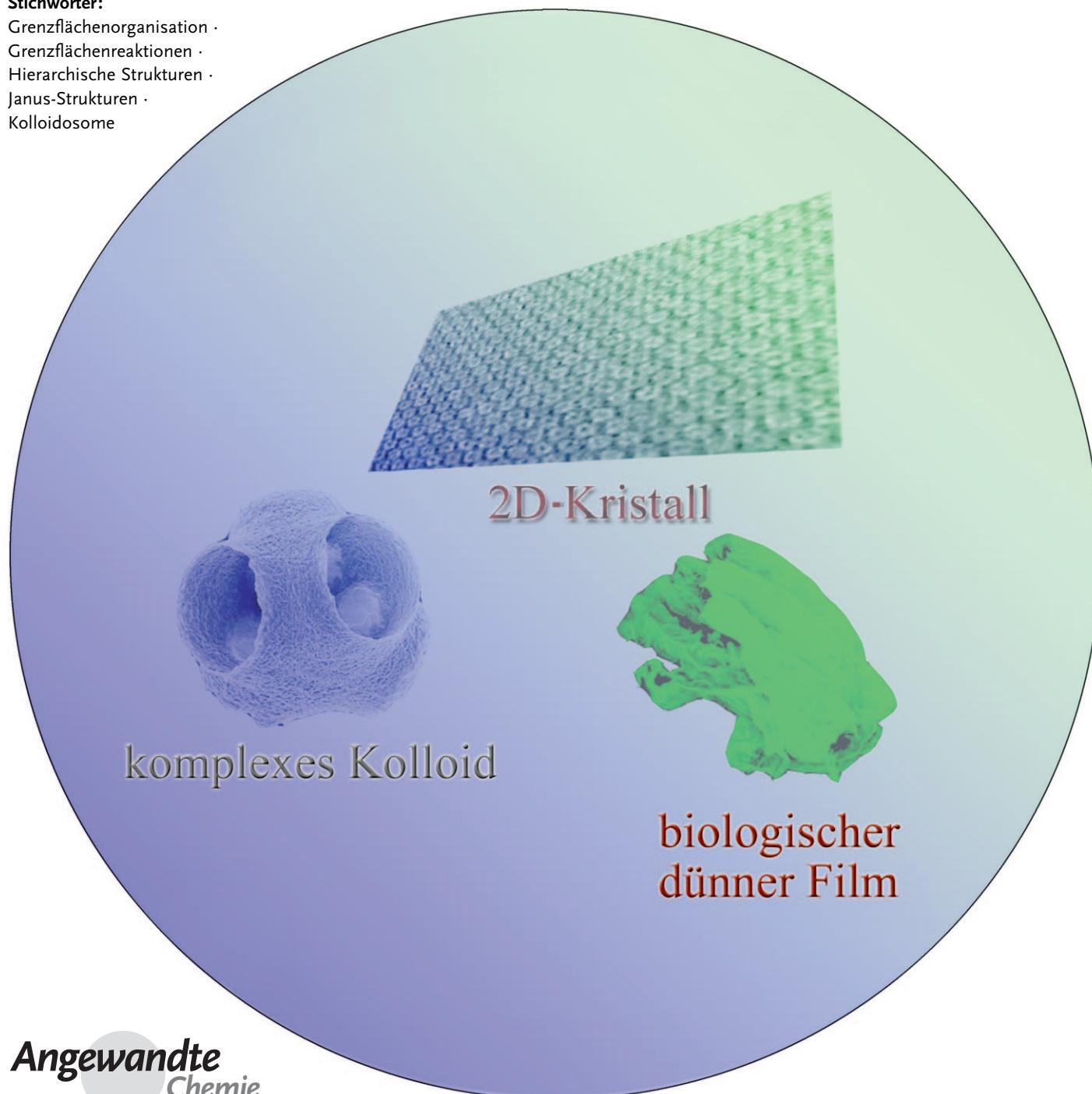


# Synthese von Nano-/Mikrostrukturen an fluiden Grenzflächen

Zhongwei Niu, Jinbo He, Thomas P. Russell\* und Qian Wang\*

Stichwörter:

Grenzflächenorganisation ·  
Grenzflächenreaktionen ·  
Hierarchische Strukturen ·  
Janus-Strukturen ·  
Kolloidosome



Die Schaffung neuer multifunktionaler Materialien mit hierarchischer Ordnung ist ein Schwerpunkt der aktuellen Material- und Ingenieurswissenschaften. Ideale Ansatzpunkte für diese Bestrebungen sind Luft-Flüssigkeit-Grenzflächen und Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten, an denen sich Nanopartikel oder kolloidale Partikel akkumulieren und selbstorganisieren können. An solchen fluiden Grenzflächen wurden bereits verschiedenste Organisationsprozesse und Reaktionen durchgeführt, um hierarchische Strukturen wie zweidimensionale kristalline Filme, Kolloidosome, „Himbeer“-ähnliche Kern-Schale-Strukturen oder Janus-Partikel zu erzeugen. Diese Arbeiten führten zu zahlreichen Anwendungen beim Transport und bei der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, in der Nanoelektronik sowie für Sensoren, Nahrungsergänzungsmittel und Kosmetika.

## 1. Einführung

Der Schwerpunkt der Nanowissenschaften und der Nanotechnologie verschiebt sich allmählich weg von der Synthese der einzelnen Bestandteile hin zu deren Organisation zu ausgedehnten nanostrukturierten Materialien. Im Allgemeinen zeigen organisierte Nano-/Mikrostrukturen bemerkenswerte kollektive Eigenschaften mit großem Potenzial für Anwendungen in der Nanoelektronik, bei Sensoren und in der Diagnostik. Viele dieser Anwendungen beruhen nicht auf den einzelnen Partikeln, sondern vielmehr auf deren Anordnungen, in denen sie miteinander wechselwirken und sich hierarchisch organisieren. Zur Bildung mehrdimensionaler organisierter Nano-/Mikrostrukturen existieren zwei allgemeine Ansätze: „Top-down“-Ansätze wie Lithographie<sup>[1]</sup> und Mikrokontaktdrucken<sup>[2]</sup> sowie „Bottom-up“-Ansätze wie die Selbstorganisation.<sup>[3]</sup> Unter den verschiedenen Selbstorganisationsstrategien bietet die Organisation von Partikeln an Luft-Flüssigkeit-Grenzflächen und Grenzflächen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten eine vielversprechende Methode, um kolloidale Partikel oder Nanopartikel auf definierte Weise anzutragen.<sup>[4,5]</sup>

Die Selbstorganisation von Partikeln an gebogenen Flüssigkeitsgrenzflächen wurde vor etwa einem Jahrhundert zuerst von Pickering<sup>[6]</sup> und Ramsden<sup>[7]</sup> berichtet. Durch kolloidale Partikel stabilisierte Emulsionen sind daher auch als Pickering-Emulsionen bekannt. Da zur Bildung einer Grenzfläche Energie aufgewendet werden muss (der Betrag ist gegeben durch das Produkt aus der Gesamtfläche der Grenzfläche und der Grenzflächenenergie), sammeln sich in einer der Phasen dispergierte Partikel an der Grenzfläche, wo sie Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeiten vermitteln und die Grenzfläche stabilisieren. Bisher wurden mit dieser Technik suprakolloidale Strukturen wie durchlässige Kapseln, Kolloidosome, kolloidbasierte Formen, mit Nanopartikeln geschützte Polymerlatizes sowie komplexe Gel- und Janus-Strukturen hergestellt.<sup>[4,5]</sup> Außerdem wurden flache Grenzflächen genutzt, um Nanoobjekte in zwei Dimensionen (2D) mit langreichweiter Ordnung zu organisieren.<sup>[8,9]</sup> Darüber hinaus können die grundlegenden Konzepte auch zur Organisation von viralen Partikeln und anderen biologischen Na-

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	10251
2. Thermodynamisches Modell von Partikeln an Grenzflächen	10251
3. Dünne Filme an fluiden Grenzflächen	10254
4. Kolloidosom-Strukturen	10255
5. „Himbeer“-Strukturen aus kolloidalen oder Nanopartikeln	10257
6. Kapseln, dünne Filme und „Himbeer“-Komposite durch Selbstorganisation von Bionanopartikeln an Grenzflächen	10259
7. Janus-Strukturen und Grenzflächenreaktionen	10261
8. Zusammenfassung	10262

nopartikeln oder zur Bildung von biologischen Kapseln und dünnen Filmen durch Vernetzen an Grenzflächen verwendet werden.<sup>[4,10]</sup>

Die Selbstorganisation von festen Partikeln an Grenzflächen wird durch Wechselwirkungen zwischen Partikeln, einschließlich Dipol-, elektrostatischer, elastischer und Kapillarkräfte, gesteuert. Da diese Wechselwirkungen sowie die grundlegende Theorie zur Beschreibung des Organisationsprozesses bereits gut dokumentiert und in Übersichten zusammengefasst sind,<sup>[3-5,11-18]</sup> konzentrieren wir uns in diesem Aufsatz auf Strukturen, die mithilfe der Selbstorganisation von kolloidalen oder Nanopartikeln an Grenzflächen erzeugt wurden.

[\*] Prof. Q. Wang

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of South Carolina  
631 Sumter Street, Columbia, SC 29208 (USA)  
E-Mail: wang@mail.chem.sc.edu  
Homepage: <http://www.chem.sc.edu/faculty/wang/>

Prof. Z. Niu  
Technical Institute of Physics and Chemistry  
Chinese Academy of Sciences  
No. 2 Beiyitiao Street, Zhongguancun, Beijing 100190 (China)  
Dr. J. He, Prof. T. P. Russell  
Department of Polymer Science and Engineering  
University of Massachusetts Amherst  
120 Governors Drive, Amherst, MA 01003 (USA)  
E-Mail: russell@mail.pse.umass.edu

## 2. Thermodynamisches Modell von Partikeln an Grenzflächen

Warum ordnen sich Partikel an fluiden Grenzflächen an? 70 Jahre nach Pickering's Entdeckung lieferte Pieranski als erster eine Beschreibung von sphärischen kolloidalen Partikeln, die sich an Grenzflächen organisierten, und diskutierte darin eine Abnahme der gesamten freien Energie des Systems.<sup>[19]</sup> Wie in Abbildung 1 dargestellt, führt die Positionie-

$$E_0 - E_1 = \Delta E = -\frac{\pi \cdot r^2}{\gamma_{O/W}} \cdot [\gamma_{P/O} - (\gamma_{P/W} - \gamma_{O/W})]^2 \quad (1)$$

Hier dominieren zwei Hauptfaktoren, und zwar die Größe des Partikels ( $r$ ) und die Benetzbarkeit der Partikeloberfläche, die durch die jeweiligen Energien an der Partikel-Öl-Grenzfläche ( $\gamma_{P/O}$ ), der Partikel-Wasser-Grenzfläche ( $\gamma_{P/W}$ ) und der Öl-Wasser-Grenzfläche ( $\gamma_{O/W}$ ) bestimmt wird.

Im Allgemeinen ist die Abnahme der gesamten freien Energie für mikroskopische Partikel (kolloidale Partikel) sehr viel größer als die thermische Energie ( $k_B T$ ), was bei nahe immer zu einem effektiven Festhalten von größeren Kolloiden an der Grenzfläche führt. Das Festhalten der Nanopartikel an der Grenzfläche geht jedoch mit einer Energieverringerung einher, die mit der thermischen Energie vergleichbar ist. Demzufolge ist die Organisation von Nanopartikeln an Grenzflächen von Flüssigkeiten dynamisch, wobei die Partikel an der Grenzfläche adsorbieren und desorbieren. Die Desorption von Partikeln von der Grenzfläche sollte exponentiell verlaufen, und zwar mit einer charakteristischen Zeit  $\tau_{off}$ , die mit der freien Adsorptionsenergie  $\Delta E$  zunehmen sollten, da  $\tau_{off} = A \exp(-\Delta E/k_B T)$ , wobei  $A$  nur wenig von der Größe abhängt.<sup>[20]</sup> Daher lösen sich Nanopartikel leicht wieder von der Grenzfläche und stehen dabei in einem konstanten Austausch mit der Mutterlauge, wobei die Geschwindigkeit des Austauschs von der Partikelgröße abhängt. Das Grenzflächenverhalten verschiedener kolloidaler Systeme aus Partikeln mit unterschiedlicher Größe und

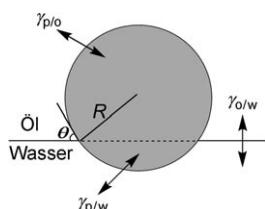


Abbildung 1. Ein isotropes Partikel an einer Öl-Wasser-Grenzfläche

zung eines einzelnen Partikels mit einem effektiven Radius  $r$  an der Grenzfläche zwischen Öl (O) und Wasser (W) zu einer Abnahme der Energie des Systems von  $E_0$ , der aus der Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten resultierenden Energie, nach  $E_1$ , der Energie einer Grenzfläche mit daran lokalisierten Partikeln. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  ergibt sich aus Gleichung (1).



Zhongwei Niu promovierte 2003 an der Chinese Academy of Sciences (CAS) unter Anleitung von Prof. Zhenzhong Yang in Chemie. 2004 arbeitete er zunächst als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Eric Nies an der Universität Leuven und 2005 wechselte er in die Gruppe von Prof. Qian Wang an der University of South Carolina. 2008 war er als Research Assistant Professor an der University of South Carolina tätig. Seit 2009 ist er Professor am Technical Institute of Physics and Chemistry an der Chinese Academy of Sciences. Seine Forschungsinteressen umfassen die Selbstorganisation von Bionanopartikeln und die Entwicklung von Biomaterialien.



