(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/012333 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2006/001363

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2006 (29.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 036 684.8 29. Juli 2005 (29.07.2005) DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **HOFINGER, Jürgen** [DE/DE]; Pestitzer Str. 12, 01187 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **POMPE, Wolfgang** [DE/DE]; Buchenweg 15, 01737 Hartha (DE). **MERTIG, Michael** [DE/DE]; Altwölfnitz 6, 01169 Dresden (DE). **KIRCHNER, Alexander** [DE/DE]; Moosweg, 02906 Niesky (DE). **SCHREIBER, Nina** [RU/DE]; Dorfhainer Str. 36 /101, 01189 Dresden (DE). **BLÜHER, Anja** [DE/DE]; Bayreuther Str. 2, 01187 Dresden (DE). **ROOS, Steffen** [DE/DE]; Rosenbergstr. 4, 01277 Dresden (DE). **KECK, Daniela** [DE/DE]; Gambrinusstr. 16, 01159 Dresden (DE). **KATZSCHNER, Beate** [DE/DE]; Am Viehbigt 89f, 01814 Reinhardtsdorf (DE).

(74) Anwalt: **KAILUWEIT & UHLEMANN**; Bamberger Str. 49, 01187 Dresden (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** SUBSTRATE WITH SPATIALLY SELECTIVE METAL COATING METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** SUBSTRAT MIT RAÜMLICH SELEKTIVER METALLBESCHICHTUNG, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE DESSEN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a substrate with spatially selective metal coating and method for production thereof wherein the regions of metal coating on the substrate can be influenced. The invention further relates to the use of such substrates for catalysts, solid body electrolyte sensors or optical, transparent conducting layers. Said substrate with spatially selective metal coating the surfaces of which partly comprise biological templates with a metallic coating may be obtained by carrying out the metallic coating after deposition of the biological templates on the substrate.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Substrate mit räumlich selektiver Metallbeschichtung, Verfahren zu deren Herstellung, wobei, die Orte der Metallbeschichtung auf dem Substrat beeinflusst werden können. Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Substrate für Katalysatoren, Festkörperelektrolytsensoren oder optisch, transparente leitfähige Schichten. Die erfindungsgemäßen Substrate mit räumlich selektiver Metallbeschichtung, deren Oberfläche teilweise biologische Template mit einer metallischen Beschichtung aufweisen, sind dadurch erhältlich, dass die metallische Beschichtung erst nach Abscheidung der biologischen Template auf dem Substrat erfolgt.

WO 2007/012333 A2

Substrat mit räumlich selektiver Metallbeschichtung, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft Substrate mit räumlich selektiver Metallbeschichtung, Verfahren zu deren Herstellung, wobei die Orte der Metallbeschichtung auf dem Substrat beeinflusst werden können. Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Substrate für Katalysatoren, Festkörperelektrolytsensoren oder optisch, transparente leitfähige Schichten.

Als Katalysatoren werden Stoffe bezeichnet, die die Aktivierungsenergie zum Ablauf einer bestimmten Reaktion herabsetzen, dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne bei der Reaktion verbraucht zu werden. Als Katalysatoren sind kolloidale Metalle bekannt, die durch Reduktion von Metallsalzen oder Metallkomplexen hergestellt werden.

Wesentlichen Einfluss auf die Aktivität von Edelmetallkatalysatoren haben einerseits die Größe, die Art und Verteilung der metallisch aktiven Cluster, andererseits aber auch deren Zugänglichkeit innerhalb der Trägerstrukturen.

Von Sleytr. et al. wurde in WO 89/09406 ein Verfahren zur Immobilisierung bzw. Ablagerung von Molekülen bzw. Substanzen auf einem Träger patentiert. Der Träger besteht dabei aus mindestens einer Schicht identischer Protein enthaltender Moleküle, die in Form eines Kristallgitters mit einer Gitterkonstante 1 bis 50 nm angeordnet sind.

In WO 97/48837 sind metallische Nanostrukturen auf der Basis selbstassemblierter, geometrisch hochgeordneter Proteine sowie ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben. Die assemblierten Proteine werden dabei mit einem Metallsalz oder Metallkomplex aktiviert und können anschließend stromlos in einem Metallisierungsbad unter für Proteine verträglichen Bedingungen metallisiert werden.

Ebenfalls von Sleytr et al. wird in AT 410 805 B ein Verfahren zur Abscheidung von S-Schicht-Proteinen beschrieben, bei denen die S-Schicht-Proteine eine elektrische Nettoladung aufweisen, und durch Einstellung des elektrischen Potenzials der Trägeroberfläche eine elektrochemische Potenzialdifferenz zwischen der Lösung und der Trägeroberfläche hergestellt wird, unter deren Wirkung sich die S-Schicht-Proteine aus der Lösung auf die Trägeroberfläche anreichern.

Zur selektiven Belegung von Oberflächen mit Edelmetallen sind Veröffentlichungen bekannt, die Anwendungen aus dem Bereich Mikroelektronik betreffen. So wird in DE 692 31 893 T2 ein Verfahren für die stromlose Metallisierung beschrieben, bei dem durch Vorbehandlung des Substrats mit chemischen Gruppen eine selektive Abscheidung von Metallen stattfindet.

In DE 199 52 018 C1 wird dagegen ein Verfahren beschrieben, bei dem im Nanometerbereich dekorierte Substrate hergestellt werden. Das Verfahren basiert dabei auf der Positionierung von polymeren Kern-Schale-Systemen in Vertiefungen einer durch lithographische Techniken strukturierten Photolackschicht.

