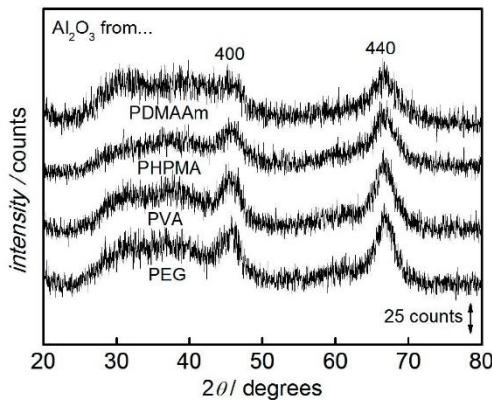


Figure 4. Powder XRD patterns of mesoporous γ -Al₂O₃ prepared using various polymers as the porogenic structure matrices as indicated. (Data are vertically shifted for clarity).

Since the choice of polymer turned out not to have any significant impact on the Al_2O_3 synthesis, only one polymer, PDMAAm, was chosen for the preparation of porous MgO . The TGA curves of the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{PDMAAm}$ composite and of the pure PDMAAm polymer are shown in Figure 5. For the composite, the mass loss occurs in two distinct steps: by ca. 54% up to a temperature of 265 °C and by another 32% between 265 and 500 °C. It is fair to assume that the first step is mainly attributable to the conversion of magnesium nitrate into magnesium oxide, while the second step corresponds mostly to the polymer decomposition. This seems likely because the pure polymer starts to combust only above ca. 300 °C (after some initial mass loss of 6% below 200 °C, presumably due to loss of residual water); a steep reduction in mass by ca. 74% occurs between 300 and 400 °C, followed by another 18% between 400 and 600 °C. Again, the presence of the magnesium species results in a polymer decomposition at a slightly lower temperature, although this effect is less pronounced than in the case of the aluminum species.

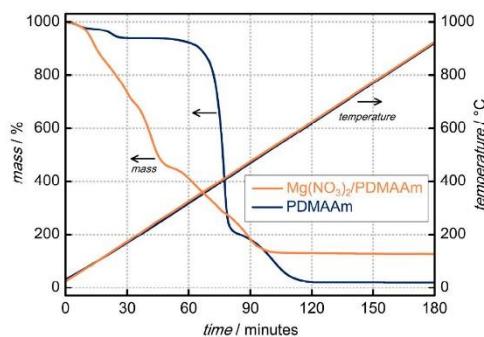


Figure 5. Thermo-gravimetric analysis (TGA) of the $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -polymer composite and of the pure PDMAAm polymer.

Figure 6 shows the N_2 physisorption data of the porous MgO sample. The isotherm shape is mostly type II, with a slight type-IV character and little hysteresis, indicating a fairly low degree of porosity. Accordingly, the pore size distribution peak is very low in intensity. The specific BET surface area and pore volume are $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively. Obviously, the polymer failed to have a pronounced porogenic impact in the case of MgO , which may be explained by the sintering of MgO particles during calcination upon combustion of the polymer. During the Al_2O_3 synthesis, by contrast, a solid network of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ was formed before the combustion of the polymer.

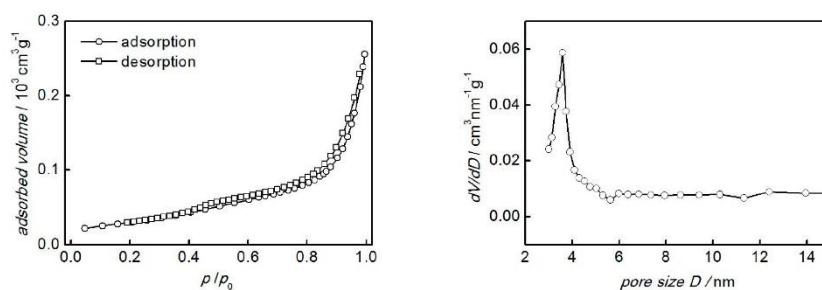


Figure 6. N_2 physisorption isotherm (left) and pore size distribution (right) of MgO prepared using PDMAAm polymer as the porogenic structure matrix.

The powder X-ray diffraction diagram of MgO is shown in Figure 7, confirming the cubic rock salt structure of MgO (JCPDS card number 77-2179) with a substantially higher degree of crystallinity than in case of Al₂O₃. This is consistent with the above-made assumption of strong sintering upon polymer combustion. The crystallite size calculated by the Scherrer method is ca. 12 nm.

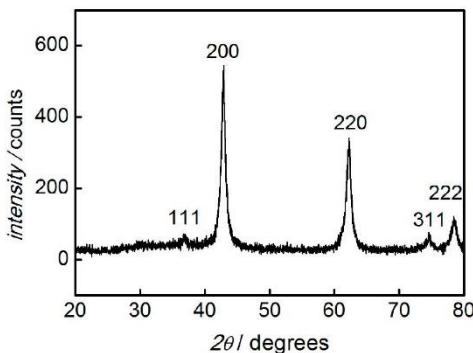


Figure 7. Powder XRD pattern of MgO prepared by using PDMAAm polymer as the porogenic structure matrix.

4. Conclusions

Mesoporous γ-Al₂O₃ and mesoporous MgO with large specific BET surface areas were successfully synthesized using simple polymers (PEG, PVA, PDMAAm, and PHPMA) as porogenic matrices under relatively mild conditions. The polymers were mixed with a metal nitrate solution. The polymer matrices were removed by thermal combustion, while the metal oxides were formed at the same time. The mesoporous alumina products exhibit mesopore sizes in the range from 3.6 to 6.4 nm, large specific BET surface areas up to 365 m² g⁻¹, and specific pore volumes up to 0.54 cm³ g⁻¹. Variation of the polymer has little impact on the structural properties of the products. The mesoporous magnesium oxide product has a mesopore size of 3.6 nm, a specific BET surface area of 111 m² g⁻¹, and a specific pore volume of 0.37 cm³ g⁻¹. The calcination of the polymer/metal oxides composite materials benefits from the fact that polymer decomposition is catalyzed by the freshly formed metal oxides.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2227-9717/5/4/70/s1>. Figure S1: TGA of the Al(OH)₃-PVA composite and of the pure polymer PVA; Figure S2: TGA of the Al(OH)₃-PHPMA composite and of the pure polymer PHPMA; Figure S3: TGA of the Al(OH)₃-PEG composite and of the pure PEG.

Acknowledgments: The authors thank Manuel Traut for help with the TGA measurements.

Author Contributions: M.T. and D.K. conceived and designed the experiments; Z.C. performed the experiments; Z.C. and C.W. analyzed the data; Z.C., M.T. and D.K. wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Tüysüz, H.; Schüth, F. Ordered Mesoporous Materials as Catalysts. *Adv. Catal.* **2012**, *55*, 127–239.
- Li, W.; Liu, J.; Zhao, D. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16023. [[CrossRef](#)]
- Tiemann, M. Porous metal oxides as gas sensors. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8376–8388. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Wagner, T.; Haffer, S.; Weinberger, C.; Klaus, D.; Tiemann, M. Mesoporous materials as gas sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4036–4053. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

5. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619. [[CrossRef](#)]
6. Gu, D.; Schüth, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313–344. [[PubMed](#)]
7. Tiemann, M. Repeated templating. *Chem. Mater.* **2007**, *20*, 961–971. [[CrossRef](#)]
8. Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P.G. Ordered mesoporous metal oxides: Synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4909–4927. [[PubMed](#)]
9. Deng, X.; Chen, K.; Tüysüz, H. Protocol for the nanocasting method: Preparation of ordered mesoporous metal oxides. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 40–51.
10. Čejka, J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *254*, 327–338.
11. Choudary, B.M.; Mulukutla, R.S.; Klabunde, K.J. Benzylation of aromatic compounds with different crystallites of MgO. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2020–2021. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Trueba, M.; Trasatti, S.P. γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *17*, 3393–3403. [[CrossRef](#)]
13. Morris, S.M.; Fulvio, P.F.; Jaroniec, M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15210–15216. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Rajagopalan, S.; Koper, O.; Decker, S.; Klabunde, K.J. Nanocrystalline metal oxides as destructive adsorbents for organophosphorus compounds at ambient temperatures. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2602–2607. [[CrossRef](#)]
15. Li, L.; Wen, X.; Fu, X.; Wang, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wie, W.; Sun, Y. MgO/Al₂O₃ Sorbent for CO₂ Capture. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5773–5780. [[CrossRef](#)]
16. Wie, J.; Ren, Y.; Luo, W.; Sun, Z.; Cheng, X.; Li, Y.; Deng, Y.; Elzatahy, A.A.; Al-Dahyan, D.; Zhao, D. Ordered mesoporous alumina with ultra-large pores as an efficient absorbent for selective bioenrichment. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2211–2217.
17. Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. Ordered crystalline alumina molecular sieves synthesized via a nanocasting route. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5153–5155. [[CrossRef](#)]
18. Haffer, S.; Weinberger, C.; Tiemann, M. Mesoporous Al₂O₃ by nanocasting: Relationship between crystallinity and mesoscopic order. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3283–3288. [[CrossRef](#)]
19. Roggenbuck, J.; Tiemann, M. Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1096–1097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Roggenbuck, J.; Koch, G.; Tiemann, M. Synthesis of mesoporous magnesium oxide by CMK-3 carbon structure replication. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4151–4156. [[CrossRef](#)]
21. Waitz, T.; Tiemann, M.; Klar, P.J.; Sann, J.; Stehr, J.; Meyer, B.K. Crystalline ZnO with an enhanced surface area obtained by nanocasting. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123108. [[CrossRef](#)]
22. Wagner, T.; Waitz, T.; Roggenbuck, J.; Fröba, M.; Kohl, C.-D.; Tiemann, M. Ordered mesoporous ZnO for gas sensing. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8360–8363. [[CrossRef](#)]
23. Chernikov, A.; Horst, S.; Waitz, T.; Tiemann, M.; Chatterjee, S. Photoluminescence properties of ordered mesoporous ZnO. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1375–1379. [[CrossRef](#)]
24. Polarz, S.; Orlov, A.V.; Schüth, F.; Lu, A.-H. Preparation of High-Surface-Area Zinc Oxide with Ordered Porosity, Different Pore Sizes, and Nanocrystalline Walls. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 592–597. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Roggenbuck, J.; Waitz, T.; Tiemann, M. Synthesis of Mesoporous Metal Oxides by Structure Replication: Strategies of Impregnating Porous Matrices with Metal Salts. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 575–582. [[CrossRef](#)]
26. Weinberger, C.; Roggenbuck, J.; Hanss, J.; Tiemann, M. Synthesis of Mesoporous Metal Oxides by Structure Replication: Thermal Analysis of Metal Nitrates in Porous Carbon Matrices. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 1431–1441. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Llusar, M.; Pidot, L.; Roux, C.; Pozzo, J.L.; Sanchez, C. Templated Growth of Alumina-Based Fibers through the Use of Anthracenic Organogelators. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5124–5133. [[CrossRef](#)]
28. Jiu, J.; Kurumada, K.; Tanigaki, M. Preparation of oxide with nano-scaled pore diameters using gel template. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *325*, 124–132. [[CrossRef](#)]

29. Kurumada, K.; Suzuki, A.; Baba, S.; Otsuka, E. Relationship between polarity of template hydrogel and nanoporous structure replicated in sol-gel-derived silica matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 4085–4090. [[CrossRef](#)]
30. Cui, X.; Tang, S.; Zhou, H. Mesoporous alumina materials synthesized in different gel templates. *Mater. Lett.* **2013**, *98*, 116–119. [[CrossRef](#)]
31. Jiang, R.; Zhu, H.-Y.; Chen, H.-H.; Yao, J.; Fu, Y.-Q.; Zhang, Z.-Y.; Xu, Y.-M. Effect of calcination temperature on physical parameters and photocatalytic activity of mesoporous titania spheres using chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads as a template. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 189–196. [[CrossRef](#)]
32. Kuckling, D.; Hoffmann, J.; Plötner, M.; Ferse, D.; Kretschmer, K.; Adler, H.-J.P.; Arndt, K.-F.; Reichelt, R. Photo cross-linkable poly(*N*-isopropylacrylamide) copolymers III: micro-fabricated temperature responsive hydrogels. *Polymer* **2003**, *44*, 4455–4462. [[CrossRef](#)]
33. Döring, A.; Birnbaum, W.; Kuckling, D. Responsive hydrogels—structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *40*, 7391–7420. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Birnbaum, W.; Weinberger, C.; Schill, V.; Haffer, S.; Tiemann, M.; Kuckling, D. Synthesis of mesoporous alumina through photo cross-linked poly(dimethylacrylamide) hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 3055–3060. [[CrossRef](#)]
35. Weinberger, C.; Chen, Z.; Birnbaum, W.; Kuckling, D.; Tiemann, M. Photo-cross-linked polydimethylacrylamide hydrogels as porogens for mesoporous alumina. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1026–1031. [[CrossRef](#)]
36. Cottet, H.; Gareil, P. Electrophoretic behavior of fully sulfonated polystyrenes in capillaries filled with entangled polymer solutions. *J. Chromatogr. Coruña* **1997**, *772*, 369–384. [[CrossRef](#)]
37. Daoud, M.; Stanley, H.E.; Stauffer, D. Scaling, Exponents, and Fractal Dimensions. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Mark, J.E., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 2007; pp. 83–92.
38. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [[CrossRef](#)]
39. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380. [[CrossRef](#)]
40. Rowe, M.D.; Chang, C.C.; Thamm, D.H.; Kraft, S.L.; Harmon, J.F.; Vogt, A.P.; Sumerlin, B.S.; Boyes, S.G. Tuning the magnetic resonance imaging properties of positive contrast agent nanoparticles by surface modification with RAFT polymers. *Langmuir* **2009**, *25*, 9487–9499. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Kuckling, D.; Harmon, M.E.; Frank, C.W. Photo-cross-linkable PNIPAAm copolymers. 1. Synthesis and characterization of constrained temperature-responsive hydrogel layers. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6377–6383. [[CrossRef](#)]
42. Javadi, A. Synthesis of Thin Hydrogel Layers Based on Photo-Cross-Linkable Polymers. Ph.D. Thesis, Tarbiat Moallem University, Tehran, Iran, May 2012.
43. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. [[CrossRef](#)]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Organic polymers as Porogenic Structure Matrices for Mesoporous Alumina and Magnesia

Supporting Information

Zimei Chen ^{1,2}, Christian Weinberger ¹, Michael Tiemann ^{1,*} and Dirk Kuckling ^{2,*}

¹ Department of Chemistry - Inorganic Functional Materials, University of Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany; zimei.chen@uni-paderborn.de (Z.C.); christian.weinberger@uni-paderborn.de (C.W.)

