

Chiraler nematischer mesoporöser Kohlenstoff aus selbstaggregierter nanokristalliner Cellulose**

Tewodros Asefa*

Cellulose · Chiraler nematischer Kohlenstoff ·
Mesoporöser Kohlenstoff · Nanomaterialien ·
Selbstorganisation

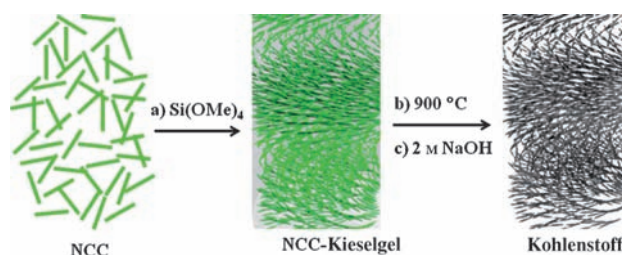
In den letzten beiden Jahrzehnten wurden vielfältige geordnete nanoporöse Kohlenstoffmaterialien und ihre besonderen, mit ihren Strukturen und Zusammensetzungen verbundenen Eigenschaften beschrieben, und potenzielle Anwendungen auf Gebieten wie der Katalyse, Elektrokatalyse, Chromatographie, Adsorption, Energiespeicherung, Nanoelektronik, Sensorik, Nanomedizin und Wirkstofftransport wurden aufgezeigt.^[1,2]

Die gängigsten Synthesansätze für die Herstellung geordneter nanoporöser Kohlenstoffmaterialien lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1) mit weichen Templaten unter Verwendung selbstorganisierter molekularer und supramolekularer Aggregate als Templat, und 2) mit harten Templaten, auch als „Nanogießen“ bekannt, wobei vorgefertigte nanoporöse Materialien als Templat verwendet werden. Die Synthese über supramolekulare Selbstorganisation hat bereits vielfältige nanoporöse und mesoporöse Kohlenstoffmaterialien geliefert, und auch über Nanogießen wurden interessante nanoporöse Kohlenstoffe hergestellt.^[1]

Die Synthese verschiedener nanoporöser Kohlenstoffe über supramolekulare Selbstorganisation und über Nanogießen sind bekannte Verfahren,^[1,2] ein Weg zur direkten Selbstorganisation zu einem nanoporösen Kohlenstoff mit ausgedehnten chiralen nematischen Strukturen wurde aber erst vor kurzem gefunden.^[3] Das von MacLachlan und Mitarbeitern^[3] beschriebene Syntheseverfahren verdient nicht nur wegen des neuartigen chiralen nanoporösen Kohlenstoffs, der damit hergestellt werden kann, besondere Aufmerksamkeit, sondern auch wegen des enormen Anwendungspotenzials dieser Materialien. Zudem demonstriert diese Arbeit erstmals die Verwendbarkeit von selbstorganisierter Cellulose als Templat für die Herstellung nutzbarer nanoporöser

Materialien, ähnlich wie es von supramolekularen Tensidaggregaten bekannt ist.

Bei ihrer Synthese stellten MacLachlan und Mitarbeiter zunächst nanokristalline Cellulose (NCC) durch Schwefelsäure-Hydrolyse von Cellulosemasse her. Anschließend führten sie über eine verdunstungsinduzierte Selbstorganisation („evaporation-induced self-assembly“, EISA) die spontane Selbstorganisation der NCC mit Kieselgel-Vorstufen herbei, um einen chiralen nematischen NCC-Kieselgel-Kompositfilm zu erhalten (Schema 1). Dieses Verfahren



