

Kovalente Oberflächenfunktionalisierung und Selbstorganisation von Siliciumdioxid-Nanopartikeln**

Christian Beck, Wolfram Härtl und
Rolf Hempelmann*

Die Herstellung größerer Mengen von Partikeln mit Durchmessern im Nanometerbereich in definierter Größe und Form ist eine große Herausforderung für die Werkstoffchemie.^[1] Noch anspruchsvoller ist die Entwicklung von Methoden zur kovalenten Funktionalisierung dieser Partikel,^[2] die enorme Auswirkungen auf die Grundlagenforschung und auf die chemische und biochemische Material- und Verfahrenstechnik hat: Funktionalisierte Partikel spielen eine wichtige Rolle z.B. bei pharmazeutischen Wirkstoff-Positionierungssystemen,^[3] bei der Produktion von Dispersionsfarben,^[4] bei der Optimierung von Katalysatoren^[5, 6] oder im Zusammenhang mit Klebstoffen, Lacken sowie Schmier- und Gleitmitteln.^[7] Vor allem für Anwendungen, bei denen keinerlei Toxizität erlaubt ist, dürften Siliciumdioxid-Partikel nützlich sein. Zur Präparation bietet sich die schon klassische Stöber-Synthese an.^[8] Ohne Oberflächenmodifizierung neigen diese Partikel aber zur Koagulation in der Weise, daß sich unter Polykondensation ihrer Oberflächen-OH-Gruppen schließlich (nano)poröses Glas oder Keramik bildet.^[9] Viele Anwendungen erfordern jedoch vollständig – d.h. bis auf Primärteilchengröße – dispergierte Nanopartikel, was nur durch geeignete Oberflächenmodifikation erreichbar ist.

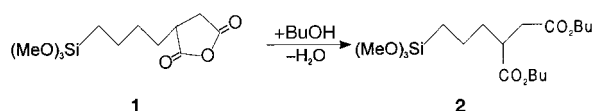
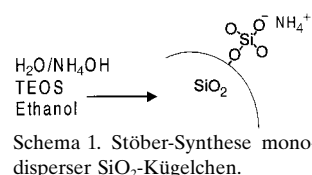
Der Großteil der Literatur über Oberflächenfunktionalisierung basiert auf schwacher Adsorption von Tensiden oder Polyelektrolyten.^[10] Kovalent an die hydrophile SiO₂-Oberfläche gebundene Beschichtungen erfolgten bisher meistens mit Silanen, die lipophile Liganden enthalten. Dies führt zu stabilen Dispersionen in einer Reihe von organischen Solventen;^[11, 12] bei kolloidalen CdSe-Clustern wurde beispielsweise über eine Oberflächenmodifikation mit selenorganischen Verbindungen berichtet.^[13] Die kovalente Beschichtung nanostrukturierter Metalle mit Thiolmolekülen ist ebenfalls wohl bekannt.^[14] Philipse und Vrij^[15] haben nach Oberflächenbeschichtung mit (3-Methacryl)oxypropyltrimethoxysilan Siliciumdioxid-Partikel in mehreren organischen Solventen dispergieren können. Ein „Harte-Kugel-Verhalten“ wurde durch Beschichtung mit einer Monoschicht von Oktadecylalkohol erreicht.^[16] Diese Beschichtungen machen die Partikel chemisch inert, was Koagulation verhindert; eine weitere Funktionalisierung wird dadurch jedoch erheblich erschwert.^[17]

Hier stellen wir eine kovalente Oberflächenfunktionalisierung von Siliciumdioxid-Nanopartikeln vor, die Aggregation verhindert. Fast monodisperse SiO₂-Nanopartikel, hergestellt über eine modifizierte Stöber-Synthese, werden mit einem speziellen Silan beschichtet, das zwei Estergruppen enthält. Bei der Dissoziation in polaren Solventien entstehen Partikel mit mehr als 10000 negativen Oberflächenladungen. Einerseits weisen diese vollständig dispergierten Teilchen neuartige kolloidale Eigenschaften auf, und zwar infolge ihrer Stabilität, ihrer Monodispersität, ihres niedrigen Brechungsindex und ihrer Funktion als hochgeladene, heterosupramolekulare Einheiten. Andererseits können diese Partikel, vor allem wegen ihrer Ungiftigkeit, als Trägermaterial für biologisch oder pharmazeutisch funktionalisierte Systeme dienen, beispielsweise für immunologische Diagnostik oder für Arzneistoffabgabesysteme.^[18, 19]

Die Edukte unserer Synthese sind Tetraethoxysilan (TEOS), 1-Butanol, NaOH und als Beschichtungsreagens (3-Trimethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid **1** (Schema 1).

