

Biopolymere als vielseitige Ressource für die Nanochemie

Zoe Schnepf*

Biopolymere · Biotemplate · Kohlenstoff · Materialwissenschaften · Nanostrukturen

Biologisches Material ist eine ergiebige Quelle für chemisch vielfältige Makromoleküle wie Polysaccharide, Polypeptide und polyaromatische Verbindungen. Viele dieser biologischen Polymere (Biopolymere) sind auf spezifische Funktionen hin evolutionär optimiert, z. B. über die Molekülkettenlänge, die Funktionalisierung und die Monomersequenz. Gegenwärtig werden zahlreiche Anstrengungen unternommen, die sich auf den chemischen Aufschluss von Biopolymeren für die Verwendung als Treibstoff oder als Ausgangsverbindungen für die Synthese richten. Dariüber hinaus gibt es ein steigendes Interesse an der unmittelbaren Verwendung von Biopolymeren für die Herstellung funktioneller Materialien. Dieser Kurzaufsatz zieht Beispiele aus der jüngeren Vergangenheit heran, um aufzuzeigen, wie Biopolymere neue Wege für die Synthese nanostrukturierter Materialien eröffnen können.

1. Einführung

Lebewesen erzeugen Makromoleküle mit einem außergewöhnlich breiten Spektrum an Funktionen, die von der zellulären Informationsspeicherung bis hin zur Bildung schützender Gehäuse reichen.^[1] Die häufigsten Makromoleküle sind strukturgebende Polymere, die in Form von Zellwänden, Gerüststrukturen oder widerstandsfähigen Exoskeletten Stütz- und Schutzfunktionen erfüllen. Strukturpolymere gehören diversen chemischen Verbindungsklassen an: Amid-, Carboxylat- und Sulfat-funktionalisierte Polysaccharide sowie Polypeptide und polyaromatische Verbindungen. Viele Strukturpolymere liegen in Form geordneter Komposite mit Proteinen, anderen Polymeren (z. B. Lignocellulose) und/oder anorganischen Stoffen vor.^[2] Die Cellulosemoleküle von Pflanzen sind beispielsweise durch Wasserstoffbrücken zu kristallinen Fibrillen zusammengeschlossen (Abbildung 1A). Diese lagern sich zu Fasern zusammen, die durch zwischengelagertes amorphes Material separiert sind, und verleihen der Pflanze Zugfestigkeit und gleichzeitig Bieg-

samkeit. Die Kollagenmoleküle tierischer Gewebe bilden Fasern vergleichbarer Funktion aus, die z. B. als Bestandteil eines Komposit mit dem Hydroxyapatit des Knochens ebenfalls Zugfestigkeit verleihen.^[3] In vielen Organismen sind die Biopolymerfasern zu komplexen, langreichweitigen Gebilden mit multidirektionaler mechanischer Festigkeit angeordnet; ein Beispiel ist die helikale Bouligand- oder „Sperrholz“-Struktur des Chitins von Krustentierschalen (Abbildung 1B).^[4] Neben diesen fibrillären Polysacchariden und Polypeptiden können auch Biopolymere in interfibrillären und interzellulären Bereichen (z. B. das Alginat verschiedener Algen) eine entscheidende Funktion für die strukturelle Integrität haben oder auch andere Funktionen erfüllen, etwa beim Ionenaustausch.^[5] Manche Polysaccharide werden von bestimmten Bakterien als protektive oder adhäsive Überzüge der Zellen ausgeschieden (z. B. Dextran oder Xanthan).

Verschiedenste chemische Aufschlussverfahren wurden entwickelt, um biologisches Material in seine Bestandteile zu

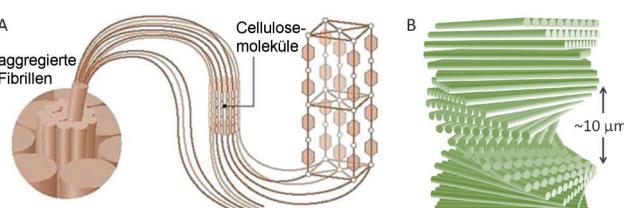


Abbildung 1. A) Schematische Darstellung der Packung von Cellulosemolekülen in Pflanzen und B) verdrehte „Sperrholz“-Stapelung der Chitinfibrillen in Krustentieren. Abdruck nach Lit. [7b] und [4].

[*] Dr. Z. Schnepf^[4]

International Centre for Young Scientists
National Institute for Materials Science (Japan)
E-Mail: z.schnepf@bham.ac.uk

[†] Gegenwärtige Adresse: School of Chemistry
University of Birmingham (Großbritannien)

zerlegen und die darin vorkommenden Biopolymere zu isolieren. In manchen Fällen soll dabei die natürliche anisotrope Struktur aufrechterhalten bleiben.^[6] Ein Beispiel ist das Auflösen der amorphen Bereich der Cellulose durch Säurebehandlung. Die so erhaltenen Mikrofibrillen und Nanokristalle finden Verwendung für faserverstärkte Polymere, Aerogele oder als Template. Zu diesem Thema existieren mehrere Übersichten.^[7] Die meisten Methoden verfolgen jedoch das Ziel einer chemischen Extraktion, um wasserlösliche Biopolymere zu gewinnen; dies geschieht häufig durch saure oder alkalische Hydrolyse. In vielen Fällen unterscheidet sich das extrahierte Polymer chemisch von dem im Ausgangsmaterial (so ist z.B. Chitosan die desacetylierte Form des Chitins), und die gewonnenen Biopolymere können je nach Extraktionsmethode sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Ein anschauliches Beispiel für diese Abhängigkeit vom Extraktionsverfahren ist die Gelatine, deren Festigkeit und isoelektrischer Punkt vom pH-Wert und der Temperatur bei der Extraktion bestimmt werden. Manche Biopolymere werden nach der Extraktion als Salze ausgefällt (z.B. Na/K/Ca-Alginate), deren Eigenschaften von der Art des Gegenions abhängen können. Ein weiterer Ansatz ist die Derivatisierung, um physikalische Eigenschaften und das Löslichkeitsverhalten von Biopolymeren den Erfordernissen anzupassen. So lässt man etwa Cellulose in Alkalien quellen, um die kristallinen Bereiche zu zerstören. Dadurch freigesetzte Hydroxygruppen können anschließend z.B. durch Reaktion mit Natriumchloracetat einer Substitutionsreaktion unterzogen werden. Die Eigenschaften der entstehenden Carboxymethylcellulose hängen stark vom Ausmaß der Substitution ab.^[8] Beispiele für Quellen, Strukturen, Extraktionsverfahren und Eigenschaften von Biopolymeren sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Das vielleicht verblüffendste Merkmal der Biopolymere ist ihre Spezifizierung. Im Unterschied zu den statistischen Verteilungen, die bei synthetischen Polymeren häufig anzutreffen sind, weisen Biopolymere oft wohldefinierte Kettenlängen, Monomersequenzen und stereochemische Verhältnisse auf. Die komplexen Primär-, Sekundär- und Tertiärstrukturen von Proteinen sind wohlbekannt, aber auch unter den scheinbar einfachen Polysacchariden finden sich Sequenzen und Zusammenschlüsse, die sich evolutionär für spezielle Funktionen herausgebildet haben. Viele der extrahierten Polysaccharide und Polypeptide bilden in Wasser Einzel-, Doppel- oder Tripelhelices, meist über Wasserstoffbrücken, in einigen Fällen auch über ionische Brücken.



Zoe Schnepp promovierte bei Prof. S. Mann an der University of Bristol, England. Nach einem Postdoktorat am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam-Golm wurde sie Mitarbeiterin am International Center for Young Scientists am National Institute for Materials Science in Japan. Kürzlich wurde sie zum Fellow der University of Birmingham ernannt. Ihre Forschungsinteressen gelten der Entwicklung umweltschonender Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien.

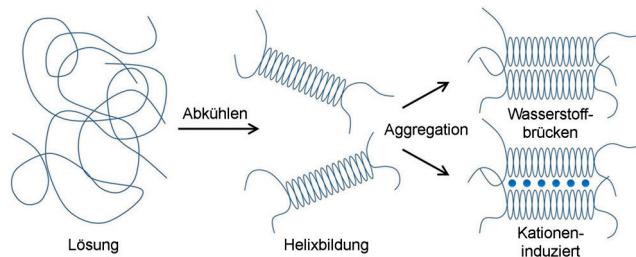


Abbildung 2. Gelbildung durch Aggregation von Helices.

Manche dieser Strukturpolymere bilden ausgedehnte, hierarchisch geordnete Netzwerke/Gele mit eingeschlossenen Wassermolekülen (Abbildung 2). Die Gelbildung kann reversibel sein, wobei die Polymere durch Erwärmen (Gelatine, Agar-Agar), Änderung des pH-Wertes (Chitosan, Alginat) oder die Gegenwart von Metallionen (Alginat, Pektin, Carrageenan) Random-Coils zurückbilden. Manche Polymere besitzen eine begrenzte Wasserlöslichkeit, quellen aber in heißem Wasser (Alginsäure und manche Stärken; abhängig vom Verhältnis Amylose zu Amylopektin). Die Eigenschaften eines Biopolymers können zwischen verschiedenen Spezies und Lokalisierungen im Organismus sowie auch abhängig von Faktoren wie Wachstumsbedingungen und Klima beträchtlich variieren. Das vielleicht interessanteste Beispiel hierfür ist das Alginat, eines der Hauptstrukturpolymere mariner Algen. Alginat ist ein Copolymer aus α -(1-4)-Guluronat (G) und β -(1-4)-Mannuronat (M) mit homopolymeren (GGGGGG, MMMMM) und alternierenden Blöcken (GMGMGM). Die Zusammensetzung und das G/M-Verhältnis unterscheiden sich je nach alginatproduzierender Spezies und Lokalisierung innerhalb der Pflanze. Guluronat-Blöcke sind durch multivalente Metallkationen stark vernetzt und bilden nach einem als „Eierkarton“-Modell bezeichneten Mechanismus mikrokristalline Bereiche (Abbildung 3).

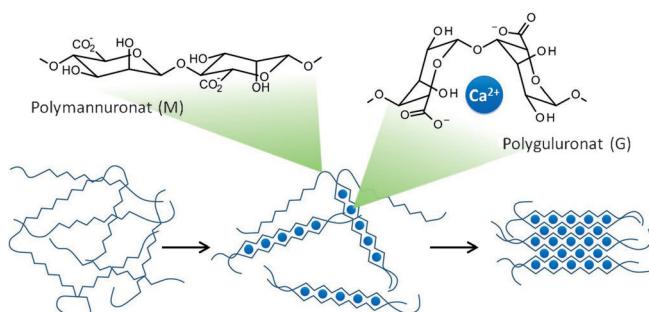


Abbildung 3. Das „Eierkarton“-Modell der Kationenbindung durch Aligate.