Schema 1. Synthese eines chiralen nematischen mesoporösen Kohlenstoffs. a) Durch Schwefelsäure-Hydrolyse hergestellte nanokristalline Cellulose (NCC) wird mit Tetramethylorthosilicat (TMOS) gemischt, durch langsames Verdunsten entstehen chirale nematische NCC-Kieselgel-Kompositfilme. b) NCC-Kieselgel-Kompositfilme werden bei 900 °C unter einer inerten Atmosphäre zu Kohlenstoff-Kieselgel-Kompositfilmen pyrolysiert. c) Das Kieselgel wird durch Behandlung mit 2 M NaOH aus den Kohlenstoff-Kieselgel-Kompositfilmen entfernt, was den chiralen nematischen mesoporösen Kohlenstoff liefert. Wieder-gabe nach Lit. [3].

wurde einfach durch Mischen von NCC-Aggregaten mit Tetramethylorthosilicat (TMOS) und anschließendes Verdunsten des Lösungsmittels durchgeführt. Carbonisieren der NCC durch Pyrolyse des nematischen NCC-Kieselgel-Kompositfilms unter einer inerten Atmosphäre bei 900 °C lieferte einen Kohlenstoff-Kieselgel-Kompositfilm mit einem nematischen chiralen Strukturaufbau. Schließlich wurde das Kieselgelgerüst durch Ätzen mit einer wässrigen NaOH-Lösung aus dem Kompositfilm entfernt. Dieser Schritt liefert einen hochgeordneten, nematischen chiralen mesoporösen Kohlenstoff.

MacLachlan und Mitarbeiter variierten systematisch die Anteile von NCC und TMOS, um den Einfluss der Synthesebedingungen auf die Strukturen und Eigenschaften der

[*] Prof. T. Asefa
Department of Chemistry and Chemical Biology
Department of Chemical and Biochemical Engineering
Rutgers, The State University of New Jersey
610 Taylor Road, Piscataway, NJ 08854 (USA)
E-Mail: tasefa@rci.rutgers.edu
Homepage: http://chem.rutgers.edu/asefa_teddy

[**] T.A. bedankt sich für finanzielle Förderung durch die US National Science Foundation (NSF) (CAREER Grant CHE-1004218, NSF DMR-0968937, NSF NanoEHS-1134289, NSF American Competitiveness and Innovation Fellowship (NSF-ACIF) und NSF Special Creativity Grant).

nematischen chiralen mesoporösen Kohlenstoffmaterialien zu untersuchen. So konnten sie die optimalen Konzentrationen von NCC und TMOS bestimmen, die einen chiralen mesoporösen Kohlenstoff mit Fernordnung und großer Oberfläche ergeben können. Außerdem ermöglichte diese Synthese die Entstehung ausgedehnter freistehender Filme aus diesem Kohlenstoff, die für bestimmte Anwendungen interessant werden könnten.

Struktur, Zusammensetzung und Chiralität des mesoporösen Kohlenstoffs wurden durch verschiedene Charakterisierungsmethoden bestimmt (Abbildung 1). So wurde die Chiralität der mesoporösen Kohlenstoffe mit einem optischen Polarisationsmikroskop nachgewiesen; in dieser Analyse erwiesen sich die Materialien als doppelbrechend, und sie zeigten eine langreichweitige Anisotropie. Durch SEM wurde eine linkshändig nematische chirale Struktur der Materialien gefunden. Aus TEM- und N_2 -Absorptionsanalysen wurde geschlossen, dass die chiralen Kohlenstoffstrukturen mesoporös sind. Die N_2 -Absorptionsmessungen ergaben für die Materialien sehr große Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberflächen (bis $1465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und große Poren-Gesamtvolumen (bis $1.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Diese Werte sind mit jenen für die am besten geordneten mesoporösen Kieselgelmateriale vergleichbar.^[4]

Die Arbeitsgruppe von MacLachlan konnte kürzlich auch zeigen, dass mit dem gleichen nematischen chiralen NCC-Kieselgel-Kompositmaterial durch Entfernen der NCC anstelle des Kieselgels entsprechende Kieselgelreplika hergestellt werden können (d.h. geordnetes mesoporöses nematisches chirales Kieselgel).^[5] Beide Materialien sind für sich interessant und haben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Die Herstellung dieser beiden Materialien ist ein interessantes Beispiel, wie ein einfacher Wechsel in einem Synthesever-

fahren zu zwei verwandten, aber sehr verschiedenen Materialien führen kann.