Zunächst wird ein Alkosol durch Mischen von 1200 mL Ethanol und 60 mL Ammoniak (25 %) präpariert. TEOS (42 mL) wird zugegeben und die Mischung dann einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Ergebnis sind SiO₂-Partikel mit einem Durchmesser von 90 nm, wie dynamische Lichtstreuungsmessungen ergaben. Eine solche Dispersion enthält 7.7 g Siliciumdioxid L⁻¹. Mit anderen TEOS-Konzentrationen haben wir Partikel-Größen von 21, 286 und 440 nm erreicht. Diese Partikel sind allerdings nur in Gegenwart eines Überschusses an NH₄OH stabil; anderenfalls aggregieren sie irreversibel über Polykondensation ihrer Oberflächen-OH-Gruppen.

Das Beschichtungsreagens **1** muß vor Gebrauch chemisch modifiziert werden. Sein bifunktionelles Bernsteinsäureanhydrid-Strukturelement würde im Alkosolmedium hydrolysiert werden; die resultierenden Carboxygruppen am einen und die Trimethoxysilylgruppe am anderen Molekülende würden mit den SiO₂-Partikeln unter Bildung eines makromolekularen Netzwerkes reagieren. Daher verestern wir **1** vorher mit Butanol (Schema 2). Zu diesem Zweck werden in einem



Schema 2. Schützen der Silanvorstufe.

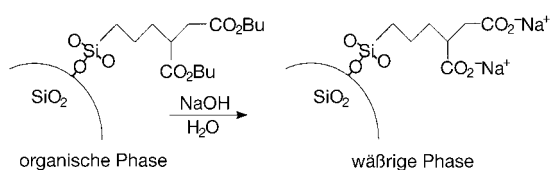
zweiten Kolben 100 mL des Silans **1** mit 20 mL Butanol vermischt und zwei Stunden bei vermindertem Druck (50 mbar) auf 60 °C erwärmt; es bildet sich das als Diester geschützte Silan **2**, wobei das Reaktionswasser aus dem Gemisch entfernt wird.

Im ersten Kolben wird NH₃ aus dem Alkosol vorsichtig durch Verdampfen entfernt, bis der pH-Wert auf 7–8 abgesenkt ist. Dann wird das geschützte Silan **2** tropfenweise

[*] Prof. Dr. R. Hempelmann, Dipl.-Chem. C. Beck, Priv.-Doz. Dr. W. Härtl
Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes
Im Stadtwald – Gebäude 9.2, D-66123 Saarbrücken
Fax: (+49) 681-302-4759
E-mail: hempelmann@rz.uni-sb.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau K. Tertsch (Hoechst-Marion-Roussel) danken wir für die Zetapotential-Messungen, Herrn M. Schuler für die TEM-Aufnahmen. Ferner danken wir der Wacker-Chemie für Chemikalien.

zugegeben. Im neutralen pH-Bereich ist die Diastereinheit stabil, so daß sich nur die Methoxygruppen mit den Oberflächen-OH-Gruppen der SiO₂-Partikel in einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Methanol umsetzen. Nach zwölfstündigem Rühren wird Methanol, Ethanol und Wasser bei 50 °C und vermindertem Druck (20 mbar) abdestilliert. Unter diesen Bedingungen ist Butanol nicht flüchtig; es ergibt sich eine trübe Dispersion von SiO₂-Teilchen mit lipophilen Oberflächengruppen in 1-Butanol. Die Dispersion wird in einen Scheidetrichter gegeben und mit einer gleichen Menge Wasser versetzt. Die beschichteten SiO₂-Partikel verbleiben zunächst in der (trüben) Butanolphase. Nun wird festes NaOH zugegeben und das Gemisch geschüttelt. Die Estergruppen hydrolysieren dabei zu Carboxylatogruppen, d.h., die Schutzgruppen werden entfernt. Die nunmehr hochgeladenen SiO₂-Partikel (Schema 3) dispergieren sofort