Durch Variieren dieser Vernetzung – durch Sequestrierung divalerter Kationen aus dem Meerwasser – passen viele Seegräser ihre mechanische Festigkeit den ökologischen Gegebenheiten ihres Standortes an.^[9]

Als Rohstoffe für die Nanochemie weisen Biopolymere viele Vorzüge auf. Sie kommen in der Natur in großen Mengen vor, und viele werden industriell in großem Maßstab

Tabelle 1: Auswahl wichtiger Biopolymerklassen mit Beispielen.

Verbindungs-klasse	Beispiel	Primäre Quelle	Typisches Monomer	Wichtige Eigenschaften
Cellulose		Strukturgebendes Biopolymer von Pflanzen; wird auch von einigen Bakterien gebildet		Lineares Polymer, häufigstes natürlich auf-tretendes Polymer. In Wasser und vielen anderen Solventien unlöslich; alternative Lösungsmittel sind ionische Flüssigkeiten, DMAc/LiCl, NMMO. ^[a] Nanokristalle lassen sich durch Säurebehandlung extrahieren. Derivatisierung erhöht die Hydrophilie, Beispiel: Carboxymethylcellulose.
Stärke		Energiespeicherpolymer höherer Pflanzen		Gemisch aus Homopolymeren von α -D-Glucose: Amylose (linear) und Amylopectin (verzweigt), je nach Quelle. Kristalline und amorphe Bereiche. Viele funktionelle Derivate verfügbar, z. B. vernetzt, acetyliert, partiell hydrolysiert.
neutrale Polysaccharide				
Agarose (Agar-Agar)		Saure oder alkalische Extraktion aus Rotalgen (Rhodophyceae)		Linear-alternierendes Copolymer, löst sich in kochendem Wasser unter Bildung von Random-Coils. Beim Abkühlen feste, thermoreversible Gele durch die Bildung linksgängiger Doppelhelices, die über intermolekulare Wasserstoffbrücken zu großen, fibrillären Netzwerken zusammenlagern.
Dextran		Enzymatische Vergärung von Saccharose durch Bakterien (z. B. <i>Leuconostoc mesenteroides</i>)		Verzweigtes Glucan. Typische Zusammensetzung 95 % 1,6-Bindungen und 5 % zufällig verteilte 1,3-Bindungen. Sehr gute Wasserlöslichkeit, niedrige Viskosität und Kompatibilität mit Säuren/Basen/Salzen. Breiter Molmassenbereich. Dextransulfat mit verbesserten Metallbindungsfähigkeit ist kommerziell erhältlich.
Kationische Polysaccharide	Chitosan (Chitin)	Basenkatalysierte Desacetylierung von Chitin aus den Exoskeletten von Gliederfüßlern (Arthropoda)		Nach Cellulose das häufigste Biopolymer auf der Erde. Eigenschaften hängen vom Ausmaß der Desacetylierung (DD) ab. Chitin hat begrenzte Löslichkeit (z. B. in ionischen Flüssigkeiten, DMAc/LiCl, CaCl ₂ /Methanol). Chitosan löst sich in verdünnter Essigsäure und bindet Übergangsmetallionen. Zahlreiche Funktionalisierungen verfügbar.
Anionische Polysaccharide	Alginat	Heiße alkalische Extraktion aus Braunalgen (Phaeophyceae)		Lineares Blockcopolymer der zwei Epimere Guluronat und Mannuronat (GGGGGG, MMMMM, GMGMGM). G/M-Verhältnis abhängig von der Quelle (ca. 40–75 % G). Alginsäure ist wasserunlöslich; die Na ⁺ /K ⁺ /NH ₄ ⁺ -Salze sind löslich. Durch mehrwertige Metallkationen vernetzbar
Carrageenan		Heiße alkalische Extraktion aus Rotalgen (Rhodophyceae)		Lineares Polymer. κ - und λ -Carrageenane bilden in Wasser durch Coil-Doppelhelix-Übergänge thermoreversible starre (κ) oder elastische (λ) Gele, danach durch Metallkationen (z. B. Ca ²⁺) induzierte Aggregation unter Bildung von Kontaktzonen. λ -Carrageenan ist in heißem Wasser löslich, geliert aber nicht.

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Verbindungs-klasse	Beispiel	Primäre Quelle	Typisches Monomer	Wichtige Eigenschaften
Polypeptide	Gelatine	Saure oder basische Konversion von Collagen	-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-	Häufigstes Protein im Tierreich. Chemische Eigenschaften hängen von der Extraktionsmethode ab. Peptidsequenz und Kettenlänge hängen von der Quelle ab; normalerweise aber 1/3-Glycine. In Wasser Bildung thermoreversibler Gele; Festigkeit hängt vom Typ der Gelatine ab. In manchen Alkoholen löslich.
Polyphenole	Lignin (Holzstoff)	Strukturkomponente von Pflanzen		Komplexes Heteropolymer, hydrophob. Sulfitischer Holzaufschluss ergibt wasserlösliches Lignosulfonat. Hauptnebenprodukt der Papier- und Zellstoffindustrie

[a] DMAc = *N,N*-Dimethylacetamid, NMMO = *N*-Methylmorpholino-*N*-oxid.

extrahiert^[10] oder fallen als Abfallprodukte an, z.B. das bei der Zellstoffgewinnung entstehende Lignin. Sie sind chemisch und strukturell vielgestaltig, und ihre Eigenschaften hängen beträchtlich von der Quelle und der Extraktionsmethode ab. Der Extraktionsvorgang erfordert eine sorgfältige Überwachung, um Homogenität des Produkts sicherzustellen, bietet zugleich aber große Variationsmöglichkeiten, sodass sich die Eigenschaften der Biopolymere gezielt einstellen lassen. Bei Nahrungsmitteln, Kosmetika und pharmazeutischen Produkten werden diese feinen Abstimmungsmöglichkeiten ausführlich genutzt, z.B. zur Optimierung der rheologischen Eigenschaften. In der Materialchemie hat man erst begonnen, dieses Potential zu erkennen. Das Ziel dieses Kurzaufsatzes ist es, die vielseitigen Möglichkeiten der Verwendung von Biopolymeren in der Nanostruktursynthese aufzuzeigen. Die Biopolymere können nach der Synthese verworfen oder als integraler Bestandteil des Produkts (Komposite) eingeführt werden.^[11] Eine weitere Möglichkeit ist, dass das gesamte Produkt ausschließlich aus dem biologischen Material synthetisiert wird, wie im Fall der Synthese funktioneller poröser Kohlenstoffe. Viele der Beispiele befassen sich mit anorganischen Materialien, daneben gibt es auch Fälle, in denen Biopolymere eingesetzt werden, um „weiche“ Materialien wie Kunststoffe zu modifizieren. Diskutiert werden sowohl extrahierte Biopolymere wie auch „native Biomasse“, wobei jeweils besonderes Augenmerk auf die spezifischen Vorteile des biologischen Materials gelegt wird. Da es unmöglich ist, das gesamte Gebiet der Biopolymere abzudecken, konzentriert sich dieser Kurzaufsat auf einige der häufigsten und problemlos verfügbaren Sorten. Der Begriff „Biopolymer“ wird manchmal zur Beschreibung von Polymeren verwendet, die aus biogenen Monomeren synthetisiert werden (z.B. Polybutyrat); hier wollen wir uns jedoch nur mit Makromolekülen befassen, die unmittelbar von lebenden Organismen produziert werden.

2. Biomimetische Nanostruktursynthese

Viele Lebewesen benutzen funktionelle organische Biopolymere, um metallische Spezies aus ihrer Umgebung auf-

zunehmen und damit die Mineralisation einer anorganischen Phase zu steuern (Biomineralisation).^[12] Sowohl lösliche Komponenten als auch feste Gerüste können die Gestalt und in einigen Fällen die Polymorphie von Kristallen beeinflussen, indem sie eine bevorzugte Adsorption an spezifischen Kristallflächen vermitteln oder ein die Mineralisation beschränkendes und auf diese Weise steuerndes Templat bereitstellen.^[13] In vitro lassen sich diese Effekte nachstellen, um die Mechanismen der Biomineralisation aufzuklären oder um komplexe und funktionelle anorganische Nanostrukturen zu erzeugen.^[14]

2.1. Gerichtetes Wachstum mit löslichen Biopolymeren

Lösliche Polymeradditive bieten ein hohes Maß an Kontrolle in klassischen und nichtklassischen Kristallisierungen, da sie mit ihren multiplen funktionellen Gruppen stärkere Bindungen ermöglichen als niedermolekulare Additive. Polymere Additive können das Kristallwachstum über eine oberflächenspezifische Adsorption an Kristallflächen oder durch sterische und elektrostatische Stabilisierung von Nanopartikeln beeinflussen, um die Aggregation entweder zu verhindern oder zu steuern. Es gibt viele Beispiele für Morphosynthesen unter Verwendung spezialisierter Makromoleküle, die aus mineralisierten biologischen Systemen wie Muschelschalen^[15] oder den Spikulae von Schwämmen extrahiert wurden.^[16] Die am weitesten verbreitete Anwendung dieser „Chemie“ ist jedoch vielleicht der Einsatz einfacher Polysaccharide zur kontrollierten Bildung beschichteter Nanopartikel, z.B. Dextran/Fe₃O₄,^[17] Stärke/Ag,^[18] Stärke/Au^[19] und Gelatine/Polyacrylat.^[20] Hier ermöglicht die große Zahl von Hydroxygruppen am Biopolymer die spezifische Bindung an Vorstufenkationen oder Monomeren und somit die Bildung kleiner Nanopartikel.^[21] Dieselbe Funktionalität kann dann insbesondere im Fall der Metalloxide das Polymer stark an die Oberfläche des Nanopartikels binden.

Hydrophile Biopolymere wie Alginat oder Gelatine können eingesetzt werden, um Nanopartikelkolloide hydrophober Stoffe wie Carotin zu stabilisieren.^[22] Natürlich können auch viele synthetische Polymere diese Funktionen er-

füllen; Polysaccharide wie Dextran oder Chitosan verbinden jedoch diesen Templateffekt mit einer ausgezeichneten biologischen Verträglichkeit und biologischer Abbaubarkeit, was z.B. für medizinische Anwendungen von Vorteil ist.^[23] Darüber hinaus sind Polysaccharide in einem weiten Molmassenbereich verfügbar, was zur Steuerung der Partikelgröße genutzt werden kann. Ein letzter spezifischer Vorteil besteht darin, dass oftmals sehr spezifisch wirkende Enzyme zur Verfügung stehen, um Biopolymere abzubauen; dies kann verwendet werden, um beschichtete Nanopartikel „abzuschälen“, um einen hydrodynamischen Radius anzupassen oder um eingeschlossene Moleküle zu transportieren und gezielt freizusetzen.^[24]

2.2. Gerichtetes Wachstum in Biopolymergelen

Die weitreichende Ordnung und Komplexität von Biomaterialien hängt oft mit einem hierarchisch geordneten Biopolymergerüst zusammen. Im Regelfall sind es intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken sowie (in manchen Fällen) ionische Quervernetzungen über Metallkationen, die eine langreichweitige Ordnung in Biopolymern vermitteln. Viele extrahierte Biopolymere lagern sich in Wasser durch ähnliche Wechselwirkungen selbstständig zu Helices zusammen, und manche bilden ausgedehnte Netzwerke, die Wassermoleküle einschließen und so ein Gel bilden. Die Bildung von Materialien innerhalb der Netzwerkstruktur eines Gels wird dann in starkem Maße durch verminderte Diffusionsgeschwindigkeiten beeinflusst, wohingegen in einer freien Lösung der konvektive Transport dominiert.^[25] Wiederum wurde auch dieses Konzept mit synthetischen Polymergelen bestätigt, doch bieten Biopolymergelen zahlreiche Vorteile. Biopolymergelen reagieren oft stark auf Veränderungen der Temperatur (Gelatine, Agar-Agar), des pH-Wertes (Chitosan) oder die Anwesenheit von Metallkationen (Alginat, Pektin). Daher gibt es bei der Herstellung nützlicher Materialien viel Raum für das Ausnutzen dieser Reaktivität.

