



Kohlenstoff-Nanobläschen: Synthese, chemische Funktionalisierung und containerartiges Verhalten in Wasser

Corinne J. Hofer, Robert N. Grass, Martin Zeltner, Carlos A. Mora, Frank Krumeich und Wendelin J. Stark*

Abstract: Dünnewandige hohle Kohlenstoff-Nanokapseln mit einem hydrophoben Inneren und guten Dispersionseigenschaften in Wasser können in zwei Schritten synthetisiert werden: Erst werden Metallnanopartikel, die mit einigen Schichten graphenartigem Kohlenstoff beschichtet wurden, an deren Außenseite selektiv mit einem kovalent gebundenen hydrophilen Polymer modifiziert. Dann wird der Metallkern durch eine Säurebehandlung bei erhöhter Temperatur entfernt, sodass eine definierte kohlenstoffbasierte Kapsel übrig bleibt. Beladungsversuche mit dem Farbstoff Rhodamin B und mit Doxorubicin zeigen, dass die Nanokapseln gefüllt werden können und der beladene Stoff auch wieder freigesetzt werden kann. Dabei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei dem die Rhodamin-B-Konzentration in der Kapsel stets höher ist als in der umgebenden Lösung. Das konzentrationsabhängige Füllen und Entleeren der Kapseln zeigt eine ungewöhnliche Hysterese.

Kapselsysteme haben große Aufmerksamkeit im Bereich der Katalyse, der Biomaterialien, als Elektrodenmaterial^[1] und für die Einkapselung empfindlicher Materialien (Therapie, ^[2] Fluoreszenzmarker^[3] und so weiter^[4]) erlangt. Anorganische hohle Kapseln werden aus Metallen, Legierungen und Oxiden hergestellt (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen, Nr. 1–14).^[1b,5] Polymerkapseln können mittels schichtweiser Adsorption,^[1a,6] Selbstassemblierung amphiphiler Moleküle,^[1c,7] aus doppelten Emulsionen^[8] oder durch Polymerisation^[9] und Vernetzung^[10] mit anschließendem Entfernen des strukturgebenden Kerns hergestellt werden (Tabelle S1, Nr. 15–22).

Die zweifellos bekannteste Form hohler Kapseln sind Fullerene, insbesondere Buckminster-Fullerene (C_{60}),^[11] dessen Grundstruktur mit Graphen verwandt ist.^[12] Im Hohlraum von C_{60} (Durchmesser: 0.71 nm) wurden bereits Lanthan,^[13] Edelgase,^[14] Stickstoff,^[15] Phosphor,^[16] Wasserstoff^[17] und Wasser^[18] durch Ionenimplantation oder chemisches Öffnen und Wiederverschließen eingekapselt (endohedrale Komplexe). Der begrenzte Platz (einige Atome pro C_{60}) und der schwierige Beladungs- und Freisetzungsvorprozess stehen einer wirklichen Containerfunktion jedoch entgegen. Das Innere größerer fullerenartiger graphitischen

Kapseln, die aus einigen zwiebelartig orientierten Graphenschichten bestehen und mit ihrer Größe von ca. 3–10 nm mehr Platz bieten würden, ist aber aufgrund ihrer Mehrlagigkeit nicht zugänglich (Tabelle S1, Nr. 23–25).^[19]

Kohlenstoffkapseln können durch Karbonisierung von Polymerhüllen bei hohen Temperaturen,^[20] hydrothermale^[21] oder solvothermale Methoden^[22] und „confined nanospace pyrolysis“ hergestellt werden.^[2c,23] Diese Kohlenstoffkapseln haben oft einen niedrigen Graphitisierungsgrad und bestehen hauptsächlich aus amorphem Kohlenstoff (Tabelle S1, Nr. 27–42). Kohlenstoffkapseln mit einem höheren Graphitisierungsgrad setzen sich meistens aus radial oder sphärisch ausgerichteten Graphitschichten zusammen. Die Letzteren enthalten zahlreiche Öffnungen und bestehen daher eher aus losen Graphitstücken als aus einer geschlossenen Hülle.^[24] Während des Karbonisierungsprozesses geht die definierte chemische Struktur der eingesetzten Kohlenstoffquelle verloren. Aus diesem Grund haben Kohlenstoffkapseln oft innen wie außen dieselbe hydrophobe Oberfläche.^[24] Für die meisten containerartigen Anwendungen soll jedoch eine hohle Nanokapsel einen hydrophoben Stoff durch eine wässrige Umgebung transportieren, d. h. die Oberfläche der Nanokapsel muss innen und außen chemisch verschieden sein.