² Department of Chemistry - Organic and Macromolecular Chemistry, University of Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany

* Correspondence: michael.tiemann@uni-paderborn.de (M.T.); dirk.kuckling@uni-paderborn.de (D.K.)

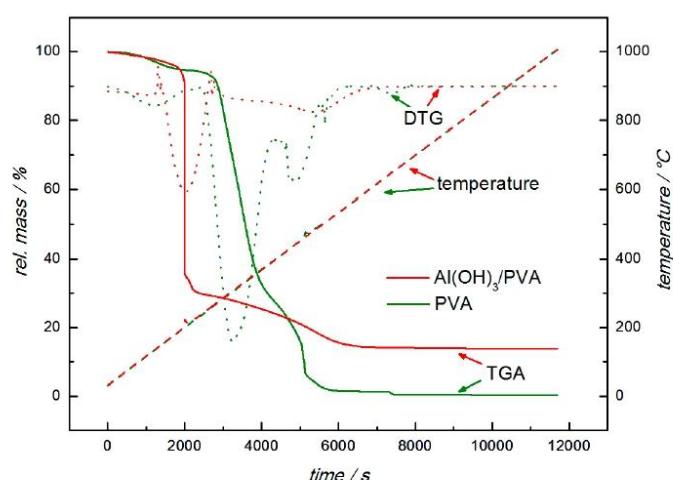


Figure S1. TGA (solid lines) of the Al(OH)₃-PVA composite and of the pure PVA. The DTG curves (dashed lines) are the first derivatives of the TGA curves.

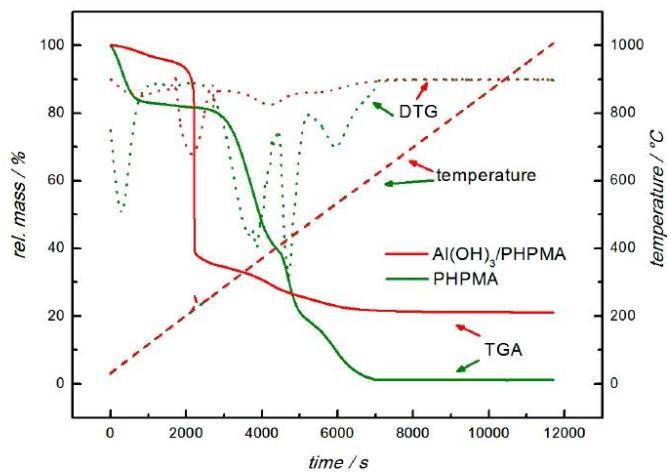


Figure S2. TGA (solid lines) of the Al(OH)_3 -PHPMA composite and of the pure PHPMA. The DTG curves (dashed lines) are the first derivatives of the TGA curves.

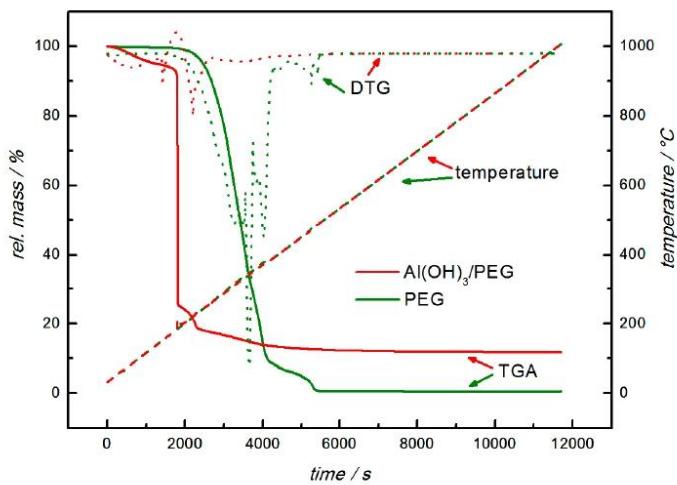


Figure S3. TGA (solid lines) of the Al(OH)_3 -PEG composite and of the pure PEG. The DTG curves (dashed lines) are the first derivatives of the TGA curves.

6. Porous Aluminum Oxide and Magnesium Oxide Films Using Organic Hydrogels as Structure Matrices



nanomaterials



Article

Porous Aluminum Oxide and Magnesium Oxide Films Using Organic Hydrogels as Structure Matrices

Zimei Chen ^{1,2,*}, Dirk Kuckling ^{1,*} and Michael Tiemann ^{2,*}

¹ Department of Chemistry—Organic and Macromolecular Chemistry, Paderborn University, 33098 Paderborn, Germany; zimei.chen@uni-paderborn.de

² Department of Chemistry—Inorganic Functional Materials, Paderborn University, 33098 Paderborn, Germany

* Correspondence: dirk.kuckling@uni-paderborn.de (D.K.); michael.tiemann@uni-paderborn.de (M.T.); Tel.: +49-525-160-2171 (D.K.); +49-525-160-2154 (M.T.)

Received: 25 February 2018; Accepted: 21 March 2018; Published: 22 March 2018



Abstract: We describe the synthesis of mesoporous Al_2O_3 and MgO layers on silicon wafer substrates by using poly(dimethylacrylamide) hydrogels as porogenic matrices. Hydrogel films are prepared by spreading the polymer through spin-coating, followed by photo-cross-linking and anchoring to the substrate surface. The metal oxides are obtained by swelling the hydrogels in the respective metal nitrate solutions and subsequent thermal conversion. Combustion of the hydrogel results in mesoporous metal oxide layers with thicknesses in the μm range and high specific surface areas up to $558 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Materials are characterized by SEM, FIB ablation, EDX, and Kr physisorption porosimetry.

Keywords: mesoporous; Al_2O_3 ; MgO ; poly(dimethylacrylamide); hydrogel; thin film; spin coating; SEM; FIB; Kr physisorption

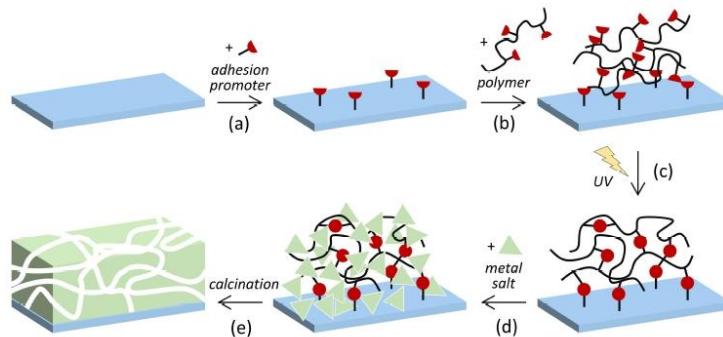
1. Introduction

The synthesis of metal oxides with uniform mesopores is often achieved by utilization of porogenic structure directors or matrices. For example, micellar aggregates of amphiphilic species—such as surfactants or block co-polymers—are frequently utilized as porogens. They form spontaneously by self-organization and serve as pore fillers or even as structure-directing species during the formation of the inorganic phase by a sol–gel-based synthesis ('soft templating') [1,2]. This synthesis method is applicable to a limited variety of inorganic products, such as silica and some other oxidic materials, including aluminum oxide (Al_2O_3) [3–5]. For uniform, continuous layers ('solid films') of mesoporous metal oxides at a substrate surface the soft-templating approach is usually the method of choice, because the spontaneous self-aggregation into micellar units can take place inside a liquid film that contains both the amphiphilic species and the inorganic precursor compounds. For this purpose, the micellization is induced by evaporation of the solvent (evaporation-induced self-assembly, EISA) [6,7]. It needs to be stressed, though, that several metal oxides cannot be obtained in this way as their formation may go along with phase-separation and segregation from the amphiphilic species. As an alternative, the concept of using solid, porous structure matrices ('hard templates') has been shown to be a more versatile option [8,9]. This method, often called 'nanocasting', comprises the synthesis of the desired products within the pores of a silica or carbon matrix, followed by selective removal of the matrix; the product is obtained as a 'replica' of the pore system in the matrix. Nanocasting can be used for the fabrication of a multitude of metal oxides, including Al_2O_3 [10–12], as well as those that have so far not been obtained by soft templating, e.g., magnesium oxide (MgO) [12–15]. However,

the nanocasting concept still has its limitations when it comes to the synthesis of porous films, since the removal of the structure matrix may cause detachment of the replica film from the substrate.

We have recently described the synthesis of mesoporous metal oxides by using poly(dimethylacrylamide) hydrogels as matrices [16,17]. Hydrogels are three-dimensional structures composed of hydrophilic polymer chains, which can absorb and hold large quantities of water in the spaces between the chains [18]. They can be fabricated via physical or chemical cross-linking [19] and have been used as matrices for porous inorganic materials [16,17,20–22]. Their utilization as porogenic matrices may be regarded as halfway between ‘soft’ and ‘hard templating’. The hydrogel forms a continuous network that can take up the inorganic precursor species (such as a metal salt) with no risk of phase-separation, similar to a hard structure matrix. At the same time, the swollen hydrogel is a highly flexible phase; the (cross-linked) polymer strands are more or less loosely arranged and displaceable, like a soft matrix. In fact, the porogenic impact may even occur when the water-soluble polymer strands are not even cross-linked, but only sterically entangled [23]. We have rationalized that thick bundles of polymer chains (rather than single, individual chains) in poly(dimethylacrylamide) hydrogels form the porogenic entities [16]. The products obtained so far were powders with somewhat uniform mesopores and high specific surface areas.

Here we report on utilizing the same kind of porogenic hydrogels for mesoporous layers (solid films) of aluminum oxide (Al_2O_3) and magnesium oxide (MgO) at the surface of silicon wafer substrates. Photo-cross-linked poly(dimethylacrylamide) hydrogels are attached to the substrate by chemical bonding and serve as matrices for the metal oxides (Scheme 1). Porous Al_2O_3 and MgO with a high surface-to-volume ratio play an important role in separation [24,25] and heterogeneous catalysis [26–29]. Especially for the latter application immobilized layers of the catalyst (MgO) or support (Al_2O_3) materials with large pores are considered advantageous to facilitate easy access of the reactants by diffusion.



Scheme 1. Preparation of porous metal oxide (Al_2O_3 , MgO) layers: (a) anchoring of the adhesion promoter on the Si wafer substrate; (b) spreading of the polymer by spin coating; (c) hydrogel formation and immobilization on the substrate by photo-induced cross-linking; (d) swelling in metal salt solution ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$); (e) formation of the porous metal oxide and combustion of the hydrogel by calcination.

2. Materials and Methods

Materials: Acryloyl chloride (Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany, 96%), allylamine (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany, 98%), aluminum nitrate nonahydrate (Sigma-Aldrich, ≥98.0%), ammonia solution (Stockmeier, Bielefeld, Germany, 25%), bicyclohexyl (Acros, Geel, Belgium, 99%), chloroform (Stockmeier), chlorodimethylsilane (Alfa Aesar, 97%), 1,2-diaminoethane (Acros, >99%), 2,3-dimethylmaleic anhydride (Acros, 97%), di-*tert*-butyl dicarbonate (Boc_2O , Acros, 97%), ethanol, absolute (Sigma-Aldrich),

hydrochloric acid, conc. (Stockmeier, 37%), hydrogen peroxide (Stockmeier, 35%), magnesium nitrate hexahydrate (Sigma-Aldrich, ≥97%), magnesium sulfate (Grüssing, Filsum, Germany, 99%), platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene (Sigma-Aldrich, Pt ~2%), 4"-silicon-wafer (Plano, Wetzlar, Germany), sulfuric acid, conc. (Stockmeier, ≥98%), thioxanthone (Sigma-Aldrich, 98%), and triethylamine (TEA, Grüssing, 99%) were used as received. Acetone (Stockmeier), diethyl ether (Hanke+Seidel, Steinfurt, Germany), ethyl acetate (Stockmeier), *n*-hexane (Stockmeier), methanol (Stockmeier), *n*-pentane (Stockmeier), silica gel (VWR), sodium bicarbonate (Stockmeier), and sodium chloride (Stockmeier) were of technical grade and used as received. 1,4-Dioxane (Carl Roth, Karlsruhe Germany, ≥99.5%), *N,N*-Dimethylacrylamide (DMAAm, TCI, Eschborn, Germany, 99%), tetrahydrofuran (THF, BASF, Ludwigshafen, Germany), and toluene (Grüssing, 99.5%) were distilled under low pressure. α,α' -Azobisisobutyronitrile (AIBN, Fluka, Seelze, Germany, >98%) was recrystallized from methanol. Cyclohexanone (Sigma-Aldrich, ≥99.0%) was distilled. Dichloromethane (Stockmeier) was dried over CaCl_2 and distilled.