Allgemein gibt es mehrere Ansätze für die Synthese von Materialien in Biopolymergelen (Abbildung 4). Ein Verfahren beruht auf der Zugabe einer löslichen ionischen oder molekularen Vorstufe zum Biopolymer mit nachfolgender Induktion der Gelbildung, z.B. durch Abkühlung oder Änderung des pH-Wertes.^[26] Die Vorstufen werden innerhalb des Gels durch Komplexierung oder die Bildung von Wasserstoffbrücken mit dem Biopolymer stabilisiert. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, kann diese Stabilisierung der Vorstufen ausgenutzt werden, um durch Erwärmen, den Zusatz von Reduktionsmitteln oder die Herbeiführung einer pH-Änderung eine kontrollierte Nukleation und Wachstumskontrolle der Nanopartikel zu bewirken (Abbildung 4A). Das fibröse Netzwerk des Gels kann zur Ausrichtung der sich bildenden Nanopartikel genutzt werden, um beispielsweise Goldnanopartikel zu linearen Anordnungen aufzurichten, was mit einer Blauverschiebung der zugehörigen Plasmonenbande einhergeht.^[27] Die natürlich vorgegebene Variabilität der Biopolymere, z.B. das variable G/M-Verhältnis in Alginaten, kann bei dieser Methode ebenfalls genutzt werden, um die Größe von Nanopartikeln^[28] oder gar

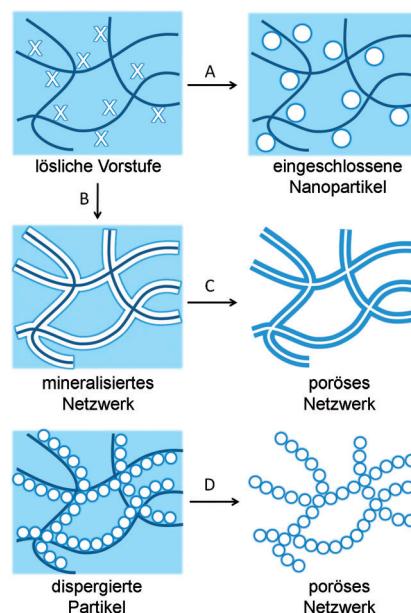


Abbildung 4. A) Präzipitation von Nanopartikeln aus Vorstufen in wässriger Lösung oder B) Mineralisation des Gel-Netzwerks und C) Entfernung des organischen Gels, beispielsweise durch Kalzinierung. D) Nutzung eines Gel-Netzwerks zur Zusammenlagerung von synthetisierten Nanopartikeln vor der Versinterung zu einem porösen Maschenwerk.

die kristalline Phase^[29] über die Bindungsstärke der Metalle zu steuern. Für ι -, λ -, und κ -Carrageenan wurde gezeigt, dass sie bei der Copräzipitation einen starken Einfluss auf die Größe von Magnetitpartikeln haben, was auf Unterschiede der Sulfatfunktionalität, der Metallbindungsstärke und bestimmter physikalischer Eigenschaften (und somit der Diffusionsgeschwindigkeiten im Gel) zurückzuführen ist.^[30] In manchen Fällen wird das Biopolymer danach entfernt. Nanopartikel-Biopolymer-Komposite, die auf diese oder ähnliche Weise hergestellt wurden, finden zunehmend Interesse als Katalysator/Träger-Kombinationen für die Feinchemikalien-synthese.^[31] In diesem Fall kann durch sorgfältige Entfernung des Wassers (z.B. durch Gefriertrocknung) das Biopolymer-gel in ein schwammartiges Produkt mit unverändert hoher Porosität überführt werden.

Mithilfe metallhaltiger Vorstufen lassen sich wässrige Biopolymergelen durch Entfernen des organischen Templa-ts (Abbildung 4C) zu faserförmigen Metalloxid-Biopolymer-Kompositen oder Aerogelen mineralisieren (Abbildung 4B).^[32] Für Kieselsäuren konnte gezeigt werden, dass die Hydroxygruppen von Biopolymeren die Kondensation des Kieselsäurenetzwerks durch Bildung von Wasserstoffbrücken mit Silanolgruppen beschleunigen und dirigieren.^[33] Umgekehrt kann die Bindung von Kieselsäurevorstufen die Gelbildung nichtgelierender Biopolymersysteme vermit-teln.^[34] Ein Nachteil dieser Methode ist, dass viele Metall-oxidvorstufen in Wasser rasch hydrolysiieren; bei einem anderen Ansatz tauscht man daher vor der Infiltration, beispielweise mit einem Metallalkoxid als Vorstufe, das Lö-sungsmittel aus.^[35] Die Struktur und Eigenschaften der mit Geltempla-ts hergestellten anorganischen Materialien hän-

gen von der Art des Polysaccharids, den vorhandenen elektrischen Ladungen und der Konzentration ab und lassen sich außerdem durch das eingesetzte Biopolymer (z. B. ι -, λ - oder κ -Carrageenan) modifizieren. Die Kieselsäuremineralisationsmethode wird z. B. eingesetzt, um über die Bildung von Hybrid-Aerogelen den Zugang zu funktionellen Gruppen des Biopolymers (z. B. $-\text{NH}$ in Chitosan) für Anwendungen in der Katalyse zu verbessern.^[36]

Interessanterweise konnten auch die schwächeren Wasserstoffbrücken zwischen Biopolymeren und molekularen Vorstufen genutzt werden, um die direkte Polymerisation faserartiger Strukturen wie Polypyrrol^[37] und Polyanilin^[38] zu steuern. Als Alternative zu ionischen oder molekularen Vorstufen können Biopolymergele verwendet werden, um vorsynthetisierte Nanopartikel (Abbildung 4D) zu dispergieren und zu organisieren, bevor eine Versinterung zu porösen Monolithen, z. B. zu Hydroxyapatit,^[39] TiO_2 ,^[40] Zeolithen^[41] oder Kohlenstoffnanoröhren^[42] durchgeführt wird.

2.3. Nanostrukturierung höherer Ordnung

Die komplexen zwischenmolekularen Wechselwirkungen und Strukturen vieler Biopolymere können zur Herstellung von Nanomaterialien mit weitreichender Ordnung oder anisotroper Struktur genutzt werden. Bekannte Template für anisotrope Strukturen sind DNA und das Tabakmosaikvirus (TMV), man kennt aber auch Beispiele, die sich einfacher Polysaccharide bedienen. Grundlage hierfür ist die Fähigkeit vieler Polysaccharide, in Wasser Einzel-, Doppel- oder Triphelices zu bilden, die oft einen hydrophoben Kern aufweisen. Diese Helices können als eindimensionale supramolekulare Wirtmoleküle eingesetzt werden, um beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren zu „umwickeln“,^[43] Gold- oder Kieselsäurenanoartikel auszurichten,^[44] Polyanilinstränge oder organische Farbstoffmoleküle zusammenzulagern^[45] oder als Template für die Bildung von Kieselsäurenanotränen zu fungieren.^[46] Ein besonderer Vorteil ist, dass die Größe der Kavitäten von Polysaccharidhelices je nach Wirtmolekül oft recht flexibel ist. Darüber hinaus lässt sich auch die inhärente Chiralität der Helices nutzen, um dem entstehenden Produkt Chiralität aufzuprägen, z. B. durch Verkapselung eines Oligosilans in linksgängiger Amylose (Abbildung 5) oder in rechtsgängigem Schizophyllan.^[47] Es wurde auch gezeigt, dass die Chiralität des Polysaccharids zur selektiven Bildung eines

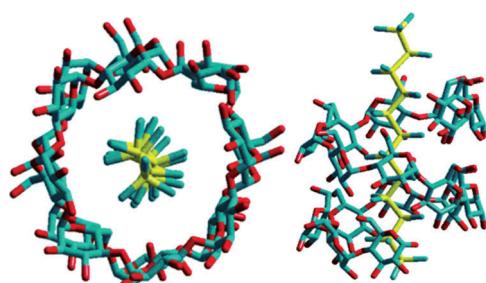


Abbildung 5. Verwendung einer Amylosehelix zur Festlegung der Chiralität eines Oligosilans. C grün, O rot, Si gelb. Abdruck nach Lit. [47].

einzelnen Polymerisationsprodukts aus einem Ethergemisch führen kann.^[48] Ein anderer Ansatz ist die Verwendung einzelner Biopolymerstränge als Template für die Bildung eindimensionaler hohler Strukturen. So funktionalisierten beispielsweise Greil und Mitarbeiter Cellulose mit Oligopropylaminogruppen, die Schlüsselkomponenten natürlicher Biosilikatproteine wie Silaffine sind. Die Cellulosemoleküle dienten als starres Gerüst für die Aminogruppen, die eine regioselektive Polykondensation von Tetraethoxysilan zu Kieselsäurenanoräumen dirigierten.^[49] In einem größeren Maßstab kann die native kristalline Struktur bestimmter Biomaterialien als Template genutzt werden. So besteht beispielsweise die mikrofasige Cellulose, die bei der Zellstoffproduktion anfällt, aus Bündeln verwobener Nanofasern, die wiederum aus hochgradig geordneten, kristallinen Cellulosedomänen bestehen, die sich mit ungeordneten, amorphen Bereichen abwechseln. Diese faserigen Gebilde werden verbreitet in Kompositmaterialien zur Strukturverstärkung eingesetzt.^[50] Die saure Hydrolyse von cellulosehaltigem Biomaterial führt zur Auflösung der ungeordneten Bereiche, und die stabförmigen kristallinen Cellulose-Nanofasern, die endständige, anionische Sulfatestergruppen tragen, bleiben zurück. Solche Nanofasern wurden als Template eingesetzt, z. B. zur Anordnung von Metall- oder Halbleiter-Nanopartikeln.^[51] Ein weiteres Merkmal der nanokristallinen Cellulose ist, dass sich die Partikel zu einer chiralen nematischen Phase organisieren, die mineralisiert werden kann, um eine mesoporöse, doppelbrechende Kieselsäure mit weitreichender chiraler Ordnung zu erzeugen.^[52] Ähnliche Strukturen wurden mithilfe von Anordnungen aus Collagen-Fibrillen hergestellt.^[53]