Wir haben deshalb in Wasser dispergierbare, kovalent funktionalisierte, stark graphitische Kohlenstoff-Nanokapseln mit einem hydrophoben Inneren entwickelt (Abbildung 1). Im Unterschied zu anderen Kohlenstoffkapseln bestehen die hier gezeigten hohlen Kohlenstoff-Nanokapseln aus 3–4 geschlossenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffschichten und sind daher stark graphitisch.^[25] Mit der hier dargelegten Synthese ist es außerdem möglich, hohle Kapseln mit verschiedenen Oberflächen an der Innen- und Außenseite zu erhalten. Die Synthese beginnt mit kohlenstoffbeschichteten Cobaltnanopartikeln (C/Co),^[26] die eine Größe von 31 ± 20 nm aufweisen,^[27] wobei die Hülle aus 3–4 Schichten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs besteht. Ein negativ geladenes Polymer wird dann mittels oberflächeninitierter radikalischer Atomtransferpolymerisation (SI-ATRP) direkt von der Partikeloberfläche aufgebaut, um eine sterische und elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln herbeizuführen (siehe Schema 1 und die Hintergrundinformationen).^[27] Der Metallkern ermöglicht die selektive Funktionalisierung der äußeren Kapseloberfläche und vereinfacht außerdem durch seine magnetischen Eigenschaften die Oberflächenfunktionalisierung sowie die Aufreinigung.^[28] Der formgebende Metallkern wird dann in saurem Medium bei erhöhten Temperaturen selektiv entfernt. Dies ist aufgrund physikalischer Defekte in der Kohlenstoffwand möglich.^[29] Die vorgestellte Synthese liefert stark graphitische Kohlenstoff-Na-

[*] M. Sc. C. J. Hofer, Dr. R. N. Grass, Dr. M. Zeltner, M. Sc. C. A. Mora, Dr. F. Krumeich, Prof. Dr. W. J. Stark
Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften, ETH Zürich
Vladimir-Prelog-Weg 1, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: wendelin.stark@chem.ethz.ch

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602745> zu finden.

nokapseln, ohne dass dabei die chemisch definierte Struktur der äußeren Oberfläche eingebüßt wird. Unter den verwendeten Bedingungen (0.1M HCl, 80°C, 1 Woche) konnte bei ungefähr 77% der Partikel der Kern entfernt werden (Tabellen S2 und S3). Nach dem Aufarbeiten wurden reine Nanokapseln mit einer Ausbeute von 2% bis 49% isoliert (Abbildung S1 und S2 und Tabelle S3).

Elektronenmikroskopische Bilder bestätigten das erfolgreiche Herauslösen des Cobaltkerns und die erfolgreiche Herstellung der Nanokapsel. (Abbildung 2 und Abbildung S3 und S4). Die graphenartigen Kohlenstoffschichten und die Polymerschicht der hohen Kohlenstoff-Nanokapseln, die eine Größe von 33 ± 16 nm aufweisen (Abbildung S5), sind in Abbildung 2e und Abbildung S4 mithilfe von TEM ersichtlich. Die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Mikro-Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie gemessene Anwesenheit von Schwefel in der Kapselhülle (Sulfonat-Gruppen) bestätigt ebenfalls, dass sich das Polymer während des Entfernen des Kerns nicht zersetzt (Abbildung S7 und S8 sowie Tabelle S4). Die hohen Kohlenstoff-Nanokapseln haben ein Zeta-

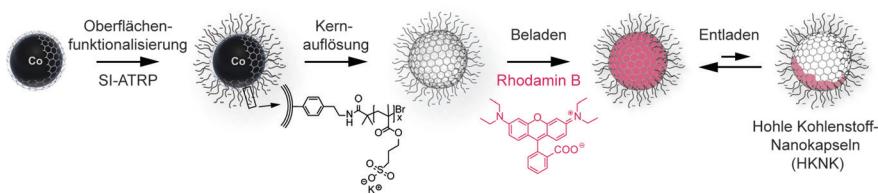


Abbildung 1. Synthese, Beladen und Entladen hohler Kohlenstoff-Nanokapseln. Um vorteilhafte Eigenschaften zu erzielen, werden die kohlenstoffbeschichteten Cobaltnanopartikel an der Oberfläche funktionalisiert. Anschließend wird der Metallkern entfernt. Die Nanokapseln können mit Substanzen beladen werden, die dann stetig abgegeben werden können.