Alle in der Literatur beschriebenen Techniken erreichen eine selektive Abscheidung von Metallen auf Oberflächen entweder seriell durch einen Schreib- oder Positioniervorgang mit Hilfe einer positionierbaren Vorrichtung oder über Abdeckverfahren. Serielle Prozesse sind insbesondere bei der Herstellung kleiner Strukturen sehr langsam und daher für viele Anwendungen zu teuer. Bei Abdeckverfahren können vorgefertigte Muster z.B. mit Hilfe lithografischer Masken oder durch Stempeltechniken auf die Oberfläche übertragen und somit mehrfach verwendet werden. Sowohl die seriellen als auch die Abdeckmethoden setzen allerdings die Zugänglichkeit der Oberfläche für den Strukturierungsvorgang voraus.

DE 199 30 893 B4 offenbart die Verwendung hochgeordneter Proteine, die mit inselförmig angeordneten Clustern eines katalytisch aktiven Metall besetzt sind als trägerfixierter Katalysator für chemische Hydrierungen, bei denen die mit Clustern belegten Proteine unverändert bleiben. Die hochgeeordneten Proteine dienen dabei als Träger, auf dem sich metallische Cluster in mehr oder weniger regelmäßiger Form abscheiden, das heisst eine Strukturierung der Cluster wird im besten Fall durch die regelmäßige Struktur der selbstorganisierten Proteine erreicht . Eine Nutzung der Proteine für die selektive Abscheidung der metallischen Cluster auf dem darunter liegenden Substrat durch eine unvollständige Belegung und damit die Verhinderung einer Metallabscheidung an den nicht erwünschten Orten wird nicht offenbart.

DE 102 28 056 A1 beinhaltet ein Verfahren zur Schaffung von Nukleationszentren für das selektive heterogene Wachstum von Metallclustern auf DNA-Molekülen. Die DNA-Moleküle werden dabei in einer wässrigen Lösung in Anwesenheit von Metallsalzen und Reduktionsmitteln metallisiert. Die Nukleationszentren wirken dabei als besonders gutes Templat, so dass bei einer geeigneten Prozessführung die homogene Nukleation von Metallclustern in der Lösung verhindert werden kann. Es befinden sich jedoch keine weiteren

Trägermaterialien in der Lösung, die ebenfalls als Nukleationskeime in Frage kommen können. Insbesondere werden die DNA-Moleküle nicht vor der Metallisierung auf Trägeroberflächen abgeschieden. Die Selektivität der Abscheidung bezieht sich somit auf die Unterdrückung der homogenen Nukleation sowie auf die Möglichkeit einer teilweisen Metallisierung der DNA-Moleküle durch Beeinflussung der Basensequenzen der DNA.

Neue Anwendungen katalytischer Verfahren, wie z.B. in der Brennstoffzellentechnik sowie immer größere Herausforderungen bei der Effektivität katalytischer Verfahren haben zur Entwicklung neuer Katalysatorträger geführt. Diese besitzen eine mehr oder weniger kontrollierte innere Mikrostruktur und bringen damit die zu katalysierenden Gase und Flüssigkeiten in intensiven Kontakt mit den katalytisch aktiven Zentren des Katalysators. Dabei sind jedoch bei weitem nicht alle auf dem Träger abgeschiedenen metallischen Cluster gleich aktiv. Genauso wenig sind alle abgeschiedenen Cluster für die zu katalysierenden Gase oder Flüssigkeiten gleich zugänglich. Aufgrund des hohen Preises und der zu erwartenden Verknappung von Edelmetallressourcen wäre daher eine bessere Nutzung der eingesetzten Edelmetalle in Katalysatoren anzustreben.

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in der Schaffung von Substraten mit einer räumlich selektiven Metallbeschichtung und Verfahren zu deren Herstellung, bei denen die Orte der Metallbeschichtung auf dem Substrat beeinflusst werden können.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Substrat mit räumlich selektiver Metallbeschichtung gelöst, dessen Oberfläche teilweise biologische Template mit einer metallischen Beschichtung aufweist und das dadurch erhältlich ist, dass die metallische Beschichtung erst nach Abscheidung der biologischen Template auf dem Substrat erfolgt.

Die Metallbeschichtung befindet sich erfindungsgemäß auf dem biologischen Templat.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind die biologischen Template Surface-Layer-Proteine (S-Layer).

Die metallische Beschichtung kann aus Metallclustern und/oder mindestens einer Metallschicht bestehen. Dabei können Metallcluster und Metallschicht aus unterschiedlichen

Metallen bestehen. Als Metalle werden vorzugsweise Edelmetalle, wie z. Bsp. Pt, Pd eingesetzt.

Das Substrat besteht vorzugsweise aus Al_2O_3, Silizium, Kohlenstoff, oder einem Festkörperelektrolyten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Substrates mit einer räumlich selektiven Metallbeschichtung gelöst, bei dem biologische Template auf den Substraten abgeschieden und anschließend unter für die biologischen Template verträglichen Bedingungen metallisiert werden oder bei dem biologische Template in Metallsalzlösung aktiviert, danach auf den Substraten abgeschieden und anschließend unter für die biologischen Template verträglichen Bedingungen metallisiert werden .

Erfindungsgemäß erfolgt die Metallbeschichtung nicht direkt auf den Substraten, sondern auf biologischen Templaten, mit denen die Substrate zuvor beschichtet werden. Die biologischen Template erlauben dabei aufgrund ihrer wählbaren Größe und chemischen oder physikalischen Eigenschaften eine Kontrolle des Abscheideortes. Nach einer Ausgestaltung der Erfindung können die biologischen Template vor Abscheidung auf der Substratoberfläche in Metallsalzlösung aktiviert werden. Damit wird bereits vor der Beschichtung des Substrates die Wirksamkeit der Nukleationszentren des Biotemplates erhöht und der Metallisierungsprozess am Substrat kann beschleunigt werden. Die Aktivierung wird dabei durch Mischung einer Suspension der Biotemplate mit einer Metallsaltzlösung über mehrere Stunden erreicht.