Schema 3. Entfernen der Schutzgruppen nach Beschichtung der SiO₂-Kügelchen.

vollständig in der wässrigen Phase, erkennbar an der nunmehr leichten Trübung der wässrigen Phase. Ursache für die vollständige Dispergierung ist die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der Nanopartikel (Ladungsstabilisierung).

Jetzt trennt man die beiden Phasen voneinander, und die wässrige Phase, die die funktionalisierten SiO₂-Partikel enthält, wird in einem Dialyseschlauch gegen entionisiertes Wasser drei Tage dialysiert, um restliches Silan und NaOH zu entfernen. FT-IR-Spektren der getrockneten Partikel weisen Banden bei 1600 und 3450 cm⁻¹ auf, ein klarer Beweis für die Existenz von Carboxygruppen in der Oberflächenschicht der Nanopartikel.

Die Teilchengrößen und die Größenverteilungen unserer Produkte haben wir durch dynamische Lichtstreuung charakterisiert, und zwar mit einem ALV-Photonenkorrelationspektrometer, das mit einem schnellen ALV-5000E-Korrelator ausgerüstet ist. Die aus den gemessenen Autokorrelationsfunktionen ermittelten Verteilungsfunktionen unserer vier Proben zeigt Abbildung 1. Für die quantitative Auswertung verwenden wir die logarithmische Normalverteilung [Gl. (1)],^[20] wobei die Parameter μ und σ den

$$g(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D \ln \sigma}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2(\ln \sigma)^2}\right) \quad (1)$$

Median und die geometrische Standardabweichung der Verteilung bedeuten; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Außerdem haben wir zur Charakterisierung ein Transmissionselektronenmikroskop (JEOL 200CX) eingesetzt. Zwei typische Aufnahmen in Abbildung 2 zeigen ganz deutlich, daß die Teilchen keine Aggregate bilden und nahezu monodispers sind.

Zur Bestimmung der Oberflächenladungen wurden mit einem Zetasizer-III-Gerät (Malvern Instruments) die elek-

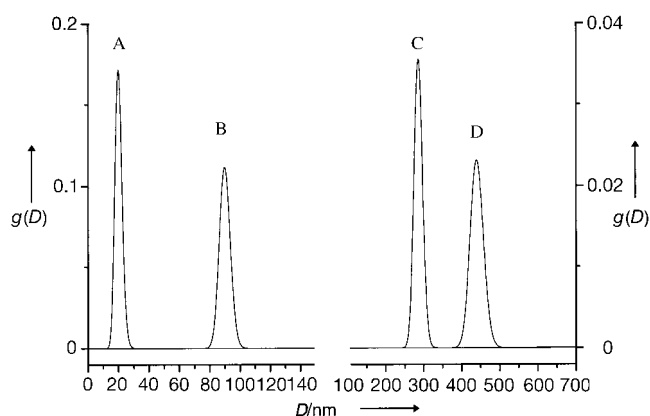


Abbildung 1. Teilchengrößenverteilung der vier Präparate von SiO₂-Nanopartikeln; die mittleren Durchmesser betragen 21, 90, 286 und 440 nm.