2.4. Biopolymerfilme zur Steuerung von Struktur und Polymorphie

In lebenden Organismen vollzieht sich die Mineralisation oftmals in einer strukturierten Umgebung, z. B. in Lipidvesikeln oder einem organisierten Netzwerk aus Kollagenmolekülen. Eine solche Umgebung wirkt als eine Art „Gussform“ und ermöglicht dem Organismus, die Zusammensetzung und Konzentrationsverhältnisse in der Präzipitationslösung zu steuern. Neben der bereits erwähnten Effektivität von Biopolymer-Gelnetzwerken zur Beeinflussung des Nanostrukturwachstums existieren auch viele bedeutsame Arbeiten zum Einsatz von Biopolymeroberflächen in Verbindung mit löslichen Additiven zur Beeinflussung der Morphologie und Polymorphie dünner Filme.^[54] Ein Großteil dieser Forschung hat sich auf CaCO_3 gerichtet, indem feste Biopolymer-Substrate wie Chitin, Chitosan oder Cellulose in Verbindung mit löslichem Polyacrylat eingesetzt wurden, um dünne Filme auf Vaterit oder Calcit zu erzeugen (je nach der chemischen Funktionalität des Biopolymers).^[55] Es wird angenommen, dass sich das Filmwachstum durch Bindung des Polyacrylates an die OH- und NH-Gruppen der Biopolymeroberfläche mit nachfolgender Immobilisierung von Ca^{2+} -Ionen zur Induktion der Mineralisation vollzieht. Durch Einsatz eines mineralisierend wirkenden Proteins aus dem Gehäuse von Langusten als löslicher Komponente lässt sich dieser Tem-

plateffekt auf die Herstellung ausgerichteter Kristalle hin erweitern.^[56] Alternativ dazu wurde ein Cholesterin-funktionalisiertes Polysaccharid als „weiche“ Hydrogeloberfläche verwendet, um eine Musterbildung auf dem resultierenden CaCO_3 -Film zu induzieren, vermutlich durch den Einfluss von Oberflächendiffusionseffekten.^[57]

3. Routen vom Sol-Gel-Typ

Die in diesem Abschnitt präsentierten Beispiele können als eine Form von templatunterstütztem oder gesteuertem Wachstum klassifiziert werden, da das Hauptaugenmerk weiterhin auf der kontrollierten Kristallisation liegt. Mechanistisch ist es jedoch instruktiver, diese Routen vom Sol-Gel-Typ separat zu betrachten, da es um keramische Materialien geht, die mehrere kristalline Zwischenstufen durchlaufen können, oder/und wo die Bildung des Endprodukts sich deutlich oberhalb der Zersetzungstemperatur des verwendeten Polymers abspielt.

3.1. Biopolymere für die Sol-Gel-Synthese von Metalloxiden

Die traditionelle Sol-Gel-Chemie beinhaltet die Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden, $\text{M}(\text{OR})_x$, zu Metalloxan-Netzwerken. Die Struktur des Gels hängt stark von den relativen Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionsschritte ab, die sich über Faktoren wie pH-Wert, die chemische Beschaffenheit des Alkoxids oder stabilisierende Liganden steuern lassen. Bei vielen Metallen vollzieht sich jedoch die Hydrolyse des Alkoxids zu rasch, als dass eine klassische Sol-Gel-Chemie möglich wäre. Eine Alternative besteht dann darin, mithilfe von Chelatbildnern wie Citrat-Ionen eine wässrige Dispersion der Metallkationen herzustellen, die die Gleichgewichtskonstante der Hydrolysereaktion des Metalls herabsetzt. Die Verdampfung des Lösungs-

mittels führt daher zu einem homogenen, „glasartigen“ Zustand mit intermolekularen Wasserstoffbrücken anstatt einer unkontrollierten Präzipitation von Metallhydroxidpartikeln. Erhitzen dieser Vorstufe initiiert dann die Nukleation und das Wachstum von Metalloxidkristalliten, einhergehend mit einer Verbrennung der organischen Spezies.^[58] Im Vergleich zur klassischen Festphasensynthese keramischer Stoffe mit Pulvergemischen bedingt eine „Gel“-Vorstufe im Allgemeinen eine viel geringere Partikelgröße und eine niedrigere Synthesetemperatur. Eine weitere Stabilisierung des initialen „Gel“-Zustands lässt sich durch In-situ-Polyesterbildung von Citrat mit Ethylenglycol („Pechini-Methode“) erreichen.^[59] Das verwobene kovalente Netzwerk kann den Zustand der Homogenität bis zu einer viel höheren Temperatur aufrechterhalten als eine einfache Dispersion von Chelatkomplexen. Diese Methode der Polyesterbildung erlaubt eine bessere Kontrolle über die Nukleation und das Wachstum der Kristallite und ist bei der Synthese ternärer oder quaternärer Metalloxide mit präziser Stöchiometrie der Kationen besonders effektiv. Alternativ dazu können die Metallkationen in einem polymeren Netzwerk wie z.B. Polyvinylalkohol oder Polyacrylat dispergiert werden. Diese Methode wird manchmal als „Polymerkomplexmethode“ bezeichnet.

Biopolymere sind wegen ihrer Fähigkeit, mit Metallkationen starke Gele zu bilden, für die Polymerkomplexmethode besonders attraktiv. Das Erhitzen eines Biopolymer/Metallsalz-Gels an der Luft führt zu einer eingeschränkten Nukleation von Metalloxidkristalliten. Die simultane Zersetzung des organischen Templaats verhindert das Kornwachstum und führt typischerweise zu einem schwammartigen Netzwerk von Nanopartikeln aus z.B. CuO ,^[60] WO_3 ,^[61] oder $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.^[62] Diese Methode kann mit der In-situ-Reduktion von Metallionen durch die Aldehyd- oder Carboxylatgruppen von Dextran bzw. Alginat kombiniert werden, um Nanostrukturen beispielsweise aus Au/CeO_2 ,^[63] zu erzeugen (Abbildung 6 A). In einem anderen Ansatz kann vor der Erzeugung des Metalloxids mittels Kalzinierung

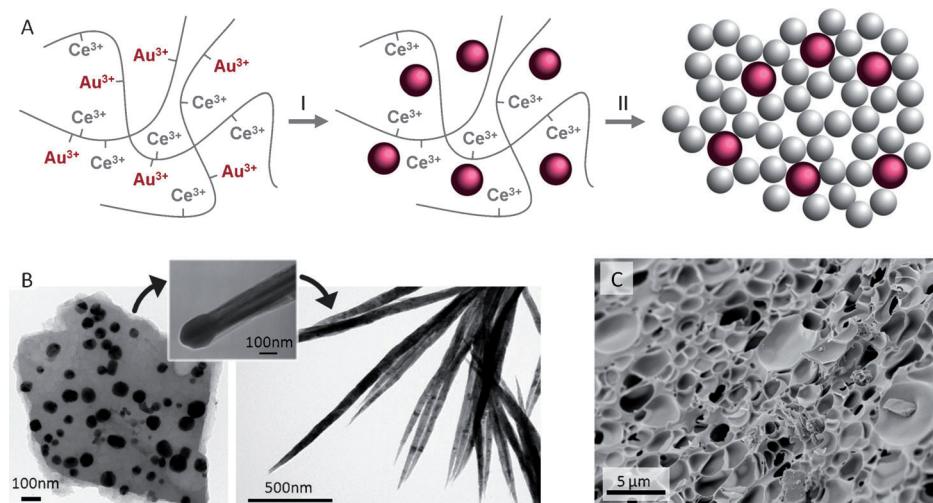


Abbildung 6. A) Eintopfsynthese eines Au/CeO_2 -Nanokomposit mit einem Alginat-Gel, das $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ und HAuCl_4 enthält. Die Synthese umfasst I) die kontrollierte Nukleation von Au-Nanopartikeln bei gelinder Erwärmung und II) die Kalzinierung und kontrollierte Nukleation von CeO_2 -Nanopartikeln. B) Bildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ -Nanoröhren aus Alginat durch fest/flüssig/festes(SLS) Wachstum aus BaCO_3 -Nanopartikeln. C) Eisennitrid-Nanopartikelschwamm, in Gelatine hergestellt. Abdruck nach Lit [63], [68] und [70c].

durch Erhöhen des pH-Wertes im Biopolymergel eine kontrollierte Ausfällung von intermediären Metallhydroxidpartikeln herbeigeführt werden.^[64] Insbesondere kann die kontrollierte Gelbildung des Biopolymers eingesetzt werden, um Materialien mit Strukturmerkmalen im Nano- und Makromaßstab zu erzeugen. Dies lässt sich beispielsweise durch Eintropfen oder das Extrudieren von Alginat in eine Metallsalzlösung erreichen, um Kugelchen oder Fasern zu erzeugen.^[65]

Die Fähigkeit von Biopolymeren wie Alginat, Metallkationen in Gelen mit Bereichen kurzreichweiterer Ordnung zu „organisieren“, hat eine bis dahin nie dagewesene morphologische Kontrolle bei der Sol-Gel-Synthese von Metalloxiden mit sich gebracht.^[66] Tatsächlich gelang es mithilfe von Biopolymeren, anisotrope Strukturen quaternärer Metalloxide zu erzeugen, von denen man zuvor angenommen hatte, dass sie durch lösungsbasierte Verfahren nicht zugänglich wären.^[67] In diesen Fällen übt das Biopolymer durch Steuerung der Nukleation, des Wachstums und der Verteilung der intermediären kristallinen Phasen eine Kontrolle über die Morphologie des keramischen Endprodukts aus. Im Speziellen konnte gezeigt werden, dass die Bildung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Nanodrähten in Natriumalginat und wässriger Acetatlösung über BaCO_3 -Nanopartikel verläuft, die in einem Templat aus amorphen oder schwach kristallinen Y-, Cu- und Na-Salzen eingebettet sind (Abbildung 6B).^[68] Man nimmt an, dass diese Tröpfchen während des Schmelzens als Katalysatoren für ein fest/flüssig/festes Auswachsen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ -Nanodrähte fungieren. Im Besonderen wurde gezeigt, dass ein hoher Guluronatanteil (und somit eine starke Organisation der Metallkationen) entscheidend für die Nanodrahtbildung ist. Jüngst wurde diese Methode auf das Prägen „weicher“ Materialien ausgedehnt, im Speziellen auf die kontrollierte Kristallisation von graphitischem Kohlenstoffnitrid ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).^[69] In diesem Fall bestand das homogene Vorläufergel aus Dicyandiamid, das über die Bildung von Wasserstoffbrücken entweder in Gelatine oder in Alginat dispergiert ist. Im Verlauf der Polymerisation zum $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bei 500 °C wirkt das Biopolymer als Porenbildner, sodass man ein Material mit vergrößerter Oberfläche und entsprechend erhöhter Photoaktivität erhält. Es gibt nur wenige Beispiele für diesen Typ weicher Template (die meisten Techniken zur Erhöhung der Porosität beruhen auf der Verwendung harter Template wie Kieselgur-Kugelchen, die dann ein Ätzen mit Flusssäure (HF) oder Natronlauge (NaOH) notwendig machen), sodass es noch viel Spielraum für die Erforschung abbrennbarer Biopolymere gibt.

