

Können Kohlenstoffkugeln mit der Stöber-Methode erzeugt werden?*^{**}

An-Hui Lu,* Guang-Ping Hao und Qiang Sun

Kohlenstoffkugeln · Monodispersität ·
Polymerkugeln · Stöber-Methode

Monodisperse kolloidale Nanokugeln, darunter solche aus Silica, Polymeren und Kohlenstoff, erfuhrn während des vergangenen Jahrzehnts eine erhebliche Beachtung, da sie weitreichende Anwendungen im Wirkstofftransport,^[1] in der Verkapselung aktiver Materialien,^[2] als kolloidale Katalysatoren^[3] und als Partikeltemplate versprechen.^[4a,b] Der Erfolg jeder dieser Anwendungen hängt in starkem Maße davon ab, ob Kolloidkugeln mit streng kontrollierten Größen und Oberflächeneigenschaften zugänglich sind, sowie von ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation in geordnete Überstrukturen.^[5] Die klassische Stöber-Methode, die auf der Hydrolyse von Tetraalkylsilicaten in einer Alkohol/Wasser-Lösung mit Ammoniak als Katalysator beruht, ist ein allgemein anwendbarer Sol-Gel-Prozess zur Synthese von Silicakugeln mit Größen im Bereich von 150–500 nm.^[6a] Monodisperse Polymerkugeln, z.B. aus Polystyrol,^[4c] Poly(methylmethacrylat)^[4d] oder Poly(hydroxyethylmethacrylat),^[4e] sind durch das Verfahren der Emulsionspolymerisation herstellbar. Aufgrund von thermischer Zersetzung gelingt es jedoch nicht, diese Kolloidkugeln in ihre kohlenstoffhaltigen Analoga umzuwandeln. Im Unterschied zu den meisten Polymeren und Silicamaterialien weisen Kohlenstoffmaterialien im Allgemeinen eine Reihe ausgezeichneter Charakteristika auf, z.B. große Oberflächen, hohe thermische Stabilität (in inerter Atmosphäre) und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren/Basen. Solche Materialien sind folglich auch unter energischen Reaktionsbedingungen einsetzbar. Daher besteht eine große Herausforderung darin, Methoden zur Synthese monodisperser kolloidaler Kohlenstoffkugeln zu entwickeln, um so die Vorteile von Kohlenstoffmaterialien und Kolloiden in einem Materialtyp zu vereinen.

Die durch Polymerisation von Phenolen (z.B. Phenol, Resorcin) und Aldehyden (z.B. Formaldehyd, Furfural) zugänglichen Phenolharze dienen üblicherweise als hervorragende Ausgangsstoffe für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien. Obwohl es bezüglich der Synthese von Kohlenstoffmikrokugeln und -nanokugeln aus Phenolharzen mehr-

rere Veröffentlichungen gibt,^[7,1b] sind Berichte über tatsächlich monodisperse Phenolharz-Nanokugeln, die durch Selbstorganisation Kolloidkristalle bilden können, relativ selten zu finden.

Liu et al. verknüpften kürzlich in eleganter Weise die Synthese von Kohlenstoffkugeln mit der von Silicakugeln.^[6b] Die Überlegung dabei war, dass die Stöber-Synthese von Silicakugeln auf der Kondensation von Siliciumalkoxiden (z.B. Tetraethylorthosilicat, TEOS) in Ethanol/Wasser-Mischungen unter alkalischen Bedingungen (z.B. Ammoniaklösung) bei Raumtemperatur beruht. Zufällig weisen die Resorcin-Formaldehyd-Vorstufen strukturelle Gemeinsamkeiten mit Silanen auf, nämlich ähnliche Koordinationszentren und eine tetraedrische Geometrie, sodass ihr Kondensationsverhalten mit der Hydrolyse und anschließenden Kondensation von Siliciumalkoxiden vergleichbar sein sollte. Daraus ergab sich die spannende Frage: Können Kohlenstoffkugeln tatsächlich mithilfe der Stöber-Methode erzeugt werden?

