

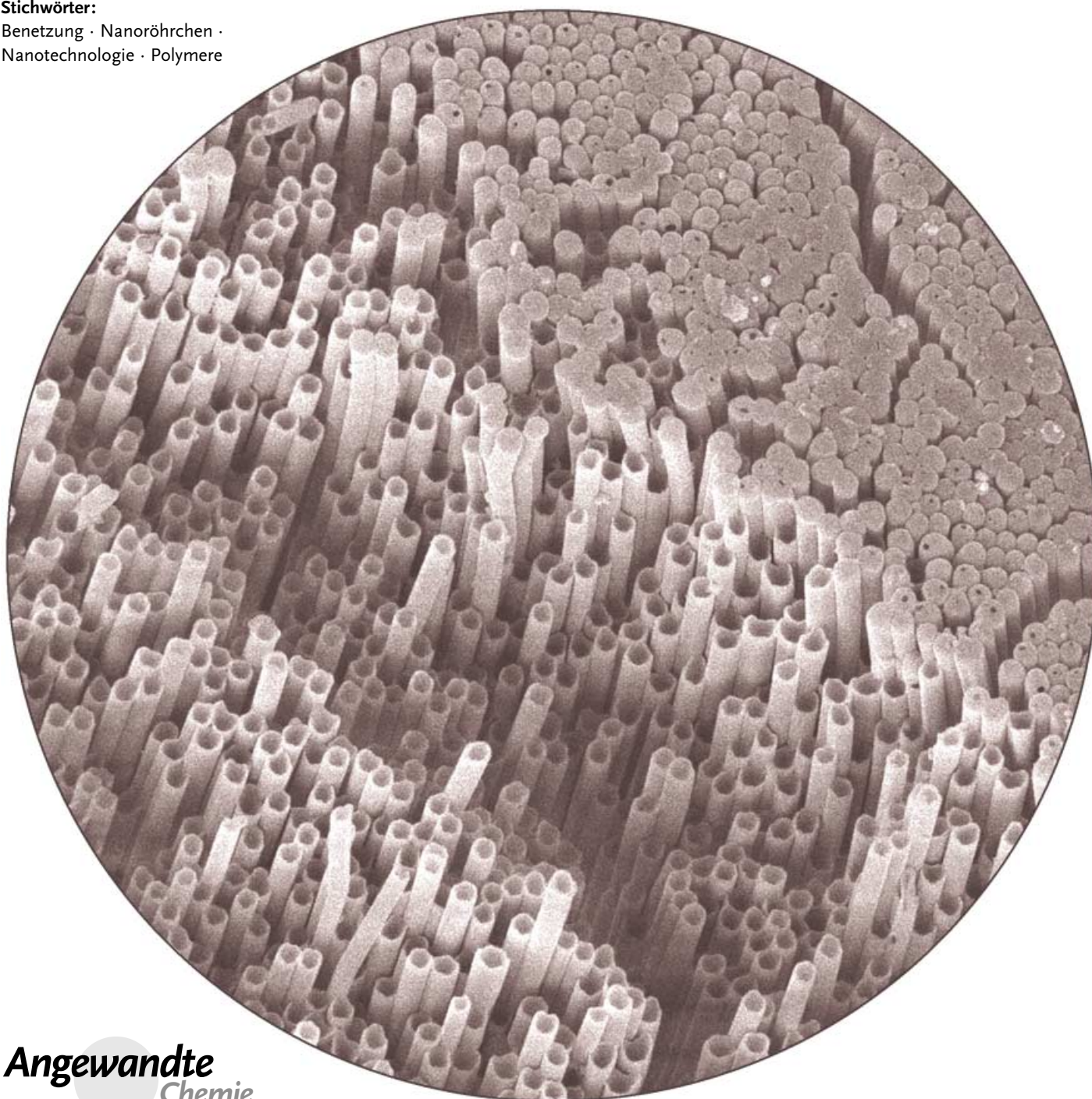
Nanostrukturen

Nanoröhrchen durch Templatbenetzung: ein Baukastensystem

*Martin Steinhart, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich Gösele und Joachim H. Wendorff**

Stichwörter:

Benetzung · Nanoröhrchen ·
Nanotechnologie · Polymere



Angewandte
Chemie

Die Benetzung poröser Template mit Polymerschmelzen und -lösungen oder polymerhaltigen Mischungen ist eine ebenso einfache wie vielseitige Methode zur Herstellung von röhrenförmigen Strukturen mit Durchmessern von wenigen zehn Nanometern bis in den Mikrometerbereich. Ihre Wände können dabei aus einer Vielzahl von Materialien bestehen, die bisher zum Teil nicht oder nur mit erheblichen Einschränkungen nanostrukturierbar waren. Beispiele sind Hochleistungspolymere wie Polytetrafluorethylen, Edelmetalle wie Palladium oder ferroelektrische Oxide. Die Methode ermöglicht eine vielfältige Modifizierung der Röhren, beispielsweise durch kontrollierte Erzeugung von Poren oder Einbettung von Nanopartikeln in die Röhrenwände. Die Templatbenetzung bietet einen vielversprechenden Zugang zu funktionalisierten Nanoröhrchen-Templat-Hybridsystemen und freistehenden Nanoröhrchen.