3.2. Biopolymere mit duality Funktion für Metallcarbide und -nitride sowie Hybrid-Nanokomposite

Das Erhitzen eines metallhaltigen Biopolymergels in einer inerten Schutzatmosphäre (Ar/N_2) kann für die kontrollierte Synthese von Übergangsmetallcarbid- und -nitrid-nanostrukturen wie Fe_3C und Fe_3N (Abbildung 6C)^[70] oder Metall-Kohlenstoff-Nanostrukturen genutzt werden. Wie bei den Beispielen in Abschnitt 3.1, ist auch hier der erste Schritt die räumlich eingeschränkte Nukleation von Nanopartikeln

eines Metalloxid-Intermediats. In diesem Fall zersetzt sich simultan das Biopolymer unter Bildung eines kohlenstoffreichen Templaats, das bei weiterem Erhitzen die carbothermische Reduktion oder Nitridierung der Oxid-Nanopartikel bewirkt. Ein besonderer Vorteil dieses Syntheseweges von Metallnitriden besteht darin, dass der Stickstoff unmittelbar aus dem Biopolymer stammt, wodurch die Notwendigkeit der klassischen, aber gefährvollen Ammonolyse umgangen wird. Wiederum gibt es zahlreiche synthetische Polymere oder gar niedermolekulare Verbindungen, die eine vergleichbare Sol-Gel-Synthese von Carbiden oder Nitriden erlauben. Ein spezifischer Vorteil der Biopolymere ist jedoch, dass sich ihre interessanten physikalischen Eigenschaften nutzen lassen, um dem Produkt strukturelle Komplexität zu verleihen. Beispielsweise schäumen Gelatine/Metallnitrat-Hydrogele vielfach während des Trocknens unter Bildung einer ausgedehnten schwammartigen Struktur auf. Dieser Effekt lässt sich ausnutzen, um Metallcarbide/-nitride mit einem hohen Grad an zugänglichen Poren zu erzeugen. In jüngster Zeit wurden Biopolymere auch eingesetzt, um Oxid/Nitrid-Hybrid oder Oxid/Carbid-Nanokomposite (z. B. $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{C}$) in einem einstufigen Sol-Gel-Prozess herzustellen.^[71] Dieses Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Stabilität von Oxidzwischenstufen zur Erzielung einer selektiven carbothermischen Reduktion oder Nitridbildung. Die homogene Biopolymervorstufe stellt sicher, dass die beiden Oxidintermediate hochgradig ineinander dispergiert sind und so zu einem Kompositwerkstoff mit sehr geringer Partikelgröße (< 10 nm) führen.

4. Native Biomaterialien als Template

Die Evolution hat Strukturen hervorgebracht, die für spezifische Aufgaben optimiert sind, z. B. das mikroskopische Röhrensystem von Holz (lignifiziertes Xylem), das Festigkeit und Flexibilität verleiht und gleichzeitig Transportwege für Wasser und Nährstoffe bereitstellt. Vieler dieser natürlichen Gebilde lassen eine komplexe Anordnung von Biopolymeren erkennen, wie etwa das mikrofibrilläre Komposit aus Cellulose und Lignin in den Wandungen verholzter Zellen. Durch die Verwendung als Templat können wir diese strukturelle Komplexität nutzbar machen: entweder, um eine natürliche Funktion nachzuahmen (z. B. einen photonenischen Kristall)^[72] oder für einen gänzlich neuen Zweck, z. B. in der Katalyse. Die Verwendung von Templayen ist eine sehr häufig genutzte Strategie – nicht nur in Verbindung mit biologischen Materialien –, und es existieren viele Übersichtsartikel zum Thema.^[73] Es gibt diverse Arten von Templayverfahren; in diesem Abschnitt wollen wir uns auf die Verwendung von unbehandelten (nativen) organischen Biomaterialien als Template zur Herstellung negativer (inverser) und positiver (hohler) Kopien oder direkter Replikate konzentrieren (Abbildung 7A).

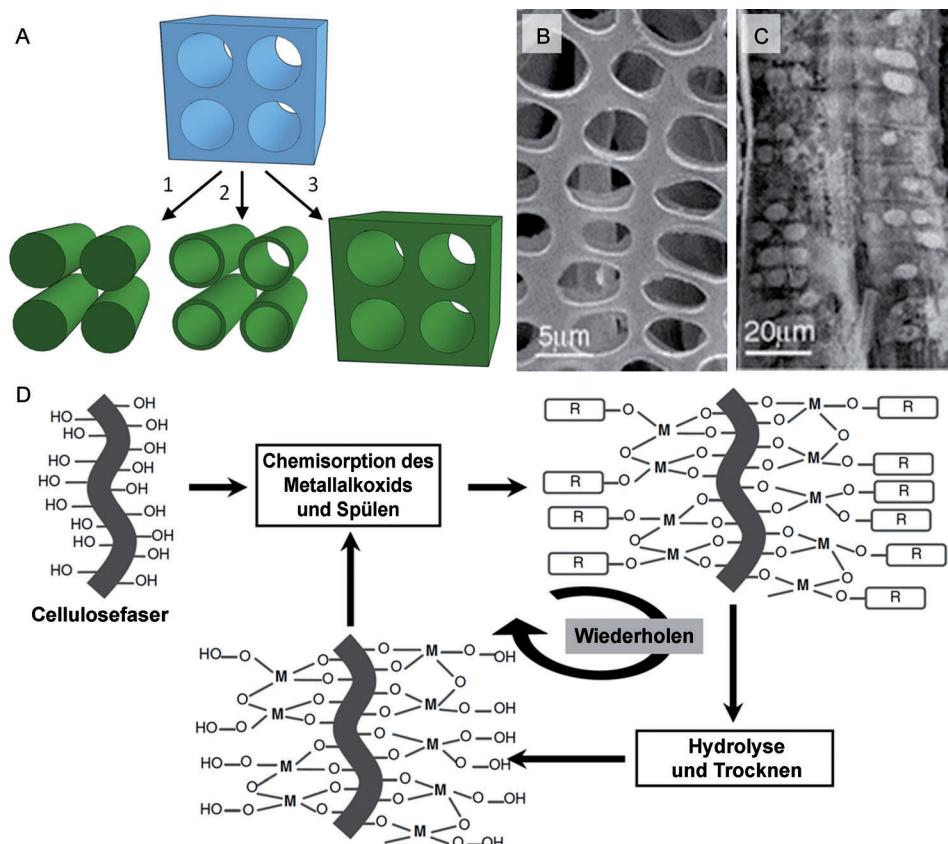


Abbildung 7. A) Schematische Darstellung verschiedener Templatmethoden zur Erzeugung von 1) negativen und 2) positiven Kopien sowie 3) direkten Replikaten. B, C) Beispiele für ein Replikat (B) und für invertiertes Pappelholz (C) durch langsame bzw. schnelle Hydrolyse von Kieselsäure-Vorstufen; Abdruck nach Lit. [75]. D) Schematische Darstellung der sequentiellen Chemisorption und Hydrolyse zum Aufbau atomdicker Schichten von Metalloxiden auf der Oberfläche eines Templat; Abdruck nach Lit. [76b].

4.1. Optimierung von Biomaterialien zur Verwendung als Templat

Verschiedenste organisch-biologische Materialien, darunter Holz, Papier, Baumwolle und Pilze, wurden als Templat für die Herstellung keramischer Materialien verwendet.^[74] Üblicherweise wird so vorgegangen, dass das biologische Templat mit einer anorganischen Vorstufe durchtränkt wird, woraufhin ein amorphes, polykristallines oder, seltener, einkristallines keramisches Produkt ausfällt. Das Templat kann man im Wesentlichen als eine Gussform betrachten, die einen abgegrenzten Raum für die Mineralisation bereitstellt. Die Reaktionsbedingungen sowie auch die Art der anorganischen Vorstufe können einen drastischen Effekt auf die Morphologie des resultierenden Materials haben. Zum Beispiel erhält man mit Pappelholz als Templat und Kieselsäurevorstufen unter Bedingungen langsamer Hydrolyse und Kondensation ein fein strukturiertes Replikat, da die Vorstufen in der Lage sind, in die Zellwände einzusickern (Abbildung 7B).^[75] Eine schnelle Hydrolyse führt andererseits zur Bildung einer einfachen inversen Struktur (Abbildung 7C). Ein Vorteil vieler bioorganischer Materialien bei der Nutzung als Templat besteht darin, dass sie in vielen Fällen infolge des Gehaltes an Biopolymeren funktionelle Oberflächen aufweisen. Dies lässt sich für eine akkurate Templatwirkung durch oberflächenspezifische Chemisorption von z.B. Metallalk-

oxiden an die OH⁻-reiche Oberfläche von Cellulosefasern nutzen (Abbildung 7D).^[76] Eine sorgsame sequentielle Adsorption und Hydrolyse ermöglicht dann die kontrollierte Abscheidung dünner Schichten unter Beibehaltung nanoskaliger Strukturmerkmale. Falls das Biotemplat Metalle nicht bereitwillig adsorbiert, kann es durch chemische Funktionalisierung, enzymatische Behandlung oder milde Hydrolyse modifiziert werden.^[77] Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Oberfläche des Biomaterials mit Edelmetall-Nanopartikeln zu belegen, um eine oberflächenspezifische stromlose Abscheidung von Metallen herbeizuführen.^[78]

4.2. Biomaterialien als Template mit duality Funktion

Organische Biomaterialien lassen sich bei der Herstellung von Metallcarbiden als Templat und Kohlenstoffquelle zugleich nutzen. Dies wird im Regelfall dadurch erreicht, dass das biologische Material (z.B. Holz) zunächst karbonisiert und das sich bildende Holzkohletemplat dann mit einem flüssigen oder gasförmigen Metallreagens durchtränkt wird, um Metallcarbid-Replikate aus z.B. SiC, TiC oder ZrC zu bilden.^[79] Alternativ dazu kann das Carbid in einem Schritt gebildet werden, indem man das biologische Material mit einer wässrigen Lösung eines Metallsalzes durchtränkt und dann die Pyrolyse durchführt.^[80] In diesem Fall zersetzt sich

die metallische Vorstufe zunächst zu einem Oxidüberzug auf dem Templat, bevor die carbothermische Reduktion ein Replikat erzeugt, das die Strukturmerkmale des Templat behält. Bei schwächerer Erwärmung (und somit der Vermeidung der carbothermischen Reduktion) lassen sich biologische Materialien auch als Template für Kohlenstoff/Metallocid-Komposite verwenden.^[81] Ein weiteres Beispiel, bei dem kohlenstoffreiches biologisches Material sowohl als Templat wie auch als Reduktionsmittel genutzt wird, ist die Bildung von Metallsulfiden auf Cellulosefasern.^[82]

5. Pyrolyse zu Kohlenstoff-Nanomaterialien

Poröse Materialien aus Kohlenstoff haben ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in der Stofftrennung, der Wasserfilterung und als Superkondensatoren. Viele dieser Anwendungen erfordern spezifische Eigenschaften wie einen hohen Porositätsgrad oder die Dotierung mit Heteroatomen. Für diese Anwendungen sind Biopolymeren aufgrund ihrer vielfältigen chemischen Funktionalitäten besonders nützlich. Ein weiterer Vorteil ist, dass ein Großteil des Biomaterials, das für die Produktion nützlicher Kohlenstoffe herangezogen wird, aus Abfallaufkommen stammt; die Verwendung von biologischem Material kann daher als nachhaltig und wertschöpfend gelten. Allerdings verkohlen unterschiedliche Biopolymere unterschiedlich schnell, was in Systemen aus mehr als einer Komponente zu Kontraktionen und Rissbildung führen kann. Eine Reihe von Karbonisierungstechniken wurde entwickelt, um dieses Problem zu lösen.