Die Antwort ist „ja“. Liu et al. gelang in der Tat die Entwicklung eines an die Stöber-Methode angelehnten Verfahrens für die Synthese monodisperser Resorcin-Formaldehyd(RF)-Polymerharz-Kolloidkugeln und kohlenstoffhaltiger Analoga (Abbildung 1). Die Partikelgröße der kolloidalen Produkte konnte dabei über das Verhältnis Alkohol/Wasser, über die Mengen an NH₄OH und der RF-Vorstufe sowie durch die Verwendung von Alkoholen mit kurzen Alkylketten und die Einführung eines Triblockcopolymertensids leicht eingestellt werden. Entscheidend für die erfolgreiche Synthese dieser Polymerkugeln war der Einsatz von Ammoniak im Reaktionssystem, dessen Funktion laut Autoren nicht nur in der Beschleunigung der RF-Polymerisation besteht, sondern auch in der Bereitstellung der positiven Ladungen, die an den Außenflächen der Kugeln haften und auf diese Weise die Aggregation verhindern. Der Reaktionsverlauf ist wie folgt: Zuerst katalysieren Ammoniakmoleküle die Polymerisation von RF innerhalb der Emulsionströpfchen und leiten dadurch ihren Kondensationsvorgang ein. Resorcin reagiert schnell mit Formaldehyd unter Bildung zahlreicher hydroxymethylsubstituierter Spezies. Diese ordnen sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung mit den Ammoniakmolekülen an der Oberfläche der Emulsionströpfchen an, und ihre weitere Vernetzung während der Hydrothermalbehandlung führt zu einheitlichen Kolloidkugeln.

Tatsächlich hat Ammoniak eine Schlüsselfunktion in solchen Copolymerisationssystemen. Allerdings kann der Am-

[*] Prof. A.-H. Lu, G.-P. Hao, Q. Sun

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology
Dalian 116024 (P.R. China)
E-Mail: anhlu@dlut.edu.cn

[**] Wir danken der NSFC (No. 20873014 und 21073026) für finanzielle Unterstützung.

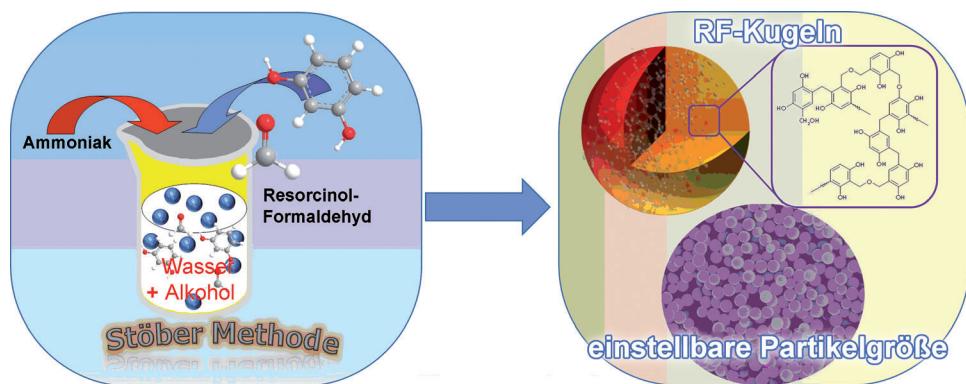


Abbildung 1. Prinzip der Bildung von RF-Harzkugeln mithilfe der erweiterten Stöber-Methode. Aus Lit. [6b].