Characterization: ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AV 500 spectrometer at 500 MHz and 125 MHz, respectively. Reference solvent signals at 7.26 and 2.56 ppm were used for spectra in CDCl_3 (99.8 atom % Deuterium) and DMSO-d_6 ($\text{O}=\text{S}(\text{CD}_3)_2$, 99.9%), respectively. Gel permeation chromatography (GPC) was performed in chloroform for PDMAAm at 30 °C and at a flow rate of 0.75 mL·min⁻¹ on a Jasco 880-PU Liquid Chromatograph connected to a Shodex RI-101 Detector. The instrument was equipped with four consecutive columns (PSS-SDV columns filled with 5 μm gel particles with a defined porosity of 10⁶ Å, 10⁵ Å, 10³ Å and 10² Å, respectively) and were calibrated by poly(methyl methacrylate) standards. Krypton (Kr) physisorption analysis was performed at 77 K on a Quantachrome Autosorb 6B instrument. The masses of the films were determined by weighing the wafer substrates before and after film synthesis. Several samples of identical films (7 × 7 mm substrate dimensions) were combined for each sorption measurement to provide sufficient overall film masses (1–200 mg). Samples were degassed at 120 °C for 12 h prior to measurement. The specific surface areas were assessed by multi-point BET analysis [30] in the range $0.1 \leq p/p_0 \leq 0.3$. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy were performed on a Zeiss NEON® 40 microscope connected with an UltraDry detector from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA).

Cross-Linker Synthesis: 2-(Dimethyl maleimido)-*N*-ethyl-acrylamide (DMIAAm) was synthesized through a four-step reaction as described in the literature [31] and can be found in detail in the Supplementary Materials.

Polymer Synthesis: Poly(DMAAm-*co*-DMIAAm) was synthesized with DMAAm monomer and DMIAAm cross-linker by free radical polymerization initiated with AIBN in an analogous fashion as described in the literature [31]. DMAAm (95 mol %) and DMIAAm (5 mol %) and about 0.002 mol % AIBN relative to the total amount of monomer were dissolved in 1,4-dioxane and purged with argon for 20 min. The total monomer concentration was 1 mol·L⁻¹. The polymerization was carried out at 70 °C for 7 h under argon atmosphere. Afterwards, the polymer was precipitated in diethyl ether and re-precipitated from tetrahydrofuran into diethyl ether for purification. Finally, the polymer was dried in high vacuum and characterized by NMR spectroscopy and GPC. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.51–1.83 (m, CH_2), 1, 94 (s, CH_3), 2.3–2.75 (m, CH), 2.77–3.19 (m, N-CH₂, NH-CH₂, N-CH₃), 3.6 (b, NH). Yield: 88%, M_n : 39,000 g·mol⁻¹, DMIAAm composition: 5 mol % (Feed)/4.8 mol % (NMR), PD: 5.1.

Synthesis and Immobilization of the Adhesion Promoter: 1-[3-(Chloro-dimethyl-silyl)-propyl]-3,4-dimethyl-maleimide was synthesized as described in the literature [32] (see Supplementary Materials). A Si wafer (7 mm × 7 mm) was activated with a mixture (7:3 vol.) of concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) and 30% hydrogen peroxide (H_2O_2) solution at 90 °C for 1 h. After repeated rinsing with water and ethanol and drying in argon stream the adhesion promoter was absorbed from 1 vol % solution in bicyclohexyl for 24 h. Finally the wafer was rinsed with chloroform and abs. ethanol and dried in an argon flow.

Preparation of Hydrogel Films: Solutions of the polymer in cyclohexanone (2 mL) with 2 wt % thioxanthone as a sensitizer were spin-coated on a pre-treated Si wafer, using variable spin velocities and polymer concentrations (see Results and Discussion section); polymer solutions were first spread at 250 rpm for 25 s, followed by 60 s of spinning at the final velocity. The polymer layer on the wafer was irradiated with UV light for one minute by using a 200 W mercury short arc lamp with an intensity of $266 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Preparation of Porous Al_2O_3 and MgO layers: For the preparation of Al_2O_3 , the hydrogel film was re-swelled in saturated aqueous aluminum nitrate solution ($1.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) overnight and then treated with the vapor of an aqueous ammonia solution (12.5 wt %) for 3 h at 60°C to convert $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ to $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$, followed by drying overnight at 60°C . The material was calcined in a tube furnace for 4 h at 500°C with a heating rate of $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to combust the polymer and to form a porous Al_2O_3 film on the Si wafer. For the preparation of MgO the hydrogel film was re-swelled in saturated aqueous magnesium nitrate solution ($4.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) overnight and then dried at 120°C . The material was calcined in a tube furnace for 2 h at 300°C and 2 h at 500°C with a heating rate of $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ to combust the polymer and to form a porous MgO film on the Si wafer.

In an alternative approach, the above-described preparation of the hydrogel film was modified by dissolving the polymer in methanol (instead of cyclohexanone) and by adding aluminum nitrate or magnesium nitrate to this solution before (instead of after) spin-coating (2500 rpm final spin velocity) and subsequent photo-cross-linking. Otherwise, the same synthesis protocol was used.

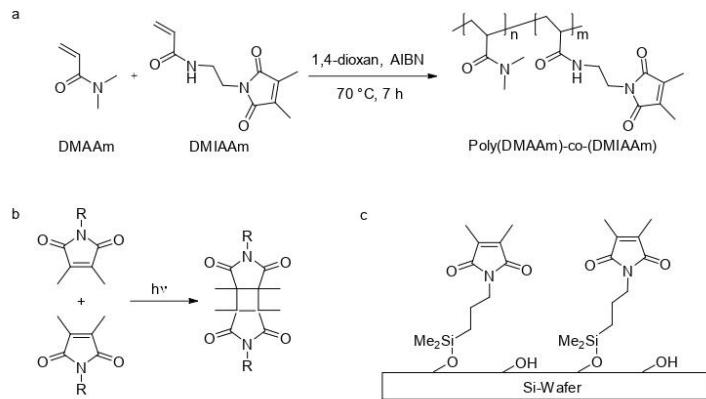
3. Results and Discussion

Photo-cross-linked hydrogel films were used as structure matrices for the preparation of porous alumina (Al_2O_3) and magnesia (MgO) layers. The polymer for the hydrogels was synthesized by free radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAm) and 2-(dimethyl maleimido)-*N*-ethyl-acrylamide (DMIAAm) (Scheme 2a). The synthesized polymers have a molecular weight (M_n) of ca. $39,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. DMIAAm served as a photo-cross-linker to form a three-dimensional polymer network (Scheme 2b) by a reaction mechanism that can be primarily described as a [2+2] cycloaddition; however, other mechanisms are also possible [32]. According to NMR data the DMIAA fraction in the polymers is 4.8 mol %, slightly less than the feed composition (5 mol %), which is in accordance with previous findings [33]. To covalently attach the hydrogel to a silicon wafer substrate, 1-[3-(chloro-dimethyl-silyl)-propyl]-3,4-dimethyl-maleimide was used as an adhesion promoter. The promoter was applied to the wafer prior to coating with the polymer. For this purpose, the wafer surface was chemically activated by oxidative treatment with piranha solution ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$). The promoter bonds to the surface via its reactive chloro-silane function (Scheme 2c); the maleimide function can react with the polymer during photo-induced cross-linking.

Porous Al_2O_3 or MgO layers were created by pre-fabricating hydrogel films on the substrate and then adding the inorganic precursor species in a second step (Scheme 1). The polymer was spin-coated on the pretreated Si wafer by using cyclohexanone as a solvent. The polymer concentration and spin velocity were varied in order to obtain variable film thicknesses. Photo-cross-linking of the polymer film was then achieved by UV irradiation as described in the Experimental Section. The cross-linked network forms a thin hydrogel film at the Si wafer surface. Figure 1 shows example scanning electron microscopic (SEM) images of dry films exhibiting high degrees of homogeneity. (further examples are shown in Figure S1 in the Supplementary Materials). The film thicknesses were analyzed by focused ion beam (FIB) ablation. Figure 1d shows a rectangular hole cut out of the film. The image was taken from a tilted angle (ca. 45° to the film surface), showing both the section through the film and the underlying substrate. This way, the average thickness of the film can be measured; depending on polymer concentration and spin velocity it ranges from $0.187 \mu\text{m}$ to $0.851 \mu\text{m}$ (Table 1).

The hydrogel film was then impregnated with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ or $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ by swelling in a saturated aqueous solution of the respective salt. The Al salt was transformed to $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ by exposure to ammonia vapor and subsequently calcined to create Al_2O_3 ; this procedure is frequently applied for

the structure-directed synthesis of Al_2O_3 [10,11]. The Mg salt was directly transformed to MgO by calcination. In both cases, the calcination procedure leads to the thermal combustion of the hydrogel matrix, leaving behind metal oxide layers that remain attached to the Si wafer substrates (presumably by Si-O-Al bonds in case of Al_2O_3 and by ionic interaction with the charged oxidized Si surface in case of MgO , respectively). Identification of the metal oxide phases by XRD was not feasible due to the very low thickness of the layers (see below), but previous studies [16,17,23] have shown that the applied synthesis conditions lead to formation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (with low crystallinity) and MgO , respectively.



Scheme 2. (a) Synthesis of the polymer serving as the precursor for the hydrogel films; (b) photo-cross-linking of the polymer; (c) schematic [19] of the adhesion promoter attachment to the Si wafer surface.

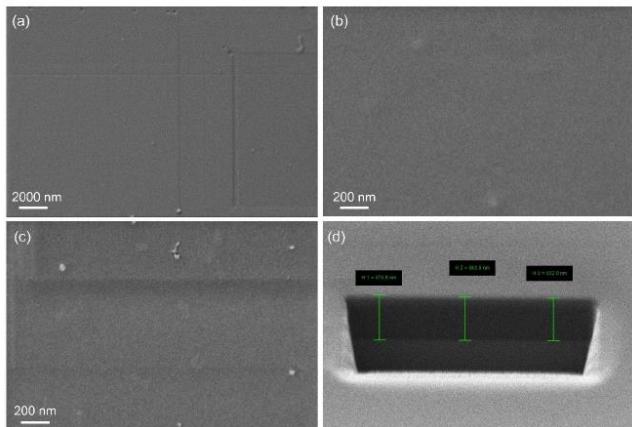


Figure 1. SEM images of dry hydrogel films prepared by spin-coating with variable polymer concentration and spin velocity (average film thicknesses: (a) 0.187 μm ; (b) 0.588 μm ; (c,d) 0.851 μm ; see Table 1). Image (d) shows an example of the FIB ablation analysis of a film (average thickness: 0.851 μm ; green bars: 0.8796, 0.8439, 0.8320 μm).

Table 1. Characteristics of dry hydrogel films obtained by spin-coating of the polymer and subsequent photo-cross-linking.

Spin Velocity (rpm)	Polymer Conc. (wt %)	Film Thickness (μm)
2500	5	0.187
2500	7.5	0.306
2500	10	0.588
1000	5	0.607
1000	7.5	0.801
1000	10	0.851

Figure 2 shows SEM images with FIB analysis of two examples of porous Al_2O_3 and MgO layers. (further examples are shown in Figure S2 in the Supplementary Materials) EXD analysis confirms the approximate stoichiometry of $\text{Al}/\text{O} = 1.5$ and $\text{Mg}/\text{O} = 1$, respectively (Table S1 in the Supplementary Materials). The Al_2O_3 layer (Figure 2a,b) exhibits a fairly smooth and homogeneous texture and an average thickness of $1.77 \mu\text{m}$, three times the thickness of the non-swollen (dry) hydrogel film that was used as the matrix ($0.588 \mu\text{m}$). This difference reflects the swelling of the hydrogel and also indicates a certain degree of porosity in the Al_2O_3 layer, as will be substantiated below.