5.1. Kohlenstoffe aus nativem Biomaterial

Die meisten Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffen aus Biomaterialien verwenden Abfallprodukte der Landwirtschaft.^[83] Der einfachste Ansatz ist die Pyrolyse des unbehandelten biologischen Materials in einem geschlossenen Behälter oder unter Schutzgas.^[84] Alternativ dazu kann ein zweistufiger Erhitzungsprozess zur Anwendung kommen, bei dem zunächst das Biopolymerennetzwerk durch Quervernetzung der Moleküle verstärkt wird, so z.B. bei der Synthese von mikroporösen, N-dotierten Kohlenstoffen aus Hühnerfederfasern (die aus Keratin bestehen, einem faserigen Strukturprotein, das sich auch in Wolle, Haaren und anderen tierischen Bildungen findet).^[85] Eine andere, ebenfalls zweistufige Strategie ist die Aktivierung des Kohlenstoffs nach der Pyrolyse, entweder chemisch (z.B. mit KOH) oder durch Erhitzen an der Luft, um den Porositätsgrad zu erhöhen.^[86] Metalle können ebenfalls verwendet werden, um die Polymervorstufe zu vernetzen und zu stabilisieren,^[87] den Porositätsgrad zu erhöhen oder um als Katalysator für die Graphitisierung des Kohlenstoffs bei relativ niedriger Temperatur zu wirken (z.B. Fe oder Ni).^[88] Die metallischen Vorstufen können durch Infiltration eingeführt werden. Viele native biologische Materialien enthalten bereits Metalle (z.B. Kalium in Seetang), was für chemische In-situ-Aktivierungen genutzt wurde.^[89] Wie bei vielen anderen Beispielen, die oben

beschrieben wurden, lässt sich die natürliche Variabilität von Biopolymeren (z.B. bei verschiedenen Seetang-Arten) nutzen, um die Eigenschaften des Kohlenstoffprodukts präzise abzustimmen. Bei manchen Anwendungen, wie etwa der Erzeugung von Superkondensatoren, kann jedoch dieser Mangel an Uniformität im Biomaterial – im Vergleich zu Kohlenstoffen aus synthetischen Polymeren – Probleme aufgrund von Leistungsinkonsistenzen verursachen.^[90] Eine mögliche Lösung hierfür ist die Verwendung homogener Biopolymer-Hydrogele oder alternativer Prozessierungsverfahren wie der hydrothermischen Karbonisierung.^[91]

5.2. Maßgeschneiderte Biopolymergele für gezielt abstimmbare Kohlenstoffe

Anwendungen in der Katalyse oder Stofftrennung erfordern Kohlenstoffe mit bestimmten Oberflächen und spezifischen Porengrößenverteilungen. Klassisch erreicht man dies z.B. mit mesoporöser Kieselsäure als Templat, dessen anschließende Auflösung Ätzmittel wie Flusssäure oder Na-tronlauge erfordert. Die harschen Reaktionsbedingungen erfordern zudem die Verwendung stabiler Kohlenstoffe mit einem hohen Grad an Graphitisierung, die normalerweise eine vergleichsweise inerte und hydrophobe Oberfläche aufweisen. Um dieses Problem zu lösen, wurden in jüngster Zeit Biopolymer-Hydrogele untersucht, deren inhärente Funktionalität und Porosität für die Synthese von Kohlenstoffen mit vorbestimmter Porengrößenverteilung und vielfältiger Oberflächenchemie genutzt werden kann. Wässrige Stärkegele wurden sorgfältig getrocknet, mit einer Brønsted-Säure als Katalysator dotiert, um die Quervernetzung der Moleküle zu verhindern, und dann im Vakuum pyrolysiert, um mesoporöse Kohlenstoff-Monolithe (Starbons) zu gewinnen.^[92] Da die Porosität des Kohlenstoffmaterials von der Gelstruktur abhängt, ließen sich Materialien mit unterschiedlicher Porengrößenverteilung durch Verwendung alternativer Polysaccharide wie Alginsäure oder Pektin herstellen.^[93] Weiter konnte das chemische Verhalten und die Hydrophilie der Oberfläche durch einfaches Variieren der Kalzinierungstemperatur verändert werden, da eine Erhöhung der Temperatur einen höheren Anteil des ursprünglich im Polysaccharid vorhandenen Sauerstoffs eliminiert und Aromatizität erzeugt.^[94] Ein weiteres attraktives Merkmal dieser Kohlenstoffe ist, dass sie leicht funktionalisierbar sind, z.B. durch SO₃H-Gruppen oder Metall-Nanopartikel. Dadurch lassen sich Katalysatoren mit großer Oberfläche herstellen.^[95]

6. Hydrothermische Karbonisierung

Die hydrothermische Karbonisierung (HTC) hat in den vergangenen Jahren eine Renaissance erlebt.^[96] Bei diesem flexiblen Verfahren wird das organische Material in einem Autoklaven in Gegenwart von Wasser erhitzt (im Allgemeinen auf <300°C), und der im Verlauf des Prozesses entstehende Druck vermittelt chemische Umwandlungen bei vergleichsweise niedriger Temperatur. Abhängig von der Kohlenstoffquelle, den Bedingungen und der An-/Abwesenheit

von Katalysatoren kann das HTC-Verfahren maßgeschneidert durchgeführt werden, um eine breite Auswahl poröser oder nanostrukturierter Kohlenstoffe mit verschiedensten Eigenschaften und Funktionalitäten zu gewinnen. Sowohl Biopolymere als auch native organische Biomaterialien wurden als Ausgangsstoffe für höherwertige Materialien wie Katalysatorträger, Filtermedien oder Superkondensatoren untersucht. Ein spezieller Vorteil der Prozessierung von Polysacchariden durch HTC besteht in der Möglichkeit, die Heteroatomgruppen des Biopolymers in das Kohlenstoffprodukt zu übernehmen und so beispielsweise Pyridinreste zu erzeugen. Diese Form der Dotierung von Kohlenstoffen mit Heteroatomen erfährt ein zunehmendes Interesse im Bereich der Energiespeicherung und -umwandlung. Alternativ hierzu könnte die HTC als eine schnelle Form der Karbonisierung betrachtet werden, die einen Weg zur „Fixierung“ von Kohlenstoff aus erneuerbarer Biomasse darstellt.

6.1. Hydrothermische Karbonisierung einfacher Polysaccharide

Die hydrothermische Karbonisierung von Mono- und Disacchariden verläuft über mehrere Zwischenstufen wie Furfural und organische Säuren, die anschließend kondensieren und repolymerisieren.^[97] In Abwesenheit gestaltgebender Agentien führt die HTC zu monodispersen sphäroiden Teilchen, die aus einem hydrophoben, polyaromatischen Kern und einer hydrophilen Schale bestehen. Die Ausweitung der HTC auf lösliche Biopolymere wie Stärke oder Alginäsäure führt über die anfängliche Hydrolyse des Polymers in kleinere Fragmente ebenfalls zu festen Kohlenstoffkugeln.^[98] Die mittlere Größe der Kohlenstoffpartikel lässt sich über die Temperatur und die Konzentration bis zu einem gewissen Grad steuern (400 nm bis 4 µm). Außerdem kann der Zusatz von Eisen in Form löslicher $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ - oder Fe_2O_3 -Nanopartikel zur Bildung von Hohlkugeln bzw. Fasern führen.^[99] Die HTC stickstoffreicher Biopolymere wie Chitosan führt zur Bildung von Kohlenstoffkugeln mit hohem Stickstoffgehalt (9%).^[100] Wasserunlösliche Biopolymere wie Cellulose erfordern höhere Temperaturen und längeres Erhitzen, um zu karbonisieren.^[101] Tatsächlich ergibt die Niedertemperatur-HTC von Cellulose nur kleine Mengen kolloidaler Kohlenstoffkugelchen durch oberflächliche Auflösung. Man nimmt an, dass der primäre Mechanismus der Cellulose-Karbonisierung die direkte intramolekulare Konensation innerhalb der Cellulosematrix ist.^[102] Eine Kombi-

nation aus der HTC von Polysacchariden mit metallischen Vorstufen kann eingesetzt werden, um Metall/Kohlenstoff-Komposite herzustellen. Beispiele sind Tellur-Nanodrähte,^[103] und Kern/Schale-Ag/C-Nanodrähte,^[104] die fast die gleiche Leitfähigkeit aufweisen wie das reine Metall. Hier fungiert das Biopolymer als Kohlenstoffquelle, strukturgebendes Agens und Reduktionsmittel für das Metall. Die durch HTC erzeugten Materialien mit sauerstoffreichen, hydrophilen Oberflächen lassen sich wiederum als Template einsetzen, z. B. für Hohlkugelchen aus Metalloxiden.^[105]

6.2. Hydrothermische Karbonisierung von nativem biologischem Material

Die komplexe Mischung von Biopolymeren in vielen unbehandelten biologischen Materialien bedingt eine Reihe von Herausforderungen für die HTC, da die unterschiedlichen Bestandteile unterschiedlich schnell zerfallen und karbonisieren. Die Vorteile der Karbonisierung biologischen Rohmaterials liegen jedoch auf der Hand: Es ist möglich, nützliche Kohlenstoffe unmittelbar aus wertlosem Ausgangsmaterial zu gewinnen, und ein breites Spektrum an Biomaterialien wurde hierauf untersucht. So führte etwa die Karbonisierung von Eichenblättern zu einer schwammartigen, mesoporösen Struktur, wohingegen Kiefernadeln aggregierte Kohlenstoff-Nanopartikel von 20–200 nm Durchmesser ergaben.^[106] Im Allgemeinen gilt, dass holziges, Lignocellulose-haltiges Material seine Makrostruktur beibehält; so wird angenommen, dass das Lignin verhältnismäßig unverändert bleibt, während die Cellulose selektiv verkohlt. Wie im Fall der HTC einzelner Biopolymere sind Zeit, Temperatur, Druck und die Anwesenheit eines Katalysators mitbestimmend für die Struktur des Produkts. Die HTC kann weiterhin genutzt werden, um Stickstoff aus Biomasse in einem polyaromatischen Netzwerk aus Kohlenstoff zu „fixieren“. Die HTC proteinreicher Mikroalgen oder chitinhaltiger Krustentierschalen ergibt ein Kohlenstoffmaterial mit eingebauten Pyridin- und Pyrrol-Derivaten.^[107] Ein zusätzlicher Vorteil von Quellen wie Krustentierschalen liegt darin, dass es sich um Komposite aus Chitinfasern und Calciumcarbonatkristalliten handelt (Abbildung 8 A).^[108] Die anorganische Phase fungiert dabei als In-situ-Templat, das im Anschluss an die Karbonisierung mit verdünnter Säure aufgelöst wird, um einen hochporösen Kohlenstoff zu erhalten (Abbildung 8 B).