moniak auch andere als die oben genannten Funktionen haben und dann zu einer deutlich abweichenden Reaktionssequenz führen. Bereits 1948 untersuchten Richmond et al. die Reaktion zwischen Formaldehyd und Ammoniak und fanden, dass gleich nach der Vermischung eine schnelle Reaktion auftritt, die zu Cyclotrimethyltriamin als Intermediat und schließlich zur Bildung von Hexamin führt.^[8a] Dies wurde in einer erst jüngst erschienenen Veröffentlichung bestätigt, die zeigte, dass Formaldehyd mit Ammoniumhydroxid reagiert und in rascher Weise ein Polymer bildet.^[8b] Demgegenüber erfordert die wesentlich langsamere Kondensation von Resorcin und Formaldehyd sogar in Anwesenheit von Katalysatoren wie Natriumcarbonat oder Magnesiumacetat mindestens einige Stunden.^[8c] Was wird in Anbetracht der beiden möglichen Reaktionen geschehen, wenn Resorcin und Formaldehyd mit Ammoniak behandelt werden? Es ergibt sich eine weitere Möglichkeit, und zwar könnte die Reaktion von Resorcin, das zwei aktive Wasserstoffatome besitzt, mit Formaldehyd und Ammoniak zu einem aminomethylierten Produkt (Mannich-Base) ausgelöst werden.^[8d-f] Noch interessanter ist, dass der Mechanismus dieser Copolymerisation mit der schnellen Bildung eines aus einem Amin und Formaldehyd erzeugten Iminiumions beginnt. Dies stimmt im Wesentlichen mit den Untersuchungen der Reaktion zwischen Formaldehyd und Ammoniak überein und liefert Erkenntnisse über die Funktion des Ammoniaks während der schnellen Copolymerisation von Phenolen und Aldehyden.

Daneben existieren mehrere weitere Berichte über die erfolgreiche Herstellung von Polymer- und Kohlenstoffprodukten, die auf einem ähnlichen Prinzip basieren.^[7b,c,9a] Zum Beispiel konnten Polymer- und Kohlenstoffkugeln mit Größen von 30 nm bis 1.2 µm durch die Copolymerisation von Resorcin^[7b] (oder 2,4-Dihydroxybenzoësäure)^[7c] und Formaldehyd mit Lysin (organische Base) hergestellt werden. In den meisten Fällen wird jedoch angenommen, dass das Amin (oder Ammoniak) die Polymerisation der Vorstufen initiiert anstatt unmittelbar an der Reaktion teilzunehmen. Die Unterschiede zwischen den Mehrkomponentenreaktionen von Phenolen und Aldehyden in Gegenwart von Aminen (oder Ammoniak) und der Kondensation von TEOS (Einzelkomponente) können leicht übersehen werden, was zu einer direkten Analogie zwischen diesen beiden Systemen führt. Die Faktoren und Mechanismen, die an der Copolymerisation von

Phenolen, Aldehyden und Aminen (oder Ammoniak) beteiligt sind, konnten bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Da ihre Beteiligung den Reaktionsweg erheblich verändern kann, verdient die bislang unbemerkte Funktion der Amine (oder des Ammoniaks) in der vorliegenden oder anderen analogen Polymerisationen eine weitergehende Erforschung.

Kolloidale Kohlenstoffnanokugeln verfügen über besondere physikalische und chemische Eigenschaften und sind daher z. B. als Trägermaterialien für Katalysatoren von großem praktischem Interesse.^[3b] Liu et al. luden in ihrer Studie Platin nanopartikel (ca. 6 nm) mithilfe eines mikrowellenunterstützten Reduktionsprozesses auf die Oberfläche der Kohlenstoffkugeln.^[6b] Der so erzeugte Katalysator zeigte eine effiziente elektrokatalytische Sauerstoffreduktion in O₂-Atmosphäre. Mit Blick auf mögliche Anwendungen sind Kohlenstoffmaterialien außerdem auch als Adsorbentien, Elektroden, Wirkstofftransportsysteme und für andere biomedizinische Anwendungen von großem Interesse.^[1b,9] So zeigten z. B. hohle mesoporöse Kohlenstoffkugeln eine hohe Adsorptionsselektivität für Bilirubin und eine vernachlässigbare hämolytische Aktivität.^[9b] Üblicherweise tragen solche kolloidalen polymeren Nano- und Mikrokugeln an ihrer Oberfläche ein komplexes Gemisch an organischen funktionellen Gruppen, die eine Oberflächenmodifikation vor der gewünschten Anwendung ermöglichen.^[7c,10a] Dank dieser Eigenschaft können kolloidale Polymer- und Kohlenstoffmaterialien auf den Gebieten der Katalyse, des Wirkstofftransports und der Wasserbehandlung neue Möglichkeiten eröffnen. Kohlenstoffkugeln wären die geeigneten Anwärter, wenn in einer Anwendung besonderer Wert auf Biokompatibilität und chemische Stabilität in saurer und basischer Umgebung gelegt wird.