Als biologische Template werden selbstorganisierende biologische Template, vor allem Surface-Layer-Proteine (S-Layer) bevorzugt.

Zahlreiche Bakterien bilden in ihren Zellwänden periodische Proteinmembranen aus. In ihnen sind Nanoporen mit speciesabhängiger Kristallsymmetrie in großer Regelmäßigkeit angeordnet. Der Abstand benachbarter gleicher morphologischer Einheiten beträgt je nach Art 5 bis 30 Nanometer. Da die Struktureinheiten aus identischen Proteinen oder Glycoproteinen aufgebaut sind, weisen sie eine präzise räumliche Modulation der physikalisch-chemischen Oberflächeneigenschaften auf. Das macht sie zu einem idealen Objekt für den Aufbau von artifiziellen supramolekularen Strukturen. Auf ihnen können regelmäßig angeordnete

nanometergroße Metallclusteranordnungen erzeugt werden. Die Fähigkeit zur Selbstorganisation der Monomere erlaubt es, die zweidimensionalen Proteinanordnungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche auf Festkörperoberflächen als großflächige Proteinmembranen zu rekonstituieren. Damit ist es möglich, mit Hilfe der S-Layer auf Oberflächen von Katalysatorenträgern oder Sensoren metallische Nanostrukturen definiert abzuscheiden.

Als Metalle werden vorzugsweise Edelmetalle abgeschieden. Als Methode zur Metallabscheidung der metallischen Cluster auf einem biologischen Templat wird die stromlose Metallisierung bevorzugt. Dabei werden Metallkomplexe an eine Oberfläche gebunden und durch einen anschließenden Prozess zu Metallen reduziert und Metallcluster gebildet.

Nach der Erfindung wird zunächst das biologische Templat auf dem Substrat, z. Bsp. einem für Katalysatoren geeigneten, abgeschieden. Die biologischen Template wirken dann als Keime für eine bevorzugte Abscheidung von Edelmetallclustern auf ihrer Oberfläche, da die Metallabscheidung auf dem Templat gegenüber einer direkten Abscheidung auf dem Substrat energetisch begünstig ist. Eine selektive Abscheidung der Membran an den für die Katalyse bevorzugten Stellen kann somit bei geeigneter Prozessführung zu einer ausschließlichen Abscheidung von katalytisch aktiven Edelmetallclustern in der für die gewünschte katalytische Reaktion optimalen Form auf dem Substrat führen.

In einer weiteren Ausführungsform werden bereits in einer Metallsalzlösung Metallkomplexe an die membranartigen Strukturen gebunden. Nach kontrollierter Abscheidung an die gewünschten Stellen auf dem Substrat werden die Metallkomplexe durch geeignete Prozesse zu metallischen Clustern reduziert.

Bei Abscheidung biologischer Template auf mit Meso- oder Nanoporen versehenen Substratoberflächen ist die Abscheidung aufgrund der Größe und Struktur der biologischen Template steuerbar, so dass in der anschließenden Metallbeschichtung für die Katalyse erreichbare bzw. wirksame Zentren geschaffen werden. Die Eindiffusion von Edelmetallkomplexen sowie die Abscheidung von Edelmetallclustern in größere Tiefen des porösen Substrates ist aufgrund der geringen Zugänglichkeit für die zu katalysierenden Gase oder Flüssigkeiten nicht vorteilhaft. Die selektive Metallabscheidung auf dem biologischen Templat verhindert die Entstehung unwirksamer Metallcluster und damit den unkontrollierten Verlust der teuren Edelmetallressourcen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung besitzt das biologische Templat eine bezüglich dessen Eigenschaft als Keimbildner sowie bezüglich dessen geometrischen Form regelmäßige Nanostruktur, die im Prozess der Abscheidung der metallischen Cluster eine homogene und dichte Anordnung in enger Größenverteilung unterstützt.

Erfindungsgemäß werden für die Belegung der Oberfläche biologische Template verwendet. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Strukturierungsmethoden können zur selektiven Abscheidung weitere Techniken verwendet werden:

- Durch den Einfluss der Adsorption von Biotemplaten in Lösung auf Oberflächen kann eine selektive Belegung durch lokal unterschiedliche Strömungsbedingungen erfolgen. So kann bei Durchströmung komplexer Trägerstrukturen mit inneren Oberflächen eine selektive Beschichtung unterschiedlich stark von der Strömung erfasster Bereiche erfolgen. Bei entsprechend geringer Konzentration der Biomoleküle in Lösung kann durch Erhöhung der Durchströmgeschwindigkeiten und / oder durch eine längere Durchströmung an den stark durchströmten Bereichen eine vollständige Bedeckung der Oberflächen mit Biotemplaten erreicht werden. In den schwach durchströmten Bereichen werden in der selben Zeit dagegen wesentlich weniger Biomoleküle aus der Lösung angeboten, sodass eine Abscheidung in viel geringerem Maße stattfindet. Bei üblichen Tauchbeschichtungen ist ein gegenteiliger Effekt zu beobachten, da sich die Beschichtungslösung bei der Trocknung gerade in schwach durchströmten Bereichen besonders gut hält.

- Je nach Größe der Biotemplate oder deren Aggregate kann das Eindringen in Poren der zu beschichtenden Oberfläche behindert werden. Die Biotemplate werden dann nur auf der Oberfläche oder in Poren ab einer bestimmten Größe selektiv abgeschieden. Biomoleküle besitzen einen definierten Aufbau und liegen daher in einer ebenso definierten Größe vor. Darüber hinaus kann die Größe der Biomoleküle durch die Bildung von Aggregaten gesteuert werden. Dabei ist eine Kontrolle der Anzahl der beteiligten Biomoleküle möglich, um wiederum einer definierte Größe zu erzeugen.