Jinbo He erwarb seinen Bachelor und Master in Polymerchemie und Physik an der Nanjing University in China. 2008 promovierte er unter Anleitung von Prof. Thomas P. Russell am Department of Polymer Science & Engineering der University of Massachusetts in Amherst. Er arbeitet zurzeit als Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Heinrich M. Jaeger an der University of Chicago. Seine Forschungsinteressen umfassen die Selbstorganisation von Nanopartikeln an Grenzflächen, nanomechanische, elektrische, magnetische und Diffusionseigenschaften von Nanopartikelmembranen sowie den GER (Giant Electrorheological Effect) von Nanopartikeln.



Thomas P. Russell promovierte 1979 an der University of Massachusetts Amherst. 1981–1996 war er als Forscher beim IBM Almaden Research Center in San Jose, Kalifornien, tätig und seit 1997 ist er Silvio O. Conte Distinguished Professor für Polymerwissenschaften und Technik an der University of Massachusetts Amherst. Er ist Direktor des Energy Frontier Research Centers für polymerbasierte Materialien zur Nutzung von Sonnenenergie, stellvertretender Direktor am MassNanoTech und Mitherausgeber von Macromolecules. Zudem ist er Mitglied der American Physical Society, der American Association for the Advancement of Science, der Neutron Scattering Society of America und der National Academy of Engineering.

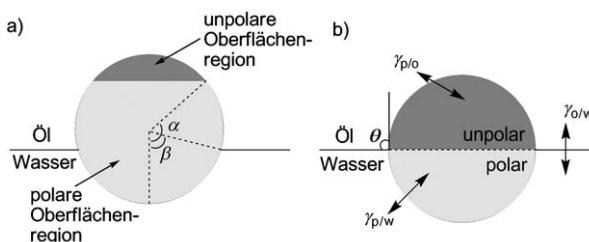


Professor Qian Wang promovierte 1997 unter Anleitung von Prof. Yufen Zhao an der Universität Tsinghua in organischer Chemie. Nach Aufenthalten als Postdoktorand bei Prof. Manfred Schlosser an der Universität von Lausanne (1997–1999) und bei Prof. M. G. Finn am Scripps Research Institute (1999–2003) trat er 2003 eine Assistentenprofessur an der University of South Carolina an, wo er derzeit die Robert-L.-Sumwalt-Professur für Chemie innehat. Er erforscht programmierbare 3D-Gerüste als Sonden für zelluläre Aktivitäten. Zudem interessiert er sich für Biokonjugationsverfahren und die Entwicklung von Proteinmarkern und Enzyminhibitoren durch kombinatorische Synthese.

Oberflächenchemie (z. B. Polystyrol(PS)-Gitter, Siliciumdioxidpartikel usw.) wurde in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[21-25]</sup> Darüber hinaus existieren ähnliche Untersuchungen zu Nanopartikeln an Grenzflächen, die sich detailliert mit dem Aufbau hierarchischer Strukturen beschäftigen.<sup>[26-29]</sup>

Die Benetzungbarkeit einer Partikeloberfläche wird durch den Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen der Partikeloberfläche und der Öl-Wasser-Grenzfläche beschrieben (Abbildung 1). Dieser Kontaktwinkel hat einen großen Einfluss auf die Stabilitäten von Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen. Um stabile Emulsionen herzustellen, sollte im Allgemeinen die weniger benetzende Flüssigkeit die dispergierte Phase sein.<sup>[30]</sup> Zum Beispiel zeigten Binks und Lumsdon, dass Siliciumdioxidnanopartikel mit einem Durchmesser von 10 nm und unterschiedlichen, von der Oberflächenfunktionalität abhängigen Benetzungswerten bei Verwendung eines Toluol-Wasser-Systems mit einer Grenzflächenspannung von  $36 \text{ mN m}^{-1}$  eine maximale Desorptionsenergie bei einem Kontaktwinkel von  $90^\circ$  aufweisen.<sup>[21]</sup> Eine Vergrößerung und Verkleinerung des Kontaktwinkels verringert die Stabilität der Emulsion.<sup>[31]</sup> Der oben beschriebene stabilisierende Effekt gilt nur bei Partikeln mit einer homogenen Benetzungswert.

Dank neuester Synthesefortschritte wurde außer über Partikeln mit einer Oberfläche mit homogener Benetzungswert auch über solche mit inhomogenen Oberflächeneigenschaften (zum Beispiel Janus-Partikel) berichtet.<sup>[32-43]</sup> Ein Janus-Partikel ist definiert als ein Partikel mit zwei deutlich unterschiedlichen Oberflächenbereichen; dabei handelt es sich am häufigsten um polare und unpolare Bereiche (siehe Abbildung 2). Solch ein Partikel ist durch zwei Kontaktwinkel charakterisiert:  $\theta_p$ , den Kontaktwinkel des polaren Bereichs, und  $\theta_A$ , den Kontaktwinkel des unpolaren Bereichs.



**Abbildung 2.** a) Ein Janus-Partikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche. Die relativen Flächen der polaren und unpolaren Oberflächenbereiche werden durch den Winkel  $\alpha$  parametrisiert.  $\beta$  bezeichnet den Immersionswinkel eines Partikels an der Öl-Wasser-Grenzfläche. Wiedergabe nach Lit. [32] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2001 American Chemical Society. b) Ein Janus-Partikel mit gleich großem polarem und unpolarem Bereich an der Öl-Wasser-Grenzfläche.

Die Kontaktwinkel  $\theta_A$  und  $\theta_p$  entsprechen den durch die Youngsche Gleichung gegebenen Gleichgewichtskontaktwinkeln [Gl. (2) und (3)].

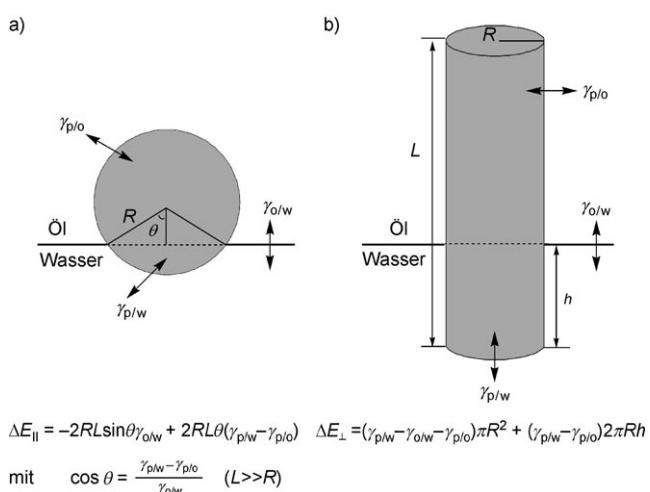
$$\cos \theta_A = \frac{\gamma_{A/W} - \gamma_{A/O}}{\gamma_{O/W}} \quad (2)$$

$$\cos \theta_p = \frac{\gamma_{P/W} - \gamma_{P/O}}{\gamma_{O/W}} \quad (3)$$

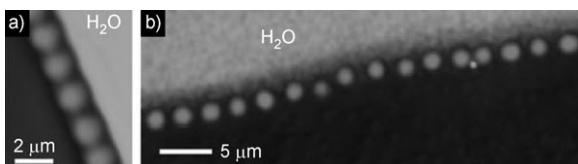
Hier beziehen sich  $\gamma_{A/W}$ ,  $\gamma_{A/O}$ ,  $\gamma_{P/W}$ ,  $\gamma_{P/O}$  und  $\gamma_{O/W}$  jeweils auf die Energien der Grenzflächen unpolär/Wasser, unpolär/Öl, polar/Wasser, polar/Öl bzw. Öl/Wasser. Die Amphiphilie eines Janus-Partikels kann durchgestimmt werden durch 1) Variation des Winkels  $\alpha$  (unterschiedliche Zusammensetzunganteile) oder 2) Verändern der Oberflächeneigenschaften der beiden Bereiche (Differenz zwischen den beiden Kontaktwinkeln  $\theta_A$  und  $\theta_p$ ). Maximale Amphiphilie wird bei  $\alpha = 90^\circ$  und  $\theta_A - \theta_p = 180^\circ$  erwartet. Dies entspricht einem Janus-Partikel, der aus gleich großen polaren und unpolaren Oberflächenbereichen besteht, wobei der polare Bereich vollständig von Wasser benetzt wird und der unpolare Bereich vollständig von Öl benetzt wird, wie in Abbildung 2b dargestellt. In diesem Fall ist die Desorptionsenergie, wie von Binks und Fletcher diskutiert, um ein Mehrfaches größer als die eines homogenen Partikels vergleichbarer Größe.<sup>[32]</sup>

Bei Nanopartikeln mit anisotropen Formen, zum Beispiel Nanostäben, gelten die gleichen thermodynamischen Argumente (wobei die Variation des Kontaktwinkels um den Umfang des Partikels herum vernachlässigt wird). Zusätzlich zum Abstand und der langreichweitigen Ordnung können andere Faktoren, z. B. die Konzentration, der pH-Wert oder die Ionenstärke (bei geladenen Nanopartikeln), die Orientierung von Nanostäben an der Grenzfläche beeinflussen. Die Konzentration von Nanostäben in Lösung beeinflusst die Gesamtzahl an Nanostäben, die sich an der Grenzfläche organisieren können, wobei diese Zahl ähnlich wie bei sphärischen Nanopartikeln durch die Differenz des chemischen Potentials der Nanostäbe an der Grenzfläche und in der Gesamtlösung bestimmt wird.<sup>[45]</sup> Bei geringen Konzentrationen von Nanostäben wandern einzelne Nanostäbe an die Grenzfläche und orientieren sich parallel zur Ebene der Grenzfläche, um die Energie zu minimieren (Abbildung 3a).<sup>[44,46]</sup> Mit zunehmender Konzentration von Nanostäben in der Gesamtlösung verringert sich die Grenzflächenspannung, bis die Grenzfläche mit zufällig gepackten Nanostäben gesättigt ist, die sich parallel zur Grenzfläche anordnen. Zusätzlich können aufgrund des dynamischen Partikelaustauschs zwischen der Grenzfläche und der Gesamtlösung in diesem Stadium nematische oder smektische Phasen (die durch das Aspektverhältnis der Nanostäbe bestimmt werden) induziert werden. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration an Nanostäben verringert sich der Abstand zwischen den Nanostäben bis auf einen kritischen Punkt, an dem die Nanostäbe dazu gezwungen werden, sich senkrecht zur Grenzfläche anzuordnen, um die Energie des Systems weiter zu verringern.<sup>[44,46]</sup> Bei abnehmender Partikelgröße muss der Beitrag aus der Linienspannung berücksichtigt werden, wie Johnson und Mitarbeiter gezeigt haben.<sup>[47]</sup>

Außer der üblichen Argumentationsbasis der Grenzflächenspannung wurde für hoch geladene Partikel ein weiteres Szenario diskutiert. Chaikin und Coautoren berichteten, dass beim Suspendieren von Poly(methylmethacrylat)-Partikeln in Cyclohexylbromid, einem Öl mit einer relativ hoher Dielektrizitätskonstante, aufgrund von Spiegelladungseffekten eine starke Bindung dieser hydrophoben, nicht benetzenden Partikel an Öl-Wasser-Grenzflächen auftreten kann (Abbildung 4).<sup>[48]</sup> Die Partikel sitzen „auf“ der Grenzfläche, aber nicht „an“ der Grenzfläche, sodass hier nicht mit der Ober-



**Abbildung 3.** Nanostäbe, die parallel (a) und senkrecht (b) zu einer Öl-Wasser-Grenzfläche ausgerichtet sind.  $\Delta E_{\parallel}$  ist die Energieänderung bei paralleler Ausrichtung der Nanostäbe zur Grenzfläche,  $\Delta E_{\perp}$  ist die Energieänderung bei senkrechter Ausrichtung der Nanostäbe zur Grenzfläche.  $R$  und  $L$  sind die effektiven Radien bzw. Längen der Stäbe, und  $\gamma$  ist die Grenzflächenenergie.  $P$ ,  $O$ ,  $W$  und  $\theta$  stehen jeweils für Partikel, Öl (Toluol), Wasser und den Kontaktwinkel des Partikels an der Grenzfläche.  $h$  ist die Eindringtiefe der Nanostäbe in die Wasserphase bei senkrechter Ausrichtung zur Grenzfläche. Wiedergabe nach Lit. [44].



**Abbildung 4.** PMMA-Partikel (Radius 1.08  $\mu\text{m}$ ) in Cyclohexylbromid-Decalin, die dauerhaft in verschiedenen Konfigurationen an die Öl-Wasser-Grenzfläche gebunden sind. a, b) Nahaufnahmen senkrecht zur Grenzfläche. Die Wasserphase wurde im Hellefeld-Durchlichtmodus (a) oder durch Lösen eines Fluoreszenzfarbstoffs darin (b) aufgenommen. Wiedergabe nach Lit. [48] mit freundlicher Genehmigung.

flächenspannung argumentiert werden kann. Die Netto-wechselwirkung  $V$  zwischen dem Wassertropfchen und dem kolloidalen Partikel beschreibt Gleichung (4).