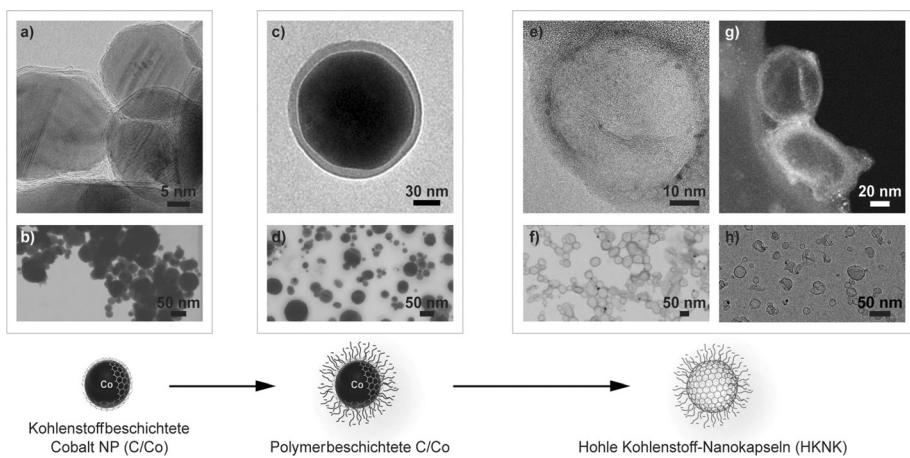
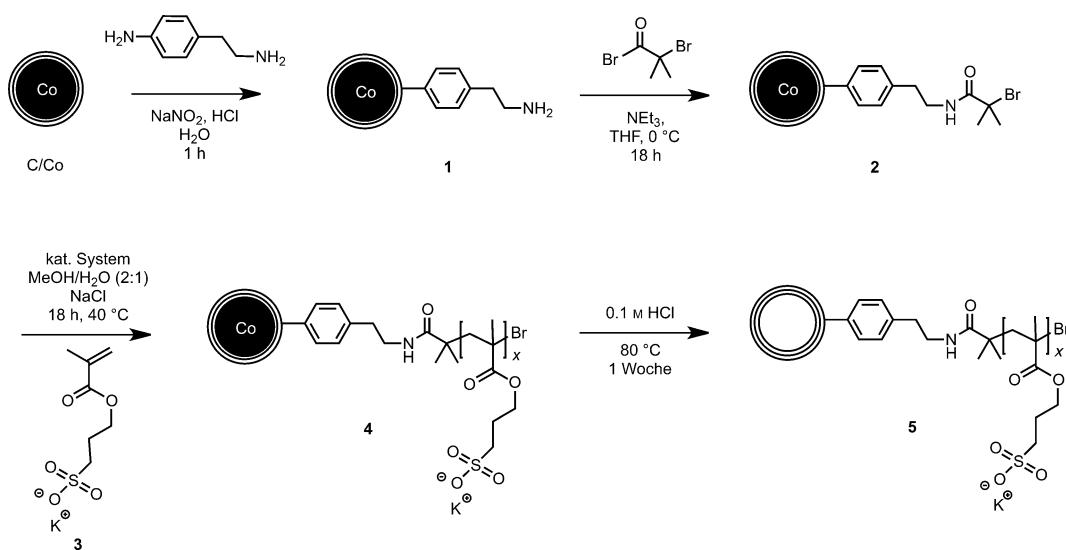


Abbildung 2. Transmissions- (TEM) und rastertransmissionselektronenmikroskopische (STEM) Aufnahmen von nichtfunktionalisierten kohlenstoffbeschichteten Cobaltnanopartikeln (C/Co, a und b), oberflächenfunktionalisierten kohlenstoffbeschichteten Cobaltnanopartikeln (4, c und d) und hohen Kohlenstoff-Nanokapseln (5, e und f) sowie HAADF-STEM (g) und Kryo-TEM (h) von Nanokapseln (5).