Aus dem Inhalt

1. Nanoröhrchen – jenseits von Kohlenstoff	1357
2. Nanoröhrchen durch Selbstorganisation und Templatverfahren	1357
3. Nanoröhrchen durch Benetzung	1359
4. Benetzung poröser Membranen	1359
5. Das Baukastensystem	1361
6. Potenzielle Anwendungen: eine Spekulation	1366

1. Nanoröhrchen – jenseits von Kohlenstoff

Seit ihrer Entdeckung durch Iijima vor gut zehn Jahren^[1] werden Nanoröhrchen oftmals mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen gleichgesetzt. Sie können je nach Aufbau unterschiedliche mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften aufweisen,^[2,3] elektrische Leiter oder Halbleiter sein und über extrem hohe Wärmeleitfähigkeiten oder herausragende mechanische Festigkeiten verfügen. Ihre Verwendung als Komponente in Verbundwerkstoffen, farbigen Flachbildschirmen und Gassensoren, für Wasserstoff- und Ionenspeichereinheiten sowie in der Rastersondenmikroskopie wird ins Auge gefasst oder steht kurz vor der Realisierung.^[4] Die Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit mehreren graphitartigen Wandschichten erfolgt durch Bogenentladung zwischen Graphitelektroden^[1,5] oder katalytische Gasphasenabscheidung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Metall-Nanopartikeln.^[6] Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) sind durch kombinierte Verwendung von Katalysatoren und konzentrierten kohlenstoffhaltigen Dämpfen, die wiederum durch Bogenentladung^[7,8] oder Laser-Ablation erzeugt werden, zugänglich. Eine Modifikation des Herstellungsprozesses beruht auf dem Einsatz konventioneller Dünnschichttechniken, um Substrate zum Aufwachsen parallel orientierter Kohlenstoff-Nanoröhrchen durch chemische Gasphasenabscheidung zu präparieren. Auf diese Weise sind großflächige Nanoröhrchen-Arrays zugänglich.^[10,11]

Angesichts der begreiflichen Faszination, die von Kohlenstoff-Nanoröhrchen ausgeht, ihrer Eigenschaften und ihrer möglichen Anwendungen wird das Potenzial von Nanoröhrchen, deren Wände aus anderen Materialien wie Polymeren, Metallen, Halbleitern oder Keramiken bestehen, häufig unterschätzt. Sehr zu Unrecht allerdings, denn Kohlenstoff ist keineswegs ein für beliebige Anwendungen geeignetes Allzweckmaterial. Generell bietet die Röhrengeometrie erhebliche Vorteile, da Nanoröhrchen sowohl als Leitungen als auch als Mikrocavitäten oder Mikrokapseln einsetzbar sind und zu funktionalisierten Membranen parallel angeord-

net werden können. In einer porösen Matrix fixiert, bilden Nanoröhrchen einfach handhabbare nanostrukturierte Hybridsysteme mit extrem großer Oberfläche, die beispielsweise in der Katalyse oder in Sensoren gegenüber Systemen aus anders geformten Nanopartikeln beachtliche Vorteile haben. Jedoch lassen sich Nanoröhrchen nur dann für derartige Zwecke einsetzen, wenn man die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wände in weiten Grenzen einstellen kann. Voraussetzung hierfür ist natürlich die Verarbeitbarkeit eines breiten Materialspektrums. Erste Anwendungsmöglichkeiten für Nanoröhrchen, die nicht aus Kohlenstoff bestehen, wurden insbesondere von Martin und Mitarbeitern aufgezeigt, beispielsweise in der Racematspaltung,^[12] der Sensorik,^[13] der Stofftrennung^[14] oder in Membranen für selektiven Ionentransport.^[15]

2. Nanoröhrchen durch Selbstorganisation und Templatverfahren

Die Herstellung von nanoskopischen tubularen Objekten ist nach wie vor eine materialwissenschaftliche Herausforderung und kann technisch extrem aufwändig sein. Vielfach müssen spezielle Verfahren eingesetzt oder sogar erst entwickelt werden, um Materialien mit den geforderten Spezifika-

[*] Prof. Dr. J. H. Wendorff
Fachbereich Chemie und
Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften
Philipps-Universität
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-8916
E-mail: wendorff@staff.uni-marburg.de
Dr. M. Steinhart, Prof. Dr. U. Gösele
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Weinberg 2, 06120 Halle (Deutschland)
Prof. Dr. R. B. Wehrspohn
Fachbereich Physik
Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

tionen zu erhalten. Entsprechend wurden in den vergangenen Jahren Methoden beschrieben, die diesen Ansprüchen zumindest teilweise genügen. Diese beruhen auf zwei fundamentalen Strategien: 1) Selbstorganisation und 2) die Verwendung von Templaten aus Materialsystemen, die leicht und in definierter Weise nanostrukturierbar sind.