Tabelle 1. Parameter der Größenverteilungen der SiO₂-Nanopartikel (Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuungsexperimente).

| Proben | μ [nm] | σ |
|---------|------------|----------|
| Probe A | 21 | 1.10 |
| Probe B | 90 | 1.03 |
| Probe C | 286 | 1.04 |
| Probe D | 440 | 1.04 |

trophoretischen Beweglichkeiten gemessen, und zwar bei pH = 7 und 25 °C. Daraus läßt sich das Zetapotential berechnen und somit die reduzierte inverse Debye-Hückel-Abschirmlänge. Mit dem Teilchenradius als Zusatzinformation erhält man dann die effektive elektrophoretische Oberflächenladung z_{eff} . Für die Teilchen mit $\mu = 286$ nm erhalten wir $z_{\text{eff}} = 28530$, für $\mu = 90$ nm ergibt sich $z_{\text{eff}} = 10230$. Diese Werte sind sogar noch höher als die von hochgeladenen Kolloiden auf Polymerbasis.^[21]

Mit einem Mischbett-Ionenaustauscher (Dowex 50W, Fluka) haben wir die Fremdionen nahezu vollständig entfernen und auf diese Weise die Ionenstärke so weit herabsetzen können, daß die Leitfähigkeit bis auf 13 μS absinkt. Unter

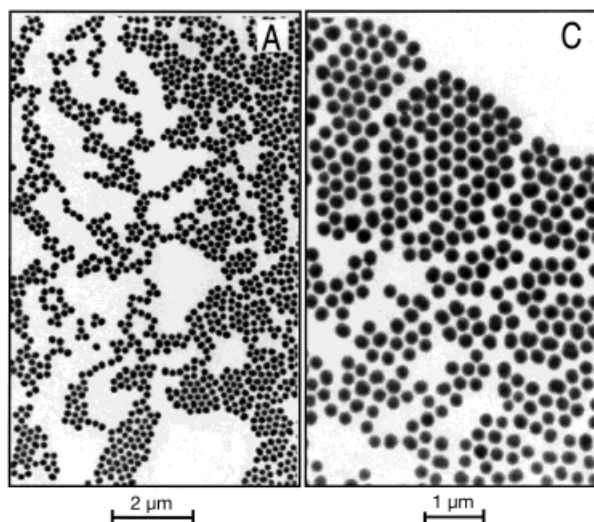


Abbildung 2. Transmissionselektronen-Aufnahmen der Präparate A und C aus Abbildung 1.

diesen Bedingungen ist das Coulomb-Potential kaum noch abgeschirmt, und die gegenseitige Abstoßung der funktionalisierten Teilchen wird sehr weitreichend. Das führt zur Bildung kolloidaler Überkristalle in polykristalliner Form, d.h. zur Selbstorganisation. Die Fernordnung in den jeweiligen Überkristalliten von Probe B mit $\mu = 90$ nm ist – im wörtlichen Sinne – ersichtlich an den Opaleszenzerscheinungen in Abbildung 3, die von Laue-Rückstreuung weißen

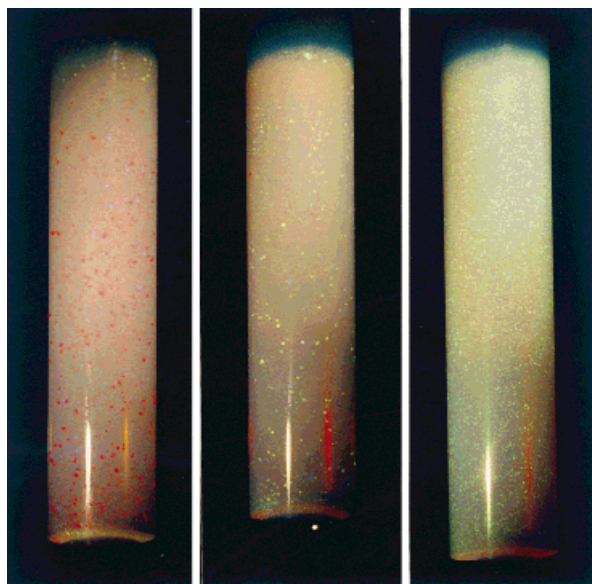


Abbildung 3. Kolloidale Überkristalle (in polykristalliner Form) der oberflächenfunktionalisierten SiO_2 -Nanopartikel mit 90 nm Durchmesser; die roten, gelben und grünen Lichtflecken entstehen durch Laue-Rückstreuung von weißem sichtbarem Licht an den drei unterschiedlich konzentrierten Suspensionen der gleichen Nanopartikel.