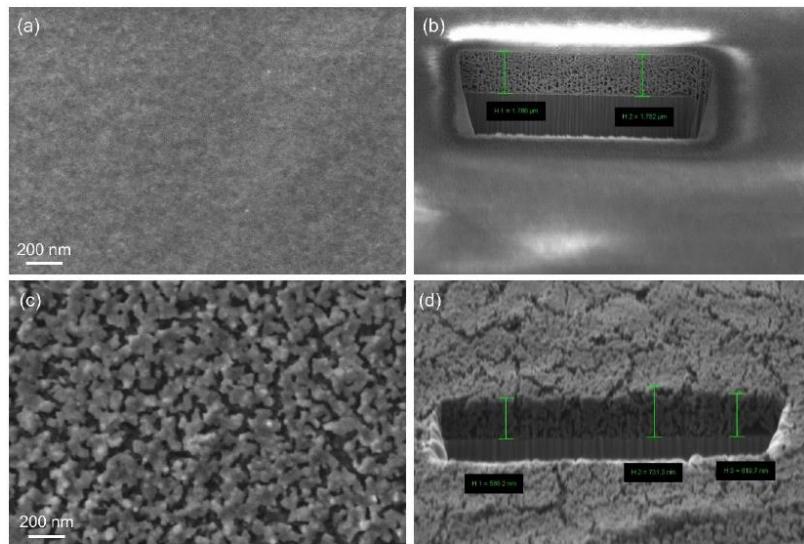


Figure 2. SEM images and FIB ablation analysis of two example layers of Al_2O_3 ((a,b); average thickness: $1.77 \mu\text{m}$, prepared with a hydrogel film of $0.588 \mu\text{m}$ thickness; green bars: 1.766 and $1.782 \mu\text{m}$) and MgO ((c,d); average thickness: $0.646 \mu\text{m}$, prepared with a hydrogel film of $0.851 \mu\text{m}$ thickness; green bars: 0.5862 , 0.7313 , $0.6197 \mu\text{m}$).

Assessment of the pore size distribution by nitrogen (N_2) or argon (Ar) physisorption analysis was not possible due to the low overall amount of material (as frequently encountered for thin layers of porous material), but krypton (Kr) physisorption allowed a five-point BET analysis, as shown in Figure 3a. The isotherm showing the adsorbed amount of Kr is shown in Figure S3 in the Supplementary Materials. The specific surface area of the Al_2O_3 layer is $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, corresponding to $0.259 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ if normalized to the covered area of the substrate. The latter value incorporates the

respective film thickness, while the former value is independent of the film dimensions. This large surface area confirms that the Al_2O_3 layer is indeed porous. As mentioned in the Introduction section, we have recently reported on the synthesis of γ - Al_2O_3 materials synthesized by the same procedure (using the same type of hydrogels), but in form of powders rather than as thin layers [16,17,23]. The powder samples exhibited similar BET surface areas ($250\text{--}370 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) with narrow pore size distributions around ca. 4 nm and mesopore volumes in the range of $0.4\text{--}0.5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Hence, it is fair to assume similar mesopores for the Al_2O_3 layer presented here. The origin of these mesopores is the porogenic impact of bundles of polymer strands in the hydrogel; the combustion of the hydrogel creates disordered, tubular mesopores, as previously described [16]. The MgO layer (Figure 2c,d), on the other hand, is significantly less homogeneous than the Al_2O_3 layer; it exhibits a rough surface with raptures and an almost granular texture. Its average thickness is $0.646 \mu\text{m}$, which is actually less than the thickness of the respective non-swollen (dry) hydrogel film ($0.851 \mu\text{m}$). This indicates a lower degree of porosity which is confirmed by a low BET surface area of $112 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.025 \text{ m}^2\cdot\text{cm}^{-2}$; Figure 3b). Obviously, the polymer network does not have a strong porogenic impact in this case. This may be due to the fact that the hydrogel matrix starts to decompose before a sufficiently stable network of MgO has formed.

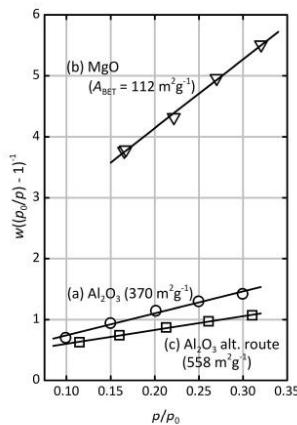


Figure 3. BET plots of Kr physisorption data of porous metal oxide layers: (a) Al_2O_3 layer ($1.77 \mu\text{m}$ thickness); (b) MgO ($0.646 \mu\text{m}$); (c) Al_2O_3 (prepared by pre-mixing the polymer).

In an alternative synthesis approach, we simplified the process by dissolving the metal salts and the precursor polymer in methanol before applying them to the silicon wafer by spin-coating and subsequent photo-cross-linking of the polymer. Hence, no drying of the hydrogel films and subsequent re-swelling in metal salt solutions is necessary which facilitates the overall procedure. The rest of the synthesis was carried out in the same way as before. Two example SEM images of the resulting Al_2O_3 and MgO layers are shown in Figure 4. Further examples are listed in Table S2 and shown in Figure S4 in the Supplementary Materials. The Al_2O_3 layer (Figure 4a) exhibits an average thickness of $0.364 \mu\text{m}$ and shows a fairly homogeneous texture, although not as smooth as in case of the synthesis procedure described above (i.e., by re-swelling the pre-fabricated hydrogel films with metal salt solutions). However, it exhibits a higher BET surface area of $558 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Figure 3c; the surface area per substrate area, $0.080 \text{ m}^2\cdot\text{cm}^{-2}$, is lower as a consequence of a lower layer thickness). The MgO layer (Figure 4b) is even less homogeneous; it appears seriously granular and rough, with a similar BET surface area as for the material prepared by the first route ($112 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). In summary, the alternative synthesis approach, despite being simpler and easier to carry out, cannot be regarded

as equally successful as the first route in terms of the homogeneity and smoothness of the resulting metal oxide layers.

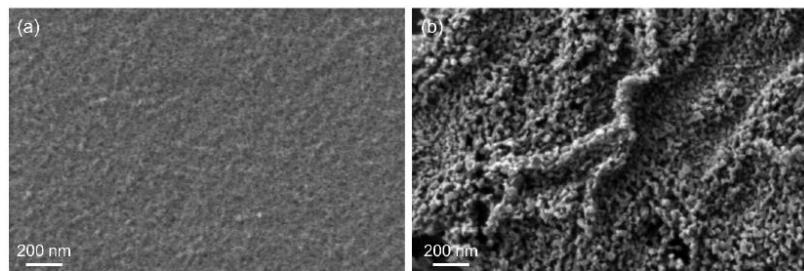


Figure 4. SEM images of two example layers of (a) Al_2O_3 and (b) MgO prepared by pre-mixing the polymer ((a): 200 mg; (b): 150 mg) with the metal salts ((a): 600 mg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (b): 450 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) prior to spin-coating and subsequent photo-cross-linking and calcination.

4. Conclusions

In summary, we have shown that the concept of using poly(dimethylacrylamide) hydrogels as porogenic matrices for the synthesis of mesoporous metal oxides can be applied to the preparation of porous layers on silicon substrates by anchoring the hydrogel to the substrate via chemical bonding. Homogeneous mesoporous layers of Al_2O_3 with high specific surface areas (up to $558 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) are obtained. The MgO layers display lower homogeneity and porosity.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2079-4991/8/4/186/s1>, Figure S1: SEM images of dry hydrogel films, Figure S2: SEM images of Al_2O_3 and MgO layers, Figure S3: Kr physisorption isotherms, Figure S4: SEM images of Al_2O_3 and MgO layers prepared by pre-mixing, Table S1: EDX analysis, Table S2: Amounts of polymer and metal salts for pre-mixing synthesis.

Acknowledgments: We thank Marc Hartmann for help with the Kr physisorption measurements and Manuel Traut for help with SEM/FIB.

Author Contributions: Z.C., M.T., and D.K. conceived and designed the experiments; Z.C. performed the experiments; Z.C., M.T., and D.K. wrote the paper.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Gu, D.; Schüth, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313–344. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Smarsly, B.; Antonietti, M. Block copolymer assemblies as templates for the generation of mesoporous inorganic materials and crystalline films. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *6*, 1111–1119. [[CrossRef](#)]
- Bagshaw, S.A.; Piñavaia, T.J. Mesoporous alumina molecular sieves. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1102–1105. [[CrossRef](#)]
- Čejka, J. Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis. *Appl. Catal. A* **2003**, *254*, 327–338. [[CrossRef](#)]
- Morris, S.M.; Fulvio, P.F.; Jaroniec, M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15210–15216. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Brinker, C.J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585. [[CrossRef](#)]
- Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G.J.A.A.; Crepaldi, E.L.; Amenitsch, H.; Brunet-Brunneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *4*, 309–322. [[CrossRef](#)]

8. Tiemann, M. Repeated templating. *Chem. Mater.* **2007**, *20*, 961–971. [[CrossRef](#)]
9. Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P.G. Ordered mesoporous metal oxides: Synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4909–4927. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. Ordered crystalline alumina molecular sieves synthesized via a nanocasting route. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5153–5155. [[CrossRef](#)]
11. Haffer, S.; Weinberger, C.; Tiemann, M. Mesoporous Al₂O₃ by nanocasting: Relationship between crystallinity and mesoscopic order. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *3283*–3288. [[CrossRef](#)]
12. Weinberger, C.; Roggenbuck, J.; Hanss, J.; Tiemann, M. Synthesis of Mesoporous Metal Oxides by Structure Replication: Thermal Analysis of Metal Nitrates in Porous Carbon Matrices. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 1431–1441. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Roggenbuck, J.; Tiemann, M. Ordered mesoporous magnesium oxide with high thermal stability synthesized by exotemplating using CMK-3 carbon. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1096–1097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Roggenbuck, J.; Koch, G.; Tiemann, M. Synthesis of mesoporous magnesium oxide by CMK-3 carbon structure replication. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4151–4156. [[CrossRef](#)]
15. Roggenbuck, J.; Waitz, T.; Tiemann, M. Synthesis of Mesoporous Metal Oxides by Structure Replication: Strategies of Impregnating Porous Matrices with Metal Salts. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 575–582. [[CrossRef](#)]
16. Birnbaum, W.; Weinberger, C.; Schill, V.; Haffer, S.; Tiemann, M.; Kuckling, D. Synthesis of mesoporous alumina through photo cross-linked poly(dimethylacrylamide) hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 3055–3060. [[CrossRef](#)]
17. Weinberger, C.; Chen, Z.; Birnbaum, W.; Kuckling, D.; Tiemann, M. Photo-cross-linked polydimethylacrylamide hydrogels as porogens for mesoporous alumina. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1026–1031. [[CrossRef](#)]
18. Döring, A.; Birnbaum, W.; Kuckling, D. Responsive hydrogels—Structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *40*, 7391–7420. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Kuckling, D.; Hoffmann, J.; Plötner, M.; Ferse, D.; Kretschmer, K.; Adler, H.-J.P.; Arndt, K.-F.; Reichelt, R. Photo cross-linkable poly(N-isopropylacrylamide) copolymers III: Micro-fabricated temperature responsive hydrogels. *Polymer* **2003**, *44*, 4455–4462. [[CrossRef](#)]
20. Kurumada, K.; Nakamura, T.; Suzuki, A.; Umeda, N.; Kishimoto, N.; Hiro, M. Nanoscopic replication of cross-linked hydrogel in high-porosity nanoporous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 4839–4844. [[CrossRef](#)]
21. Cui, X.; Tang, S.; Zhou, H. Mesoporous alumina materials synthesized in different gel templates. *Mater. Lett.* **2013**, *98*, 116–119. [[CrossRef](#)]
22. Jiang, R.; Zhu, H.-Y.; Chen, H.-H.; Yao, J.; Fu, Y.-Q.; Zhang, Z.-Y.; Xu, Y.-M. Effect of calcination temperature on physical parameters and photocatalytic activity of mesoporous titania spheres using chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads as a template. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 189–196. [[CrossRef](#)]
23. Chen, Z.; Weinberger, C.; Tiemann, M.; Kuckling, D. Organic Polymers as Porogenic Structure Matrices for Mesoporous Alumina and Magnesia. *Processes* **2017**, *5*, 70. [[CrossRef](#)]
24. Li, L.; Wen, X.; Fu, X.; Wang, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wie, W.; Sun, Y. MgO/Al₂O₃ Sorbent for CO₂ Capture. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5773–5780. [[CrossRef](#)]
25. Wie, J.; Ren, Y.; Luo, W.; Sun, Z.; Cheng, X.; Li, Y.; Deng, Y.; Elzatahry, A.A.; Al-Dahyan, D.; Zhao, D. Ordered mesoporous alumina with ultra-large pores as an efficient absorbent for selective bioenrichment. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2211–2217.
26. Martin-Aranda, R.; Čejka, J. Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 141–153. [[CrossRef](#)]
27. Choudary, B.M.; Mulukutla, R.S.; Klabunde, K.J. Benzylation of aromatic compounds with different crystallites of MgO. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2020–2021. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Trueba, M.; Trasatti, S.P. γ -Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *17*, 3393–3403. [[CrossRef](#)]
29. Yu, X.; Yu, J.; Cheng, B.; Jaroniec, M. Synthesis of Hierarchical Flower-like AlOOH and TiO₂/AlOOH Superstructures and their Enhanced Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17527–17535. [[CrossRef](#)]

30. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319. [[CrossRef](#)]
31. Vo, C.D.; Kuckling, D.; Adler, H.-J.; Schönhoff, M. Preparation of thermosensitive nanogels by photo-cross-linking. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 400–409. [[CrossRef](#)]
32. Yu, X.; Corten, C.; Görner, H.; Wolff, T.; Kuckling, D. Photodimers of N-alkyl-3,4-dimethylmaleimides-product ratios and reaction mechanism. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198*, 34–44. [[CrossRef](#)]
33. Kuckling, D.; Adler, H.-J.; Ling, L.; Habicher, W.D.; Arndt, K.-F. Temperature sensitive polymers based on 2-(dimethylmaleimido)-N-ethyl-acrylamide: Copolymers with N-isopropylacrylamide. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 269–276. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Porous Aluminum Oxide and Magnesium Oxide Films
by Using Organic Hydrogels as Structure Matrices**

Zimei Chen, Dirk Kuckling* and Michael Tiemann*

Supporting Information

Cross-linker Synthesis:

Step 1: *tert*-Butyl-*N*-(2-aminoethyl)-carbonate

A solution of Di-*tert*-butyldicarbonat (16.69 g, 0.077 mol) in 140 mL 1,4-dioxane was added dropwise to a solution of 1,2-diaminoethane (35.0 mL, 0.52 mol) in 130 mL 1,4-dioxane over a time span of 3 h. The mixture was stirred for 2 d at room temperature, the resulting precipitate was filtrated and the solvent was evaporated under reduced pressure. 260 mL water was added to the crude product and the precipitate was filtrated again. After that, the aqueous solution was saturated with sodium chloride and extracted eight times with 130 mL dichloromethane. The organic phase was dried with magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure to yield 8.91 g of a colorless liquid. Yield: 73%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.30 (s, 2H, NH₂), 1.40 (s, 9H, (CH₃)₃), 2.75 (t, ³J = 5.98 Hz, 2H, NH₂-CH₂), 3.16 (q, ³J = 5.78 Hz, 2H, NH-CH₂), 5.00 (br, 1H, NH). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 28,4 (CH₃), 41,9 (NH₂-CH₂), 43,4 (NH-CH₂), 79,1 (C), 156,2 (C=O).