Ein durch Schmidt und Eberl eingeführtes Verfahren beruht auf dem Aufrollen eines dünnen Films. Dieser steht unter mechanischer Spannung und wird auf einer mit einem starren Substrat verbundenen Opferschicht fixiert. Wird diese selektiv entfernt, rollt sich der Film zu Nanoröhrchen auf.^[16] Bestimmte Moleküle, z. B. Lipide,^[17,18] Peptide,^[19] und Blockcopolymer,^[20] können in geeigneten Milieus eine chemische Selbstorganisation^[21] eingehen. Dabei lagern sich viele einzelne Moleküle, die sich in einem ungeordneten Zustand befinden, zu hochgeordneten Aggregaten zusammen. Die Selbstorganisation ist ein sehr eleganter Zugang zu nanostrukturierten Systemen, da die Röhrchen aus Bausteinen erzeugt werden, die die erforderlichen intrinsischen Strukturinformationen bereits aufweisen. In der Natur ist dieses Prinzip für die Synthese komplexer Funktionseinheiten perfektioniert – die Materialwissenschaften sind davon jedoch noch weit entfernt. Limitierungen bestehen in zweierlei Hinsicht: 1) Nur ein sehr kleines Spektrum an Materialien eignet sich für Selbstorganisationsprozesse, und 2) die Vorläuferverbindungen lassen sich zwar innerhalb gewisser Grenzen maßschneidern, jedoch ist es schwierig und aufwändig, sie auch noch in der gewünschten Weise zu funktionalisieren. Auch hinsichtlich der Abmessungen der Nano-

röhrchen bieten Selbstorganisationsprozesse nur eine begrenzte Flexibilität.

Diese Einschränkungen bestehen bei Templatverfahren nicht. Bestimmte Materialien lassen sich sehr einfach und kontrolliert nanostrukturieren und bieten sich daher zur Herstellung von Templaten an, die wiederum zur Synthese von Nanoröhrchen aus der eigentlichen Zielverbindung genutzt werden. Martin und Mitarbeiter verwendeten erstmals nanoporöse Membranen für diesen Zweck.^[22,23] Werden beispielsweise in den Nanoporen Monomere polymerisiert, lassen sich durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, insbesondere durch die Polymerisationszeit, die Wandstärken der resultierenden Polymer-Nanoröhrchen einstellen.^[24] Metall-Nanoröhrchen sind sowohl durch elektrochemische Abscheidung in Aluminiumoxid-Templaten mit chemisch modifizierten Porenwänden^[25] als auch durch stromlose Abscheidung^[26] zugänglich. Die Herstellung von Nanoröhrchen aus anorganischen Halbleitern und Metalloxiden erfolgte durch das Sol-Gel-Verfahren.^[27] Mit Templatmethoden erhält man zunächst Templat-Nanoröhrchen-Hybridssysteme und durch selektives Entfernen des Templates schließlich freistehende Nanoröhrchen.

Nanoröhrchen mit extrem großen Aspektverhältnissen (Verhältnis Länge zu Durchmesser) können als Gewebe oder in orientierter Form durch Beschichten und anschließendes selektives Entfernen von Polymer-Nanofasern in großen Mengen erhalten werden.^[28–30] Die Bildung der Nanofasern, mit typischen Durchmessern von wenigen Nanometern bis Mikrometern, erfolgt durch Elektrosponnen. Dabei wird



Martin Steinhart studierte Chemie an den Universitäten Hamburg und Marburg und promovierte in der Arbeitsgruppe von J. H. Wendorff in Marburg. Im Verlauf seiner Forschungen entwickelte er ein Verfahren zur Herstellung von Nanoröhrchen durch Benetzung poröser Template. 2002 erhielt er zusammen mit R. B. Wehrspohn den Wissenschaftspreis der Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH. Seit 2003 ist er Gruppenleiter in der Abteilung U. Gösele am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle. Zu seinen Forschungsinteressen gehören komplexe eindimensionale Nanostrukturen und hierarchische Nanosysteme.



Ralf B. Wehrspohn studierte Physik an der Universität Oldenburg und promovierte 1997 an der École Polytechnique in Paris. Bis 1999 forschte er bei den Philips Research Laboratories in Redhill, Großbritannien, an Dünnschichttransistoren für neuartige AMLCDs. Ab 1999 bis 2003 war er Leiter der Gruppe „Poröse Materialien/Photonische Kristalle“ in der Abteilung U. Gösele am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle. Seit April 2003 ist er Lehrstuhlinhaber im Department Physik an der Universität Paderborn; sein Arbeitsgebiet sind nano-photonische Materialien. Er ist Heinz Maier-Leibnitz-Preisträger 2003



Ulrich Gösele promovierte 1975 in Physik an der Universität Stuttgart. Er wurde 1985 zum Full Professor of Materials Science an der Duke University ernannt und ist seit 1993 Direktor am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle. Seine wissenschaftlichen Interessen liegen in den Bereichen Defekte und Diffusion in Halbleitern, ferroelektrische dünne Filme, Waferbonden, poröse Materialien, Quantenpunkte, photonische Kristalle, Siliciumphotonik und Silicium-Nanodrähte. Er ist Fellow der American Physical Society und des Institute of

Physics sowie Mitglied der Akademie der Naturforscher Leopoldina und des Board of Directors der Materials Research Society.



Joachim H. Wendorff promovierte in Physik an der Universität Marburg und wechselte anschließend als Postdoc an die University of Massachusetts, Amherst, in die Arbeitsgruppe von Prof. F. P. Price. Zwischen 1976 und 1991 war er Leiter der Abteilung Physik am Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt. Er habilitierte 1982 bei Prof. E. W. Fischer in Mainz und ist seit 1991 Inhaber eines Lehrstuhls für Physikalische Chemie an der Philipps-Universität Marburg. 2000–2001 war er European Visiting Professor am Key Centre for Polymer Colloids an der University of Sydney.

durch ein starkes elektrisches Feld aus einem Tropfen einer Polymerlösung oder -schmelze ein dünner Strahl gezogen, der sich in Form einer Nanofaser abscheidet.^[31] Die Realisierbarkeit ultrahoher Aspektverhältnisse beruht auf der Tatsache, dass es sich analog zu Extrusionsverfahren um einen kontinuierlichen Prozess handelt. Ferner lassen sich mit diesem Verfahren Nanofasern und folglich auch Nanoröhrchen mit spezifischen Oberflächentopologien erzeugen.^[32–34]