sichtbaren Lichts herrühren. Dabei dient das menschliche Auge als energieselektiver Detektor. Aus der Bragg-Gleichung $n\lambda = 2d\sin\theta$ unter Rückstreubedingung ($\sin\theta = 1$), mit dem Brechungsindex von Wasser $n = 1.33$ sowie mit den Wellenlängen $\lambda_{\text{rot}} = 700$ nm, $\lambda_{\text{gelb}} = 590$ nm und $\lambda_{\text{grün}} = 520$ nm können wir somit folgende Netzebenenabstände abschätzen:

| | |
|------------------------------------|--------|
| linkes Röhrchen, rote Reflexe: | 480 nm |
| mittleres Röhrchen, gelbe Reflexe: | 390 nm |
| rechtes Röhrchen, grüne Reflexe: | 330 nm |

Für Demonstrationszwecke sind dabei die Konzentrationen in den drei Röhrchen so eingestellt worden, daß Interferenzeffekte gerade im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung auftreten; die reziproke dritte Wurzel der Teilchenzahl dichten ergibt die Teilchen-Teilchen-Abstände: linkes Röhrchen 550 nm, mittleres Röhrchen 403 nm, rechtes Röhrchen 325 nm; die Übereinstimmung mit den mit bloßem Auge gemachten Abschätzungen ist beachtlich.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß wir hochgeladene anorganisch/organische Kern/Schale-Kolloidpartikel herstellen konnten. Sie sind fast monodispers und nicht agglomert. Einerseits kann man diese beschichteten SiO_2 -Teilchen als Materialbasis für eine Vielzahl von Anwendungen ansehen, denn durch eine geeignete chemische Reaktion mit deren Oberflächen-Carboxygruppen kann leicht eine kom-

plexere Funktionalisierung erreicht werden. Andererseits ist wegen des niedrigen Brechungsindex der Teilchen optisches „Matching“ leicht möglich. Dies erlaubt Lichtstreuungsuntersuchungen von Phänomenen wie Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen oder hydrodynamischen Wechselwirkungen bei hohen Konzentrationen, ohne durch Mehrfachstreuung bedingte Probleme befürchten zu müssen. Entsprechende Arbeiten sind mittlerweile bei uns im Gange.^[22]

Eingegangen am 29. Oktober 1998 [Z12586]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1297–1300

Stichwörter: Kolloide • Nanostrukturen • Selbstorganisation • Siliciumdioxid • Überkristalle

- [1] Sonderausgabe zum Thema „Nanostrukturierte Materialien“: *Chem. Mater.* **1996**, 8.
- [2] *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Hrsg.: J. H. Fendler), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers* (Hrsg.: U. Häfeli, W. Schütt, J. Teller, M. Zborowski), Plenum, New York, **1997**.
- [4] *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Vol. 19, Dyes, General Survey, VCH, Weinheim, **1987**.
- [5] H. Boennemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dingus, T. Jonssen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.
- [6] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865.
- [7] A. Matting, W. Brockmann, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 598.
- [8] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- [9] R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1747.
- [10] G. Petzold, A. Nebel, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 125.
- [11] S. Klein, W. F. Meier, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2230.
- [12] K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glatschnig, *Science* **1989**, 245, 507.
- [13] M. C. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kotan, A. J. Muller, A. M. Tahyer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, L. E. Bruss, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3046.
- [14] K. V. Sarathy, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1997**, 537, 423.
- [15] A. P. Philipse, A. J. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 128, 121.
- [16] A. K. van Helden, J. W. Jansen, A. J. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 81, 354.
- [17] M. Antonietti, C. Göltner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 911.
- [18] G. Borchardt, S. Brandriss, J. Kreuter, S. Margel, *J. Drug Targeting* **1994**, 2, 61.
- [19] S. D. Troster, U. Müller, J. Kreuter, *Int. J. Pharm.* **1990**, 61, 85.
- [20] C. Beck, W. Härtl, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* **1998**, 11, 3174.
- [21] W. Härtl, X. Zhang-Heider, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 185, 298.
- [22] W. Härtl, C. Beck, R. Hempelmann, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7070.