- Spezifische Bindungsmechanismen von biologischen Templaten können genutzt werden, um eine Variation von chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften auf Werkstoffoberflächen für eine selektive Abscheidung zu erreichen. Die direkte Abscheidung von metallischen Clustern ist dagegen wesentlich unspezifischer.

- Die Abscheidung von biologischen Templaten kann durch elektrische Felder gesteuert werden. Dieser Effekt kann auch gezielt für eine selektive Belegung der Oberfläche mit Biotemplaten genutzt werden. Im Gegensatz der metallischen Cluster können bei Biomolekülen unterschiedliche Oberflächenladungen genutzt werden, um eine bevorzugte Abscheidung auf Bereichen der Substratoberfläche zu erreichen, die eine entgegengesetzte Ladung aufweisen und damit eine elektrostatische Anziehung bewirken. Ebenso kann eine Ladung auf der Substratoberfläche mit gleichem Vorzeichen damit eine Abscheidung verhindern. Eine variierende Oberflächenladung kann beispielsweise sehr einfach über eine geometrische Strukturierung einer geladenen Oberfläche erreicht werden. Die Ladungen konzentrieren sich dann an lokalen Ecken und Kanten.

Für gewöhnlich findet bei der chemischen Beschichtung von Oberflächen mit Metallen über eine Reduktion die Bildung von Clustern sowohl in der Lösung (homogene Nukleation) als auch auf dem zu beschichtenden Substrat statt. Es ist bekannt, dass mit Hilfe einer geeigneten Vorbehandlung von Oberflächen und entsprechender Prozessführung die homogene Nukleation weitgehend unterdrückt werden kann. Die Bildung der metallischen Cluster findet dann ausschließlich auf der Oberfläche statt und führt zu deren mehr oder weniger gleichmäßigen Bedeckung. Durch die erfindungsgemäße selektive Belegung der Oberfläche mit biologischen Templaten kann jedoch nicht nur die homogene Nukleation in der Lösung verhindert werden, sondern auch die Belegung benachbarter, biotemplatfreier Bereiche mit metallischen Clustern. Erst dadurch wird die selektive Beschichtung der Oberfläche mit Biotemplaten in eine selektive Beschichtung mit metallischen Clustern oder Schichten übertragen.

Dieser Effekt tritt bei bisherigen Substraten für Katalysatoren nicht auf und war daher nicht zu erwarten.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Vermeidung der Abscheidung von Metallen an Stellen, wo dies die Anwendung nicht erfordert oder der Anwendung abträglich ist. Beispiele dafür sind die Edelmetallkatalyse, bei der die Abscheidung von Edelmetallen, die nicht an der katalytischen Reaktion teilnehmen, einen signifikanten Kostenfaktor darstellen sowie Sensoroberflächen, bei denen der sensorische Effekt erst durch eine Strukturierung der Schicht entsteht.

Auf den biologischen Templaten können sowohl Metallcluster und/oder Metallschichten abgeschieden werden. Metallcluster und Metallbeschichtung können aus unterschiedlichen Metallen bestehen. Bevorzugt werden Edelmetalle, wie z. Bsp. Platin, Palladium.

Die Abscheidung von metallischen Clustern stellt bei der Beschichtung dabei immer den ersten Schritt dar. Eine fortgesetzte Clusterabscheidung führt zunächst zum gegenseitigen Kontakt einer immer größeren Anzahl von Clustern, so dass schließlich geschlossene Schichten entstehen. Sobald eine durchgehende Leitfähigkeit erreicht ist, kann der Prozess auch mit elektrochemischen Beschichtungstechniken fortgesetzt werden. Wenn die im ersten Schritt abgeschiedenen Cluster aus hinreichend edlen Metallen bestehen, kann die weitere Beschichtung auch mit anderen Metallen wie z.B. Nickel, Cobalt oder Kupfer fortgesetzt werden. Dazu werden Verfahren der stromlosen Metallisierung nach dem Stand der Technik angewandt.

Als Substrate werden für das Verfahren Substrate aus Al_2O_3, Silizium, Kohlenstoff, einem Festkörperelektrolyten oder einer transparenten, elektrisch leitfähigen Schicht verwendet.

Zur Erfindung gehört auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Substrate für Katalysatoren, Festkörperelektrolytsensoren oder optisch transparente, elektrisch leitfähige Schichten verwendet werden.

Heterogene Katalysatoren bestehen aus einem Träger, der mit den zu katalysierenden Gasen oder Flüssigkeiten durchströmt wird. Der Träger besteht aus einem katalytisch aktivem Werkstoff oder ist im Falle von Edelmetallkatalysatoren mit Partikeln des katalytisch aktiven Edelmetalls beschichtet. Im Gegensatz zu einer geschlossenen metallischen Beschichtung bietet die Abscheidung feiner Cluster typischerweise im Bereich von 1 bis 50 nm den Vorteil einer größeren Oberfläche bei gleichem eingesetzten Edelmetallvolumen. Um die Oberfläche weiter zu vergrößern ist es üblich, die Abscheidung der metallischen Cluster auf einem Zwischenträger vorzunehmen, der meist ebenfalls in Form von Partikeln vorliegt und auf dem eigentlichen Träger als Beschichtung abgeschieden wird. Dieser Zwischenträger besitzt eine große innere Oberfläche (z.B. Gamma-Aluminiumoxid oder Aktivkohle). Somit können darauf wesentlich mehr Edelmetallpartikel abgeschieden werden als auf der eigentlichen Trägeroberfläche, so dass die katalytische Aktivität erhöht wird. Das Eindringen der Metallsalzlösung in die Porenstruktur des Zwischenträgers verläuft jedoch relativ unkontrolliert. Ein erheblicher Anteil der gesamten Porosität dieser Materialien entfällt jedoch auf sehr kleine Poren. Aufgrund des hohen Strömungswiederstandes ist somit ein Kontakt der