Step 2: *N*-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-aminoethyl]-*tert*-butyl-carbonate

To a solution of 2,3-dimethylmaleic anhydride (7.0 g, 0.056 mol) in 110 mL toluene a solution of *tert*-Butyl-*N*-(2-aminoethyl)-carbonate (8.91 g, 0.056 mol) in 37 mL toluene was added dropwise. The mixture was heated at 130 °C for 3 h using a reflux condenser equipped with a water trap. The solvent was removed under reduced pressure to obtain a yellow oil. The oil was dissolved in 40 mL toluene and dropped into 600 mL *n*-pentane. The precipitate was washed with 300 mL *n*-pentane and dried in a vacuum to obtain 9.51 g of white solid. Yield: 64%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.39 (s, 9H, (CH₃)₃), 1.95 (s, 6H, CH₃), 3.29 (m, 2H, NH-CH₂), 3.60 (t, ³J = 5,60 Hz, 2H, N-CH₂), 4.81 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8,7 (CH₃), 28,3 ((CH₃)₃), 38,0 (N-CH₂), 39,8 (NH-CH₂), 79,3 (C), 137,3 (C=C), 155,9 (HN-C=O), 172,2 (N-C=O).

Step 3: *N*-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)]-ethylamine hydrochlorid

A suspension of *N*-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-aminoethyl]-*tert*-butyl-carbonate (9.51 g, 0.036 mol), 92 mL ethyl acetate and 7 ml conc. hydrochloric acid was stirred for 20 h at room temperature. The precipitate was collected, washed five times with 30 mL ethyl acetate and dried in a vacuum to yield 6.71 g of a white solid. Yield: 92%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.90 (s, 6H, 2 CH₃), 2.97 (t, ³J = 6.15 Hz, 2H, CH₂-NH₃Cl), 3.65 (t, ³J = 6.15 Hz, 2H, N-CH₂), 7.98 (br, 3H, NH₃Cl). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8,9 (CH₃), 35,6 (NH₃Cl-CH₂), 38,0 (N-CH₂), 137,4 (C=C), 172,1 (C=O).

Step 4: *N*-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-ethyl]-acrylamide (DMIAAm)

A mixture of *N*-[2-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)]-ethylamine hydrochloride (6.71 g, 0.033 mol), triethylamine (18.4 mL, 0.131 mol) and acryloyl chloride (6.6 mL, 0.082 mol) in 330 mL tetrahydrofuran was stirred 2 h under argon atmosphere at room temperature. The precipitate was removed and the solvent was evaporated under reduced pressure. The remaining solid was dissolved in chloroform and washed three times with 160 mL water, two times with 160 mL saturated sodium bicarbonate and three times with 160 mL 0.1 M hydrochloric acid. The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography with silica gel and ethyl acetate/*n*-hexane (2:1) to yield 4.41 g of a white solid. Yield: 60%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.97 (s, 6H, 2 CH₃), 3.52 (m, 2H, NH-CH₂), 3.71 (m, 2H, N-CH₂), 5.63 (dd, ²J = 1.36 Hz, ³J = 10.34 Hz, 1H, =CH₂), 6.07 (dd, ³J = 10.54 Hz, ³J = 17.03 Hz, 1H, =CH), 6,13 (br, 1H, NH), 6.23 (dd, ²J = 1.34 Hz, ³J = 17.04 Hz, 1H, =CH₂). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8,7 (CH₃), 37,4 (HN-CH₂), 39,7 (N-CH₂), 126,3 (=CH₂), 130,8 (=CH), 137,5 (C=C), 165,8 (HN-C=O), 172,5 (N-C=O).

Synthesis of adhesion promoter:

Step 1: 1-allyl-dimethyl-maleimide

5.0 g (39.6 mmol) 2,3-Dimethylmaleic anhydride and 11.3 g (198 mmol) allylamine were dissolved in 50 ml toluene. The mixture was heated at 130 °C for 3.5 h under and refluxed with a water trap. The solvent and the excess allylamine were evaporated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography with silica gel and ethyl acetate/n-hexane 1:2 to yield 6.26 g of oil Yield: 96%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 1.95 (s, 6H, CH₃), 4.07 (d, J = 5.5 Hz, 2H, N-CH₂), 5.13 (m, 2H, CH₂), 5.77 (m, 1H, CH). ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ (ppm) = 8.6 (CH₃), 40.0 (N-CH₂), 117.2 (CH₂), 132.0 (CH), 137.2 (C=C), 171.7 (C=O).

Step 2: 1-[3-(chloro-dimethyl-silanyl)-propyl]-3,4-dimethylmaleimide

In a heated flask 0.31 g (1.8 mmol) of 1-allyl-dimethyl-maleimide and three drops of a 3 wt% solution of platinum (0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane-complex in xylene were added in 2 ml (18 mmol) monochlorodimethyl silane under argon atmosphere at 0 °C. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and subsequently overnight at room temperature. The solution was evaporated in vacuum to remove the excess monochlorodimethyl silane and give in quantitative yield. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 0.39 (s, 6H, Si-CH₃), 0.78 (m, 2H, Si-CH₂), 1.67 (m, 2H, CH₂), 1.95 (s, 6H, CH₃), 3.48 (t, J = 4.2 Hz, 2H, N-CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ (ppm) = 1.5 (Si-CH₃), 8.6 (CH₃), 16.1 (Si-CH₂), 22.5 (CH₂), 40.3 (N-CH₂), 137.1 (C=C), 172.2 (C=O).

Table S1. EDX analysis (atom-%) of the metal oxide layers shown in Figure 2.

metal oxide	thickness (μm)	C	O	Al	Mg
Al ₂ O ₃	1.77	0.37	62.3	37.3	(-)
MgO	0.646	2.1	55.6	(-)	42.4

Table S2. Amounts of polymer and metal salts used for the preparation of Al₂O₃ and MgO by pre-mixing the polymer and salt.

polymer / mg	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
100	200	
100	300	
100	400	
200	400	
200	600	
200	800	
150		300
150		450
150		600

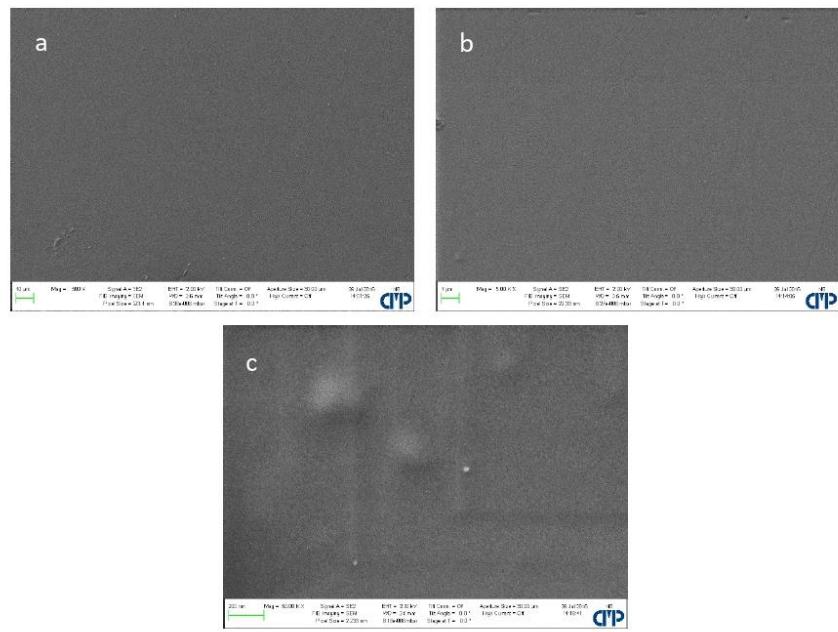


Figure S1. SEM images of dry hydrogel films prepared by spin-coating with variable polymer concentration and spin velocity (average film thicknesses: (a) 0.306 μm , (b) 0.607 μm , (c) 0.801 μm ; see Table 1).

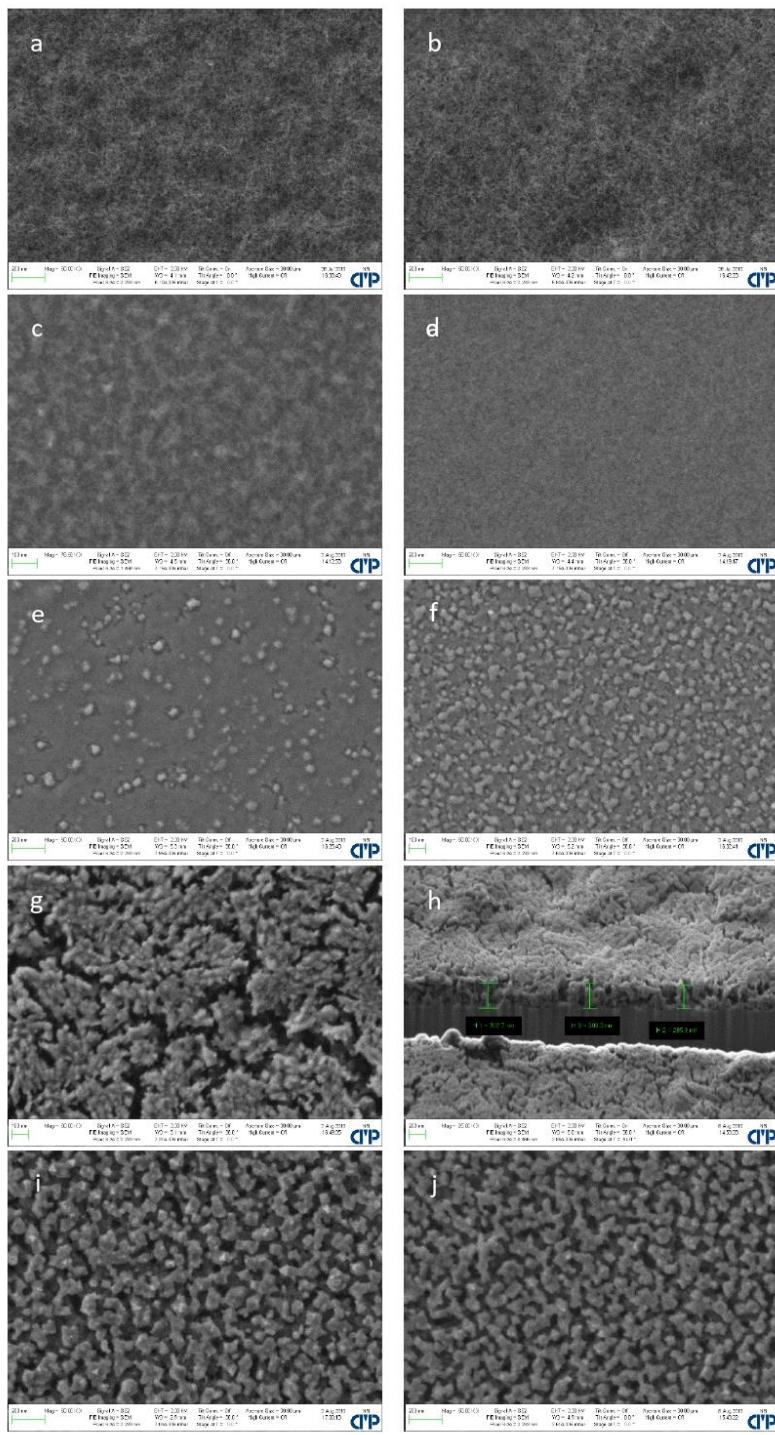


Figure S2. SEM images of (a-e) Al₂O₃ and (f-j) MgO prepared with hydrogel films of average thickness (μm):
(a) 0.187, (b) 0.306, (c) 0.607, (d) 0.801, (e) 0.851, (f) 0.187, (g) 0.306, (h) 0.588, (i) 0.801, (j) 0.851.