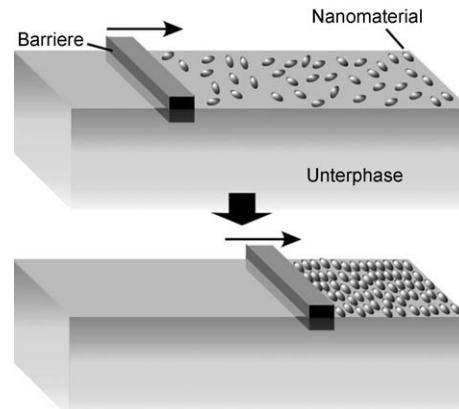
$$V(d) = \frac{Z}{\epsilon_m \epsilon_0} \left( \frac{Q}{d} - \frac{ZR}{(R^2 - d^2)} \right) \quad (4)$$

Hier ist  $\epsilon_m$  die Dielektrizitätskonstante des Öls,  $Z$  die Ladung auf dem kolloidalen Partikel,  $Q$  die Ladung des Wassertropfens,  $R$  der Radius des Wassertropfens und  $d$  der Abstand der kolloidalen Partikel vom Mittelpunkt des Wassertropfens. Auf ähnliche Weise wie bei der Annäherung eines geladenen Partikels an die Oberfläche eines Leiters erscheint auch hier eine Spiegelladung mit umgekehrtem Vorzeichen und führt zu einer Anziehung des Partikels an die Grenzfläche. Wenn die geladenen kolloidalen Partikel in einem Medium mit geringer Dielektrizitätskonstante (Öl) dispergiert werden und sich einem leitfähigen Medium (wie Wasser) nähern, dominiert eine Spiegelladungsanziehung, sodass die Partikel „auf“ der Grenzfläche eingefangen werden.

### 3. Dünne Filme an fluiden Grenzflächen

#### 3.1. Dünne Filme an Luft-Flüssigkeit-Grenzflächen

Diese Grenzflächen bieten eine beschränkende Umgebung für ein organisiertes Anordnen von Nanopartikeln. Zum Beispiel wurden sowohl Luft-Flüssigkeit- als auch Flüssig-Flüssig-Grenzflächen vielfach zur Herstellung dünner Filme aus Metallen und Halbleitern genutzt.<sup>[4,8,9,49]</sup> Genauer gesagt, wurden an Luft-Flüssigkeit-Grenzflächen (wie in einem Langmuir-Trog) dünne Filme aus CdSe-Quantenpunkten,<sup>[50]</sup> Pt-Nanopartikeln,<sup>[51]</sup> Au-Clustern,<sup>[52]</sup> Ag-Nanopartikeln,<sup>[53]</sup> magnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln,<sup>[54]</sup>  $\text{BaCrO}_4$ -Nanostäben,<sup>[55]</sup> ZnS-Nanostäben,<sup>[56]</sup> Ag-Nanodrähten<sup>[57]</sup> und Kohlenstoffnanoröhren<sup>[58]</sup> hergestellt. Darüber hinaus wurden häufig Langmuir-Blodgett(LB)-Techniken, d. h. die Überführung an der Wasser-Luft-Grenzfläche organisierter Partikel auf eine feste Oberfläche, eingesetzt, um dicht gepackte dünne Filme zu erhalten.<sup>[9]</sup> Bei der LB-Technik wird an der Luft-Flüssigkeit-Grenzfläche zunächst eine Monoschicht hergestellt. Durch Komprimieren der Monoschicht kann die Packung des Langmuir-Films eingestellt werden (Abbildung 5). Die Orientierung der Bestandteile, aus denen sich die Monoschicht

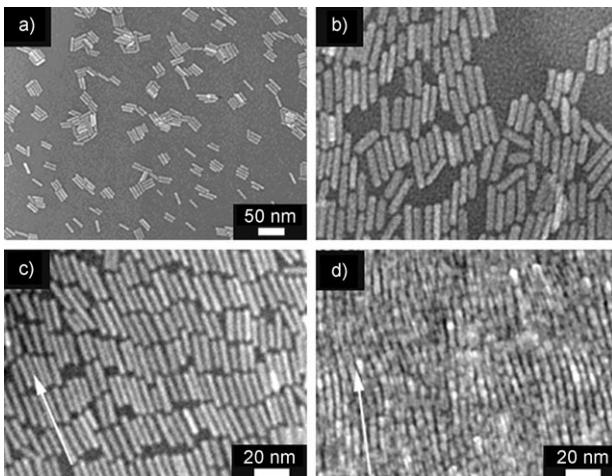


**Abbildung 5.** Kompression von Nanomaterialien durch Bewegung einer Barriere entlang einer Luft-Wasser-Grenzfläche. Wiedergabe nach Lit. [9].

zusammensetzt, wird durch den Oberflächendruck beeinflusst. Anschließend kann die Monoschicht durch vertikales Eintauchen oder horizontales Heben auf einem festen Substrat abgeschieden werden. So haben Lee und Mitarbeiter kürzlich die Herstellung von Monoschichten aus dicht gepackten Goldnanopartikeln durch Kombination der Selbstorganisation der Goldnanopartikel an Grenzflächen und LB-Techniken diskutiert.<sup>[59]</sup> Bei ihrem Ansatz wurde eine positiv geladene Octadecylamin-Monoschicht an der Luft-Wasser-Grenzfläche als Templat zur Adsorption von negativ geladenen Goldnanopartikeln an der Grenzfläche aus der wässrigen Phase verwendet. Dabei bildeten sich an der Luft-Flüssigkeit-Grenzfläche geordnete Domänen aus Goldnanopartikeln. Durch Komprimieren wurde eine dicht gepackte Monoschicht der Nanopartikel erhalten, und diese konnte durch

vertikales Eintauchen auf eine feste Oberfläche überführt werden.<sup>[59]</sup>

Außer sphärischen Nanopartikeln können auch eindimensionale (1D-)Objekte wie Nanostäbe, Nanodrähte und Nanoröhren an der Luft-Flüssigkeit-Grenzfläche selbstorganisieren. Technisch gesehen stellt die Organisation dieser nanoskaligen 1D-Baueinheiten zu verschiedenen Architekturen mit definierter Orientierung und definierten Zwischenpartikelabständen die größere Herausforderung dar, jedoch finden sich viele potenzielle Anwendungen, z.B. in optoelektronischen Hochleistungsgeräten, Feldeffekttransistoren, Logikschaltkreisen und Biosensoren.<sup>[60-62]</sup> So berichteten Yang und Mitarbeiter über die Herstellung dünner Filme aus BaCrO<sub>4</sub>-Nanostäben mit kleinem Aspektverhältnis an Luft-Flüssigkeit-Grenzflächen.<sup>[55]</sup> Bei verschiedenen Oberflächendrücken variierten die Strukturen der Organisationen von floßähnlichen Aggregaten zu partiell nematischen oder smektischen Anordnungen und mehrschichtigen nematischen Konfigurationen (Abbildung 6). Acharya und Efrima



**Abbildung 6.** TEM-Aufnahmen von an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordneten BaCrO<sub>4</sub>-Nanostäben in verschiedenen Komprimierungsstadien: a) isotrope Verteilung bei niedrigem Druck; b) Monoschicht mit partieller nematischer Anordnung; c) Monoschicht mit smektischer Anordnung; d) mehrere Nanostabschichten mit nematischer Konfiguration. Wiedergabe nach Lit. [55] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2001 American Chemical Society.

berichteten wiederum, dass sich ZnS-Nanostäbe beim Anwenden eines 2D-Oberflächendrucks an Luft-Flüssigkeit-Grenzflächen selbstorganisiert seitlich und über ihre Enden zusammenlagern.<sup>[56]</sup> Eine ähnliche Strategie wurde zur Organisation von Silbernanodrähten,<sup>[57]</sup> Siliciumnanodrähten<sup>[63]</sup> und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt.<sup>[58, 64]</sup>

### 3.2. Dünne Filme an Flüssig-flüssig-Grenzflächen

Im Vergleich zur Flüssigkeit-Luft-Grenzfläche wurden Grenzflächen zwischen Flüssigkeiten nicht besonders umfassend untersucht. Nanopartikel sind an der Flüssig-flüssig-Grenzfläche äußerst beweglich und können rasch eine Gleichgewichtsordnung erreichen. Darüber hinaus ermög-

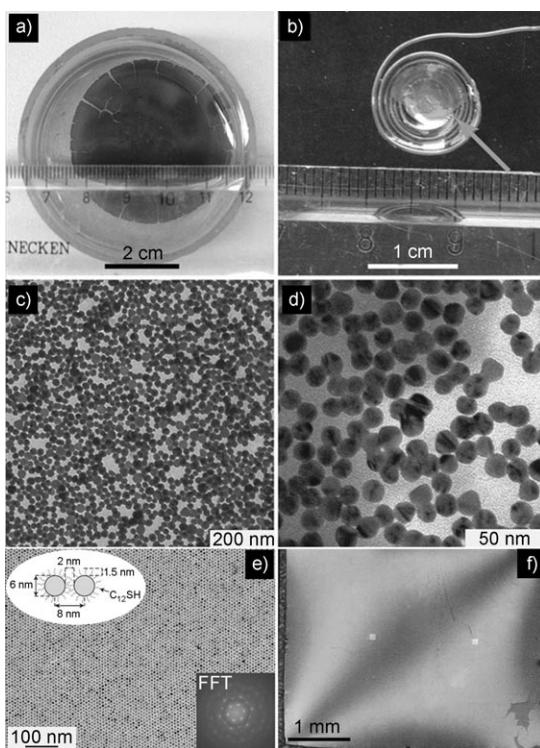
licht die hohe Fluidität der Grenzfläche eine Selbstkorrektur von Defekten und ein interessantes Phasentrennungsverhalten in zwei Dimensionen. Im Allgemeinen beeinflussen drei Parameter die Nanopartikelorganisation an solchen fluiden Grenzflächen: der Charakter der Grenzfläche, die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel und der effektive Radius der Nanopartikel.<sup>[8]</sup>

Kürzlich wurden große Fortschritte bei der Herstellung dünner Filme aus Nanopartikeln an Flüssig-flüssig-Grenzflächen erzielt. Zum Beispiel stellten Wang und Mitarbeiter unter Verwendung einer Wasser-Öl-Grenzfläche freistehende dünne Schichten aus dicht gepackten Au-Nanopartikeln her.<sup>[65]</sup> Sie fanden dabei, dass negativ geladene, citratstabilisierte 12 nm große Au-Nanopartikel sich an der Pentanol-Wasser-Grenzfläche zu einer Monoschicht selbstorganisieren. Eine geringe Menge Ethanol oder sanftes Schütteln können den Organisationsprozess beschleunigen. Freistehende dünne Filme aus Au-Nanopartikeln wurden nach Entfernen des Pentanols und dreistündigem Erwärmen auf 48°C erhalten (Abbildung 7 a-d). Jaeger und Mitarbeiter zeigten, dass hoch geordnete Goldnanopartikelfilme durch ein einfaches direktes Trocknungsverfahren an der Toluol-Wasser-Grenzfläche oder an der Toluol-Luft-Grenzfläche hergestellt werden können (Abbildung 7 e,f).<sup>[66, 67]</sup> Auch andere ligandenbeschichtete Au-Nanopartikel,<sup>[26, 68]</sup> FePt-Nanopartikel,<sup>[69]</sup> Ag-Nanopartikel,<sup>[70]</sup> CoPt<sub>3</sub>-Nanopartikel<sup>[71]</sup> sowie  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel<sup>[26]</sup> können an Öl-Wasser-Grenzflächen selbstorganisieren und dünne Filme bilden.

Rotello und Mitarbeiter berichteten über ein alternatives Verfahren zur Herstellung stabiler und magnetischer dünner Filme an der Öl-Wasser-Grenzfläche.<sup>[69]</sup> Bei der Stabilisierung von Terpyridinthiol-funktionalisierten FePt-Nanopartikeln an der Wasser-Toluol-Grenzfläche wurden die Nanopartikel koordinationschemisch *in situ* an der Grenzfläche vernetzt. Terpyridin kann einen stabilen Komplex mit Eisen(II)-Ionen bilden. Außerdem wurden an Wasser-Öl-Grenzflächen auch hoch geordnete Filme aus Graphen-Schichten,<sup>[72]</sup> dünne Filme aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren<sup>[73-77]</sup> sowie orientierte Filme aus Kristalliten von schichtförmigen Selten-erdmetallhydroxiden<sup>[78]</sup> hergestellt.

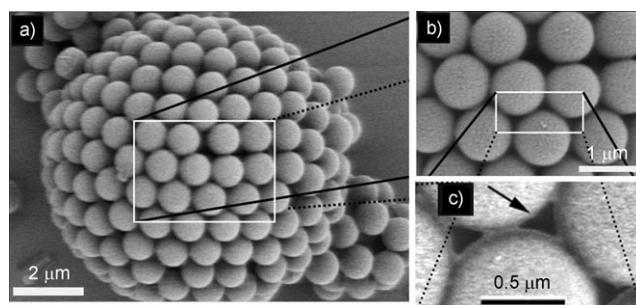
### 4. Kolloidosom-Strukturen

Kolloidosome sind Mikrokapseln, deren Schale aus dicht gepackten kolloidalen Partikeln oder Nanopartikeln aufgebaut ist. Diese Strukturen werden typischerweise aus Pickering-Emulsionen erzeugt. Nach dem Vernetzen der Partikel an der Grenzfläche werden dann ganz einfach stabile Kolloidosomstrukturen erhalten. Diese Strategie wurde bereits zur Herstellung einer Reihe von Kolloidosomen mit Partikel-durchmessern von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern verwendet. Die physikalischen Eigenschaften dieser Kolloidosome, z.B. die mechanische Festigkeit und Permeabilität, können durch die Wahl der Partikel, der Grenzflächeneigenschaften der Partikel und anderer Herstellungsbedingungen abgestimmt werden. Die erzeugten hierarchischen Strukturen ermöglichen eine Verkapselung oder Anwendungen in der kontrollierten Freisetzung.