Potential von -40.5 mV in Wasser. Dies stimmt wiederum mit dem Sulfonat-Gruppen enthaltenden Polymer und der guten Dispersionsstabilität der Nanokapseln in Wasser überein. Das



Schema 1. Kovalente Oberflächenfunktionalisierung kohlenstoffbeschichteter Cobaltnanopartikel (C/Co) und anschließende Herstellung hohler Kohlenstoff-Nanokapseln (HKNK, 5). Diazoniumchemie (1) und Amidierung wurden verwendet, um einen Initiator (2) für die SI-ATRP herzustellen. Polymerisation des Kaliumsalzes von 3-Sulfopropylmethacrylat (SPM, 3) auf der Partikeloberfläche ergibt 4. Das anschließende Entfernen des strukturgebenden Metallkerns unter sauren Bedingungen und erhöhter Temperatur ergibt hohle Kohlenstoff-Nanokapseln (HKNK, 5). Kat. System: Kupfer(II)-bromid, 2,2'-Bipyridin, L-Ascorbinsäure.

erfolgreiche Auflösen des Metallkerns wurde außerdem mittels Röntgenspektroskopie (Reduktion des Cobaltgehaltes in der Probe), Mikro-Elementaranalyse (relative Zunahme des Kohlenstoffgehaltes) und thermogravimetrischer Analyse (verändertes Oxidationsprofil und Aschegehalt; siehe Abbildung S9, Tabelle S5 und Abbildung S10) bestätigt.

Um die Zugänglichkeit des Kapselinneren zu untersuchen, wurden die Kapseln mittels einer wässrigen Rhodamin-B-Lösung beladen (siehe die Hintergrundinformationen). UV/Vis-Spektren von Lösungen, die i) Nanokapseln beladen mit Rhodamin B und ii) dieselbe Menge Rhodamin B frei in Lösung enthalten, zeigten, dass das Absorptionssignal für eingekapseltes Rhodamin B schwächer ist (Abbildung 3a). Um zu bestätigen, dass sich das Rhodamin B im Innern der Nanokapseln befindet, wurden diese gewaschen, indem Wasser hinzugefügt, geschüttelt und anschließend filtriert wurde. Es konnte keine signifikante Abnahme des UV/Vis-Signals der gewaschenen Nanokapseln beobachtet werden, was bedeutet, dass nur kleinste Mengen Rhodamin B verloren gingen. Eine Untersuchung mit Fluoreszenzspektroskopie zeigte, dass das Signal für eingekapseltes Rhodamin B schwächer ist und eine leichte Spitzenverschiebung aufweist (Abbildung 3a).^[30] Die Anwesenheit von Rhodamin B in den Nanokapseln wurde außerdem mittels Konfokalmikroskopie gezeigt (Abbildung 3b und Abbildung S13). Auf der Grundlage von UV/Vis-Messungen des Filtrats der frisch beladenen Nanokapseln wurde eine durchschnittliche Füllmenge von $345 \pm 21 \mu\text{g}$ Rhodamin B pro mg Nanokapseln berechnet

(Abbildung 3c). Es stellte sich heraus, dass dies der Füllmenge gesättigter Nanokapseln entspricht (siehe Abbildung S14). Als unabhängigen Beweis, dass das Rhodamin B sich wirklich im Inneren der Nanokapseln befindet und nicht einfach nur in der Polymerschicht adsorbiert ist, wurden Nanokapseln, die noch mit Metall gefüllt waren (4, d.h., dasselbe Material ohne inneren Hohlräum), als Kontrolle verwendet, wobei Proben mit äquivalenter Oberfläche verglichen wurden. Das bedeutet, dass fünfmal mehr C/Co als hohle Kapseln verwendet wurden. So konnte gezeigt werden, dass Rhodamin B tatsächlich an der Außenseite der Kapseln adsorbiert (siehe Abbildung 3c), die adsorbierte Menge an Farbstoff ist jedoch klein im Vergleich zur aufgenommenen Menge. Das Verhältnis von Masse pro Volumen innerhalb der Nanokapseln beträgt $0.78 \text{ g Rhodamin B pro mL}$ (siehe die Hintergrundinformationen). Die Konzentration im Inneren der Nanokapseln ist ungefähr 10000mal größer als in der die Nanokapseln umgebenden wässrigen Lösung. Um eine so hohe lokale Rhodamin-B-Konzentration zu erreichen, muss es sich von einer Region mit tiefer Konzentration zu einer Region mit hoher Konzentration bewegen. Ein ähnlicher Akkumulationseffekt von Rhodamin B wurde in einer Studie über gealterte Polyelektrolyt-Mikrokapseln beobachtet, wo elektrostatische Wechselwirkungen die treibende Kraft der Akkumulation waren.^[31] Bei den hier entwickelten Nanokapseln könnte die treibende Kraft mit der Hydrophobie der graphenartigen Oberfläche im Inneren der Kapseln zusammenhängen. Rhodamin B ist nur wenig in Wasser löslich