3. Nanoröhrchen durch Benetzung

So vielseitig die bisher beschriebenen Methoden zur Herstellung von Nanoröhrchen auch sind, zwei Herausforderungen bleiben bestehen: 1) Wichtige Materialien, darunter zahlreiche Hochleistungspolymere, Copolymere oder Mischungen definierter Zusammensetzung, können nicht zu Nanoröhrchen verarbeitet werden. 2) Für zahlreiche Anwendungen ist es essenziell, die Wände zusätzlich durch Erzeugung einer spezifischen Feinstruktur zu funktionalisieren. Eine wichtige Frage ist beispielsweise, wie Kristallisationsprozesse innerhalb der Röhrchenwände ablaufen, denn die Eigenschaften kristalliner oder teilkristalliner Materialien hängen großteils von der Struktur der kristallinen Domänen ab. Eine faszinierende Funktionalisierungsmöglichkeit wäre hierbei die Erzeugung einer faserähnlichen Textur – man denke nur an Nanoaktuatoren, piezoelektrische Stillelemente oder ähnliche Anwendungen.

Kompositsysteme mit einer wohldefinierten Phasenmorphologie und damit einer großen internen Phasengrenzfläche könnten die Steuerung von Transportprozessen innerhalb der Nanoröhrchenwände ermöglichen. Dies wäre eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von Nanoröhrchen im Bereich der Energieumwandlung, etwa in Leuchtdioden oder Solarzellen. Die Effizienz solcher Systeme dürfte erheblich gesteigert werden, wenn man die Domänenstruktur den Diffusionslängen von Excitonen oder durch Lichteinwirkung erzeugter Ladungen anpasst. Dies wurde im Falle ebener dünner Filme bereits gezeigt.^[35–37] Das selektive Entfernen einer Komponente sollte zu einer spezifischen Nanorauigkeit oder Nanoporesität der Röhrchenwände führen. Die Oberfläche der Röhrchenwand wird so nochmals vergrößert, was für viele Anwendungen, z. B. in der Katalyse, Stofftrennung oder Sensorik, vorteilhaft ist. Über die Größe von Nanoporen könnte sich ferner der Transport von Molekülen durch die Röhrchenwand steuern lassen.

Erforderlich ist also ein universell einsetzbares, zugleich aber technisch einfaches Verfahren zur Präparation von Nanoröhrchen, das einerseits das Spektrum der zugänglichen Wandmaterialien erweitert, andererseits aber problemlos modifiziert werden kann, um Struktur und Eigenschaften der Nanoröhrchen maßzuschneidern. Dies kann beispielsweise durch die kontrollierte Herbeiführung von Phasenübergängen in den Röhrchenwänden erfolgen. Der Schlüssel zur Lösung dieser Aufgaben ist ein altbekanntes und ausführlich untersuchtes Phänomen: Benetzung.^[38,39] Von einer vollständigen Benetzung oder Spreitung spricht man, wenn im Gleichgewicht ein dünner Film einer Flüssigkeit ein Substrat bedeckt. Während „weiche“ Materialien, z. B. nied-

rig schmelzende organische Stoffe, zumeist niedrige Oberflächenenergien (unter 100 mN m^{-1}) aufweisen, haben „harte“ anorganische Materialien mit hohen Schmelzpunkten allgemein hohe Oberflächenenergien von einigen 100 bis einigen 1000 mN m^{-1} .^[40,41] In der Regel spreiten Lösungen, Mischungen oder Schmelzen mit niedriger Oberflächenenergie auf Substraten mit hoher Oberflächenenergie.^[42]

Bei der im Falle viskoser Flüssigkeiten wie Polymer-schmelzen und -lösungen naturgemäß sehr langsam ablaufenden Spreitung auf ebenen Substraten treten häufig Vorläufer-Filme auf.^[43–45] Diese bilden sich um einen spreitenden makroskopischen Flüssigkeitstropfen herum, haben Dicken von einigen zehn Nanometern bis hinab zu einigen hundert Pikometern und bedecken auf dem Substrat lateral große Bereiche bis in die Größenordnung von Quadratzentimetern (Abbildung 1). Beim Spreiten wird immer mehr Materie aus



Abbildung 1. Spreitender Tropfen mit Vorläufer-Film.

dem makroskopischen Tropfen (dessen Höhe dabei abnimmt) in den Vorläufer-Film überführt. Dessen experimenteller Nachweis – für solche Fälle, bei denen aufgrund der Nichtflüchtigkeit der Flüssigkeit ein Materietransport über die Gasphase ausgeschlossen werden kann – gelang erstmals Ausserré et al.^[46] Die Struktur des Vorläufer-Films und seine Ausbreitungsdynamik lassen sich nicht durch makroskopische Modelle beschreiben. Liegt die Filmdicke im mesoskopischen Bereich, müssen z. B. langreichweitige intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden.^[43,44,47] Es liegt auf der Hand, dass derartige Benetzungsphänomene der Schlüssel zu einer universellen Herstellungsmethode für Nanoröhrchen sein könnten.