**Abbildung 7.** a) Ein freistehender Film aus einer Monoschicht mit 2 nm großen Gold-NPs. Der Film wurde durch Selbstorganisation der NP an der Wasser-Pentanol-Grenzfläche in einer Petrischale mit anschließendem dreistündigem Erhitzen auf 48 °C erhalten. b) Der getrocknete Film, der durch Überführen des Films aus (a) auf eine Kupferspirale erhalten wurde. Der Film ist durch einen Pfeil markiert. c, d) TEM-Aufnahmen des resultierenden Films mit geringer (c) und starker Vergrößerung (d). Wiedergabe nach Lit. [65]. e) TEM-Aufnahme einer typischen Monoschicht, die durch Auftröpfen von 10 µl einer Lösung von Dodecanthiol-ligierten, 6 nm großen Goldnanokristallen auf ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Substrat ( $3 \times 4 \text{ mm}^2$ ) erhalten wurde. f) Eine vollständige Nanokristallmonoschicht auf der Oberseite eines dünnen Flüssigkeitstropfens. Wiedergabe nach Lit. [67] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2007 Macmillan Publishers Ltd. Nature Materials.

Velev und Mitarbeiter berichteten 1996 als Erste über die Herstellung einer derartigen suprakolloidalen Struktur.<sup>[79]</sup> 2002 bezeichneten Dinsmore et al. diese Suprakolloide dann als Kolloidosome.<sup>[80]</sup> Sie stellten ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung solcher Kolloidosome vor. Dabei wurde zunächst eine wässrige Lösung zu dem die kolloidalen Partikel enthaltenden Öl gegeben. Dann wurden durch kontinuierliches Scheren über einige Sekunden stabile Emulsionen gebildet, in denen die Partikel auf der Oberfläche der Tropfen adsorbiert waren. Diese Anordnungen wurden anschließend durch Zugabe von Polykationen, unter Nutzung von Van-der-Waals-Kräften oder durch Sintern der Partikel fixiert (siehe Abbildung 8). Die Kolloidosome wiesen selbstverständlich Poren zwischen den an der Grenzfläche gepackten Kugeln auf, die sich als durchlässig für kleine Objekte erwiesen, aber nicht für Partikel, deren Durchmesser die Porengröße überstieg. Diese Kolloidosomakapseln waren zudem äußerst robust, was durch Messungen des internen osmotischen Drucks und der Schalensteifigkeit bestätigt wurde.<sup>[81]</sup> Ein ähnlicher Ansatz wurde von Croll et al. verfolgt, um Kolloidosome mit

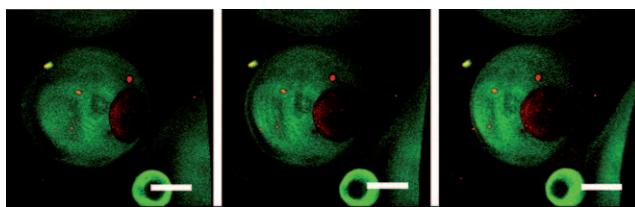


**Abbildung 8.** a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von PS-Kolloidosomen. b, c) Nahaufnahmen von (a) bzw. (b). Der Pfeil weist auf eine der 0.15 µm großen Poren, welche die Permeabilität bestimmen. Wiedergabe nach Lit. [80] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2002 American Association for the Advancement of Science.

0.6 µm großen Poly(divinylbenzol-*alt*-maleinsäureanhydrid)-Partikeln herzustellen.<sup>[82]</sup> He et al. berichteten auch über die Herstellung von Kolloidosomen mit sulfonierten PS-Partikeln.<sup>[83–85]</sup> Außerdem konnten Poly(methylmethacrylat-*co*-acrylsäure)-Latexpartikel zur Erzeugung von pH-empfindlichen Kolloidosomen verwendet werden.<sup>[86]</sup>

Außer kolloidalen Partikeln können auch Nanopartikel und Nanostäbe, z. B. Siliciumdioxidnanopartikel,<sup>[87–90]</sup> CdSe-Nanopartikel,<sup>[27,91]</sup> CdSe/ZnS-Nanopartikel,<sup>[92]</sup> Au-Nanopartikel,<sup>[93,94]</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel,<sup>[95,96]</sup> einwandige Kohlenstoffnanoröhren<sup>[97,98]</sup> und CdSe-Nanostäbe,<sup>[44]</sup> an Grenzflächen von nichtmischbaren Flüssigkeiten selbstorganisieren und stabile Emulsionen bilden. Um mechanisch stabile Kapseln aus den Nanopartikelanordnungen zu erhalten, müssen die adsorbierten Nanopartikel an der Grenzfläche fixiert werden. Dies kann durch an die Nanopartikel gebundene Liganden erreicht werden, die entweder durch photolytische oder chemische Reaktionen verknüpft werden können. Skaff et al. nutzten die Ringöffnungsmetathesepolymerisation eines Norbornenderivats, das an CdSe-ZnS-Kern-Schale-Nanopartikeln geknüpft war, in Gegenwart eines wasserlöslichen PEGylierten Grubbs-Katalysators.<sup>[92]</sup> Nach dem Vernetzen wurden definierte stabile CdSe-ZnS-Kapseln erhalten. Erst kürzlich wurde über eine  $\text{Cu}^{1+}$ -katalysierte Huisgen-Reaktion zur Vernetzung von alkin- und azidfunktionalisierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln an der Wasser-Öl-Grenzfläche berichtet.<sup>[95]</sup> Die beiden Hauptvorteile dieser Strategie sind, dass die Reaktion zwischen Alkin- und Azidgruppen 1) hoch selektiv und mit dem Vorliegen vieler funktioneller Gruppen verträglich ist und unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt werden kann, und sie 2) eine dichte Packung von Nanopartikeln an der Kolloidosomschale gewährleistet, was zu hoch stabilen Kolloidosomen führt.<sup>[95]</sup>

Es wurde berichtet, dass die Verweilzeit der Nanopartikel an der Grenzfläche mit abnehmender Größe abnimmt,<sup>[27]</sup> und zwar mit dem Quadrat des Partikelradius. Diese großenabhängige Energie kann genutzt werden, um kleinere, an der Grenzfläche organisierte Nanopartikel durch größere zu ersetzen. Russell und Mitarbeiter zeigten, dass 4.6 nm große CdSe-Partikel solche mit einer Größe von 2.8 nm an der Öl-Wasser-Grenzfläche ersetzen können und dass basierend auf der Größe der Nanopartikel eine zweidimensionale Phasentrennung an der Grenzfläche auftritt (Abbildung 9).<sup>[27]</sup>



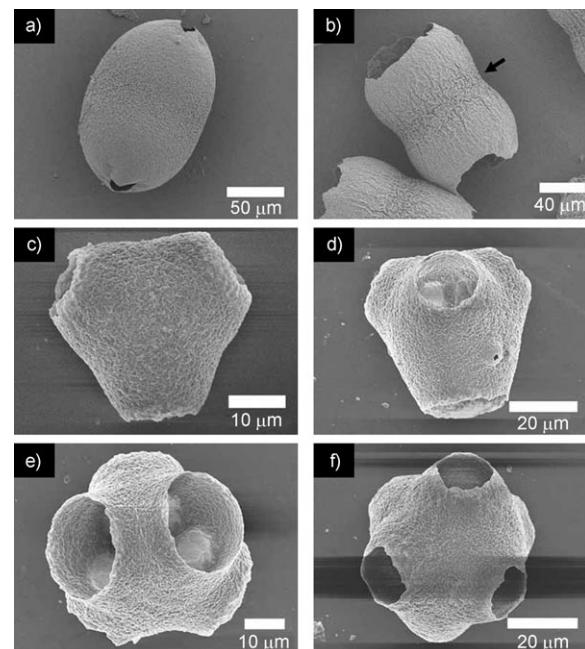
**Abbildung 9.** Drei dimensionale Rekonstruktionen von konfokalen Mikroskopaufnahmen einer Dispersion von Wassertropfen, die durch CdSe-Nanopartikel mit 2.8 nm Durchmesser (grün) nach der Einführung einer Lösung aus CdSe-Nanopartikeln mit 4.6 nm Durchmesser (rot) stabilisiert wurden. Die drei Abbildungen zeigen das gleiche Volumen der Probe, die im Sichtfeld rotiert wurde. Die 4.6-nm-Nanopartikel ersetzen die 2.8-nm-Nanopartikel und zeigen Anzeichen einer Phasentrennung an der Oberfläche der Wassertropfen. Maßstab: 16 µm. Wiedergabe nach Lit. [27] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2003 American Association for the Advancement of Science.

Kürzlich wurde auch über eine gemeinsame Anordnung von kolloidalen Partikeln mit unterschiedlichen Oberflächen-eigenschaften berichtet.<sup>[99]</sup>

Kumacheva und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung von monodispersen Kolloidosomen durch einen mikrofluidischen „Inside-Out“-Ansatz,<sup>[100,101]</sup> und Weitz und Mitarbeiter berichteten vor kurzem über einen einfachen Weg zu komplexen Kolloidsomstrukturen.<sup>[102,103]</sup> Dabei wurden mithilfe einer mikrofluidischen Glaskapillarvorrichtung zunächst Doppel-emulsionen mit Kern-Schale-Geometrie erzeugt. In der Ölschale dispergierte, hydrophobe Siliciumdioxidnanopartikel können die Tropfen stabilisieren und bilden beim Entfernen des Öllösungsmittels schließlich die Kolloidosom-schalen. Die Größe der Kolloidosome konnte genau vorgegeben werden, indem die Fließgeschwindigkeiten der flüssigen Phasen unabhängig voneinander eingestellt wurden.<sup>[102]</sup> Ein weiterer großer Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Kolloidosome in einer kontinuierlichen Wasserphase erzeugt werden, sodass der Transfer der Kolloidosome aus der Öl- in eine Wasserphase vermieden werden kann. Darüber hinaus wurden mithilfe von Doppel-emulsionstemplaten auch nicht-sphärische Kolloidosome mit mehreren Kompartimenten hergestellt (Abbildung 10).<sup>[103]</sup> Bei diesem Ansatz wird eine mikrofluidische Glaskapillarvorrichtung verwendet, in der eine Kombination aus gemeinsamer Strömung und Strömungsfokussierung zur Erzeugung von Doppel-emulsionen mit bestimmter Morphologie eingesetzt wird. Hydrophobe, in der Ölphase suspendierte SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel und in der wässrigen Phase gelöster Polyvinylalkohol stabilisierten die Doppel-emulsionen. Beim Entfernen des Öls behält die innere Wasser-Öl-Grenzfläche ihre sphärische Form, während die äußere Wasser-Öl-Grenzfläche deformiert wird.

## 5. „Himbeer“-Strukturen aus kolloidalen oder Nanopartikeln

Eine „Himbeer“-Struktur liegt vor, wenn kolloidale oder Nanopartikel die Oberfläche eines festen Kerns dekorieren. Die meisten Ansätze zur Herstellung solcher Strukturen gehen von einer Öl-Wasser-Grenzfläche als Templat aus und



**Abbildung 10.** REM-Aufnahmen von nichtsphärischen Kolloidosomen, die mit einer unterschiedlichen Zahl an inneren Tropfen erzeugt wurden:  $n=2$  (a) und (b) mit Ellipsoid- bzw. „Erdnuss“-Struktur,  $n=3$  (c),  $n=4$  (d),  $n=5$  (e) und  $n=6$  (f).  $n$  ist die Zahl an wässrigen Tropfen im Inneren der Emulsionstropfen. Wiedergabe nach Lit. [103].

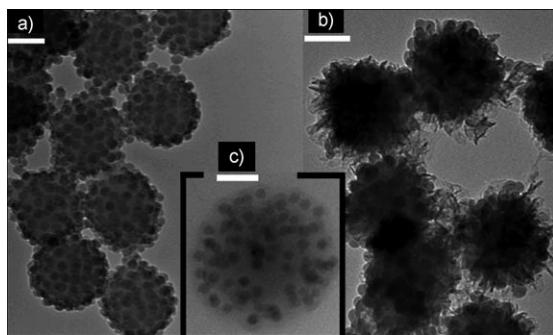
können in zwei Vorgehensweisen unterteilt werden: 1) Pickering-Emulsionspolymerisationen und 2) Verfahren zur Gelierung der wässrigen Phase.

### 5.1. Pickering-Emulsionspolymerisation

Emulsionspolymerisationstechniken wurden bereits verbreitet zur Herstellung von faszinierenden kolloidalen Strukturen wie Kern-Schale- oder hohlen Latexstrukturen eingesetzt. Wird das herkömmliche Tensid durch Nanopartikel oder kolloidale Partikel ersetzt, kann sich auch eine stabile Pickering-Emulsion bilden. Wird die mit kolloidalen oder Nanopartikeln stabilisierte innere Phase durch eine Monomerlösung mit einem Starter oder Oxidationsmittel ersetzt, kann das Monomer polymerisiert werden, sodass Polymerkugeln entstehen, die mit den Nanopartikeln oder kolloidalen Partikeln dekoriert sind. Diese tensidfreie Polymerisation in mit festen Partikeln stabilisierten Emulsionen, die auch als Pickering-Emulsionspolymerisation bezeichnet wird, stellt ein zweckmäßiges Herstellungsverfahren für komplexe Kolloidstrukturen dar.<sup>[104]</sup>

Armes und Mitarbeiter berichteten 1992 als Erste über die Herstellung von Siliciumdioxid-Polyanilin-Kompositen unter Verwendung von kommerziellen Siliciumdioxid-Solen als Stabilisator.<sup>[105]</sup> Diese Siliciumdioxid-Nanosole können auch als Stabilisator für die In-situ-Polymerisation verschiedener Monomere zur Herstellung von „Himbeer“-ähnlichen Hybridmikrokugeln verwendet werden.<sup>[106-114]</sup> Ähnliche Polymerisationen von Anilin mit verschiedenen Nanopartikel-stabilisatoren wie ZnO,<sup>[115]</sup> SiO<sub>2</sub><sup>[116]</sup> und CeO<sub>2</sub><sup>[117]</sup> können zur

Herstellung von leitfähigen „Himbeer“-ähnlichen Polyanilinkompositen genutzt werden. Bon und Mitarbeiter verwendeten Laponit-Ton als Stabilisator zur Herstellung von mit Ton dekorierten PS-Latizes durch eine Pickering-Emulsionstechnik.<sup>[118]</sup> Sie konnten dabei die Größe der kolloidalen Partikel durch Variieren des Masseverhältnisses von Ton zu Styrol steuern. Auch andere hydrophobe Monomere – Styrol, Lauryl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat – wurden als innere Phase verwendet.<sup>[119]</sup> TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel und Polymermikrogele wurden ebenfalls als Pickering-Emulgatoren zur Herstellung von „Himbeer“-ähnlichen komplexen Kapseln verwendet.<sup>[120,121]</sup> Kürzlich entwickelten Bon und Mitarbeiter vielschichtige Nanokomposit-Polymerkolloide weiter, indem sie die Pickering-Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat nutzten.<sup>[122]</sup> Mithilfe eines zweiten, herkömmlichen „Seeded“-Emulsionspolymerisationsschritts wurden noch komplexere, mehrschichtige Nanokomposit-Polymerkolloide hergestellt (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** TEM-Aufnahmen (Maßstab: 100 nm) eines Poly(methylmethacrylat)-Latex (a), der mit Siliciumdioxidnanopartikeln beschichtet und durch Pickering-Emulsionspolymerisation hergestellt wurde. Mehrschichtige Nanokomposit-Polymerkolloide mit b) einer „haarigen“ Außenbeschichtung aus Poly(acrylnitril) und c) einer weichen Schale aus Poly(n-butylacrylat). Wiedergabe nach Lit. [122] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2008 American Chemical Society.