zu katalysierenden Gase oder Flüssigkeiten in der Anwendung erschwert oder gar nicht möglich. Die erfindungsgemäße Verwendung biologischer Template ermöglicht in diesem Fall eine Selektion der Abscheideorte aufgrund der Templatgröße. Die nachfolgende Abscheidung der metallischen Cluster auf der biologischen Struktur verhindert somit den unkontrollierten Verlust der teuren Edelmetallressourcen bei gleich bleibender katalytischer Aktivität.

Durch die erfindungsgemäße Beschichtung lassen sich Substratoberflächen mit einem hohen Anteil an Dreiphasengrenzflächen (Metallbeschichtung/Substrat-Gasphase/Flüssigkeitsphase) schaffen). Derartige Substrate eignen sich für Festkörperelektrolytsensoren.

Die erfindungsgemäßen Substrate eignen sich auch für optisch transparente, elektrisch leitfähige Schichten, z. Bsp. Displays. Auf optisch transparenten leitfähigen Substraten werden dazu biologische Template abgeschieden, die dann metallisiert werden. Bei dem Aufbau von Displays werden Schichten benötigt, die elektrische Ladungen ableiten können. Naturgemäß müssen diese Schichten jedoch gleichzeitig eine hohe optische Transparenz besitzen, um deren optische Funktion nicht zu beeinträchtigen. Ebenso gibt es viele Anwendungen zur Beschichtung von nicht leitfähigen Substraten, bei denen die Verminderung der elektrostatischen Aufladung vorteilhaft ist. Gleichzeitig soll jedoch das Aussehen nicht verändert werden.

Anhand beigefügter Darstellungen werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert. Dabei zeigen

Fig. 1 REM-Aufnahme eines Substrates nach Ausführungsbeispiel 1

Fig. 2 DSC-Diagramm

Fig. 3 DSC-Diagramm

Ausführungsbeispiel 1

Gezielte Belegung von Oberflächen mit Metallclustern durch gesteuertes Beschichten mit biologischen Templaten (S-Layer-Patches von *Bacillus sphaericus NCTC 9602*).

Die Präparation der S-Layer orientiert sich an der Veröffentlichung von Engelhard H.; Saxton, W.; Baumeister, W., „Three-dimensional structure of tetragonal surface layer of

Sporosarcina urea", J. Bacteriol. **168 (1)**, 309, 1986. Der Standardpuffer für die Aufbewahrung bei 4 °C der isolierten und gereinigten S-Layer besteht aus einer 50 mM TRIS/HCl-Lösung, unter Zusatz von 3 mM NaN_3 und 1mM $MgCl_2$.

Die S-Layer-Lösung für alle weiteren experimentellen Arbeiten hat standardmäßig eine Konzentration von 10 mg/ml.

Eine mindestens 24 h zuvor angesetzte 3 mM K_2PtCl_4 Lösung wird entsprechend den Berechnungen zur Belegung des Proteins mit Metallclustern mit 13 µl der Proteinlösung versetzt. Die Wechselwirkung zwischen S-Layer-Lösung und Metallkomplexlösung findet in einer Zeit von 24 h und unter Lichtabschluss statt. Nach dieser Inkubationszeit ist bereits die für die eine Clusterbildung notwendige Anzahl der Metallkomplexe an das Templat angebunden. Nach Zugabe des von Al_2O_3-Partikeln als Substrat und einer wiederum 24 h dauernden Adsorptionszeit, in welcher die aktivierten Biomoleküle sich an das Substrat anlagern, wird das Substratmaterial aus der Lösung entfernt und mehreren Waschschritten unterzogen. Durch die sich anschließende Zugabe von Hydrazin als Reduktionsmittel zum beschichteten Substrat werden die angebundenen Metallsalzkomplexe zu Edelmetallclustern reduziert.

Die so hergestellten, unter anderem katalytisch aktiven Materialien werden zur Charakterisierung und Untersuchung auf leitfähige Folien aufgebracht und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. **Fig. 1** zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchermaßen hergestellte Probe. Deutlich erkennbar ist die ausschließliche Abscheidung der Metallcluster auf den Bereichen mit biologischem Material. Das Beispiel demonstriert somit die Möglichkeit einer selektiven Abscheidung von Metallclustern auf Substraten. Mit einer weiteren chemischen Metallbeschichtung nach dem Stand der Technik können die vorhandenen Cluster in geschlossene metallische Schichten überführt werden. Eine so hergestellte Oberfläche besitzt dann die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit bei einem gleichzeitig hohen Anteil an Dreiphasengrenzflächen (Metallbeschichtung – Substrat – Gasphase beziehungsweise Metallbeschichtung – Substrat – Flüssigkeitsphase). So hergestellte Substrate können als Festkörperelektrolytsensor mit besonders hoher Empfindlichkeit eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel 2

Gezielte Belegung von Oberflächen mit Metallclustern durch gesteuertes Beschichten mit biologischen Templaten wie in Ausführungsbeispiel 1, aber durch vorherige Rekristallisation von Proteinmonomeren an den jeweiligen Substraten.