4. Benetzung poröser Membranen

Organische Polymere zählen zu den Materialien mit niedriger Oberflächenenergie.^[40,42] Polymerschmelzen werden im Überschuss auf den Templaten aufgeschmolzen, während die Benetzung mit Polymerlösungen unter Umgebungsbedingungen durch Auftropfen erfolgt (Abbildung 2a). Dabei ist zu erwarten, dass analog zur Bildung von Vorläufer-

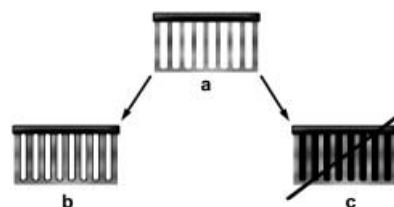


Abbildung 2. Benetzung poröser Template mit Polymerschmelzen oder polymerhaltigen Lösungen: a) Die Flüssigkeit wird mit dem Template in Kontakt gebracht. b) Die Porenwände werden in Sekunden mit einem mesoskopischen Film der Flüssigkeit bedeckt. c) Eine komplette Befüllung des Poreninnenraumes erfolgt, wenn überhaupt, auf einer völlig anderen Zeitskala.

Filmen auf flachen Substraten ein mesoskopischer Film die Porenwände benetzt (Abbildung 2b). Voraussetzung hierfür ist, dass diese eine hohe Oberflächenenergie aufweisen. Die hier diskutierten Prozesse sind mikroskopischer Natur – im Unterschied zu Phänomenen wie dem Lotus-Effekt,^[48] die mit der makroskopischen Benetzbarkeit strukturierter Oberflächen zusammenhängen.

Darüber, ob der Gleichgewichtszustand einer kompletten Befüllung des Porenvolumens entspricht (Abbildung 2c), und wenn ja, wie dieser Zustand erreicht wird, kann nur spekuliert werden. Einerseits würde die Grenzfläche zwischen Luft und innerer Mantelfläche verschwinden, und es würde möglicherweise Kohäsionsenergie gewonnen. Dann wäre der Zustand, in dem die Porenwände nur durch einen mesoskopischen Film benetzt sind, kinetisch stabil (Zustandsänderung Richtung Gleichgewicht kinetisch gehemmt oder sehr langsam ablaufend) – weil die den Spreitungsprozess treibenden Adhäsionskräfte zwischen der polymerhaltigen Flüssigkeit und der Porenwand neutralisiert sind –, aber entspräche nicht dem Gleichgewicht. Andererseits haben die Moleküle in der Röhrchenwand möglicherweise aufgrund der räumlichen Begrenzung und der unterschiedlichen Grenzflächenenergien der äußeren Mantelfläche (Porenwand/Röhrchenwand) und der inneren Mantelfläche (Röhrchenwand/Luft) einen höheren Ordnungszustand als im Volumen. Dann kann zwischen den Molekülen in Kontakt mit der Porenwand und den weiter von der Porenwand entfernten, d.h. im Volumen befindlichen, nach wie vor eine Phasengrenze bestehen. Unter Umständen müssen sogar Phänomene wie Autophobie in Betracht gezogen werden. Autophob verhalten sich Flüssigkeiten, wenn eine dünne Schicht, meist eine Monolage, eine Substratoberfläche bedeckt und ein makroskopischer Tropfen auf dieser Schicht nichtbenetzendes Verhalten zeigt. Dies wären Argumente dafür, dass bereits die Benetzung der Porenwände durch einen mesoskopischen Film dem Gleichgewicht entsprechen kann.

Offen ist, warum flüssige Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht anders als Polymere den kompletten Porenraum füllen. Wir vermuten, dass die auf der Porenwand befindliche Polymerschicht kinetisch besonders stabil ist. Aufgrund der außergewöhnlich großen Abmessungen von Polymermolekülen ist der Bereich in der Nähe der Porenwand, in dem

attraktive Wechselwirkungen wirksam sind, durch eine Monolage bedeckt, sodass die meisten Moleküle direkten Kontakt zur Porenwand haben. Im Falle nichtpolymerer Stoffe dürfte sich unter dem Einfluss langreichweitiger intermolekularer Wechselwirkungen dagegen eine aus mehreren Moleküllagen bestehende Schicht ausbilden. In den Schichten, die nicht direkt in Kontakt mit der Porenwand stehen, dürften die Moleküle vergleichsweise mobil sein, sodass leicht Instabilitäten auftreten, die zur Bildung eines Meniskus und schließlich zur vollständigen Füllung der Pore führen.

Sowohl mit Polymerschmelzen als auch mit Polymerlösungen werden die Porenwände unter genauer Nachbildung der Porenstruktur selbst bei Porentiefen (T_p) von 100 μm innerhalb von Sekunden vollständig benetzt.^[49] Der flüssige Film wird fest, wenn beim Abkühlen oder Verdunsten des Lösungsmittels Kristallisation oder Verglasung eintritt. Abbildung 3a zeigt eine Porenöffnung von der Oberseite einer makroporösen Siliciummembran, die mit Polymethylmethacrylat (PMMA) benetzt wurde. Es ist deutlich sichtbar, dass der Poreninnenraum nicht komplett befüllt wurde. Die Unterseite einer mit Polyvinylidenfluorid (PVDF) benetzten Membran aus porösem Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist in Abbildung 3b dargestellt. Das Aluminiumsubstrat, mit dem die Membran verbunden war, wurde selektiv weggeätzt. Innerhalb der Poren sind die freigelegten Spitzen der PVDF-Nanoröhrchen als Repliken der Sackenden der Poren zu sehen. Wie aus Abbildung 3c ersichtlich ist, liegen die Wändicken typischerweise bei etwa 10 nm. Zu sehen ist eine TEM-Aufnahme eines ultradünnen Schnittes durch eine mit einer 10-proz. Lösung aus Polystyrol (PS) in Toluol unter Umgebungsbedingungen benetzten Al_2O_3 -Membran. Der dunkle Bereich im unteren Bildteil ist die Porenwand aus Al_2O_3 . Im oberen Bildteil erscheint der Hohlraum im Inneren eines PS-Nanoröhrchens hell, dazwischen befindet sich dessen mit Osmiumtetroxid angefärbte, etwa 10 nm dicke Wand.