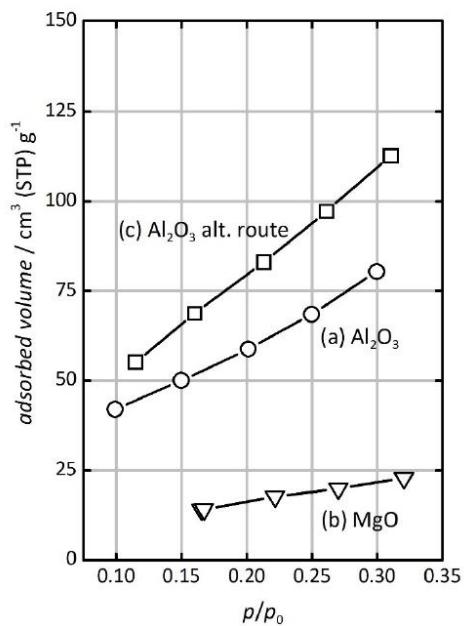


Figure S3. Kr physisorption isotherms of porous metal oxide layers: (a) Al₂O₃ layer (1.77 μm thickness), (b) MgO (0.646 μm), (c) Al₂O₃ (prepared by pre-mixing the polymer)

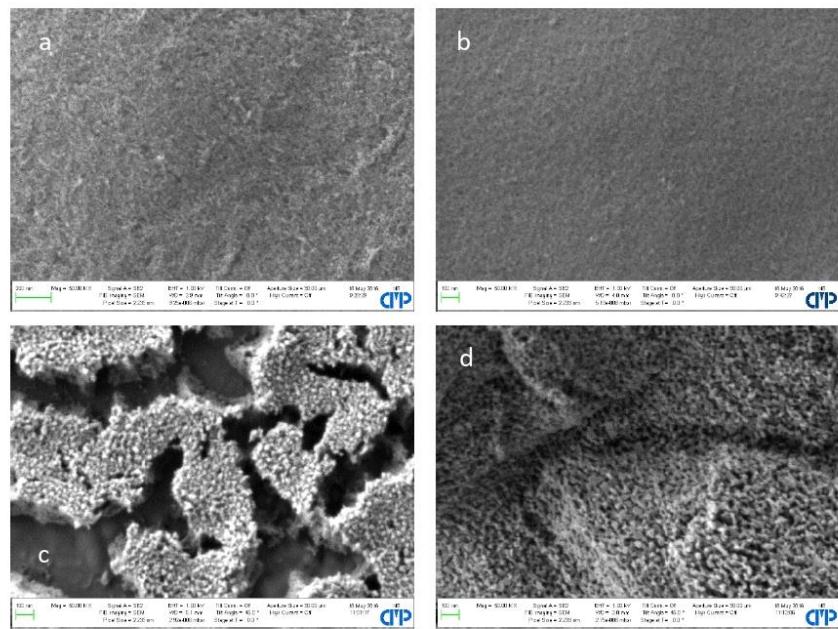


Figure S3. SEM images of (a,b) Al_2O_3 and (c,d) MgO prepared by pre-mixing the polymer (a,b: 100 mg) with the metal salts (a: 200 mg, b: 400 mg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; c: 300 mg, d: 600 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) prior to spin-coating and subsequent photo-cross-linking and calcination.

7. Nanoporous Aluminum Oxide Micropatterns Prepared by Hydrogel Templating

Nanotechnology

PAPER • OPEN ACCESS

Nanoporous aluminum oxide micropatterns prepared by hydrogel templating

To cite this article: Zimei Chen *et al* 2020 *Nanotechnology* **31** 445601

View the [article online](#) for updates and enhancements.



IOP ebooks™

Bringing together innovative digital publishing with leading authors from the global scientific community.

Start exploring the collection—download the first chapter of every title for free.

This content was downloaded from IP address 131.234.50.195 on 21/08/2020 at 14:20

Nanoporous aluminum oxide micropatterns prepared by hydrogel templating

Zimei Chen^{1,2}, Dirk Kuckling¹ and Michael Tiemann² 

¹ Department of Chemistry – Organic and Macromolecular Chemistry, Paderborn University, Paderborn, Germany

² Department of Chemistry – Inorganic Functional Materials, Paderborn University, Paderborn, Germany

E-mail: dirk.kuckling@upb.de and michael.tiemann@upb.de

Received 7 May 2020, revised 1 July 2020

Accepted for publication 17 July 2020

Published 7 August 2020



Abstract

Micropatterned nanoporous aluminum oxide arrays are prepared on silicon wafer substrates by using photopolymerized poly(dimethylacrylamide) hydrogels as porogenic matrices. Hydrogel micropatterns are fabricated by spreading the prepolymer mixture on the substrate, followed by UV photopolymerization through a micropatterned mask. The hydrogel is covalently bonded to the substrate surface. Al_2O_3 is produced by swelling the hydrogel in a saturated aluminum nitrate solution and subsequent thermal conversion/calcination. As a result, micropatterned porous Al_2O_3 microdots with heights in μm range and large specific surface areas up to $274 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ are obtained. Hence, the hydrogel fulfills a dual templating function, namely micropatterning and nanoporosity generation. The impact of varying the photopolymerization time on the properties of the products is studied. Samples are characterized by light and confocal laser scanning microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectrometry, and Kr physisorption analysis.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Keywords: nanoporous, mesoporous, hydrogel, Al_2O_3 , microdots, micropattern, template

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The utilization of porogenic structure matrices as ‘templates’ for nanoporous inorganic materials has become one of the standard methods of chemical bottom-up nanostructuring. In most cases, a rigid porous matrix is used, such as nanoporous silica or carbon. The desired product is synthesized inside the pores of the matrix, and the matrix is later removed by chemical etching or thermal combustion. This process is

frequently referred to as ‘nanocasting’ [1–4]. Instead of rigid matrices, flexible organic polymer-based hydrogels [5, 6] offer an alternative as porogenic templates [7]. They can be easily immobilized at surfaces and therefore offer an opportunity to prepare thin porous layers, coatings, and micropatterns. Results have recently been highlighted [6]. Patterning techniques by light are of particular interest since large areas can be patterned at the same time [8–11]. We have recently used poly(acrylamide)-based hydrogels as porogenic templates for nanoporous Al_2O_3 [12–15] and MgO [12, 13], including nanoporous films [13].

However, the term ‘template’ may also be used in a slightly different, extended sense. Instead of referring to a porogenic structure matrix at nanoscopic level, a ‘template’ may also be a mold for a defined morphology and for a certain structure at the



Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

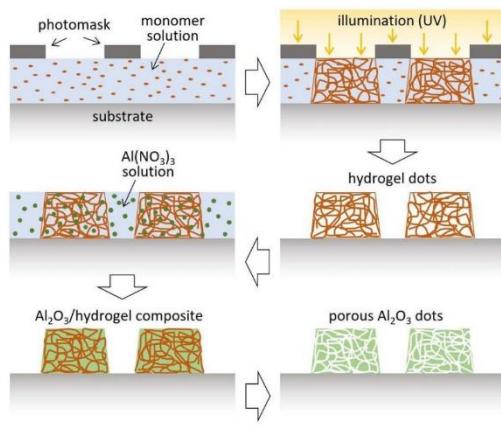


Figure 1. Schematic of the synthesis concept. Hydrogel dots are prepared by photopolymerization and then serve as a template for nanoporous Al_2O_3 dots.

micrometer (or larger) length scale in the templated product. The template may control both the size and the outer shape of the product and, at the same time, its inner nanostructure, such as nanoporosity. Here we present some first results and a proof of concept for a synthesis in which the template, a micropatterned array of hydrogel microdots, fulfills both roles. The microstructure is replicated to the structure of the templated product, aluminum oxide (Al_2O_3), and, simultaneously, the hydrogel acts as a porogen, i.e. it creates nanopores in the Al_2O_3 . This procedure allows the fabrication of miniaturized structures with large surface-to-volume ratios, with potential future use in microfluidic systems for application in such fields as catalysis [16, 17], biotechnology [18], healthcare [19] or sensing [20, 21].

2. Results and discussion

Micropatterned arrays of nanoporous aluminum oxide were fabricated in a two-step procedure. The first step comprises of creating an array of poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PDMAAm)-based hydrogel microdots at the surface of a silicon wafer. Other polymers were used for pore formation as well. However, variation of the polymer has little impact on the structural properties of the products. Hence, the method is quite robust against variations in polymer structure [14]. In the second step, the hydrogel serves as a template for the preparation of aluminum oxide microdots. These microdots are intrinsically nanoporous and exhibit large surface-to-volume ratios due to the porogenic impact of the hydrogel (figure 1).

In a typical synthesis process (figure 2; detailed information is provided as supplementary material (available online at stacks.iop.org/NANO/31/445601/mmedia)), the silicon wafer surface was first activated by treatment with a $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ solution, followed by anchoring 3-(trichlorosilyl)propyl methacrylate (figure 2(a)) to the wafer surface. This compound

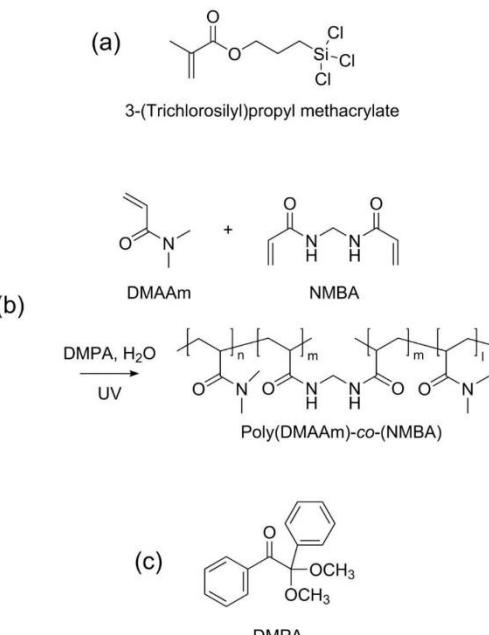


Figure 2. (a) Adhesion promoter, (b) preparation of poly(*N,N*-dimethylacrylamide) hydrogel, (c) photo-initiator.

will serve as an adhesion promoter for the hydrogel. Successful decoration of the wafer surface with the adhesion promoter was verified by an increase in hydrophobicity, measured by contact-angle analysis (supplementary material, figure S1, table S1). PDMAAm hydrogel microdots were then fabricated at the wafer surface by a UV-induced photopolymerization procedure (figure 2(b)). An aqueous prepolymer solution of *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAm) monomer, *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (NMBA) co-monomer (for cross-linking), and 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, as photo-initiator [22]; figure 2(c)) was spread at the pre-treated silicon wafer surface. Non-attached hydrogel dots show a degree of swelling of approx. 8. However, fluid uptake of surface-attached hydrogels is more complex since they cannot swell isotropically. The wafer was placed in a sealable incubation chamber and covered with a photomask that exhibits a regular arrangement of holes with a diameter of 250 μm . Illumination of the chamber with UV light led to selective polymerization and polymer cross-linking in the unmasked areas (i.e. through the holes). Subsequent flushing with water removed the unreacted prepolymer mixture.

Figure 3 shows an optical microscopic image as well as scanning electron microscopic (SEM) images of thus-obtained, water-free hydrogel microdots, prepared with a UV exposure time of 12.5 s. The gel consists of cross-linked PDMAAm strands that are covalently bonded to the wafer surface through the adhesion promoter. The microdot array pattern (figures 3(a) and (b)) corresponds to the photomask.

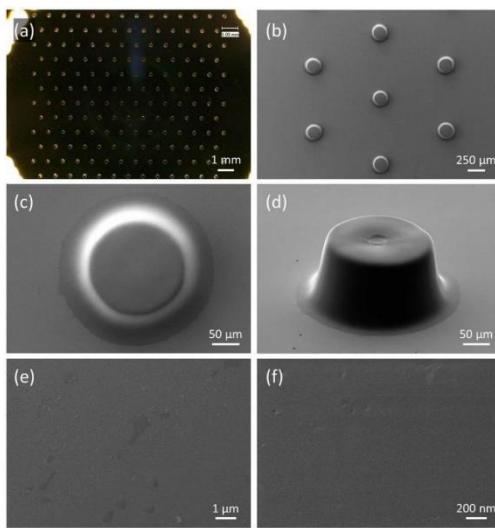


Figure 3. Optical microscopic image (a) and SEM images (b)–(f) of Poly(*N,N*-dimethylacrylamide) hydrogel microdots anchored to a silicon wafer surface (prepared by illuminating for 12.5 s).

The dots exhibit a smooth surface and a slightly conical shape (figures 3(c) and (d)). From the SEM images, their average diameters can be determined as 288 μm at the bottom (base) and 207 μm at the top. This is approximately consistent with the hole diameter of 250 μm in the photomask. The larger diameter at the base can be explained by optical blurring during illumination, such as reflection from the underlying wafer; the smaller diameter at the top is likely the result of shrinkage of the hydrogel upon drying. The average height of the hydrogel microdots is 91 μm , lower than the height of the reaction chamber (200 μm); again, this can be explained by the shrunken state of the dry hydrogel. The volume of the microdots can then be calculated as $2.13 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$, considering the geometry of a truncated cone. The dimensions were confirmed by confocal laser scanning microscopy (supplementary material, figure S2). The smooth surface of the hydrogel dots is apparent from SEM images with high magnification, showing almost no apparent roughness (figures 3(e) and (f)).