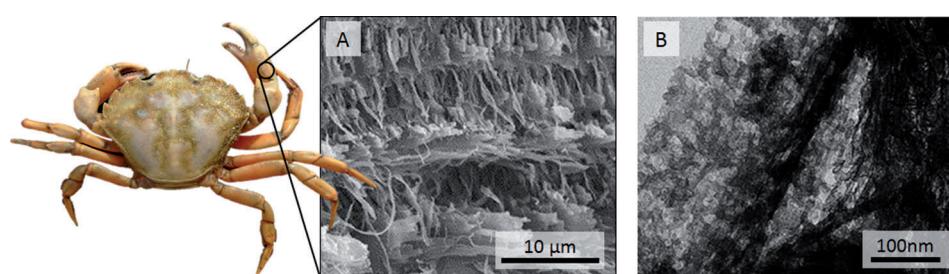


Abbildung 8. A) Typische Struktur von fibrösem Chitin mit Matrixproteinen und CaCO_3 -Kristalliten in einer Krustentierschale. B) Poröser Kohlenstoff, hergestellt durch HTC und Kalzinierung von Garnelenschalen und Auflösen des CaCO_3 durch Säure. Abdruck nach Lit. [4] und [107a].

7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir einen Überblick über die vielseitigen Anwendungen biologischer Makromoleküle in der Synthese von Nanostrukturen gegeben. Viele der genannten Beispiele beruhen auf allgemeinen chemischen und strukturellen Merkmalen, wie etwa der Fähigkeit, Metalle zu binden oder ausgedehnte Netzwerke zu bilden. Je nach Wahl der Bedingungen lassen sich diese Merkmale ausnutzen, um das Wachstum von Kristallen zu dirigieren, um Porosität zu erzeugen oder um poröse Kohlenstoffe herzustellen. Die meisten aktuellen Beispiele nutzen Biopolymere, die aus Gemischen nativer Biomaterialien extrahiert werden. Struktur und Zusammensetzung tierischer und pflanzlicher Biopolymere können jedoch zwischen Spezies, Habitaten und sogar innerhalb eines einzelnen lebenden Organismus dramatisch abweichen und so Eigenschaften wie die Bindung von Metallen oder die Festigkeit und Zersetzungstemperatur von Gelen stark beeinflussen. Diese natürliche Variabilität von Biomaterialien erfordert zum einen Sorgfalt bei der Syntheseplanung, kann andererseits aber extrem nützlich sein, um Eigenschaften gezielt einzustellen. Letzteres wird in Gebieten wie der Lebensmitteltechnologie, der Biotechnologie und der Pharmazie bereits ausgiebig genutzt, wogegen es in der Nanochemie vergleichsweise wenige Beispiele gibt. Auch wenn viele spezielle Biopolymere kommerziell verfügbar sind, kann es manchmal doch nützlich sein, einen Blick über den Chemikalienkatalog hinauszuwerfen! Ein weiterer Aspekt, den es bei biologischen Quellen zu beachten gilt, ist das Vorhandensein von Verunreinigungen; beispielsweise reichern Pflanzen verschiedene Metalle an. Das mag dem Chemiker, der daran gewöhnt ist, mit hochreinen Stoffen zu arbeiten, ungelegen erscheinen, doch haben wir gesehen, dass sich Verunreinigungen wie Metalle und Metallverbindungen auch als Vorteil erweisen können, z.B. bei der Aktivierung von Kohlenstoffen. Eine letzte Herausforderung ist die Verarbeitung. Viele Biopolymere bilden in Wasser schon bei relativ niedrigen Konzentrationen viskose Lösungen oder Gele, sodass eine geschickte Wahl der Molmasse oder eines Derivats nötig sein kann. Am anderen Ende der Skala finden wir Biopolymere, die eine extrem niedrige oder gar keine Löslichkeit aufweisen, doch bieten sich auch hierfür Lösungen an, wie etwa das Auflösen von Cellulose in ionischen Flüssigkeiten.^[109]

Schlussendlich stellt sich die Frage, ob Biopolymere „grüne“ Rohstoffe sind? Sie stammen aus nachwachsenden Quellen, und viele sind in großen Mengen oder sogar als Abfallprodukte verfügbar. Sie sind im Allgemeinen biologisch abbaubar und nicht giftig. Es gibt in der Literatur zahlreiche Beispiele für Materialsynthesen auf Biopolymerbasis, die behaupten, die Methode sei „umweltschonend“. Vielleicht ist es aber eine zu starke Vereinfachung, eine natürliche Ressource per se als nachhaltiger einzustufen als Polymere aus fossilen Rohstoffquellen. Manche Biopolymere erfordern recht aufwändige Extraktionsverfahren, die man kaum als umweltfreundlich bezeichnen kann. Die direkte Verwendung von „Biomasse“ umgeht dieses Problem, doch beeinflussen viele andere Faktoren, wie eine veränderte Landnutzung oder das Einsammeln und Aufreinigen eines

weitverteilten Abfalls, den Faktor Nachhaltigkeit. Es ist daher wichtig, den vollständigen Stoffkreislauf einer Analyse zu unterziehen, und tatsächlich könnte es durch die Entwicklung alternativer Biopolymerextraktionstechniken erweiterte Möglichkeiten für eine umweltfreundliche Chemie geben. Ganz bestimmt stellen Biopolymere eine aufregende, flexible und großteils unerforschte Ressource der Materialchemie dar.

Ich danke Dr. S. Hall und Dr. M. Hollamby für Kommentare zum Manuskript.

Eingegangen am 28. August 2012
Online veröffentlicht am 13. Dezember 2012

Übersetzt von Dr. Thomas Lazar, Paderborn

- [1] a) J. R. C. van der Maarel, *Introduction to Biopolymer Physics*, World Scientific, Singapore, **2008**; b) D. L. Kaplan in *Biopolymers from Renewable Resources* (Hrsg.: D. L. Kaplan), Springer, Berlin, **1998**, S. 1–26; c) O. Smidsrød, S. T. Moe, *Biopolymer Chemistry*, Tapir Academic Press, Trondheim, **2008**.
- [2] a) S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 689–702; b) S. Mann, *Biomineralization*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [3] P. Fratzl, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 32–39.
- [4] D. Raabe, C. Sachs, P. Romano, *Acta. Mater.* **2005**, *53*, 4281–4292.
- [5] W. Mackie, R. D. Preston, *Algal Physiology and Biochemistry* (Hrsg.: W. D. P. Stewart), University of California Press, Los Angeles, **1974**, S. 40–85.
- [6] S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, M. Yoshioka, M. Morimoto, H. Saimoto, H. Yano, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1584–1588.
- [7] a) D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5550–5580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438–5466; b) P. Tingaut, T. Zimmermann, G. Sèbe, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20105–20111.
- [8] M. J. Cash, S. J. Caputo, *Food Stabilizers, Thickeners and Gelling Agents* (Hrsg.: A. Imeson), Wiley-Blackwell, Chichester, **2010**, S. 95–115.
- [9] G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith, D. Thom, *FEBS Lett.* **1973**, *32*, 195–198.
- [10] D. Seisin in *Food Stabilizers, Thickeners and Gelling Agents* (Hrsg.: A. Imeson), Wiley-Blackwell, Chichester, **2010**, S. 2–10.
- [11] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3650–3662.
- [12] a) F. C. Meldrum, H. Cölfen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4332–4432; b) S. Weiner, I. Sagi, L. Addadi, *Science* **2005**, *309*, 1027–1028; c) F. Nudelman, N. A. J. M. Sommerdijk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6582–6596; d) N. A. J. M. Sommerdijk, H. Cölfen, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 116–122; e) E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1–14.
- [13] a) H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452–2468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350–2365; b) M. Suzuki, K. Saruwatari, T. Kogure, Y. Yamamoto, T. Nishimura, T. Kato, H. Nagasawa, *Science* **2009**, *325*, 1388–1390.
- [14] S. Mann, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 781–792.
- [15] A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Nature* **1996**, *381*, 56–58.
- [16] J. Aizenberg, G. Lambert, L. Addadi, S. Weiner, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 222–226.
- [17] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2109.