Mit magnetischen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln dekorierte PS-Mikrokugeln wurden von Wang et al. hergestellt.<sup>[123]</sup> Chen und Mitarbeiter nutzten eine ähnliche Strategie zur Herstellung verschiedener mit Partikeln dekorerter Polymerlatizes.<sup>[124-127]</sup> Weitz und Mitarbeiter synthetisierten responsive „Himbeer“-ähnliche Kolloide mit durchstimmbarer Permeabilität durch Bedecken der Oberfläche von temperaturempfindlichen Mikrogelen mit kolloidalen Partikeln.<sup>[128]</sup> Eine Alternative zur Polymerisation stellten Cayre und Biggs bei der Herstellung von hohlen Mikrokugeln mit einer porösen Polymermembran als innere Schicht und einer Nanopartikelschicht als Schale vor, wobei Poly(methylmethacrylat) direkt in Hexadecan/Dichlormethan als Ölphase gelöst wurde.<sup>[129]</sup>

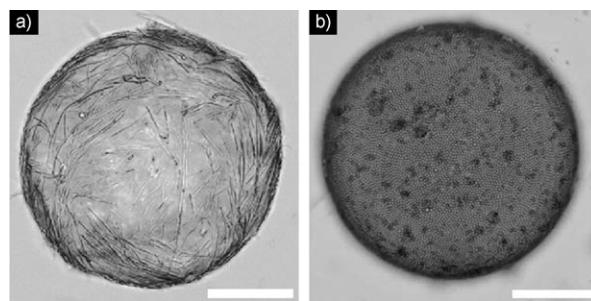
Zur Erzeugung von komplexen Kolloidstrukturen wurden auch mit kolloidalen oder Nanopartikeln stabilisierte Wasser-in-Öl-Emulsionen entwickelt, die als inverse Pickering-Emulsionen bezeichnet werden.<sup>[130-133]</sup> Zum Beispiel verwendeten Voorn und Mitarbeiter hydrophobisierten Ton als Stabilisator zur Herstellung von Polyacrylamid-Ton-Nano-

kompositen.<sup>[130]</sup> Temperaturempfindliche SiO<sub>2</sub>-Poly(N-isopropylacrylamid)-Kompositmikrokugeln wurden durch Polymerisation in einer inversen Pickering-Emulsion erhalten.<sup>[131,132]</sup> Und Colver und Bon berichteten über die Herstellung von zellulären Polymermonolithen über eine Polymerisation in mikrogelstabilisierten Pickering-Emulsionen mit hohem Anteil an innerer Phase (high-internal-phase emulsions, HIPE).<sup>[134]</sup>

## 5.2. Gelierung in wässriger Phase

Verschiedene Arbeitsgruppen nutzten eine Kombination aus Gelierung in wässriger Phase und der Pickering-Emulsionsmethode zur Erzeugung neuartiger Kompositkolloidosome mit Gelkernen und Schalen, die aus koagulierten oder partiell verschmolzenen Kolloidpartikeln bestehen.<sup>[29,135-138]</sup> Bei diesem Verfahren werden mit hydrophoben Nanopartikeln (oder kolloidalen Partikeln) stabilisierte Wasser-in-Öl-Pickering-Emulsionen erzeugt und der wässrige Kern nachfolgend gelernt.

So berichteten Paunov und Mitarbeiter über ein zweistufiges Herstellungsverfahren für Agarose-Kolloidosome mit einer Schale aus polymeren Mikrostäben: Zunächst wurde eine heiße wässrige Agaroselösung in Tricaprylin in Gegenwart von stabförmigen Polymerpartikeln emulgiert (1), um eine stabile Wasser-in-Öl-Emulsion zu erzeugen, und dann wurde das System abgekühlt (2), um mit Polymermikrostäben bedecktes Agarosegel zu erhalten.<sup>[138]</sup> Mit diesem Ansatz wurde eine „haarige Himbeerstruktur“ erhalten (Abbildung 12 a). Wurden kolloidale PS-Partikel zur Ölphase gegeben, konnten Agarosegel-Kolloidosome hergestellt werden, deren Oberfläche mit den PS-Kolloiden dekoriert war (Abbildung 12 b).<sup>[139]</sup> Auch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel können heiße Agaroselösungen stabilisieren, und beim Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur werden mit Nanopartikeln bedeckte Agarosegel-Kolloidosome produziert.<sup>[29]</sup> Wang und Mitarbeiter fanden, dass 4 nm große CdS-Nanopartikel, die in mit 8 nm großen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikeln stabilisierten Agarosegeln eingekapselt waren, aus dem Kern in die wässrige Lösung freigesetzt werden konnten.<sup>[29]</sup> Wurden sowohl 4 nm als auch 2.8 nm große CdS-Nanopartikel in mit 5 nm großen



**Abbildung 12.** a) Mikroskopische Aufnahme eines „Himbeer“-Komplexes aus Mikrostäben und Agarosegel. Wiedergabe nach Lit. [138] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2004 American Chemical Society. b) Ein „Himbeer“-Komplex aus PS-Mikrokugeln und Agarosegel. Wiedergabe nach Lit. [139] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2004 American Chemical Society. Maßstab: 100 µm.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel stabilisierten Agarosegelkernen eingeschlossen, konnten nur die 2.8 nm großen CdS-Nanopartikel selektiv aus den Gelen freigesetzt werden. Dies deutet darauf hin, dass die Porengröße von Kolloidosom-Membranen durch Verändern der Partikelgröße und des Umfangs der Partikelverschmelzung variiert werden kann. Demzufolge bieten Kolloidosome mit Kern-Schale-Gelkompositstrukturen großartige Möglichkeiten zur kontrollierten Freisetzung eingeschlossener Moleküle.

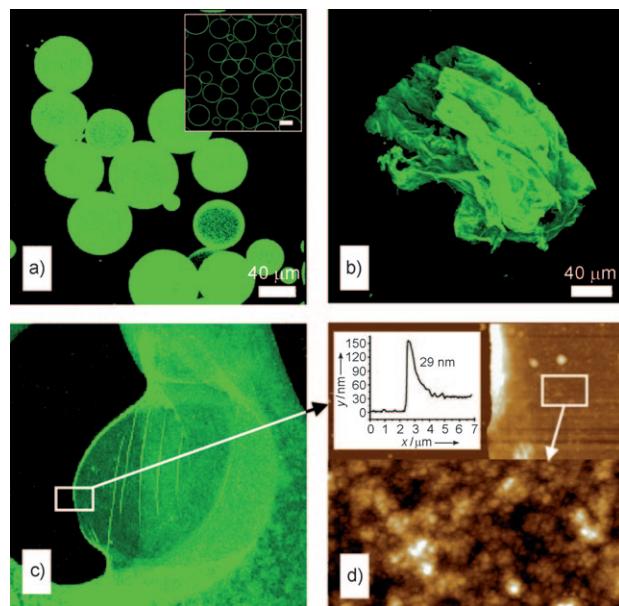
Erst kürzlich haben Tong und Mitarbeiter dieses Verfahren weiter verbessert, indem sie  $\text{CaCO}_3$ -Mikropartikel als Stabilisatoren einsetzten.<sup>[135]</sup> Zur Absenkung des pH-Werts wurde der wässrigen Phase  $\text{D-Glucucono-}\delta\text{-lacton}$  zugesetzt. Daraufhin wurden  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen freigesetzt, sodass sich die Alginatketten in der wässrigen Phase unter Bildung von Gelkernen vernetzten. Dies kann bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, was den Einfluss der Wärme auf die biologische Aktivität der verkapselten Materialien verringern kann. Anschließend verkapselten sie Insulin in mit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln stabilisierten Agarosegelen und untersuchten das In-vitro-Freisetzungerverhalten.<sup>[140]</sup>

## 6. Kapseln, dünne Filme und „Himbeer“-Komposite durch Selbstorganisation von Bionanopartikeln an Grenzflächen

Bionanopartikel (BNPs), z.B. Viren, Ferritin und andere supramolekulare Proteine, ordnen sich selbst über nicht-kovalente Wechselwirkungen zu hoch organisierten supramolekularen Systemen an.<sup>[141,142]</sup> BNPs bieten eine große Formenvielfalt, zum Beispiel Stäbe und Kugeln, wobei deren Größen im Bereich einiger zehn bis einiger hundert Nanometer liegen. Als monodisperse Nanopartikel stellen BNPs ideale Modellsysteme zur Untersuchung von Selbstorganisationsphänomenen dar.<sup>[143]</sup> Darüber hinaus können die Oberflächen von BNPs auf chemischem oder genetischem Weg einfach manipuliert werden, ohne die Integrität der Partikel zu beeinträchtigen. Das Vorhandensein von verschiedenartigen Oberflächen und Ladungen kann das Organisationsverhalten dieser Partikel beträchtlich verändern, die Grundprinzipien der Anordnung an Grenzflächen sollten jedoch die gleichen bleiben.

### 6.1. Kapseln

Auf die gleiche Weise wie bei ihren Arbeiten mit anorganischen kolloidalen Partikeln erzeugten Russell, Wang und Mitarbeiter dicht gepackte Monoschichten von Augenbohnen-Mosaikviren (CPMV, cowpea mosaic virus) und Turnip-Yellow-Mosaikviren (TYMV) an der Öl-Wasser-Grenzfläche (Abbildung 13).<sup>[10,144]</sup> Sowohl CPMV als auch TYMV sind Pflanzenviren mit Durchmessern um 30 nm, die durch einfache Aufreinigungsverfahren kostengünstig in Gramm-Mengen aus infizierten Pflanzenblättern isoliert werden können. Anders als anorganische Nanopartikel, die für eine Vernetzung funktionalisierte Liganden benötigten, weisen CPMV, TYMV und andere BNPs von sich aus chemische



**Abbildung 13.** Konfokale Fluoreszenzmikroskopaufnahme einer CPMV-Partikelanordnung nach Vernetzen mit Glutaraldehyd. a) 3D-Rekonstruktion von mit dem Virus beschichteten Perfluorodecalintropfen in Wasser (Einschub: Querschnitt). Überschüssige Partikel wurden durch sukzessives Waschen mit Wasser entfernt. b) Zerknitterter Tropfen nach vollständigem Trocknen und Rehydrieren mit Wasser. c) Kapselhülle nach vollständigem Trocknen. d) Der Bereich des AFM-Scans ist weiß umrahmt; der Einschub zeigt das Höhenprofil auf der kollabierten Kapsel (Abbildungswerte: 2 μm, z-Bereich: 30 nm). Wiedergabe nach Lit. [144].

Funktionalitäten wie Amin-, Carbonsäure- und Phenolgruppen auf. Die Vernetzung der angeordneten Viruspartikel in situ führt zu einer stabilen Membran, in welcher die Integrität der Viruspartikel erhalten bleibt (Abbildung 13b). Vernetzen, z.B. mit synthetischen Nanopartikeln, stabilisiert die Anordnungen durch kovalente Bindungen.