Auch Polymere wie Polytetrafluorethylen oder Polyethylen mit ultrahohen Molekulargewichten zwischen 10^6 und 10^7 g mol^{-1} , die aufgrund ihrer außerordentlich hohen Schmelze-Viskosität nicht oder nur unvollständig aufschmelzen, spreiten auf den Porenwänden, wenn sie an die Templat-

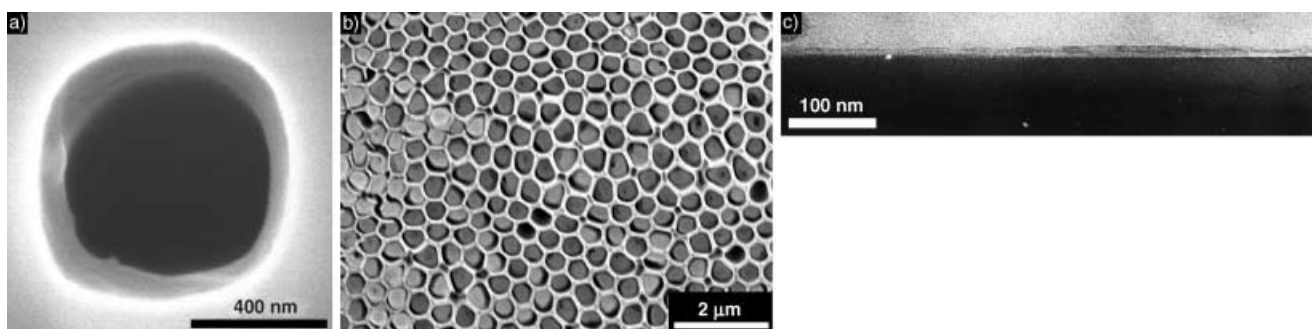


Abbildung 3. Benetzte poröse Membranen: a) Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Bild einer Porenöffnung in makroporösem PMMA-benetztmembran. b) SEM-Bild der Unterseite einer PVDF-benetzten Membran aus porösem Al_2O_3 nach selektivem Wegätzen des Aluminiumsubstrates, mit dem die Membran verbunden war. c) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bild eines ultradünnen Schnittes einer mit einer PS-Lösung benetzten porösen Al_2O_3 -Membran. Im unteren Bildteil ist eine Porenwand aus Al_2O_3 , in der Mitte die Wand eines PS-Nanoröhrchens und oben der Hohlraum im Röhrcheninneren zu erkennen.

oberfläche leicht angepresst werden. Dies deutet darauf hin, dass die Ausbreitung der Polymerschmelze oder -lösung auf den Porenoberflächen durch Oberflächendiffusion erfolgt. Die Kettenkonformation wird dabei sehr stark von der Gleichgewichtskonformation in der ruhenden Schmelze abweichen. Die für Vorläufer-Filme spreitender Polymere auf ebenen Substraten gemessenen Dicken liegen im Subnanometerbereich, sind also deutlich kleiner als die entsprechenden Gyrationsradien. (Der Gyrationsradius ist eine charakteristische Größe für Polymere, die als statistische Knäuel vorliegen, und gibt den durchschnittlichen Abstand der Kettensegmente vom Molekülschwerpunkt an.)^[50] Somit liegen die Polymerketten flach auf dem Substrat. Im Falle der Vorläufer-Filme kann man davon ausgehen, dass eine begrenzte Flüssigkeitsmenge auf einem „unendlich“ großen Substrat spreitet, während die Oberfläche einer einzelnen Pore in einer porösen Membran endlich und das Flüssigkeitsreservoir, mit dem sie in Kontakt steht, „unendlich“ ist. Damit kann sich bei der Benetzung der Porenwände ein kinetisch oder thermodynamisch stabiler Zustand ausbilden, der durch Dicken der Benetzungsschicht auf der Porenwand von etwa 10 bis 30 nm gekennzeichnet ist. Wenn die Durchmesser der Templatporen kleiner werden als die Wandstärke der Nanoröhrchen, sollten folglich statt Röhrchen massive Nanodrähte entstehen. Tatsächlich kann das Porenvolumen poröser Matrices mit Porendurchmessern im Subnanometerbereich mit Polymerschmelzen vollständig befüllt werden.^[51]

5. Das Baukastensystem

5.1. Geordnete poröse Membranen als Template

Um als Template für die Herstellung der Nanoröhrchen geeignet zu sein, müssen poröse Membranen Porenwände mit einer hohen Oberflächenenergie aufweisen. Anorganische Oxide erfüllen diese Bedingung. Seit Mitte der 90er Jahre sind zwei für diesen Zweck besonders geeignete Materialien mit praktisch monodispersen Porendurchmesserverteilungen im Nanometer- und Mikrometerbereich in den Mittelpunkt des Interesses gerückt: poröses Aluminiumoxid und makroporöses Silicium. Mit diesen beiden Materialien lässt sich der Porendurchmesserbereich von derzeit 15 nm bis zu einigen Mikrometern abdecken (Abbildung 4). Die Poren können