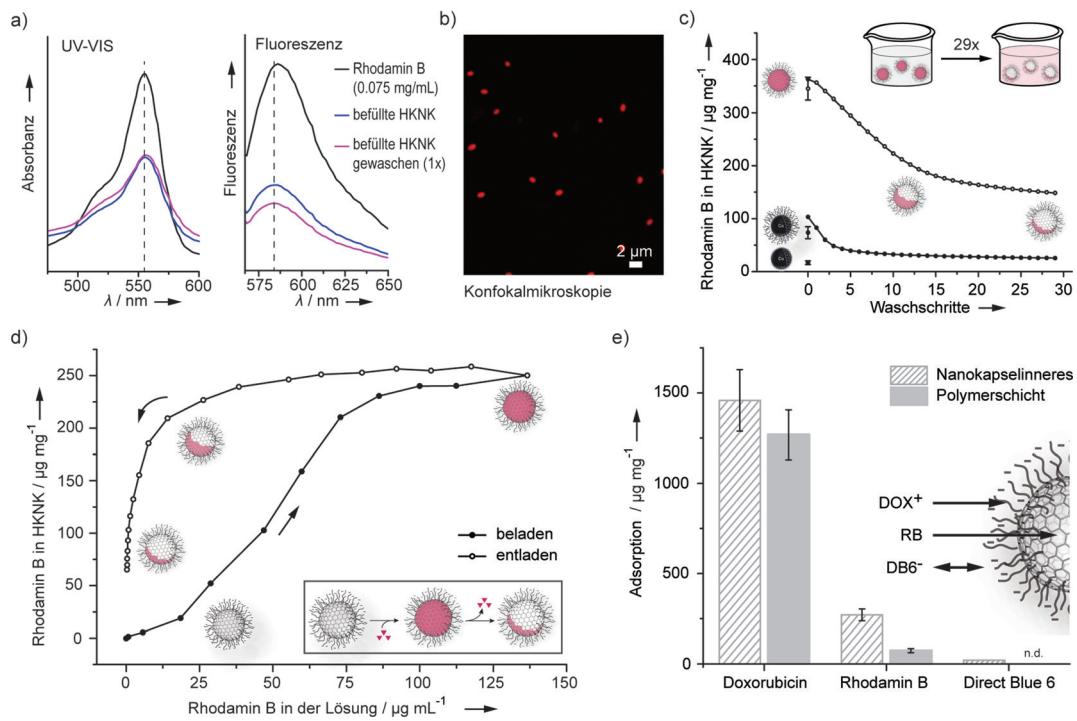


Abbildung 3. Be- und Entladen hohler Kohlenstoff-Nanokapseln (HKNK) mit verschiedenen Substanzen. a) UV/Vis- und Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge: 540 nm) von freiem Rhodamin B (Konzentration: 0.075 mg mL^{-1}), Nanokapseln mit eingekapseltem Rhodamin B (gemessene Konzentration: 0.076 mg mL^{-1}) und dieselben Nanokapseln einmal gewaschen (gemessene Konzentration: 0.074 mg mL^{-1}). b) Konfokalmikroskopieaufnahme hohler Kohlenstoff-Nanokapseln gefüllt mit Rhodamin B. c) Rhodamin-B-Freisetzung mittels schrittweisem Entfernen des freigesetzten Rhodamin B in der Lösung. d) Be- und Entladungsversuche von Rhodamin B in hohlen Kohlenstoff-Nanokapseln mittels Variation der Rhodamin-B-Konzentration in der Lösung. e) Beladen von hohlen Kohlenstoff-Nanokapseln mit Doxorubicin (DOX^+), Rhodamin B (RhB) und Direct Blue 6 (DB6⁻); n.d.: nicht detektierbar.

(15 g L⁻¹ bei 20°C) und hydrophob, wie der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ($K_{ow} = 190$ ^[32]) zeigt. Dies könnte erklären, warum es in der hydrophoben Umgebung im Inneren der Nanokapseln akkumuliert. Analog zu einem Octanol-Wasser(O/W)-Zweiphasensystem reichert sich das Rhodamin B in der hydrophoben Phase an. Natürlich handelt es sich dabei, anders als beim wirklichen K_{ow} , nicht um ein richtiges Zweiphasensystem, sondern um eine Mischung aus nanometergroßen hydrophoben Hohlräumen in Wasser. In einem Vergleich mit verschiedenen kohlenstoffbasierten Adsorptionsmaterialien erwies sich die Adsorptionskapazität pro spezifischer Oberfläche der hier vorgestellten hohlen Kohlenstoff-Nanokapseln als hoch. Das zeigt ein weiteres Mal, dass Rhodamin B nicht nur auf der Oberfläche adsorbiert, sondern im hydrophoben Inneren der Nanokapseln akkumuliert (Tabelle S7).