Die standardmäßig verwendete S-Layer-Lösung wurde lyophilisiert und anschließend in einer 0,8 M TRIS-gepufferten Guanidin-Hydrochlorid-Lösung suspendiert, so dass die Endkonzentration der Proteinlösung 10 mg/ml beträgt. Nach einer Wechselwirkungszeit von 30 min zwischen den Reagenzien wird die Lösung in einen vorbereiteten Dialyseschlauch (VISKING Typ 27/32) oder eine Dialysekammer überführt und gegen Wasser sowie anschließend dem Standardpuffer ohne $MgCl_2$ dialysiert. Die nach diesem Schritt in dem Dialyseschlauch vorhandene Lösung wird in ein geeignetes Reaktionsgefäß überführt und bei 4 °C, 20 000 g für 10 min zentrifugiert. Das nach diesem Schritt entstandene Pellet wird verworfen, die überstehende Monomerlösung für die folgenden Arbeiten verwendet (Die Monomerlösung ist nach bisherigem Wissen etwa 5 Tage haltbar, danach bilden sich schon Selbstassemblierungsprodukte).

Die frisch hergestellte Monomerlösung wird unter Zugabe von $MgCl_2$ (Endkonzentration 1 mM) direkt an einem Si-Substrat zur Rekristallisation gebracht. Bei 30 °C und einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit rekristalliseren die Proteinmonomere innerhalb von 24 h am Si-Substrat in einer Monolage. Nach mehreren Waschritten wird das so funktionalisierte Si-Substrat mit einer Metallkomplexlösung in Kontakt gebracht, um anschließend wie in Ausführungsbeispiel 1 mit metallischen Clustern belegt zu werden.

Der Vorteil einer Rekristallisation von Proteinmonomeren direkt am Si-Substrat gegenüber der Abscheidung von S-Layer-Patches liegt in der Ausbildung einer Monolage an Protein und dem damit verbundenem geringerem Einsatz an biologischem Material. Der Anteil der mit Biotemplaten bedeckten Oberfläche kann über äußere Parameter (z.B. Temperatur, pH-Wert der Lösung beeinflusst werden. Das so hergestellte Substrat eignet sich wie in Ausführungsbeispiel 1 als Dreiphasengrenzfläche eines Festkörperelektrolytsensor.

Ausführungsbeispiel 3

Gezielte Belegung von abgaskatalytisch wirksamen Oberflächen mit Edelmetallclustern durch gesteuertes Beschichten mit biologischen Templaten (S-Layer-Patches von *Bacillus sphaericus NCTC 9602*), unter Umgehung des Einsatzes von Chloriden und Hydrazin.

Die Präparation der S-Layer orientiert sich an der Veröffentlichung von Engehard H.; Saxton, W,; Baumeister, W., „Tree-dimensional structure of tetragonal surface layer of Sporosarcina urea", J. Bacteriol. **168 (1)**, 309, 1986. Der Standardpuffer für die Aufbewahrung (4°C) der isolierten und gereinigten S-Layer besteht aus einer 50 mM Tris/HCl – Lösung, unter Zusatz von 3 mM NaN_3 und 1mM $MgCl_2$.

Die S-Layer Lösung für alle weiteren experimentellen Arbeiten hat standardmäßig eine Konzentration von 10 mg/l.

Alumiumoxid Partikel (je 100 mg) werden mit 825 µl der aktivierten S-Layer Lösung versetzt und 24 h Stunden zum Wechselwirken belassen. Hiernach wird zweimal mit dest. H_2O gespült.

Zu den mit S-Layer belegten Partikeln werden nun 10.83 ml $Pt(NO_3)_2$-Lösung gegeben, durchmischt und 72 h unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur inkubiert. Während dieser Zeit findet die für die Clusterbildung notwendige Bindung der Pt-Komplexe an die S-Layer Proteine statt.

Der Überstand wird verworfen und die Partikel noch zweimal mit dest. H_2O gespült.

Die folgende Reduktion zu metallischem Platin wird durch eine Gabe von 2,4 ml $NaBH_4$ zu den Aluminiumoxidpartikel induziert. Als Indikator für den Abschluss der Reduktion kann dabei die Gasentwicklung betrachtet werden. Diese sollte nach 30 – 60 min abgeschlossen sein.

Der Überstand wird erneut verworfen. Es folgen zwei Spülschritte mit je 10 ml dest. H_2O und eine Trocknung der Präparate bei 40°C.

Zur visuellen Charakterisierung der Pt-Clusterabscheidung eignen sich Rasterelektronen-mikroskopische Untersuchungen. Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität wird eine Referenzpräparation vorgenommen, die nach der gleichen Prozessvorschrift allerdings ohne die biologischen Template vorgenommen wird. **Fig. 2** zeigt die Ergebnisse einer DSC-

Messung (differentielle thermische Analyse) zur Beurteilung der katalytischen Aktivität. Der Katalysator unter Verwendung der biologischen Template zeigt eine vergleichbare katalytische Wirkung (Anspringtemperatur nur 10°C über dem Referenzkatalysator). Eine Bestimmung des enthaltenen Platins zeigt dagegen eine deutliche Einsparung (Reduktion des Platingehaltes von 1,1% auf 0,24%). Eine Wiederholung des Versuches mit geänderter Konzentration der Platinlösung unter Verwendung der Biotemplate zeigt, dass sowohl die katalytische Aktivität als auch die enthaltene Platinmenge im Katalysator von der im Prozess eingesetzten Platinkonzentration unabhängig ist. Dies deutet klar darauf hin, dass die abgeschiedene Menge an Platin nur durch das Biotemplat bestimmt und damit kontrolliert wird (**Fig. 3**).