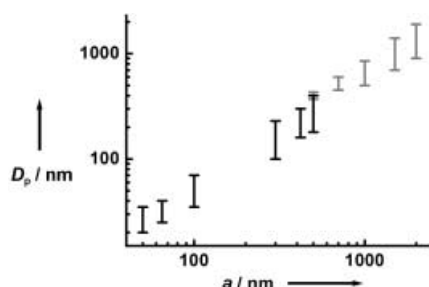


Abbildung 4. Übersicht über die Porendurchmesser (D_p) und Gitterkonstanten (a) der derzeit verfügbaren hochgeordneten Template aus Aluminiumoxid (schwarze Balken) und Silicium (graue Balken). Entnommen aus Lit. [39].

dabei sehr regelmäßig angeordnet sein. Derartige Template bezeichnet man als geordnet.

Ungeordnetes poröses Aluminiumoxid wird seit über 100 Jahren zur Eloxierung von Aluminium genutzt. Dabei wird Aluminium in zweiprotonigen Säuren, wie etwa Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure oder Chromsäure, potentiostatisch anodisiert. Unter bestimmten Bedingungen entsteht ein Aluminiumoxidfilm mit relativ geraden Poren entlang der Stromlinien. Zu einer detaillierten Diskussion des Porenbildungsmechanismus sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[52,53] Die Porendurchmesser (D_p) liegen typischerweise zwischen 15 nm und 400 nm, bei einer Dispersität (berechnet als Quotient aus Standardabweichung und mittlerem Porendurchmesser) von günstigstenfalls 20% (Abbildung 5a). 100 Jahre nach dem ersten Patent auf

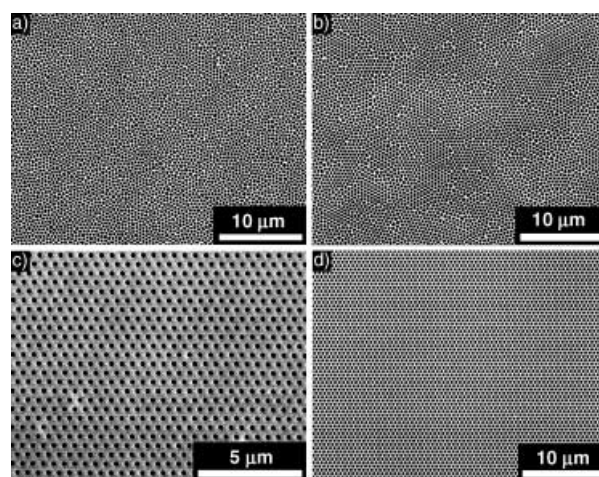


Abbildung 5. SEM-Bilder poröser Membranen: a) ungeordnetes poröses Al_2O_3 , b) durch selbstgeordnetes Porenwachstum erhaltenes Al_2O_3 , c) Al_2O_3 , das durch eine Kombination aus Nanoprägeverfahren und Selbstorganisation hergestellt wurde, d) hochgeordnetes makroporöses Si. Bei allen vier Systemen ist $a = 500$ nm.

ungeordnetes poröses Aluminiumoxid^[54] gelang Masuda und Fukuda die Erzeugung selbstgeordneter Porenstrukturen aus Aluminiumoxid.^[55] Die Selbstordnung wird durch laterale Kräfte während des Porenwachstums hervorgerufen, die aufgrund der Volumenausdehnung bei der Umwandlung von Aluminium zu Aluminiumoxid entstehen.^[56] In einem zweistufigen Verfahren^[55] lassen sich durch Selbstorganisation geordnete Porenstrukturen erzeugen. Dabei bilden die Poren ein hexagonales Gitter mit einer Porosität (Flächenanteil der Porenöffnungen an der gesamten Membranoberfläche) von 10% (10%-Regel).^[57] Die Abstände der Porenmittelpunkte a (d.h. die Gitterkonstanten) können über die Prozessbedingungen eingestellt werden. Die Ausdehnung der Domänen beläuft sich typischerweise auf 10–20 Porenabstände, und die Dispersität der Porengrößen liegt bei 8%. Die anfängliche Porosität von 10% kann nach der Anodisierung durch nasschemische Verfahren erhöht werden. So lässt sich z. B. bei porösem Aluminiumoxid mit $a = 500$ nm der nach der Anodisierung vorhandene Porendurchmesser von $D_p = 180$ nm durch chemisches Aufweiten kontrolliert auf 400 nm

vergrößern (Abbildung 5b). Während durch Selbstorganisation geordnete Porenstrukturen mit einem polykristallinen Ordnungsgrad zugänglich sind, können durch Kombination mit lithographischen Methoden großflächige Poren-Monodomänen mit lateralen Ausdehnungen bis in den Quadratzentimeterbereich hergestellt werden. Direkte Elektronenstrahl-lithographie auf Aluminium führt wegen dessen Nanoraugigkeit zu keinen befriedigenden Ergebnissen, wohingegen sich Nanoprägeverfahren als vielversprechend erwiesen.^[58] Dabei ist es erforderlich, die Gitterkonstanten der verwendeten Prägestempel auf die während des selbstgeordneten Porenwachstums auftretenden Korrelationslängen abzustimmen. Die realisierbaren Dispersitäten der Porendurchmesser sind kleiner als 2% (Abbildung 5c).