- [18] P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13940–13941.
- [19] T. K. Sarma, A. Charropadhyaya, *Langmuir* **2004**, *20*, 3520–3524.
- [20] Y. Wang, Y. Zhang, C. Wu, J. Zhao, *Polymer* **2007**, *48*, 5950–5959.
- [21] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161–2175.
- [22] D. Horn, J. Rieger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4460–4492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4330–4361.
- [23] M. Rinaudo, *Polym. Int.* **2008**, *57*, 397–430.
- [24] Y. Kim, K. Hore, S. R. Hall, D. Walsh, *Small* **2009**, *5*, 913–918.
- [25] a) H. Imai, Y. Oaki, A. Kotachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1834–1851; b) Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 711–716; c) Y. Oaki, S. Hayashi, H. Imai, *Chem. Commun.* **2007**, 2841–2843.
- [26] C. Aimé, T. Coradin, *J. Polym. Sci. Part B* **2012**, *50*, 669–680.
- [27] R. Brayner, T. Coradin, M. Vaulay, C. Mangeney, J. Livage, F. Fiévet, *Colloids Surf. A* **2005**, *256*, 191–197.
- [28] V. Jaouen, R. Brayner, D. Lantiat, N. Steunou, T. Coradin, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 185605.
- [29] R. Brayner, M. Vaulay, F. Fiévet, T. Coradin, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1190–1198.
- [30] A. L. Daniel-da-Silva, T. Trindade, B. J. Goodfellow, B. F. O. Costa, R. N. Correia, A. M. Gil, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2350–2357.
- [31] M. Chtchigrovsky, Y. Lin, K. Ouchauou, M. Chaumontet, M. Robitzer, F. Quignard, F. Taran, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1505–1510.
- [32] J. Cai, S. Liu, J. Feng, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2118–2121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2076–2079.
- [33] a) Y. A. Shchipunov, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 68–76; b) Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko, *Langmuir* **2004**, *20*, 3882–3887.
- [34] V. Pedroni, P. C. Schulz, M. E. Gschneider de Ferreira, M. A. Morini, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 964–971.
- [35] a) M. C. Kimling, R. A. Caruso, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4073–4082; b) X. Wang, D. R. G. Mitchell, K. Prince, A. J. Atanacio, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3917–3926.
- [36] K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, M. Boissière, J. Devoselle, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3367–3372.
- [37] Y. Yu, S. Zhihuai, S. Chen, C. Bian, W. Chen, G. Xue, *Langmuir* **2006**, *22*, 3899–3905.
- [38] W. Shi, P. Liang, D. Ge, J. Wang, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 2414–2416.
- [39] R. Gonzalez-McQuire, D. Green, D. Walsh, S. Hall, J. Chane-Ching, R. O. C. Oreffo, S. Mann, *Biomaterials* **2005**, *26*, 6652–6656.
- [40] M. Iwasaki, S. Davis, S. Mann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *32*, 99–105.
- [41] D. Walsh, A. Kulak, K. Aoki, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6859–6863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6691–6695.
- [42] M. Nabeta, M. Sano, *Langmuir* **2005**, *21*, 1706–1708.
- [43] a) M. Numata, M. Asai, K. Kaneko, A.-H. Bae, T. Hasegawa, K. Sakurai, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5875–5884; b) A. Star, D. W. Steuerman, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2618–2622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2508–2512.
- [44] A. Bae, M. Numata, T. Hasegawa, C. Li, K. Kaneko, K. Sakurai, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2066–2069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2030–2033.
- [45] a) M. Numata, T. Hasegawa, T. Fujisawa, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4447–4450; b) M. Numata, S. Tamesue, T. Fujisawa, S. Haraguchi, T. Hasegawa, A. Bae, C. Li, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5533–5536.
- [46] M. Numata, C. Li, A. Bae, L. Kaneko, K. Sakurai, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2005**, 4655–4657.
- [47] T. Sanji, N. Kato, M. Kato, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7467–7470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7301–7304.
- [48] Y. Kaneko, K. Beppu, J. Kadokawa, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2983–2985.
- [49] C. Zollfrank, H. Scheel, P. Greil, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 984–987.
- [50] a) S. J. Eichhorn, *Soft Matter* **2011**, *7*, 303–315; b) N. Lin, J. Huang, A. Dufresne, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3274–3294.
- [51] a) S. Padalkar, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, Y. Won, L. A. Stanciu, R. J. Moon, *Langmuir* **2010**, *26*, 8497–8502; b) S. Padalkar, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, R. J. Moon, L. A. Stanciu, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 5672–5679; c) M. Wu, S. Kuga, Y. Huang, *Langmuir* **2008**, *24*, 10494–10497.
- [52] K. E. Shopsowitz, H. Qi, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Nature* **2010**, *468*, 422–426.
- [53] D. Eglin, G. Mosser, M. Giraud-Guille, J. Livage, T. Coradin, *Soft Matter* **2005**, *1*, 129–131.
- [54] a) T. Kato, A. Sugawara, N. Hosoda, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 869–877; b) T. Kato, T. Sakamoto, T. Nishimura, *MRS Bull.* **2010**, *35*, 127–132.
- [55] N. Hosoda, T. Kato, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 688–693.
- [56] A. Sugawara, T. Nishimura, Y. Yamamoto, H. Inoue, H. Nagasawa, T. Kato, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2942–2945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2876–2879.
- [57] A. Sugawara, T. Ishii, T. Kato, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5457–5461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5299–5303.
- [58] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- [59] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1427–1443.
- [60] D. Walsh, L. Arcelli, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 386–390.
- [61] R. Ganeshan, A. Gedanken, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 025702.
- [62] D. Walsh, S. C. Wimbush, S. R. Hall, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 647–649.
- [63] Z. Schnepf, S. R. Hall, M. J. Hollamby, S. Mann, *Green Chem.* **2011**, *13*, 272–275.
- [64] a) D. Valechha, S. Lokhande, M. Klementova, J. Subrt, S. Rayalu, N. Labhsetwar, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3718–3725; b) Y. Chen, J. Cao, M. Zheng, X. Ke, H. Ji, J. Liu, G. Ji, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 700–701.
- [65] a) A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6930–6933; b) R. Horga, F. Di Renzo, F. Quignard, *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 251–255; c) H. V. Fajardo, A. O. Martins, R. M. de Almeida, L. K. Noda, L. F. D. Probst, N. L. V. Carren, A. Valentini, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3963–3967.
- [66] a) S. R. Hall, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 487–490; b) Z. Schnepf, S. C. Wimbush, S. Mann, S. R. Hall, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1410–1415.
- [67] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**, S. 280.
- [68] Z. Schnepf, S. C. Wimbush, S. Mann, S. R. Hall, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1782–1786.
- [69] Y. Zhang, Z. Schnepf, S. Ouyang, J. Cao, J. Ye, **2012**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [70] a) M. W. R. Holgate, T. Schoberl, S. R. Hall, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 145–149; b) Z. Schnepf, S. C. Wimbush, C. Giordano, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5340–5344; c) Z. Schnepf, M. Thomas, S. Glatzel, K. Schlichte, R. Palkovits, C. Giordano, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17760–17764.
- [71] Z. Schnepf, M. J. Hollamby, M. Tanaka, Y. Matsushita, Y. Katsuya, Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2012**, *13*, 035001.

- [72] a) J. Huang, X. Wang, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2325–2331; b) M. R. Jorgensen, M. H. Bartl, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10583–10591.
- [73] a) S. R. Hall, *Proc. R. Soc. A* **2009**, *465*, 335–366; b) S. Sotropoulou, Y. Sierra-Sastre, S. S. Mark, C. A. Batt, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 821–834; c) H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1344–1387; d) *Hierarchically Structured Porous Materials* (Hrsg.: B. L. Su, C. Sanchez, X. Y. Yang), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**; e) S. R. Hall, *Biotemplating*, World Scientific, Singapore, **2009**.
- [74] a) H. Zhou, T. Fan, D. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 322–327; b) A. S. Deshpande, I. Burgert, O. Paris, *Small* **2006**, *2*, 994–998; c) M. H. Kostova, C. Zollfrank, M. Batentschuk, F. Goetz-Neunhoeffer, A. Winnacker, P. Greil, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 599–603.
- [75] Y. Shin, G. J. Exarhos, *Cellulose* **2007**, *14*, 269–279.
- [76] a) J. Huang, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11834–11835; b) J. Huang, Y. Gu, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 470–481; c) J. He, Z. W. Liu, W. B. Fan, Z. T. Liu, J. Lu, J. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10107–10109; d) F. Wang, S. L. Nimmo, B. Cao, C. Mao, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2639–2645.
- [77] a) S. R. Hall, V. M. Swinerd, F. N. Newby, A. M. Collins, S. Mann, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 598–600; b) Y. Fang, J. D. Bergigan, Y. Cai, S. R. Marder, K. H. Sandhage, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1305–1312; c) I. Perelshtain, Y. Ruderman, N. Perkash, K. Traeger, T. Tzanov, J. Beddow, E. Joyce, T. J. Mason, M. Blanes, K. Mollá, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10736–10742.
- [78] Y. Tan, J. Gu, X. Zang, W. Xu, K. Shi, L. Xu, D. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8457–8461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8307–8311.
- [79] a) P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 105–118; b) H. Sieber, *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *412*, 43–47.
- [80] a) Z. Schnepp, W. Yang, C. Giordano, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6714–6716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6564–6566; b) Y. Shin, X. S. Li, C. Wang, J. R. Coleman, G. J. Exarhos, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1212–1215.
- [81] a) Y. Xia, W. Zhang, Z. Xiao, H. Huang, H. Zeng, X. Chen, F. Chen, Y. Gan, X. Tao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9209–9215; b) Y. Xia, W. Zhang, H. Huang, Y. Gan, Z. Xiao, L. Qian, X. Tao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6498–6501.
- [82] P. Afanasiev, C. Geantet, I. Llorens, O. Proux, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9731–9737.
- [83] R. A. Arancon, H. R. Barros, Jr., A. M. Balu, C. Vargas, R. Luque, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3162–3167.
- [84] S. Chen, G. He, X. Hu, M. Xie, S. Wang, D. Zeng, H. Hou, U. Schröder, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1059–1063.
- [85] E. Senoz, R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1752–1765.
- [86] a) F. Kurosaki, H. Koyanaka, M. Tsujimoto, Y. Imamura, *Carbon* **2008**, *46*, 850–857; b) Z. Li, L. Zhang, B. S. Amirkhiz, X. Tan, Z. Xu, H. Wang, B. C. Olsen, C. M. B. Holt, D. Mitlin, *Adv. Eng. Mater.* **2012**, *2*, 431–437.
- [87] D. Deng, X. Liao, B. Shi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 298–301.
- [88] C. Wang, D. Ma, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17596–17602.
- [89] E. Raymundo-Piñero, M. Cadek, F. Béguin, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1032–1039.
- [90] L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 827–834.
- [91] L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *1*, 356–361.
- [92] V. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, K. Milkowski, R. J. White, PCT, Internationales Patent WO 2007104798 A2 20070920, **2007**.
- [93] a) R. J. White, C. Antonio, V. L. Budarin, E. Bergström, J. Thomas-Oates, J. H. Clark, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1834–1841; b) R. J. White, V. L. Budarin, J. H. Clark, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1326–1335.
- [94] V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3866–3870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3782–3786.
- [95] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **2007**, 634–636.
- [96] a) M. M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103–116; b) B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 813–828.
- [97] C. Falco, F. P. Caballero, F. Babonneau, C. Gervais, G. Laurent, M. M. Titirici, N. Baccile, *Langmuir* **2011**, *27*, 14460–14471.
- [98] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4195–4203.
- [99] X. Cui, M. Antonietti, S. H. Yu, *Small* **2006**, *2*, 756–759.
- [100] L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Carbon* **2010**, *48*, 3778–3787.
- [101] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2009**, *47*, 2281–2289.
- [102] a) C. Falco, N. Baccile, M. M. Titirici, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3273–3281; b) M. M. Titirici, R. J. White, C. Falco, M. Sevilla, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6796–6822.
- [103] Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, *Langmuir* **2005**, *21*, 6002–6006.
- [104] S. Yu, X. Cui, L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1636–1640.
- [105] a) X. Sun, J. Liu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2039–2047; b) M. M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808–3812.
- [106] M. M. Titirici, A. Thomas, S. H. Yu, J. O. Müller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205–4212.
- [107] a) R. J. White, M. Antonietti, M. M. Titirici, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8645–8650; b) C. Falco, M. Sevilla, R. J. White, R. Rothe, M. M. Titirici, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1834–1840.
- [108] P. Chen, A. Y. Lin, J. McKittrick, M. A. Meyers, *Acta Biomater.* **2008**, *4*, 587–596.
- [109] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.