The polymerization reaction time has a strong impact on the size and shape of the hydrogel microdots, as shown in the supplementary material (figure S3, table S2). Illuminating the reaction chamber for 7.5 s resulted in microdots with an average height of only 62 μm and somewhat round edges at the top. Longer illumination times led to higher microdots (up to 135 μm) and more pronounced shapes (near cylindrical). The average diameter at the base was mostly the same in all cases, as expected from the fact that the microdots are tightly bound to the substrate and, hence, no lateral shrinkage occurs at the base upon drying. The microdots prepared by illuminating for 12.5 s (shown in figure 3) were chosen for further usage.

The hydrogel microdots were then used as templates for nanoporous aluminum oxide (Al_2O_3) microdots. The wafer with the hydrogel dots was immersed in a saturated aqueous solution of aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) overnight. By this procedure the hydrogel swells, i.e. it takes up large quantities of the solution. The material was then dried and exposed to ammonia vapor at room temperature to convert $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ to $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})$ [23, 24]. The resultant material is a composite of the aluminum hydroxide phase with interwoven PDMAAm strands. Former studies have shown that the polymer strands form bundles in this kind of composite [6, 13]. Finally, the composite was calcined at 500 °C, which leads to the combustion of the polymer strands and, simultaneously, to the formation of Al_2O_3 , as previously studied by TGA [12, 13]. (The entire process is described in detail in the supplementary material.) X-ray spectrometry (EDX) studies confirmed the composition of the products ($\text{O}/\text{Al} \approx 1.5$; see supplementary material, figure S5 and table S3). Characterization by x-ray diffraction (XRD) was not possible due to the low amounts of material, but former studies have shown that materials prepared under very similar conditions can be identified as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with low crystallinity [12, 13]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, on the other hand, is expected only when higher calcination temperatures are applied under otherwise similar conditions [25].

Al_2O_3 microdots templated from the above-shown hydrogel dots are displayed in figure 4. The pattern of the array is preserved (figures 4(a) and (b)), confirming that the dots are still attached to the silicon wafer substrate quite firmly. We propose that, in addition to weak interactions, the formation of Si-O-Al bonds under the employed synthetic conditions. The microdot shape of the Al_2O_3 dots is less uniform (figures 4(c) and (d)) than that of the hydrogel template. Several cracks are observed, and flake-like fragments have been partly detached or peeled off entirely. Still, the truncated cone-like shape of the microdots is conserved to some degree, confirming that the hydrogel has served as a template for both the Al_2O_3 microstructure (periodic array of the dots) and its morphology (truncated cone). The dimensions of the microdots are significantly larger than those of the hydrogel dots. Their average diameters are 383 μm at the bottom and 235 μm at the top; their height is ca. 132 μm . The resulting volume of $10.1 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ is almost five times larger than for the dry hydrogel dots, which is attributable to substantial swelling of the hydrogel upon impregnation with the aqueous $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution. The deterioration of the microdot morphology, on the other hand, is explained by shrinking of the Al_2O_3 upon calcination. High-magnification SEM images of the Al_2O_3 microdots (figures 4(e) and (f)) reveals a somewhat rougher surface than in case of the hydrogel dots. Future work will be dedicated to improving the morphological fidelity; the results presented here provide a proof of concept.

As mentioned in the introduction, the rationale behind using an organic polymer hydrogel as the matrix for Al_2O_3 is to achieve a dual templating effect. In addition to the replication of the morphology (array of microdots with conical shape), the hydrogel also serves as a porogenic template, i.e. it creates porosity in the Al_2O_3 microdots. This is because the polymer strands in the hydrogel form

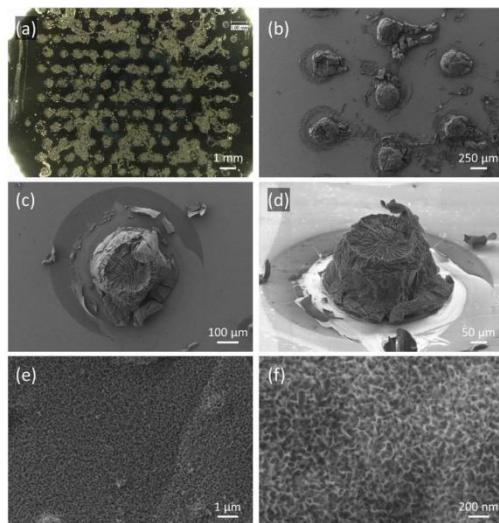


Figure 4. Optical microscopic image (a) and SEM images (b)–(f) of Al_2O_3 microdots (templated by hydrogel microdots prepared by illuminating for 12.5 s).

bundles of a few nanometers thickness. When removed from the Al_2O_3 -hydrogel composite by combustion, these bundles leave behind nanopores in the Al_2O_3 microdots. This has been shown in former studies of Al_2O_3 prepared by using PDMAAm-based hydrogels under similar conditions, although with longer illumination times for cross-linking. Those Al_2O_3 materials exhibited nanopores with widths of *ca.* 4 nm and specific pore volumes of $0.4\text{--}0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; the specific surface areas were $250\text{--}370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [12–14]. In the present case, characterization of the porosity by N_2 or Ar physisorption analysis is not possible, because the sample amounts are far too small. However, Kr physisorption still allows the assessment of the specific surface area by the BET method, as shown in figure 5. The samples used for these measurements were prepared without the photomask, under otherwise identical conditions as for the Al_2O_3 microdot arrays. The products are continuous layers of Al_2O_3 that yield sufficient amounts of material for five-point BET analysis. The data reveal specific surface areas of $200\text{--}274 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (depending on the illumination time), a little less than in the materials mentioned above, which is likely due to the overall shorter illumination time. Still, the surface areas are altogether high, which is a strong indication for nanoporosity. Based on the comparison with our above-mentioned previous results, we propose that the average pore diameters and specific pore volumes in the materials presented here will likely be slightly smaller, approx. 3 nm (pore size) and $0.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (pore volume).

3. Conclusions

In summary, we have prepared regular arrays of poly(*N,N*-dimethylacrylamide) hydrogel microdots at a silicon

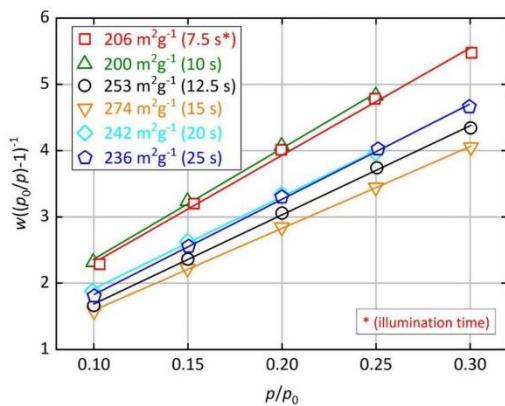


Figure 5. BET plots of Kr physisorption data of porous Al_2O_3 layers templated by hydrogels prepared by variable illumination time as indicated.

wafer surface and used them as a template for the preparation of nanoporous Al_2O_3 microdots. The hydrogel templates define the morphology of the Al_2O_3 dots and simultaneously serve as porogenic matrices for the generation of nanopores. The products possess specific surface areas above $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

ORCID iD

Michael Tiemann <https://orcid.org/0000-0003-1711-2722>

References

- [1] Tiemann M 2007 *Chem. Mater.* **20** 961
- [2] Ren Y, Ma Z and Bruce P G 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4909
- [3] Wagner T, Haffer S, Weinberger C, Klaus D and Tiemann M 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 4036
- [4] Deng X, Chen K and Tüysüz H 2017 *Chem. Mater.* **29** 40
- [5] Kuckling K, Hoffmann J, Plötner M, Ferse D, Kretschmer K, Adler H-J P, Arndt K-F and Reichelt R 2003 *Polymer* **44** 4455
- [6] Döring A, Birnbaum W and Kuckling D 2013 *Chem. Soc. Rev.* **40** 7391
- [7] Weinberger C, Kuckling D and Tiemann M 2018 *Gels* **4** 83
- [8] Kuckling D 2009 *Colloid Polym. Sci.* **287** 881
- [9] Yin M-J, Yao M, Gao S, Zhang A P, Tam H Y and Wai P A 2016 *Adv. Mater.* **28** 1394
- [10] Jungnickel C, Tsurkan M V, Wogan K, Werner C and Schlierf M, 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603327
- [11] Zhang W, Zhang Q, Zhao M Q and Kuhn L T 2013 *Nanotechnology* **24** 275301
- [12] Birnbaum W, Weinberger C, Schill V, Haffer S, Tiemann M and Kuckling D 2014 *Colloid Polym. Sci.* **292** 3055
- [13] Weinberger C, Chen Z, Birnbaum W, Kuckling D and Tiemann M 2017 *Eur. J. Inorg. Chem.* **1026**
- [14] Chen Z, Weinberger C, Tiemann M and Kuckling D 2017 *Processes* **5** 70
- [15] Chen Z, Kuckling D and Tiemann M 2018 *Nanometer* **8** 186
- [16] Boissiere C, Grosso D, Chaumonnot A, Nicole L and Sanchez C 2011 *Adv. Mater.* **23** 599

- [17] Solsona M, Vollenbroek J C, Tregouet C B M, Nieuwink A E, Olthuis W, van den Berg A, Weckhuysen B M and Odijk M 2019 *Lab. Chip* **19** 3575
- [18] Soares R R G, Silva D F C, Fernandes P, Azevedo A M, Chu V, Conde J P and Aires-Barros M R 2016 *Biotechnol. J.* **11** 1498
- [19] Khan S M, Gumus A, Nassar J M and Hussain M M 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705759
- [20] Zhang Y, Guo Y, Xianyu Y, Chen W, Zhao Y and Jiang X 2013 *Adv. Mater.* **25** 3802
- [21] Rackus D G, Shamsi M H and Wheeler A R 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 5320
- [22] Plunkett K N, Kraft M L, Yu Q and Moore J S 2003 *Macromolecules* **36** 3960
- [23] Liu Q, Wang A, Wang X and Zhang T 2006 *Chem. Mater.* **18** 5153
- [24] Haffer S, Weinberger C and Tiemann M 2012 *Eur. J. Inorg. Chem.* 3283
- [25] Teng F, Wang J, Tian Z, Wang Z, Xiong G, Xu Z, Xu Y and Lin L 2005 *Mater. Sci. Eng. B* **116** 215

Nanoporous Aluminum Oxide Micropatterns Prepared by Hydrogel Templating

Zimei Chen , Dirk Kuckling,* Michael Tiemann*

Supplementary Materials

Experimental Details:

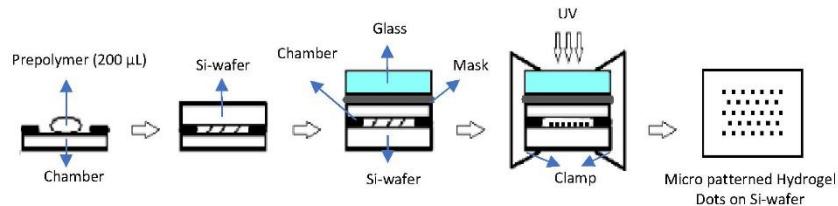
Materials. Aluminum nitrate nonahydrate (Sigma-Aldrich, ≥98.0%), ammonia solution (Stockmeier, Bielefeld, Germany, 25%), absolute ethanol (Sigma-Aldrich), diiodo methane (Sigma-Aldrich, 99%), 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, Aldrich, 99%), hydrogen peroxide solution (Stockmeier, 35%), *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (NMBA, Acros Organic, 99+%), sulfuric acid (Stockmeier, ≥98%), 3-(trichlorosilyl)propyl methacrylate (Aldrich, ≥99%) were used as received. *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAm, TCI, Eschborn, Germany, 99%) was distilled at reduced pressure.

Characterization. Contact angles were determined with a Drop Shape Analyzer 25 Expert instrument (Krüss, Hamburg, Germany); the surface free energy was calculated using the OWRK method.^[1,2] Optical microscopy was performed on a VHX-600 digital microscope as controller with a VH-Z20R ultra-small, high-performance zoom lens (20–200×) and with a VHX-S15 unit (Keyence, Itasca, USA). Confocal laser scanning microscopy was done with a VK-9700-color 3D microscope with VK-9700 controller, VK9710 measurement head and OP-82190 stage (Keyence); data were processed with VK-H1V1E software. Krypton (Kr) physisorption analysis was performed with a Quantachrome Autosorb 6B instrument at 77 K; sample masses were determined by scraping the material off the substrates. Samples were degassed at 120 °C for 12 h prior to measurement. Specific surface areas were assessed by multi-point BET analysis^[3] in the range $0.1 \leq p/p_0 \leq 0.3$. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy were performed on a Zeiss NEON® 40 microscope connected with an Ultra Dry detector (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA).

Adhesion promoter. Si wafers (4", orientation 111; Plano, Wetzlar, Germany) were activated with a mixture (7:3 vol.) of concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) and 30% hydrogen peroxide (H_2O_2) solution at 90 °C for 1 h. After repeated rinsing with water and ethanol and drying in Ar stream, the adhesion promoter, 3-(trichlorosilyl)propyl methacrylate, was absorbed in a desiccator in vacuum for 3 h.