Die chiralen nematischen mesoporösen Kohlenstoffe haben noch weitere besondere Eigenschaften. So sind bei Verwendung einer Nanogießmethode (bei der Sucrose oder Resorcin-Formaldehyd-Harz als Kohlenstoffquelle in mesoporöses Kieselgel infiltriert und carbonisiert werden, bevor das Kieselgel weggeätzt wird) die erhaltenen mesoporösen Kohlenstoffe nicht nur achiral, sondern sie zeigen auch mikroporöse Strukturen in ihren Wänden.^[6] Es wird angenommen, dass die Entstehung dieser Mikroporen hauptsächlich aus der Einführung von Tensidtemplat in die Wände des Materials folgt. Andererseits zeigten die von MacLachlan und Mitarbeitern hergestellten mesoporösen Kohlenstoffe keine wesentlichen Mikroporen in ihren Wänden, was auf eine hochgeordnete Struktur der als Templat verwendeten selbstorganisierten NCC hinweist.

Es wird angenommen, dass die neuen chiralen nanoporösen Kohlenstoffe ein vielseitiges Anwendungspotenzial haben, hauptsächlich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften wie 1) sehr große Oberfläche, 2) hochgeordnete nanoporöse Struktur, 3) chirale poröse Struktur, die für Trennverfahren und die asymmetrischen Katalyse nützlich sein könnte, und 4) ihr Aufbau aus Kohlenstoff, einem sehr vielseitigen Material, das aufgrund seiner elektronischen Struktur und Leitfähigkeit viele Anwendungen in der Katalyse und Elektrokatalyse hat.

MacLachlan und Mitarbeiter haben auch eine potenzielle Anwendung der chiralen nematischen mesoporösen Kohlenstoffe als elektrochemisches Ladungsspeichermaterial aufgezeigt. Mit einem elektrochemischen Experiment belegten sie die direkte Verwendbarkeit des chiralen mesoporösen Kohlenstoffs als wirkungsvolle Elektrode in Superkondensatoren