Zweifellos haben Liu et al. eine effiziente Methode zur Verfügung gestellt, um solche monodispersen Kohlenstoffkugeln zu gewinnen. Bezuglich ihrer Anwendungen ist in Zukunft und für die laufenden Forschungen eine exaktere Steuerung der Größe und Verteilung von Kohlenstoffnanokugeln äußerst wünschenswert. Insbesondere auf den Gebieten der Biomedizin und der Nanofunktionseinheiten sind eine strenge Kontrolle der Monodispersität sowie Partikelgrößen unter 200 nm eine Notwendigkeit.^[10b] Sollten sich die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den RF-Polymer- und

Silicamaterialien tatsächlich bestätigen, können die existierenden Synthesemethoden für Silicamaterialien möglicherweise erweitert werden, um verschiedenartige Analoga von nanostrukturierten RF-Architekturen mit verschiedensten Morphologien und Porenstrukturen herzustellen.

Eingegangen am 23. Mai 2011
Online veröffentlicht am 24. August 2011

- [1] a) J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Yu, I. C. Song, W. K. Moon, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8566–8569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8438–8441; b) Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. X. Wu, F. Y. Li, R. C. Che, Y. H. Deng, B. Tu, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8159–8163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7987–7991.
- [2] J. Y. Kim, S. B. Yoon, J.-S. Yu, *Chem. Commun.* **2003**, 790–791.
- [3] a) D. J. Mihalcik, W. B. Lin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6325–6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6229–6232; b) X. M. Sun, Y. D. Li, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 607–611; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 597–601; c) Y. H. Deng, Y. Cai, Z. K. Sun, J. Liu, C. Liu, J. Wei, W. Li, Y. Wang, D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8466–8473.
- [4] a) P. Jiang, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *Science* **2001**, *291*, 453–457; b) F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 378–409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 360–388; c) M. H. Kim, S. H. Im, O. O. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1329–1335; d) D. Zou, S. Ma, R. Guan, M. Park, L. Sun, J. J. Aklonis, R. Salovey, *J. Polym. Sci. Part A* **1992**, *30*, 137–144; e) G. S. Pan, A. S. Tse, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6518–6524.
- [5] Y. N. Xia, B. Gates, Y. D. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713.
- [6] a) W. Stöber, A. Fink, E. J. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69; b) J. Liu, S. Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G. Q. Lu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6069–6073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5947–5951.
- [7] a) B. Friedel, S. Greulich-Weber, *Small* **2006**, *2*, 859–863; b) Y. R. Dong, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 4712–4716; c) A. H. Lu, W. C. Li, G. P. Hao, B. Spliethoff, H. J. Bongard, B. B. Schaack, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1659–1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1615–1618.
- [8] a) H. H. Richmond, G. S. Myers, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3659–3664; b) C. B. Norris, P. R. Joseph, M. R. Mackiewicz, S. M. Reed, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3637–3645; c) W.-C. Li, A.-H. Lu, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3620–3626; d) A. Laobuthee, S. Chirachanchai, H. Ishida, K. Tashiro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9947–9955; e) Y. Yagci, B. Kiskan, N. N. Ghosh, *Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 5565–5576; f) G. R. Goward, D. Sebastiani, I. Schnell, H. W. Spiess, H.-D. Kim, H. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5792–5800.
- [9] a) G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, A.-H. Lu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 853–857; b) L. Guo, L. Zhang, J. Zhang, J. Zhou, Q. He, S. Zeng, X. Cui, J. Shi, *Chem. Commun.* **2009**, 6071–6073; c) B. R. Selvi, D. Jagadeesan, B. S. Suma, G. Nagashankar, M. Arif, K. Balasubramanyam, M. Eswaramoorthy, T. K. Kundu, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3182–3188.
- [10] a) M. Feyen, C. Weidenthaler, F. Schüth, A.-H. Lu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2955–2961; b) S. D. Xiang, A. Scholzen, G. Minigo, C. David, V. Apostolopoulos, P. L. Mottram, M. Plebanski, *Methods* **2006**, *40*, 1–9.