Hydrogel microdots. A liquid pre-polymer mixture was prepared from *N,N*-dimethylacrylamide (DMAAm) monomer (3.326 mL, 4.4 mol/L), *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (NMBA) co-monomer (49.767 mg, 1 mol-% per monomer) as a cross-linker, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) as a photo-initiator^[4] (96 mg, 3 wt-% per monomer), and water (4 mL). 200 µL of the pre-polymer mixture was filled in a CoverWell incubation chamber gasket (40 mm × 22 mm × 0.2 mm; Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) using an Eppendorf pipette. The Si wafer was placed on top of the gasket and the chamber was turned upside down. A photomask (custom-printed on a MIVA 26100 photoplotter; 100 000 dpi) was placed on top and covered with a microscope glass slide (76 mm × 26mm × 1mm; Carl Roth, Karlsruhe, Germany). The chamber was sealed by clamps, as shown in the schematic. Poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PDMAAm) hydrogel microdots were obtained through photopolymerization by exposure of the unmasked regions to UV light (200 W mercury short arc lamp, 259 mW cm⁻²). The exposure time was varied as described in the Results section. Unreacted prepolymer mixture was removed by flushing the wafer with deionized water. Continuous hydrogel

films were produced without the photomask under otherwise identical conditions to obtain sufficient materials for Kr physisorption analysis.



Al₂O₃ microdots. The hydrogel dots were swelled in a saturated aluminum nitrate solution (1.9 mol·L⁻¹) overnight and then treated with the vapor of an aqueous ammonia solution (12.5 wt-%) for 3 h at 60 °C to convert Al(NO₃)₃ to Al(OH)₃/AlO(OH). The material was dried overnight at 60 °C, followed by calcination under air in a tube furnace for 4 h at 500 °C (heating rate 1 °C min⁻¹) to create Al₂O₃ and to combust the hydrogel.

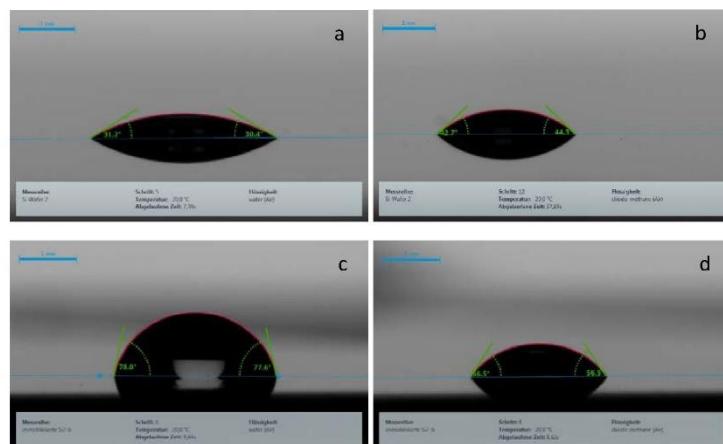


Figure S1. For calculating the surface free energy of the silicon wafer, contact angle measurements with water and diiodo methane were performed. The wafer was washed with water and ethanol for ca. 15 min. in an ultrasonic bath before immobilization. Contact angles of water (ultrapure) and diiodo methane (analytical purity) were measured at 20 °C in air before and after anchoring of the adhesion promoter. Left and right contact angles were measured separately 20 times (within 1 minute) and averaged. The images show water (a,c) and diiodo methane (b,d) before (a,b) and after (c,d) anchoring of the adhesion promoter.

Table S1. Contact angle data.

	contact angle (standard deviation) / °		free surface energy (standard deviation) / mN/m
	water	diiodo methane	
before	30.75 (0.83)	43.56 (1.26)	67.58 (1.23)
after	77.68 (0.33)	56.55 (0.29)	37.17 (0.32)

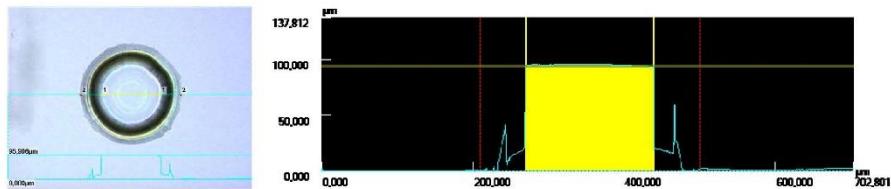


Figure S2. Top view (left) and cross section view (right) of an example dry hydrogel microdot (prepared by illuminating for 12.5 seconds) studied by confocal laser scanning microscopy. The measured height is 95 μm , the bottom diameter (between red lines) is 289 μm , and the top diameter (yellow region) is 168 μm .

Table S2. Dimensions of dry hydrogel microdots prepared by using variable illumination time.

illumination time / s	dimensions determined by SEM / μm			by confocal laser microscope / μm		
	bottom diameter	top diameter	height	bottom diameter	top diameter	height
7.5	261	119	62	251 (10)	88 (19)	62 (7)
10	282	147	75	282 (1)	147 (2)	69 (3)
12.5	288	167	93	286 (9)	160 (17)	98 (3)
15	262	211	104	261 (6)	186 (8)	103 (4)
20	276	236	131	286 (7)	215 (9)	135 (6)
25	295	248	118	288 (14)	242 (9)	116 (3)

- [1] D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, 1741–1747.
- [2] D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, 1970, **2**, 66–81.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- [4] K. N. Plunkett, M. L. Kraft, Q. Yu, J. S. Moore, *Macromolecules*, 2003, **36**, 3960–3966.

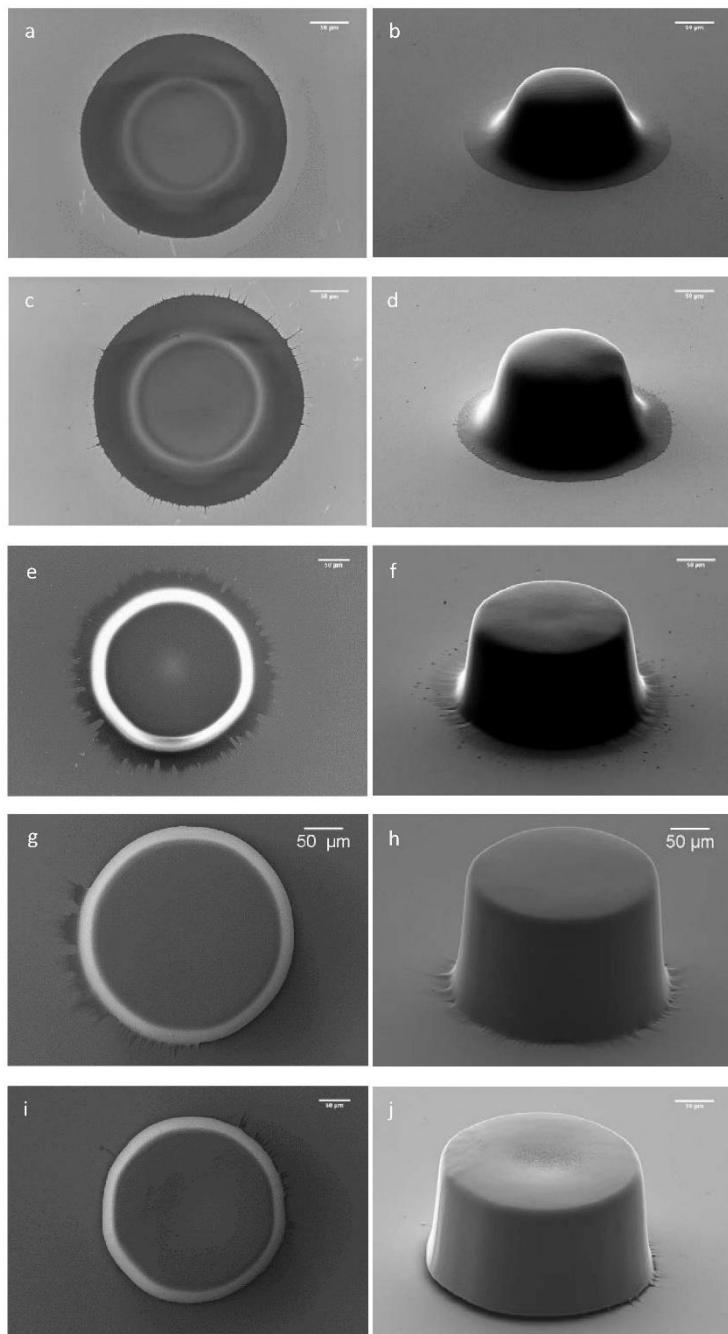


Figure S3. SEM images of example dots of dry hydrogel microdots prepared by illuminating for 7.5 s (a,b), 10 s (c,d), 15 s (e,f), 20 s (g,h), and 25 s (i,j).

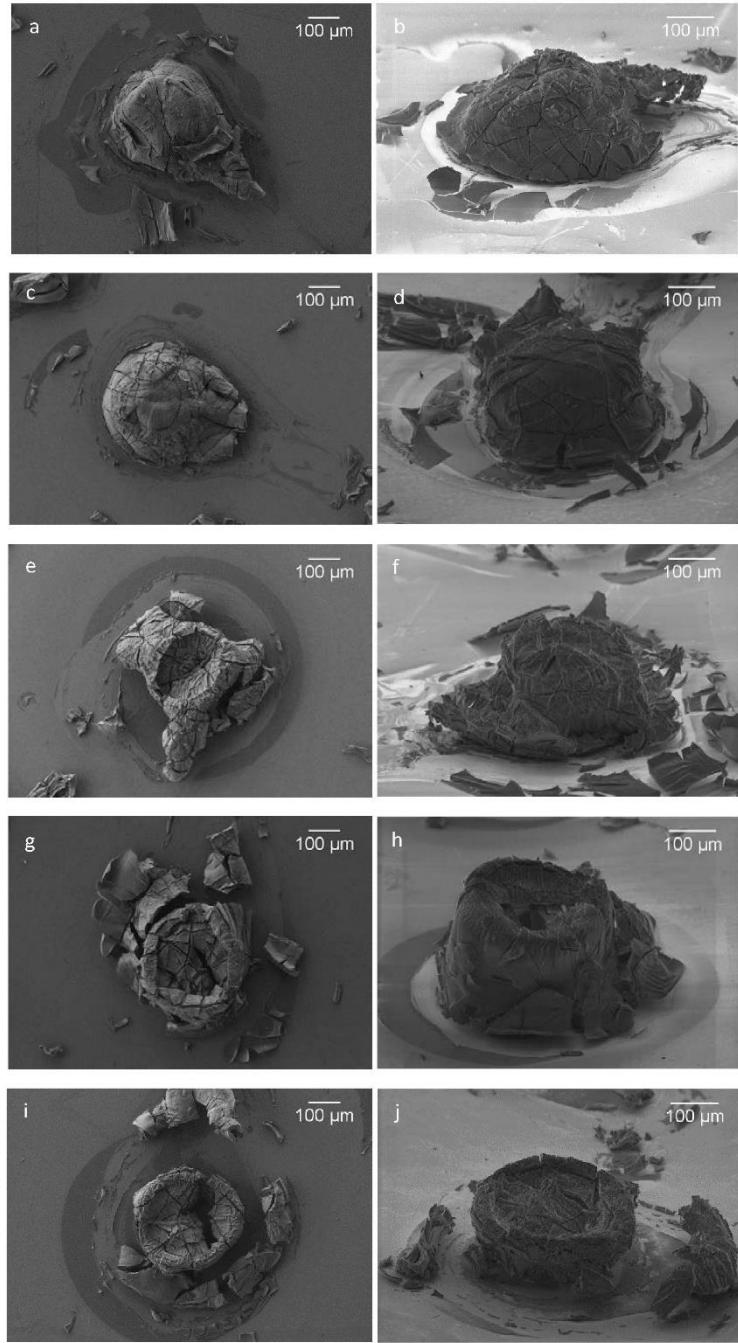


Figure S4. SEM images of Al_2O_3 prepared by using the hydrogel microdots shown in Fig. S3 as templates.

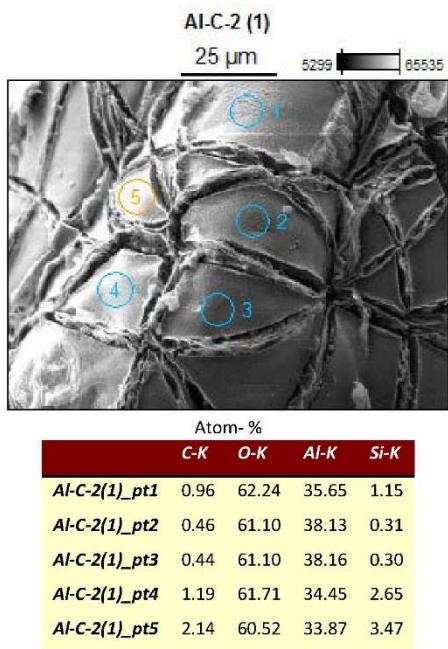


Figure S5. Example EXD study of the surface of an Al_2O_3 microdot (illumination time: 12.5 s) at 5 distinct positions.

Table S3. EDX analysis of micro-patterned Al_2O_3 dots

illumination time / s	O / %	Al / %	Si / %	C / %
7.5	57.86	41.11	0.62	0.41
10	59.31	39.92	0.28	0.50
12.5	61.10	38.16	0.30	0.44
15	59.31	40.03	0.32	0.34
20	60.81	38.43	0.14	0.62
25	59.76	39.58	0.17	0.49