Das Freisetzungsverhalten von Rhodamin B wurde untersucht, indem die Nanokapseln mehrmals mit Wasser gewaschen wurden (Abbildung 3c; siehe die Hintergrundinformationen für Details). Es wurde beobachtet, dass während jedem der ersten zehn Waschschritte ungefähr dieselbe Menge Rhodamin B abgegeben wurde (3.3 µg mL⁻¹; siehe Abbildung S15). Dies zeigt das Vorhandensein eines dynamischen Gleichgewichts zwischen dem Inneren der Nanokapseln und der umgebenden Lösung, was zu einer konzentrationsabhängigen Abgabe von Rhodamin B führt (siehe Abbildung S16). Oder anders ausgedrückt: Die Substanz wird von der Kapsel nur freigegeben, wenn die bereits abgegebene Substanz, die sich in der Lösung außerhalb der Kapsel befindet, entfernt oder verbraucht wird. Bei Anwendungen auf dem Gebiet von Wirkstofftransport und-freisetzung könnten daher konstante Konzentrationen über längere Zeiträume erreicht werden.

Um einen besseren Einblick in die Beladungs- und Freisetzungsvorgänge zu erhalten, wurden konzentrationsabhängige Be- und Entladungsversuche durchgeführt. Dazu wurden die Nanokapseln zum Füllen und Entladen erst zu wässrigen Lösungen mit zunehmender und dann abnehmender Rhodamin-B-Konzentration gegeben (Abbildung 3d). Erstaunlicherweise zeigten die Resultate eine Hysterese beim Be- und Entladen, was bedeutet, dass das Verhalten des Systems nicht nur von den Ausgangsparametern, sondern auch von seiner Vergangenheit abhängt. Dieses Verhalten ist von physikalischen Adsorptionsisothermen des Typs IV (IUPAC-Klassifizierung) bekannt, die auftreten, wenn starke Wechselwirkungen zwischen dem Fluid und der Wand auftreten, das Material mesoporös ist und Kapillarkondensation vorliegt.^[33] Einen anderen Effekt, der auch eine solche Sorptionshysterese ergibt, kennt man aus der Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung der Porengröße mittels Quecksilberadsorption. Während des Extrusionsprozesses müssen neue Quecksilberoberflächen geschaffen werden, was zusätzliche Energie erfordert. Wenn diese Energie überwunden wird, wird ein plötzlicher Rückzug des Quecksilbers von einer spezifischen Pore beobachtet, was auch als „Snap-off“-Effekt bezeichnet wird.^[34] Die beobachtete Hysterese beim Laden und Entleeren des hier gezeigten Systems könnte wiederum von der Hydrophobie des Kapselinneren herrühren. Rhodamin B akkumuliert im Kapselinneren und formt eine Art Tropfen,

ähnlich wie eine O/W-Emulsion. In diesem Tropfen befindet sich Rhodamin B in einem eher stabilen Zustand, sodass eine niedrige Außenkonzentration nötig ist, um das Entladen der Kapseln auszulösen. Wenn das Entladen einmal begonnen hat, wird ein „Snap-off“-Effekt beobachtet (siehe Abbildung S18).