Auch Ferritin, ein tetracosamerer Proteinpartikel mit einem Durchmesser von etwa 12 nm, kann als Pickering-Emulgator verwendet werden und bildet eine dicht gepackte Anordnung auf der Tropfenoberfläche.<sup>[145]</sup> Der innere Hohlraum des Proteins weist einen Durchmesser von 7–8 nm auf und umschließt einen mineralisierten Eisenkern. Wird der Eisenkern entfernt, bezeichnet man den verbleibenden Proteinkäfig als Apoferritin. Ferritin kann sich an der Öl-Wasser-Grenzfläche mit synthetischen Nanokristallen wie CdSe gemeinsam anordnen.<sup>[146]</sup> Die Ferritinmoleküle können anschließend durch eine Ringöffnungsmetathesepolymerisation miteinander vernetzt werden, wobei stabile Kapseln sowie dünne Filme gebildet werden. In ähnlicher Weise haben Bausch und Mitarbeiter kürzlich über die Herstellung von Seide-Mikrokapseln durch Adsorption von Seidenproteinen an Grenzflächen berichtet.<sup>[147,148]</sup>

Das Tabakmosaikvirus (TMV), ein stabförmiges Bionanopartikel, kann beim Anordnen an der Öl-Wasser-Grenzfläche verschiedene Orientierungen einnehmen.<sup>[46]</sup> Es handelt sich um ein längliches Pflanzenvirus, das aus 2130 identischen, helikal um einen genomischen RNA-Einzelstrang angeordneten Proteinuntereinheiten besteht.<sup>[149]</sup> Der Durchmesser von nativem TMV beträgt 18 nm bei einer Länge von etwa

300 nm, die durch die Länge der verkapselten genomischen RNA vorgegeben ist. In Abhängigkeit von der anfänglichen TMV-Konzentration nehmen diese Bionanostäbe verschiedene Orientierungen an. Bei geringen Konzentrationen orientieren sich die TMVs parallel zur Grenzfläche, während sie sich bei höheren Konzentrationen senkrecht dazu anordnen.<sup>[46]</sup> In Kombination mit anderen Organisationsverfahren kann die Grenzflächenanordnung von TMV in einem Kapillarröhrchen zu komplexeren, hierarchischen Strukturen führen.<sup>[150]</sup> Darüber hinaus können virale Partikel mit verschiedenen Liganden modifiziert und auf verschiedenen Substraten organisiert werden, um die Ligandenverteilung und Komplexität einer natürlichen Gewebeumgebung nachzuahmen.<sup>[151]</sup>

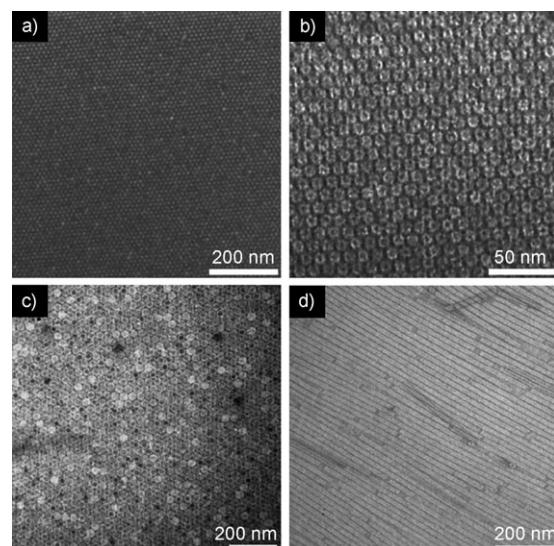
## 6.2. Zweidimensionale kristallähnliche Anordnungen

Obwohl die Triebkraft zur Organisation von Nanopartikeln an der Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten die Verringerung der Grenzflächenenergie ist, sind die resultierenden Nanopartikelanordnungen dynamisch und ihnen fehlt eine Ordnung in der Ebene. Deshalb muss der Partikelaustausch zur Erzeugung von langreichweitig geordneten 2D-Anordnungen stark verlangsamt oder gestoppt werden. Fujiyoshi und Mitarbeiter erhielten an einer planaren Grenzfläche mit dem positiv geladenen Dehydroabietylamin (DHAA) in der organischen Phase (Hexan) hoch geordnete hexagonale Anordnungen von Ferritin (Apoferitin) und anderen Proteinen.<sup>[152-154]</sup> Diese Anordnungen können ohne Verlust der lateralen Ordnung auf einen festen Träger überführt werden.<sup>[155]</sup> Kürzlich wurde auch über eine 2D-Kristallisation von In-Ferritin (Ferritin mit Indiumkernen) berichtet (Abbildung 14 a).<sup>[156]</sup> Dps („DNA-binding proteins from starved cells“, eine dodecamere Proteinanordnung mit einem Durchmesser von 9 nm) gehören zur Ferritin-Überfamilie und bilden bekanntermaßen eine parakristalline Struktur mit DNA. Ebenso wie Ferritin können Dps-Partikel an Luft-Wasser-Grenzflächen selbstorganisiert einen definierten 2D-Kristall bilden. (Abbildung 14 b).<sup>[157]</sup>

Das TYMV wurde auch zur Untersuchung der Organisation an ebenen Öl-Wasser-Grenzflächen verwendet.<sup>[10]</sup> An einer planaren Grenzfläche kann die Adsorptions-Desorptions-Kinetik durch Variation der Systemviskosität verändert werden. Durch Erhöhung der Viskosität der Flüssigkeit(en) können Anordnungen mit langreichweiterer Ordnung hergestellt (Abbildung 14c), vernetzt und auf einen festen Träger überführt werden. Dies unterstreicht die mechanische Integrität der vernetzten Filme. Ähnliche Strategien können zur Erzeugung von 2D-Anordnungen aus stabförmigen TMVs verwendet werden (Abbildung 14 d).

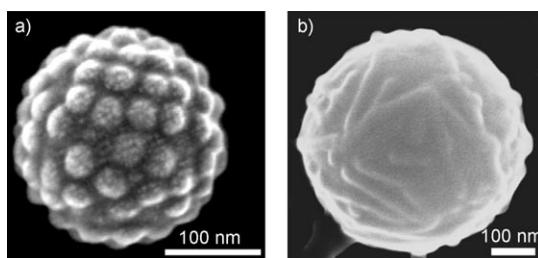
## 6.3. „Himbeer“-ähnliche Kern-Schale-Strukturen

Vom Konzept her mit der Pickering-Emulsionsbildung vergleichbar ist die Verwendung von Polymeren wie Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) als organische Phase zur Bildung von Kompositstrukturen. Wang und Mitarbeiter berichteten über



**Abbildung 14.** 2D-Kristalle von BNPs. a) REM-Aufnahmen von Ferritin mit einer Indiumkern auf einem Siliziumwafer. Die Anordnung wurde an der Luft-Wasser-Grenzfläche gebildet und erfolgreich auf einen Siliziumwafer überführt. Wiedergabe nach Lit. [156] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2005 American Chemical Society. b) TEM-Aufnahmen von Dps-Anordnungen. Die Probe wurde mit Uranylacetat gefärbt. Wiedergabe nach Lit. [157] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2006 Elsevier. c) TEM-Aufnahme eines 2D-TYMV-Kristalls. Die Anordnungen wurden an Wasser-Heptan-Grenzflächen gebildet und auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz überführt. Die Probe wurde mit Uranylacetat gefärbt. Wiedergabe nach Lit. [10] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2009 American Chemical Society. d) TEM-Aufnahmen einer 2D-TMV-Anordnung. Die länglichen, parallel ausgerichteten TMV-Kristalle wurden an Luft-Wasser-Grenzflächen gebildet und auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz überführt. Die Probe wurde mit Uranylacetat gefärbt.

die gemeinsame Organisation von BNPs mit P4VP zur Bildung von Kern-Schale-Kompositstrukturen.<sup>[158-160]</sup> Das hydrophobe Polymer wurde zunächst in einem polaren organischen Lösungsmittel gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Viruspartikeln vermischt. Das Verdampfen des organischen Lösungsmittels führte zur Bildung eines sphärischen hydrophoben Polymerkerns, der mit den hydrophilen, teilweise in das Polymer eingebetteten Viruspartikeln dekoriert war. Die Größenverteilung der resultierenden, mit Viruspartikeln dekorierten Polymerkugeln wurde über das Massenverhältnis von Viruspartikeln zu Polymer gesteuert. Bei der Verwendung von CPMV als Nanopartikel wurde eine „Himbeer“-ähnliche Struktur erzeugt (Abbildung 15 a).<sup>[158]</sup> Interessanterweise wurden die P4VP-Kugeln bei Verwendung eines anderen sphärischen Virus, TYMV, bei gemeinsamer Organisation vollständig mit einer hexagonalen Anordnung von TYMV bedeckt.<sup>[159]</sup> Weil CPMV und TYMV eine ähnliche Größe aufweisen, könnten die unterschiedlichen Oberflächenladungen und -strukturen zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit P4VP führen. Andere annähernd sphärische BNPs wie Ferritin und Bakteriophage P22 sowie stabförmige Viren wie TMV und Bakteriophage M13 können ebenfalls Kern-Schale-Kompositstrukturen bei Organisation mit P4VP bilden (Abbildung 15 b).<sup>[160,161]</sup> Diese Strategie bietet einen Weg zur Erzeugung von Kern-Schale-Kompo-



**Abbildung 15.** REM-Aufnahmen von Kern-Schale-Strukturen, die durch Coorganisation von P4VP mit a) CPMV und b) TMV erzeugt wurden. Die dünn mit Pt beschichteten Proben wurden mithilfe eines hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops charakterisiert.

sitstrukturen mit möglichen Anwendungen beim Wirkstofftransport oder bei der Gewebezüchtung.

## 7. Janus-Strukturen und Grenzflächenreaktionen

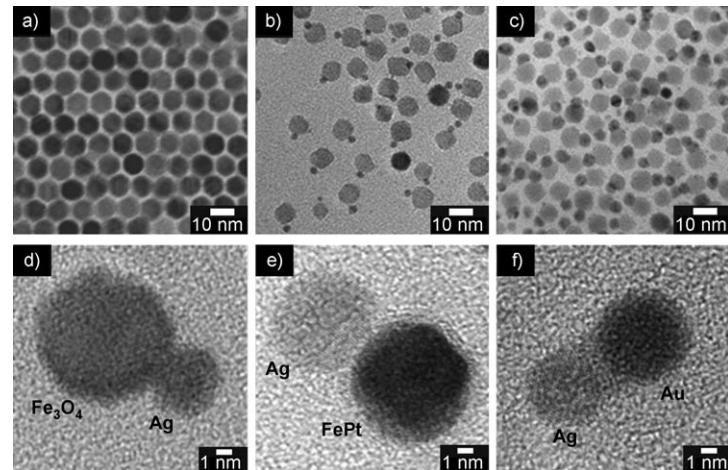
Janus-Partikel sind, wie ihr Name schon sagt, von heterogener Natur. Sie bestehen aus zwei unterschiedlichen Materialien oder weisen zwei verschiedene Arten von Oberflächenwechselwirkungen auf, zum Beispiel eine hydrophobe und eine hydrophile Seite oder zwei Arten von Ladungen.<sup>[32, 162]</sup> Wie zu erwarten, ähneln Janus-Partikel in ihrem Charakter einem Tensid, bei dem ein Teil des Partikels die eine Flüssigkeit und der andere Teil eine andere Flüssigkeit bevorzugt, wobei diese Flüssigkeiten nicht miteinander mischbar sind. Janus-Partikel können mithilfe verschiedener Verfahren hergestellt werden, darunter die Verwendung von phasengetrennten Polymeren, Di- und Triblockcopolymeren, eine selektive Modifizierung durch lithographische Techniken oder kontinuierliche lithographische Verfahren. Vor kurzem stieß eine Synthese von Janus-Kolloiden mithilfe einer Pickering-Emulsion aufgrund ihrer Vielseitigkeit, Einfachheit und vor allem einer möglichen Hochskalierbarkeit auf großes Interesse.

Kolloidale Partikel oder Nanopartikel können als Pickering-Emulgatoren wirken und an der wässrigen Grenzfläche adsorbieren. Da ein Teil des Partikels in die organische und der andere in die wässrige Phase ragt, können selektive Modifizierungen der kolloidalen Partikel an der Grenzfläche sowohl von der organischen als auch von der wässrigen Phase oder auch von beiden Phasen aus erreicht werden, um so Janus-Partikel zu erzeugen. Zum Beispiel wurden von Xu und Mitarbeitern verschiedene anorganische Janus-Partikel aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Ag,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Au, FePt und Ag sowie Au und Ag durch Modifizierung von Nanopartikeln an der Öl-Wasser-Grenzfläche hergestellt (Abbildung 16).<sup>[163]</sup> Zur Herstellung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag-Janus-Partikeln wurden  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel in einem geeigneten organischen Lösungsmittel in eine wässrige Silbernitrat-Lösung gegeben. Nach Behandlung mit Ultraschall wurde eine stabile Pickering-Emulsion gebildet, in der die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche adsorbiert waren. Dabei wirkte Eisen(II) in der

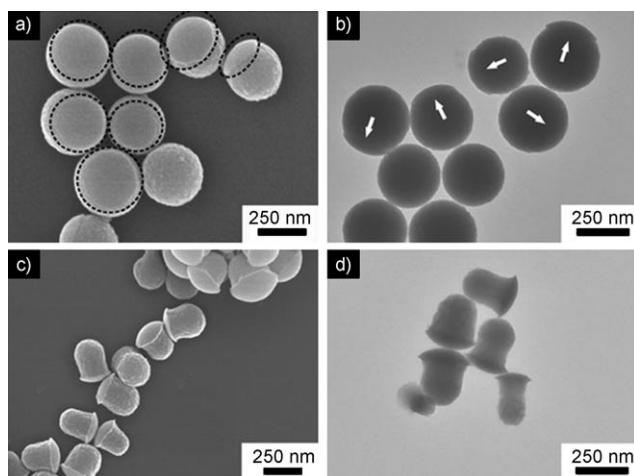
wässrigen Lösung als katalytisches Zentrum zur Reduktion von  $\text{Ag}^+$  und als Keim für die Bildung von Ag-Nanopartikeln.