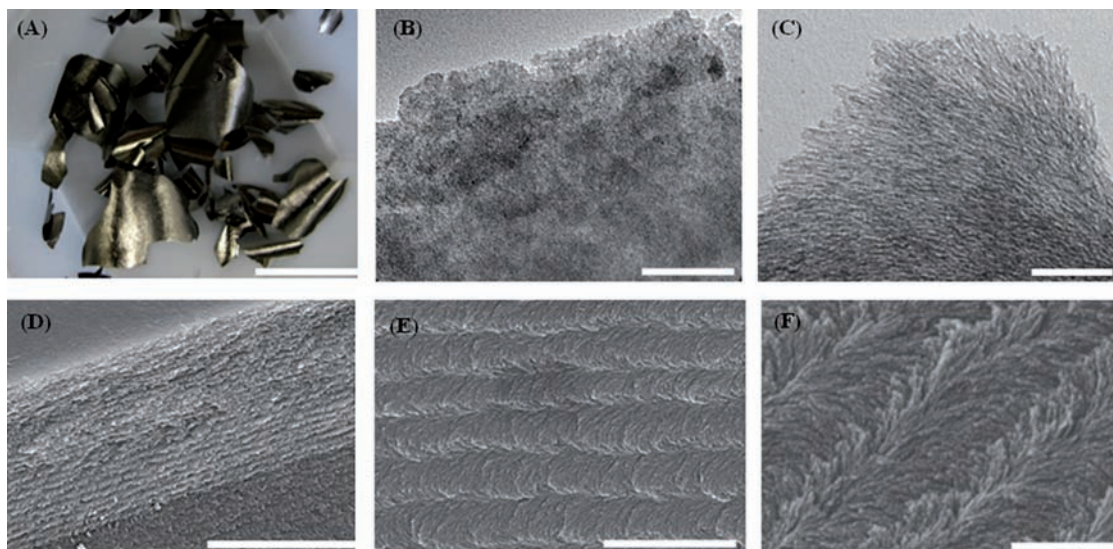


Abbildung 1. A) Photographie eines typischen mesoporösen Kohlenstoffs (Maßstab: 2 cm). B) TEM-Aufnahme eines mesoporösen Kohlenstoffs (Maßstab: 200 nm). C) TEM-Aufnahme eines typischen mesoporösen Kohlenstoffs (Maßstab: 200 nm). D) Die Seitenansicht einer Bruchfläche zeigt die Wiederholungsstruktur senkrecht zu der Filmoberfläche (Maßstabsbalken: 5 µm). E) Seitenansicht der Bruchfläche bei höherer Vergrößerung (Maßstab: 2 µm). F) Stark vergrößerte Aufnahme der Bruchfläche, die die linkshändige chirale nematische Struktur zeigt (Maßstab: 500 nm). Wiedergabe nach Lit. [3].

und elektrochemischen Funktionseinheiten, die keine Bindemittel benötigen.

Ein interessanter Punkt bei dieser Arbeit ist der kluge und dabei einfache Ansatz für die Herstellung dieser Materialien. Der Erfolg sollte Materialchemiker ermutigen, weitere Synthesestrategien für spezielle nanoporöse Kohlenstoffe zu entwickeln. Zusätzlich zu nanoporösen Kohlenstoffen könnten andere nanostrukturierte Kohlenstoffe mit interessanten Strukturen und elektrokatalytischen Eigenschaften entworfen und mit neuen Selbstorganisationsansätzen synthetisiert werden.^[7] Daher ist zu erwarten, dass die Forschung über die Synthese nanoporöser und nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien und anderer verwandter Materialien unerwartete Ergebnisse liefern wird. Wer hätte noch vor einem Jahr gedacht, dass die Selbstorganisation von Cellulose so ausgedehnte chirale nematische mesoporöse Kohlenstoffmaterialien liefern kann, wie sie von MacLachlan und Mitarbeitern beschrieben wurden? Vergessen wir dabei nicht das wichtigste Kapital des Forschers – seinen Ideenreichtum. Viele erleben in ihrer Karriere immer wieder Momente, in denen sie sich fragen: „Warum habe ich nicht daran gedacht?“ Die Forschung von Physikern, Elektrochemikern, Theoretikern und Katalysatorexperten auf vielfältigen Gebieten^[8] wird die Arbeit an derartigen neuen Materialien weiter motivieren und anregen. Es bleiben also viele Arten von nanoporösen oder anderweitig nanostrukturierten Kohlenstoffen zu ent-

decken, sodass dieses Forschungsfeld noch viele weitere Aha-Erlebnisse für uns bereithält.

Eingegangen am 18. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 24. Januar 2012

-
- [1] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3754–3776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717.
 - [2] a) Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. Wu, F. Li, R. Che, Y. Deng, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8159–8163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7987–7991; b) S. B. Yoon, G. S. Chai, S. K. Kang, J. S. Yu, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4188–4189.
 - [3] K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ange.201105479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201105479.
 - [4] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712; b) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152–155.
 - [5] K. E. Shopsowitz, H. Qi, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Nature* **2010**, *468*, 422–425.
 - [6] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681.
 - [7] R. Silva, T. Asefa, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [8] a) L. D'Urso, G. Forte, P. Russo, C. Caccamo, G. Compagnini, O. Puglisi, *Carbon* **2011**, *49*, 3149–3157; b) T. X. Nguyen, H. Jobic, S. K. Bhatia, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 085901.
-