Neben Rhodamin B kann auch Doxorubicin, eines der am häufigsten verwendeten kommerziellen Brustkrebsmedikamente, in die Nanokapseln gefüllt werden (2727 ± 37 µg mg⁻¹, siehe die Hintergrundinformationen für Details). Da diese Verbindung sehr toxisch ist, gibt es mehrere Arbeiten, die sich mit einer geeigneten Verabreichungsform von Doxorubicin beschäftigen.^[2c,35] Die Menge, die ins Kapselinnere geladen werden kann, beträgt 1459 ± 170 µg mg⁻¹ (Abbildung 3e). Die Adsorptionskapazität pro spezifischer Oberfläche ist, wie auch für Rhodamin B, hoch (siehe Tabelle S8). Es ist jedoch zu beachten, dass in diesem Fall fast die Hälfte des Doxorubicins in der Polymerschicht adsorbiert ist. Das ist nicht weiter erstaunlich, wenn man bedenkt, dass der zu ladende Stoff erst durch die Polymerschicht diffundieren muss, bevor er durch einen der Defekte in der Kohlenstoffhülle ins Innere der Kapsel gelangen kann (siehe Abbildung S19). Im Unterschied zu Rhodamin B, das unter den hier verwendeten Bedingungen als Zwitterion vorliegt und daher insgesamt neutral ist, kommt es zwischen dem positiv geladenen Doxorubicin und der negativ geladenen Polymerschicht zu elektrostatischen Wechselwirkungen. Versuche zeigten, dass das negativ geladene Direct Blue 6 nicht in das Innere der Nanokapseln geladen werden kann und auch nicht in der Polymerschicht adsorbiert wird. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der erwähnten Wechselwirkung zwischen der Polymerschicht und dem zu ladenden Molekül, bei der es sich in diesem Fall (negativ geladenes Molekül) um eine Abstoßung handelt, was das Beladen der Nanokapseln mit Direct Blue 6 unmöglich macht (Abbildung 3e).

Zusammenfassend haben wir gezeigt, wie der Metallkern von kohlenstoffbeschichteten Nanopartikeln selektiv entfernt werden kann, um Kohlenstoff-Nanokapseln mit definierten Füll- und Entladungseigenschaften herzustellen. Die selektive kovalente chemische Derivatisierung der äußeren Kapseloberfläche ermöglicht eine hohe Dispersionsstabilität in Wasser, während das hydrophobe Kapselinnere Raum für die Aufnahme einer Substanz bietet. Das Befüllen der Nanokapseln mit unterschiedlich geladenen Substanzen gibt ein allgemeines Verständnis für die Abhängigkeit des Kapselbeladens von der elektrischen Ladung des zu ladenden Moleküls. Die Möglichkeit, einzelne Atome oder Moleküle in Fullerinen einzukapseln, wird so auch für größere Hohlräume erweitert. Durch die chemische Integrität der Nanokapseln können die faszinierenden Eigenschaften wiederebefüllbarer Nanocarrier (z.B. Liposome) in chemisch anspruchsvolle Umgebungen transferiert werden. Eine kohlenstoffbasierte Nanokapsel mit einem hydrophilen Äußeren und einem hydrophoben strukturell integren Inneren kann konzeptionell als Mizelle betrachtet werden (Abbildung 1, rechts). Die mechanische Stabilität ermöglicht die Herstellung stabiler Emulsionen mit unbegrenzter Lebensdauer.

Danksagung

Wir danken der ETH Zürich für die finanzielle Unterstützung sowie für die Unterstützung des Scientific Center for Optical and Electron Microscopy (ScopeM) der ETH Zürich bei der Durchführung von Konfokalmikroskopie und Kryo-TEM sowie Simon Andrea Nüssli für die experimentelle Unterstützung.

Stichwörter: Graphen · Hydrophobe Wechselwirkungen · Hysterese · Kapseln · Nanostrukturen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8761–8765
Angew. Chem. **2016**, *128*, 8905–8909

[1] a) F. Caruso, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 413; b) X. W. Lou, L. A. Archer, Z. C. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987; c) C. S. Peyratout, L. Dähne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3762; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3850; d) P. F. Zhang, Z. A. Qiao, S. Dai, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9246; e) A. H. Lu, W. C. Li, G. P. Hao, B. Spliethoff, H. J. Bongard, B. B. Schaack, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1615; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1659.

[2] a) Y. Ping, J. L. Guo, H. Ejima, X. Chen, J. J. Richardson, H. L. Sun, F. Caruso, *Small* **2015**, *11*, 2032; b) V. Sokolova, M. Epple, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1382; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1402; c) L. M. Wang, Q. Sun, X. Wang, T. Wen, J. J. Yin, P. Y. Wang, R. Bai, X. Q. Zhang, L. H. Zhang, A. H. Lu, C. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1947; d) Y. F. Zhu, J. L. Shi, W. H. Shen, X. P. Dong, J. W. Feng, M. L. Ruan, Y. S. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5083; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5213.

[3] a) G. Sukhorukov, L. Dähne, J. Hartmann, E. Donath, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 112; b) D. H. M. Buchold, C. Feldmann, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3489.

[4] a) D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4472; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4610; b) Y. J. Wang, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 953.