Eine ähnliche Strategie wurde für die Herstellung von Janus-Poly[N-isopropylacrylamid-co-acrylsäure]-Kolloiden mit  $\text{NH}_2$ -Gruppen einerseits und  $\text{COOH}$ -Gruppen andererseits unter Verwendung einer EDC-Kupplung in wässrigem Medium eingesetzt.<sup>[164]</sup> Dagegen wurden auf zwei Halbkugeln mit Biotinmolekülen bzw. Poly(ethylenoxid)-Ketten dekorierte Janus-Siliciumdioxidpartikel über eine zweistufige Klick-Reaktion hergestellt.<sup>[165]</sup> Vor kurzem berichteten Yang und Mitarbeiter über einen weiteren Ansatz zur Herstellung von Janus-Partikeln über ein simultanes zweiphasiges Propfen von verschiedenen Polymerbürsten auf die beiden Teile eines Pickering-Kolloids an einer Flüssig-flüssig-Emulsionsgrenzfläche durch radikalische Polymerisation unter Atomtransfer.<sup>[166]</sup>

Nach wie vor ist unklar, ob die Rotation der Partikel an der Grenzfläche die Bildung der Janus-Struktur beeinflusst. Um Partikelrotationen zu vermeiden, wurde von Granick und Mitarbeitern eine Wachsverfestigungsmethode entwickelt,<sup>[38]</sup> wobei die kolloidalen Partikel in ein festes, mit Wasser in Kontakt stehendes Wachs eingebettet werden. Der in der wässrigen Phase befindliche, ungeschützte Teil der kolloidalen Partikel kann dann selektiv modifiziert werden. Mithilfe dieses Verfahrens wurden Siliciumdioxidpartikel unter Bildung von Janus-Kolloiden selektiv mit einem Silan modifiziert.<sup>[38]</sup> Dieses Verfahren kann auf die Erzeugung nichtsphärischer Janus-Kolloide ausgeweitet werden. So berichteten Yang et al. kürzlich über einen einfachen Ansatz zur Herstellung von nichtsphärischen Janus-Partikeln durch unsymmetrisches Nassätzen (Abbildung 17).<sup>[167]</sup> Das Siliciumdioxidkolloid wurde zunächst mit einem Silan modifiziert, um eine dünne funktionelle Korona auf der Siliciumdioxidoberfläche einzuführen. Die Kolloide wurden dann teilweise an der Grenzfläche von verfestigtem Wachs zum Wasser eingebettet und so geschützt. Durch selektives Ätzen des exporierten Teils wurde eine frische Siliciumdioxidoberfläche mit



**Abbildung 16.** TEM-Aufnahmen von a) frisch hergestellten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag-Heterostrukturen nach b) 10-minütiger Reaktion und c) beim Reaktionsende nach 30 min. HRTEM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag (d), FePt-Ag (e) und Au-Ag (f). Wiedergabe nach Lit. [163] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2005 American Chemical Society.



**Abbildung 17.** a, b) REM- und TEM-Aufnahmen von sphärischen Siliciumdioxid-Janus-Kolloiden, erhalten durch unsymmetrisches Ätzen eines  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Kolloids über 21 h; c, d) REM- und TEM-Aufnahmen von frisch hergestellten pilzförmigen Siliciumdioxid-Janus-Kolloiden, erhalten durch wiederholtes Ätzen über 42 Tage. Wiedergabe nach Lit. [167] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry.

Si-OH-Gruppen freigelegt. Die sphärischen Janus-Kolloide wurden in einem Bereich mit Si-NH<sub>2</sub> und in einem anderen Bereich mit Si-OH derivatisiert. Durch weitere Verlängerung der Ätzzeit auf 42 Tage bildeten sich aus den sphärischen Janus-Kolloiden nichtsphärische, pilzförmige Strukturen. Die Janus-Siliciumdioxidpartikel können auch als Templat zur Herstellung von komplexen Janus-SiO<sub>2</sub>/PS-Kolloiden verwendet werden. Janus-CuO/CuS-Kolloide wurden ebenfalls mithilfe einer Fällungsreaktion in der wässrigen Phase einer Pickering-Emulsion hergestellt.<sup>[168]</sup>

Definierte Partikelstrukturen an Grenzflächen können auch als Template für die Herstellung neuartiger Materialien und als Reaktionsort für ein spezifisches „Targeting“ eingesetzt werden. So berichteten Gao und Mitarbeiter über die schichtweise Herstellung unsymmetrischer dünner Filme aus Metallnanopartikeln an Grenzflächen.<sup>[169]</sup> Beim Aufbau von dreischichtigen CdTe-Au-Ag-Nanopartikelfilmen wurden zur Verankerung der Au-Partikel auf der Grenzfläche spezifische DNA-Basenpaarungen eingesetzt. Dabei ließ man zunächst Goldnanopartikel, die mit zur Basenpaarung über Wasserstoffbrücken befähigten Liganden beschichtet waren, sich an der Öl-Wasser-Grenzfläche anordnen. Durch Zugabe von Molekülen mit komplementären Basen zur wässrigen Phase oder zur Ölphase wurden die Oberflächengruppen der Goldnanopartikel in SH- oder Phosphatgruppen umgewandelt. Die SH- oder Phosphatgruppen können mit CdTe- oder Silbernanopartikeln in der Ölphase bzw. der wässrigen Phase reagieren, was zu unsymmetrischen mehrschichtigen Nanopartikelfilmen mit definierten Strukturen führt.

Selbstorganisierte Monoschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen können auch organische Reaktionen begünstigen.<sup>[170]</sup> Zum Beispiel wurden orthogonal funktionalisierte FePt-Nanopartikel zuerst an der Öl-Wasser-Grenzfläche selbstorganisiert und dann unter Verwendung von Dithiocarbamaten vernetzt, sodass eine stabile Öl-in-Wasser-Emulsion erhalten

wurde. Der Nachweis von Grenzflächenreaktionen erfolgte dann mithilfe von Wirt-Gast-Chemie durch Verkapseln eines Flavinpolymers innerhalb von Mikrokapseln, um eine Wasserstoffbrücken-Dreipunktwechselwirkung an der Grenzfläche mit einem komplementären Diaminopyridin-Amphiphil zu erhalten. Wirt-Gast-Wechselwirkungen an der Grenzfläche wurden anhand der Fluoreszenzlösung des Flavin-Fluorophors bei Zugabe eines Überschusses an Diaminopyridin-Amphiphil nachgewiesen.<sup>[170]</sup>

## 8. Zusammenfassung

Die Luft-Flüssigkeit- und Flüssig-flüssig-Grenzflächen begünstigen als definierte Plattformen die Organisation von Nano- oder Mikropartikeln, und die fluide Natur dieser Grenzflächen ermöglicht es den adsorbierten Partikeln, eine Gleichgewichtskonfiguration einzunehmen. Ein weiterer Vorteil von Flüssigkeitsgrenzflächen ist die Fähigkeit zur Kontrolle der Organisation durch Modifizierung der Wechselwirkungen zwischen Partikeln über deren Oberflächen-eigenschaften. In diesem Aufsatz wurden viele Beispiele für die Organisation an ebenen und gekrümmten Grenzflächen beschrieben, einschließlich der Erzeugung von nanokristallinen Filmen, Kolloidosomen, mit Nanopartikeln dekorierten Polymerlatizes und „Himbeer“-ähnlichen Biokompositstrukturen. Organisation und Reaktionen an Grenzflächen können auch zur Erzeugung von Janus-Partikeln oder noch komplexeren Strukturen verwendet werden.

Die Fähigkeit zur Kontrolle der Organisation von kolloidalen und Nanopartikeln zur Herstellung von definierten hierarchischen Strukturen ist für deren Anwendungen von Bedeutung. Das Hochskalieren von Grenzflächenorganisationen ist ohne Weiteres durch Verwendung eines kontinuierlichen Zuflusses zweier Flüssigkeiten in einen Kanal denkbar, in dem am unteren Ende die gewünschten hierarchisch organisierten Strukturen aufgefangen werden können. Die Bestätigung grundlegender theoretischer Überlegungen sowie die Entwicklung alternativer Wege zu Anordnungsprozessen an Grenzflächen werden die Grundlagen schaffen, um auch größere Aufgaben anzugehen. Zum Beispiel lautet eine wesentliche Frage, wie die Organisation und Orientierung von anisotropen Partikeln an Grenzflächen gesteuert werden kann. Zwar wurde über einige Ergebnisse bei der Verwendung stabförmiger Partikel berichtet,<sup>[44,46]</sup> jedoch steht man in diesem Forschungsgebiet gerade erst am Anfang. Zum Beispiel wurde noch nicht untersucht, wie biologisch aktive Proteine, Proteinanordnungen oder DNA-Protein-Komplexe an Flüssigkeitsgrenzflächen organisiert werden können, um vorhersagbare 3D-Überstrukturen unter Aufrechterhaltung der Aktivität der einzelnen Bausteine zu erhalten. Ganz offensichtlich bieten Organisationsprozesse an Luft-Flüssigkeit- oder Flüssig-flüssig-Grenzflächen vielfältige Möglichkeiten zur Synthese neuer Materialien mit komplexen Strukturmerkmalen und Funktionen, deren Realisierung nur durch eine intensive Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern, Materialwissenschaftlern und Ingenieuren möglich sein wird.

Die in Lit. [10, 46, 158–161] vorgestellten Arbeiten wurden teilweise vom US NSF (DMR-0706431, CHE-0748690), vom US Department of Energy Office of Basic Energy, durch ein Alfred P. Sloan Scholarship und einen Camille Dreyfus Teacher Scholar Award, vom US-ARO (W911NF-04-1-019 und W911NF-09-1-236) und von der W. M. Keck Foundation unterstützt.

Eingegangen am 18. März 2010

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, *445*, 414.
- [2] R. J. Jackman, J. L. Wilbur, G. M. Whitesides, *Science* **1995**, *269*, 664.
- [3] S. Kinge, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 20.
- [4] A. Böker, J. He, T. Emrick, T. P. Russell, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1231.
- [5] F. Bresme, M. Oettel, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 413101.
- [6] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 940.
- [7] W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London* **1903**, *72*, 156.
- [8] C. N. R. Rao, K. P. Kalyanikutty, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 489.
- [9] S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2959.
- [10] G. Kaur, J. B. He, J. Xu, S. V. Pingali, G. Jutz, A. Böker, Z. W. Niu, T. Li, D. Rawlinson, T. Emrick, B. Lee, P. Thiyagarajan, T. P. Russell, Q. Wang, *Langmuir* **2009**, *25*, 5168.
- [11] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600.
- [12] C. Zeng, H. Bissig, A. D. Dinsmore, *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 547.
- [13] W. H. Binder, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5172.
- [14] D. L. Cheung, S. A. F. Bon, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 066103.
- [15] F. Reincke, W. K. Kegel, H. Zhang, M. Nolte, D. Y. Wang, D. Vanmaekelbergh, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3828.
- [16] H. Zhang, E. W. Edwards, D. Y. Wang, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3288.
- [17] E. Glogowski, R. Tangirala, T. P. Russell, T. Emrick, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 5076.
- [18] N. Popp, S. Kutuzov, A. Böker, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *228*, 39.
- [19] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 569.
- [20] Y. Lin, A. Böker, H. Skaff, D. Cookson, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *Langmuir* **2005**, *21*, 191.
- [21] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, *16*, 8622.
- [22] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2001**, *17*, 4540.
- [23] B. P. Binks, C. P. Whitby, *Langmuir* **2004**, *20*, 1130.
- [24] T. S. Horozov, R. Aveyard, J. H. Clint, B. P. Binks, *Langmuir* **2003**, *19*, 2822.
- [25] J. Giermanska-Kahn, V. Schmitt, B. P. Binks, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2002**, *18*, 2515.
- [26] H. W. Duan, D. A. Wang, D. G. Kurth, H. Möhwald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5639.
- [27] Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. D. Dinsmore, T. P. Russell, *Science* **2003**, *299*, 226.
- [28] D. Y. Wang, H. Möhwald, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 459.
- [29] H. W. Duan, D. Y. Wang, N. S. Sibal, M. Giersig, D. G. Kurth, H. Möhwald, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 949.
- [30] J. H. Schulmann, J. Leja, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, *50*, 598.
- [31] R. Aveyard, J. H. Clint, T. S. Horozov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2398.
- [32] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, *17*, 4708.
- [33] E. Duguet, C. Poncet-Legrand, S. Raviane, E. Bourgeat-Lami, S. Reculosa, C. Mingotaud, M. H. Delville, F. Pereira, WO 2005/049195, Frankreich, **2005**.
- [34] R. Erhardt, A. Böker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1069.
- [35] R. Erhardt, M. F. Zhang, A. Böker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3260.
- [36] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- [37] H. W. Gu, R. K. Zheng, X. X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5664.
- [38] L. Hong, S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2006**, *22*, 9495.
- [39] Y. Li, Q. Zhang, A. V. Nurmikko, S. H. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1689.
- [40] Z. F. Li, D. Y. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7876.
- [41] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. B. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745.
- [42] S. Schrage, R. Sigel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1417.
- [43] T. Teranishi, Y. Inoue, M. Nakaya, Y. Oumi, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9914.
- [44] J. He, Q. Zhang, S. Gupta, T. Emrick, T. P. Russell, P. Thiyagarajan, *Small* **2007**, *3*, 1214.
- [45] S. Kutuzov, J. He, R. Tangirala, T. Emrick, T. P. Russell, A. Böker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6351.
- [46] J. B. He, Z. W. Niu, R. Tangirala, J. Y. Wan, X. Y. Wei, G. Kaur, Q. Wang, G. Jutz, A. Böker, B. Lee, S. V. Pingali, P. Thiyagarajan, T. Emrick, T. P. Russell, *Langmuir* **2009**, *25*, 4979.
- [47] L. C. Dong, D. T. Johnson, *Langmuir* **2005**, *21*, 3838.
- [48] M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, A. D. Hollingsworth, M. T. Sullivan, P. M. Chaikin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 2585.
- [49] A. R. Tao, J. X. Huang, P. D. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1662.
- [50] K. M. Gattas-Asfura, C. A. Constantine, M. J. Lynn, D. A. Thimann, X. J. Ji, R. M. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14640.
- [51] H. J. Chen, S. J. Dong, *Langmuir* **2007**, *23*, 12503.
- [52] Y. Y. Yang, S. Pradhan, S. W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 76.
- [53] P. R. Selvakannan, A. Swami, D. Srisathianarayanan, P. S. Shirude, R. Pasricha, A. B. Mandale, M. Sastry, *Langmuir* **2004**, *20*, 7825.
- [54] D. K. Lee, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9288.
- [55] F. Kim, S. Kwan, J. Akana, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4360.
- [56] S. Acharya, S. Efrima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3486.
- [57] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. R. He, Y. G. Sun, Y. N. Xia, P. D. Yang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1229.
- [58] X. L. Li, L. Zhang, X. R. Wang, I. Shimoyama, X. M. Sun, W. S. Seo, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4890.
- [59] H. J. Tsai, Y. L. Lee, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2962.
- [60] N. A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P. M. Petroff, J. R. Heath, *Science* **2003**, *300*, 112.
- [61] Z. H. Zhong, D. L. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, C. M. Lieber, *Science* **2003**, *302*, 1377.
- [62] F. Patolsky, B. P. Timko, G. H. Yu, Y. Fang, A. B. Greytak, G. F. Zheng, C. M. Lieber, *Science* **2006**, *313*, 1100.
- [63] S. Jin, D. M. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. Wu, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 915.
- [64] J. L. Hernandez-Lopez, E. R. Alvizo-Paez, S. E. Moya, J. Ruiz-Garcia, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23179.
- [65] H. Xia, D. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4253.
- [66] T. P. Bigioni, X. M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 265.