Patentansprüche:

1. Substrat mit räumlich selektiver Metallbeschichtung, dessen Oberfläche teilweise biologische Template mit einer metallischen Beschichtung aufweist, erhältlich dadurch, dass die metallische Beschichtung erst nach Abscheidung der biologischen Template auf dem Substrat erfolgt.

2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die biologischen Template Surface Layer-Proteine (S-Layer) sind.

3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Beschichtung aus Metallclustern und/oder mindestens einer Metallschicht besteht.

4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Beschichtung aus Edelmetallen besteht.

5. Substrat nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Metallcluster und Metallschicht aus unterschiedlichen Metallen bestehen.

6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Al_2O_3, Silizium, Kohlenstoff, oder einem Festkörperelektrolyten besteht.

7. Verfahren zur räumlich selektiven Abscheidung von metallischen Clustern auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass biologische Template auf den Substraten abgeschieden und anschließend unter für die biologischen Template verträglichen Bedingungen metallisiert werden oder dass biologische Template in Metallsalzlösung aktiviert, danach auf den Substraten abgeschieden und anschließend unter für die biologischen Template verträglichen Bedingungen metallisiert werden

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass metallische Cluster und/oder Metallschichten abgeschieden werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallbeschichtung stromlos in mindestens einer Metallsalzlösung erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung der biologischen Template durch Änderung der Konzentration oder der Strömungsgeschwindigkeit der zur Abscheidung verwendeten biologischen Template, enthaltenden Lösung genutzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der biologischen Template sowie deren Bindungsmechanismen zur gezielten Abscheidung genutzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung der biologischen Template durch Anlegen elektrischer Felder gesteuert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die biologischen Template als Monomere auf dem Substrat rekristallisiert werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als biologische Template Surface Layer-Proteine (S-Layer) verwendet und mit Edelmetallen beschichtet werden.

15. Verwendung von Substraten nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für Katalysatoren, Festkörperelektrolytsensoren oder optisch, transparente leitfähige Schichten.