[5] H. Gröger, C. Kind, P. Leidinger, M. Roming, C. Feldmann, *Materials* **2010**, *3*, 4355.

[6] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111.

[7] J. Z. Du, R. K. O'Reilly, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3544.

[8] S. Cohen, T. Yoshioka, M. Lucarelli, L. Hwang, R. Langer, *Pharm. Res.* **1991**, *8*, 713.

[9] a) B. Y. Li, X. J. Yang, L. L. Xia, M. I. Majeed, B. Tan, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 6; b) G. D. Fu, G. L. Li, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 127.

[10] a) G. D. Fu, Z. H. Shang, L. Hong, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2622; b) G. J. Guan, Z. P. Zhang, Z. Y. Wang, B. H. Liu, D. M. Gao, C. G. Xie, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2370; c) X. L. Xu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7940.

[11] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.

[12] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

[13] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.

[14] M. Saunders, H. A. Jimenezvazquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428.

[15] T. A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.

[16] A. Weidinger, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, B. Nuber, A. Hirsch in *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures: XII International Winterschool*, Bd. 442 (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), Amer Inst Physics, Melville, **1998**, S. 363.

[17] a) K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, *307*, 238; b) Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7152.

[18] a) S. Iwamatsu, T. Uozaki, K. Kobayashi, S. Y. Re, S. Nagase, S. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2668; b) K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, *333*, 613.

[19] a) W. A. de Heer, D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 480; b) F. Tian, J. C. An, H. M. Cao, S. Z. Guo, J. Zhao, X. Z. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 4468; c) D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707.

[20] a) W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, J. Huang, J. Yang, D. Zhao, Z. Jiang, *Electrochim. Commun.* **2007**, *9*, 569; b) W. Li, D. Chen, Z. Li, Y. Shi, Y. Wan, G. Wang, Z. Jiang, D. Zhao, *Carbon* **2007**, *45*, 1757; c) S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C. H. Shin, J. S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 19.

[21] a) M. Li, Q. Wu, M. Wen, J. Shi, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1365; b) K. Tang, L. J. Fu, R. J. White, L. H. Yu, M. M. Titirici, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 873; c) R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti, M. M. Titirici, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17360; d) H. J. Zhang, X. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *452*, 141.

[22] a) J.-M. Du, D.-J. Kang, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1785; b) T. K. Ellis, C. Paras, M. R. Hill, J. A. Stride, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1435; c) S. Y. Sawant, R. S. Soman, B. L. Newalkar, N. V. Choudary, H. C. Bajaj, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 2339.

[23] A. H. Lu, T. Sun, W. C. Li, Q. Sun, F. Han, D. H. Liu, Y. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11765; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11969.

[24] A. Nieto-Márquez, R. Romero, A. Romero, J. L. Valverde, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1664.

[25] a) E. K. Athanassiou, R. N. Grass, W. J. Stark, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1668; b) F. M. Koehler, N. A. Luechinger, D. Ziegler, E. K. Athanassiou, R. N. Grass, A. Rossi, C. Hierold, A. Stemmer, W. J. Stark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 224; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 230.

[26] R. N. Grass, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4909; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4996.

[27] C. J. Hofer, V. Zlateski, P. R. Stoessel, D. Paunescu, E. M. Schneider, R. N. Grass, M. Zeltner, W. J. Stark, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1826.

[28] F. M. Koehler, W. J. Stark, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2297.

[29] C. M. Schumacher, R. N. Grass, M. Rossier, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Langmuir* **2012**, *28*, 4565.

[30] a) D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5956; b) K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5094.

[31] a) C. Y. Gao, E. Donath, H. Möhwald, J. C. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3789; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3943; b) X. Y. Liu, C. Y. Gao, J. C. Shen, H. Möhwald, *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 1209.

[32] J. L. Benoit-Guyod, J. Rochat, J. Alary, C. Andre, G. Taillandier, *Toxicol. Eur. Res.* **1979**, *2*, 241.

[33] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.

[34] a) H. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 9; b) R. L. Portsmouth, L. F. Gladden, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 3023.

[35] a) A. J. Khopade, F. Caruso, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1154; b) X. Liu, H. Jiang, W. Ge, C. Wu, D. Chen, Q. Li, Y. Chen, X. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17532; c) J. Zhu, L. Liao, X. J. Bian, J. L. Kong, P. Y. Yang, B. H. Liu, *Small* **2012**, *8*, 2715.

Eingegangen am 18. März 2016
Online veröffentlicht am 13. Juni 2016