- [67] K. E. Mueggenburg, X. M. Lin, R. H. Goldsmith, H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 656.
- [68] F. Reincke, S. G. Hickey, W. K. Kegel, D. Vanmaekelbergh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 458.
- [69] P. Arumugam, D. Patra, B. Samanta, S. S. Agasti, C. Subramani, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10046.
- [70] L. J. Xu, G. B. Han, J. W. Hu, Y. He, J. G. Pan, Y. J. Li, J. N. Xiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6490.
- [71] J. Wang, D. Y. Wang, N. S. Sobal, M. Giersig, M. Jiang, H. Mohwald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8131; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7963.
- [72] S. Biswas, L. T. Drzal, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 167.
- [73] Y. J. Zhang, Y. F. Shen, D. Kuehner, S. X. Wu, Z. M. Su, S. Ye, L. Niu, *Chem. Commun.* **2008**, 4273.
- [74] P. Asuri, S. S. Karajanagi, J. S. Dordick, R. S. Kane, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1046.
- [75] J. Matsui, K. Yamamoto, T. Miyashita, *Carbon* **2009**, *47*, 1444.
- [76] J. Matsui, K. Yamamoto, N. Inokuma, H. Oriksa, T. Kyotani, T. Miyashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, *491*, 9.
- [77] J. Matsui, K. Yamamoto, N. Inokuma, H. Oriksa, T. Kyotani, T. Miyashita, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3806.
- [78] L. F. Hu, R. Z. Ma, T. C. Ozawa, F. X. Geng, N. Iyi, T. Sasaki, *Chem. Commun.* **2008**, 4897.
- [79] O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 2374.
- [80] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science* **2002**, *298*, 1006.
- [81] V. D. Gordon, C. Xi, J. W. Hutchinson, A. R. Bausch, M. Marquez, D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14117.
- [82] L. M. Croll, H. D. H. Stover, *Langmuir* **2003**, *19*, 5918.
- [83] X. D. He, X. W. Ge, M. Z. Wang, Z. C. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 791.
- [84] X. D. He, X. W. W. Ge, M. Z. Wang, Z. C. Zhang, *Polymer* **2005**, *46*, 7598.
- [85] X. D. He, X. W. Ge, H. R. Liu, H. X. Zhou, Z. C. Zhang, *Colloids Surf. A* **2007**, *301*, 80.
- [86] X. D. He, X. W. Ge, H. R. Liu, M. G. Deng, Z. C. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1018.
- [87] B. P. Binks, R. Murakami, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 865.
- [88] S. Fujii, E. S. Read, B. P. Binks, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1014.
- [89] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, S. Fujii, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4795.
- [90] B. P. Binks, T. S. Horozov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3722.
- [91] Y. Lin, H. Skaff, A. Böker, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12690.
- [92] H. Skaff, Y. Lin, R. Tangirala, K. Breitenkamp, A. Böker, T. P. Russell, T. Emrick, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2082.
- [93] E. Glogowski, R. Tangirala, J. B. He, T. P. Russell, T. Emrick, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 389.
- [94] D. Patra, F. Ozdemir, O. R. Miranda, B. Samanta, A. Sanyal, V. M. Rotello, *Langmuir* **2009**, *25*, 13852.
- [95] B. Samanta, D. Patra, C. Subramani, Y. Ofir, G. Yesilbag, A. Sanyal, V. M. Rotello, *Small* **2009**, *5*, 685.
- [96] N. Saleh, T. Sarbu, K. Sirk, G. V. Lowry, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton, *Langmuir* **2005**, *21*, 9873.
- [97] R. K. Wang, R. D. Reeves, K. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15124.
- [98] R. K. Wang, H. O. Park, W. C. Chen, C. Silvera-Batista, R. D. Reeves, J. E. Butler, K. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14721.
- [99] H. Ma, L. L. Dai, *Langmuir* **2009**, *25*, 11210.
- [100] Z. H. Nie, J. Il Park, W. Li, S. A. F. Bon, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16508.
- [101] J. I. Park, Z. Nie, A. Kumachev, A. I. Abdelrahman, B. R. Binks, H. A. Stone, E. Kumacheva, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5300.
- [102] D. Lee, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3498.
- [103] D. Lee, D. A. Weitz, *Small* **2009**, *5*, 1932.
- [104] F. J. Rossier-Miranda, C. G. P. H. Schroen, R. M. Boom, *Colloids Surf. A* **2009**, *343*, 43.
- [105] M. Gill, J. Mykytiuk, S. P. Armes, J. L. Edwards, T. Yeates, P. J. Moreland, C. Mollett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *108*.
- [106] C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 408.
- [107] S. Maeda, S. P. Armes, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 935.
- [108] M. J. Percy, C. Barthet, J. C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, S. P. Armes, *Langmuir* **2000**, *16*, 6913.
- [109] M. J. Percy, S. P. Armes, *Langmuir* **2002**, *18*, 4562.
- [110] J. I. Amalvy, M. J. Percy, S. P. Armes, C. A. P. Leite, F. Galembeck, *Langmuir* **2005**, *21*, 1175.
- [111] A. Schmid, J. Tonnar, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3331.
- [112] M. J. Percy, V. Michailidou, S. P. Armes, C. Perruchot, J. F. Watts, S. J. Greaves, *Langmuir* **2003**, *19*, 2072.
- [113] M. J. Percy, J. I. Amalvy, D. P. Randall, S. P. Armes, S. J. Greaves, J. F. Watts, *Langmuir* **2004**, *20*, 2184.
- [114] D. Dupin, A. Schmid, J. A. Balmer, S. P. Armes, *Langmuir* **2007**, *23*, 11812.
- [115] J. Jeng, T. Y. Chen, C. F. Lee, N. Y. Liang, W. Y. Chiu, *Polymer* **2008**, *49*, 3265.
- [116] Y. J. He, X. Y. Yu, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2071.
- [117] Y. J. He, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 134.
- [118] S. Cauvin, P. J. Colver, S. A. F. Bon, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7887.
- [119] S. A. F. Bon, P. J. Colver, *Langmuir* **2007**, *23*, 8316.
- [120] T. Chen, P. J. Colver, S. A. F. Bon, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2286.
- [121] S. A. F. Bon, S. Cauvin, P. J. Colver, *Soft Matter* **2007**, *3*, 194.
- [122] P. J. Colver, C. A. L. Colard, S. A. F. Bon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16850.
- [123] C. Y. Wang, C. J. Zhang, Y. Li, Y. H. Chen, Z. Tong, *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 750.
- [124] Y. H. Zhang, H. Chen, X. W. Shu, Q. Zou, M. Chen, *Colloids Surf. A* **2009**, *350*, 26.
- [125] Y. H. Zhang, Q. C. Zou, X. W. Shu, Q. Q. Tang, M. Chen, L. M. Wu, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336*, 544.
- [126] M. Chen, L. M. Wu, S. X. Zhou, B. You, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9613.
- [127] M. Chen, S. X. Zhou, B. You, L. M. Wu, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6411.
- [128] J. W. Kim, A. Fernandez-Nieves, N. Dan, A. S. Utada, M. Marquez, D. A. Weitz, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2876.
- [129] O. J. Cayre, S. Biggs, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2724.
- [130] D. J. Voorn, W. Ming, A. M. van Herk, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2137.
- [131] L. L. Duan, M. Chen, S. X. Zhou, L. M. Wu, *Langmuir* **2009**, *25*, 3467.
- [132] Q. X. Gao, C. Y. Wang, H. X. Liu, C. H. Wang, X. X. Liu, Z. Tong, *Polymer* **2009**, *50*, 2587.
- [133] F. F. Fang, H. J. Choi, Y. Seo, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 285.
- [134] P. J. Colver, S. A. F. Bon, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1537.
- [135] C. Y. Wang, H. X. Liu, Q. X. Gao, X. X. Liu, Z. Tong, *Chem. physchem* **2007**, *8*, 1157.
- [136] H. X. Liu, C. Y. Wang, Q. X. Gao, X. X. Liu, Z. Tong, *Int. J. Pharm.* **2008**, *351*, 104.
- [137] C. Y. Wang, H. X. Liu, Q. X. Gao, X. X. Liu, Z. Tong, *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 476.
- [138] P. F. Noble, O. J. Cayre, R. G. Alargova, O. D. Velev, V. N. Paunov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8092.
- [139] O. J. Cayre, P. F. Noble, V. N. Paunov, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3351.

- [140] H. X. Liu, C. Y. Wang, Q. X. Gao, J. X. Chen, B. Y. Ren, X. X. Liu, Z. Tong, *Int. J. Pharm.* **2009**, *376*, 92.
- [141] T. Douglas, M. Young, *Science* **2006**, *312*, 873.
- [142] L. A. Lee, Q. Wang, *Nanomedicine* **2006**, *2*, 137.
- [143] M. Fischlechner, E. Donath, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3184.
- [144] J. T. Russell, Y. Lin, A. Böker, L. Su, P. Carl, H. Zettl, J. B. He, K. Sill, R. Tangirala, T. Emrick, K. Littrell, P. Thiagarajan, D. Cookson, A. Fery, Q. Wang, T. P. Russell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2420.
- [145] S. Fujii, A. Aichi, M. Muraoka, N. Kishimoto, K. Iwahori, Y. Nakamura, I. Yamashita, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *338*, 222.
- [146] R. Tangirala, Y. X. Hu, M. Joralemon, Q. L. Zhang, J. B. He, T. P. Russell, T. Emrick, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1048.
- [147] K. D. Hermanson, M. B. Harasim, T. Scheibel, A. R. Bausch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6442.
- [148] K. D. Hermanson, D. Huemmerich, T. Scheibel, A. R. Bausch, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1810.
- [149] A. Klug, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **1999**, *354*, 531.
- [150] Y. Lin, E. Balizan, L. A. Lee, Z. W. Niu, Q. Wang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 868.
- [151] M. A. Bruckman, G. Kaur, L. A. Lee, F. Xie, J. Sepulvecla, R. Breitenkamp, X. Zhang, M. Joralemon, T. P. Russell, T. Emrick, Q. Wang, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 519.
- [152] K. Aoyama, K. Ogawa, Y. Kimura, Y. Fujiyoshi, *Ultramicroscopy* **1995**, *57*, 345.
- [153] T. Scheybani, H. Yoshimura, W. Baumeister, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 431.
- [154] H. Yoshimura, *Adv. Biophys.* **1997**, *34*, 93.
- [155] I. Yamashita, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 12.
- [156] M. Okuda, Y. Kobayashi, K. Suzuki, K. Sonoda, T. Kondoh, A. Wagawa, A. Kondo, H. Yoshimura, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 991.
- [157] H. Yoshimura, *Colloids Surf. A* **2006**, *282*, 464.
- [158] T. Li, Z. W. Niu, T. Emrick, T. R. Russell, Q. Wang, *Small* **2008**, *4*, 1624.
- [159] T. Li, B. Ye, Z. W. Niu, P. Thompson, S. Seifert, B. Lee, Q. Wang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1046.
- [160] T. Li, L. Y. Wu, N. Suthiwangcharoen, M. A. Bruckman, D. Cash, J. S. Hudson, S. Ghoshroy, Q. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 2869.
- [161] T. Li, Z. W. Niu, N. Suthiwangcharoen, R. Li, P. E. Prevelige, Q. Wang, *Sci. China Ser. B* **2010**, *53*, 71.
- [162] D. L. Cheung, S. A. F. Bon, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3969.
- [163] H. W. Gu, Z. M. Yang, J. H. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 34.
- [164] D. Suzuki, S. Tsuji, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8088.
- [165] J. Zhang, X. J. Wang, D. X. Wu, L. Liu, H. Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4012.
- [166] B. Liu, W. Wei, X. Z. Qu, Z. H. Yang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4037; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3973.
- [167] B. Liu, C. L. Zhang, J. G. Liu, X. Z. Qu, Z. Z. Yang, *Chem. Commun.* **2009**, 3871.
- [168] D. Li, Y. J. He, S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12927.
- [169] B. Wang, M. Wang, H. Zhang, N. S. Sibal, W. Tong, C. Gao, Y. Wang, M. Giersig, D. Wang, H. Mohwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6313.
- [170] D. Patra, C. Pagliuca, C. Subramani, B. Samanta, S. S. Agasti, N. Zainalabdeen, S. T. Caldwell, G. Cooke, V. M. Rotello, *Chem. Commun.* **2009**, 4248.