16. Katalysator, umfassend mindestens ein Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

17. Festkörperelektrolytsensor, umfassend mindestens ein Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

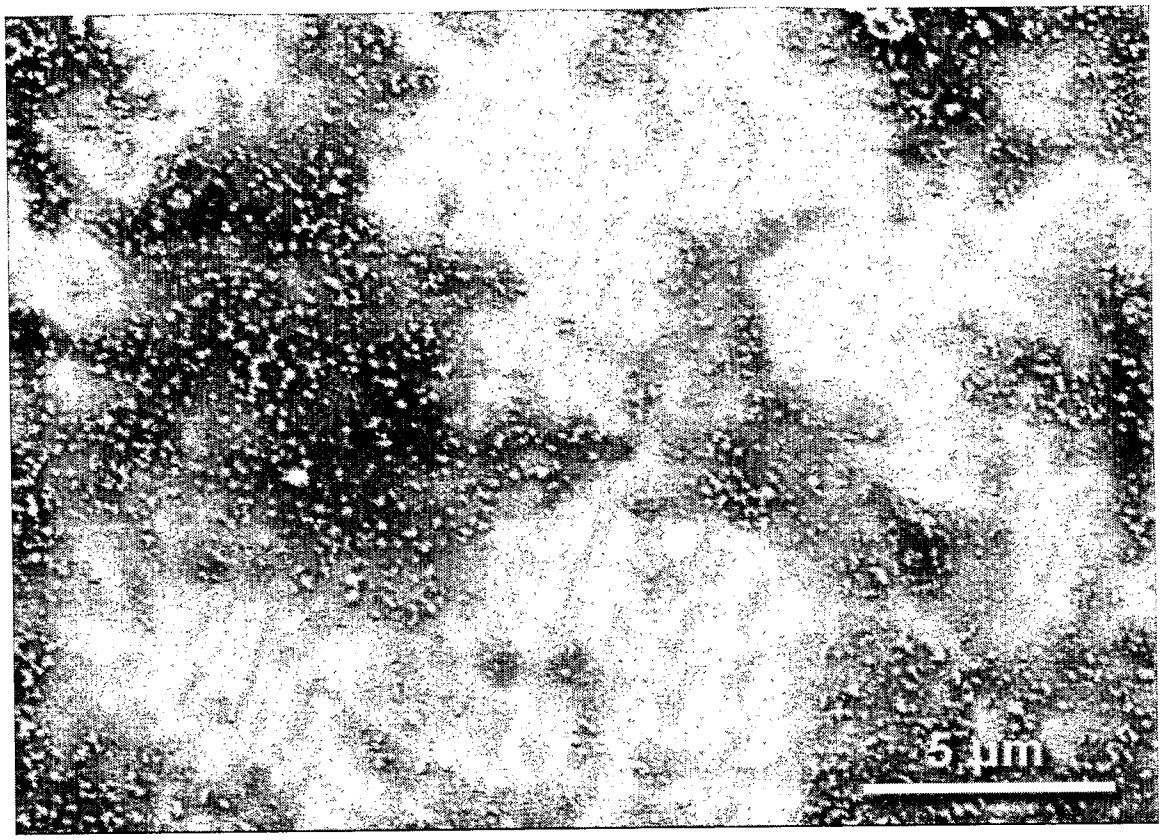


Fig. 1

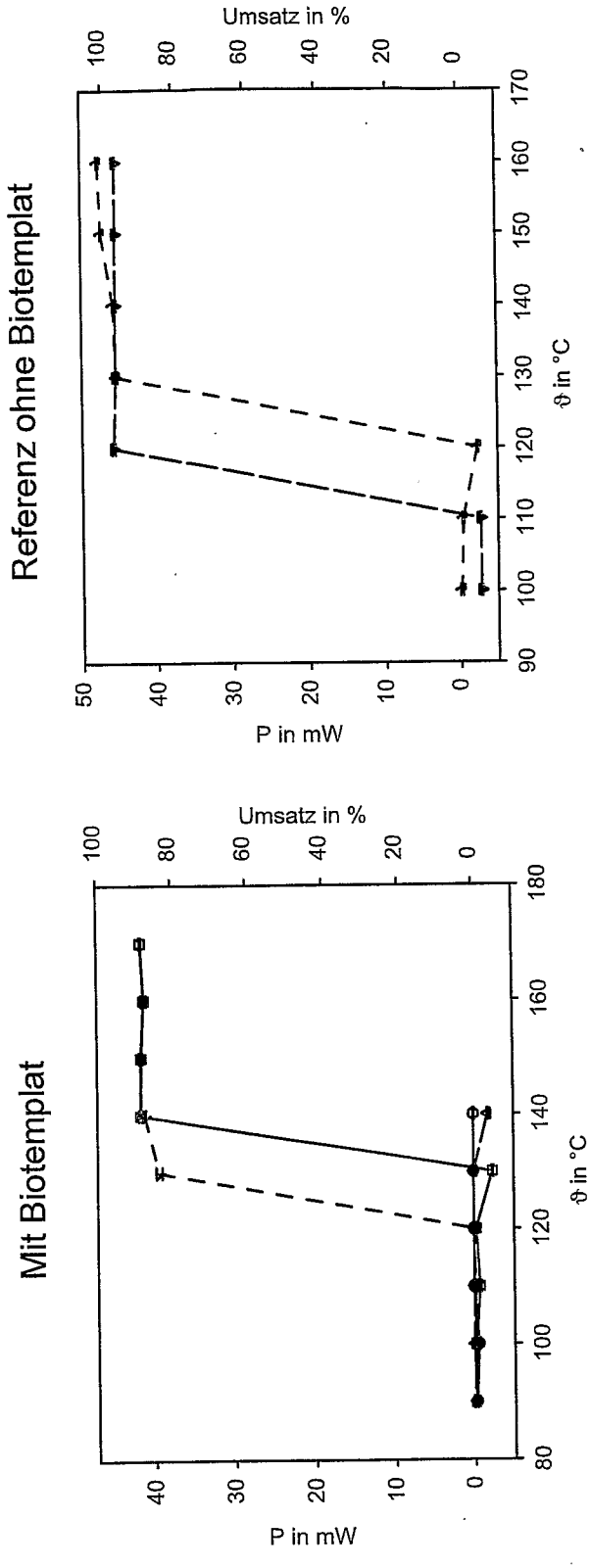
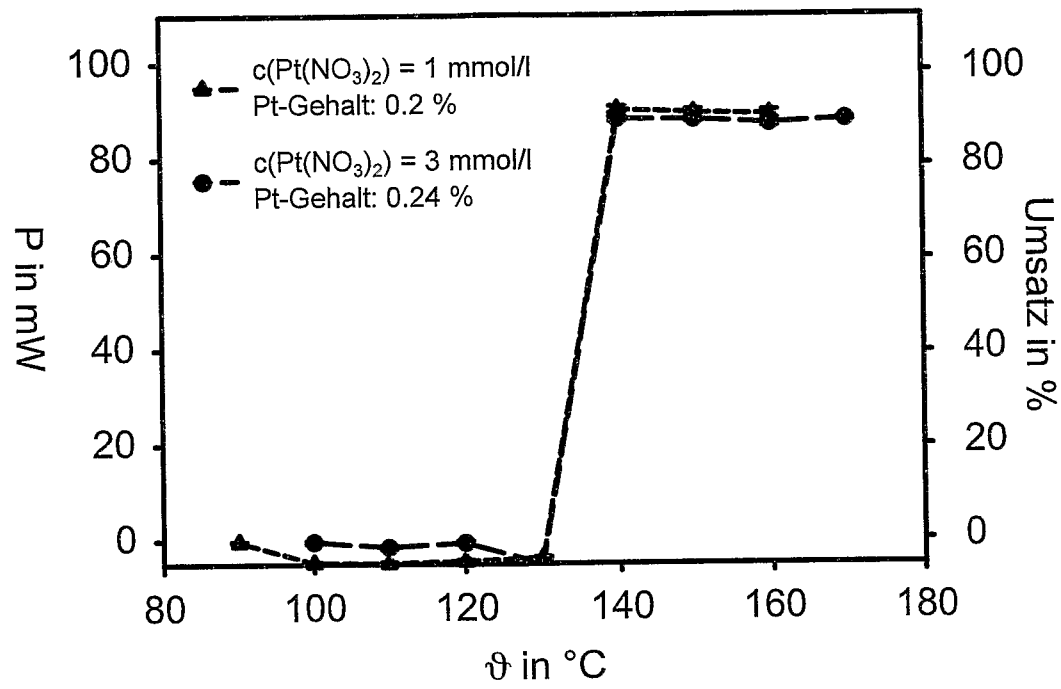

Referenz ohne Biotemplat
Umsatz in %
100
80
60
40
20
0
170
160
150
140
130
120
110
100
90
ϑ in °C
50
40
30
20
10
0
P in mW
Mit Biotemplat
Umsatz in %
100
80
60
40
20
0
180
160
140
120
100
80
ϑ in °C
40
30
20
10
0
P in mW

Fig. 2

Fig. 3


100
80
60
40
20
0
P in mW
c(Pt(NO3)2) = 1 mmol/l
Pt-Gehalt: 0.2 %
c(Pt(NO3)2) = 3 mmol/l
Pt-Gehalt: 0.24 %
100
80
60
40
20
0
Umsatz in %
80
100
120
140
160
180
ϑ in °C