Parallel zu diesen Arbeiten entwickelte Lehmann eine elektrochemische Methode zur Erzeugung geordneter Porenstrukturen in Silicium,^[59] der ebenfalls eine Anodisierung zugrunde liegt. Die durch Oxidation von Silicium entstehenden Spezies, Siliciumoxide oder -fluoride, lösen sich dabei in einem Flusssäure-haltigen Elektrolyten.^[60] Die dabei ablaufenden Prozesse sind relativ komplex und werden in der Literatur ausführlich diskutiert.^[59–61] Es lassen sich drei Wachstumsregimes unterscheiden, die zur Bildung von mikroporösem ($D_p < 4$ nm), mesoporösem ($4 < D_p < 100$ nm) und makroporösem ($D_p > 100$ nm) Silicium führen. Die jeweiligen Wachstumsbedingungen sind sowohl für n-Silicium^[59] als auch für p-Silicium^[62] in den letzten zehn Jahren ausführlich untersucht worden. Die Ätzkeime für die Poren werden in der Regel lithographisch erzeugt. Man erhält wiederum großflächige Poren-Monodomänen mit lateralen Ausdehnungen bis in den Quadratzentimeterbereich. Der Porenabstand kann über die Prozessbedingungen von $a = 500$ nm (Abbildung 5d) bis zu $a = 20$ μ m eingestellt werden. Die Poren sind in die Tiefe praktisch perfekt ausgerichtet und können Aspektverhältnisse von über 250 erreichen.^[63]

5.2. Wandmaterialien

Die Benetzung der porösen Template kann sowohl durch Kontakt mit einer Polymerschmelze als auch mit einer Polymerlösung unter Umgebungsbedingungen erfolgen, was die große Variabilität der Methode bedingt. Der Benetzungsschritt ist präparativ einfach und mit wenig Aufwand verbunden. Die Tatsache, dass der Prozess auf einem grundlegenden physikalischen Phänomen beruht, nämlich der Benetzung, ist der Grund für den ersten großen Vorteil dieser Methode: Praktisch alle polymerhaltigen Flüssigkeiten mit einer niedrigen Oberflächenenergie lassen sich verarbeiten. Neben Strukturpolymeren wie PS und PMMA trifft dies insbesondere auf Hochleistungspolymere zu, die bislang wegen ihrer besonderen Eigenschaften, z.B. Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln, mit konventionellen Methoden nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten nanostrukturierbar waren. Als Hochleistungspolymere gelten solche technischen Kunststoffe, die herausragende mechanische, optische oder elektronische Eigenschaften, hohe Elastizitätsmoduln, große Schlagzähigkeit, geringen kalten Fluss, hohe Dauerwärmebeständigkeit oder eine besondere Bio-

kompatibilität aufweisen.^[64] Derartige Materialien sind naturgemäß auch für die Nanotechnologie von beachtlichem Interesse, etwa als Minireaktoren, im Bereich der Stofftrennung oder für Anwendungen, die eine besondere chemische oder Hitzebeständigkeit erfordern. Beispiele sind Polyetheretherketon (PEEK) und Polytetrafluorethylen.

PEEK^[65] hat eine Dauergebrauchstemperatur von 250 °C, ist praktisch in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und weist eine ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit auf. Die Schmelztemperatur des teilkristallinen Materials liegt bei etwa 340 °C. PEEK-Nanoröhrchen wurden durch Aufschmelzen des Polymers als Folie auf einer Templatoberfläche bei 380 °C und anschließendes Entfernen des Al_2O_3 -Templates hergestellt (Abbildungen 6a,b).

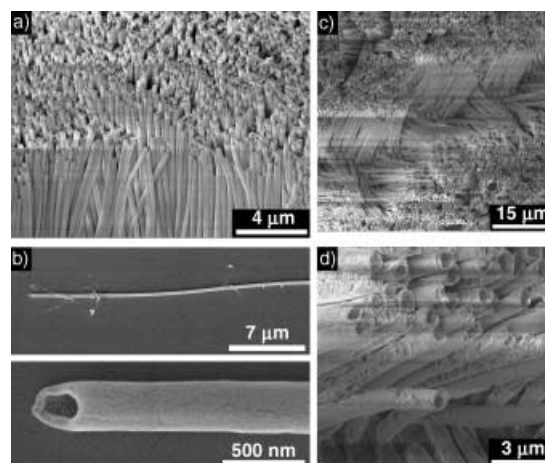


Abbildung 6. SEM-Bilder von Nanoröhrchen aus Hochleistungspolymeren: a) Anordnung aus PEEK-Nanoröhrchen, b) einzelnes PEEK-Nanoröhrchen, c, d) Nanoröhrchen aus PTFE mit ultrahohem Molekulargewicht.

Eine noch größere Herausforderung ist die Herstellung von Nanoröhrchen aus PTFE („Teflon“). Lange wurde bezweifelt, ob dies überhaupt möglich wäre, da kommerziell verwendetes PTFE ein extrem hohes Molekulargewicht von 10^6 bis 10^7 g mol^{-1} aufweist, praktisch nicht fließfähig ist und mit den üblichen Kunststoff-Formgebungsverfahren wie Extrusion oder Spritzguss nicht verarbeitet werden kann. Zur Fertigung von PTFE-Formteilen muss daher auf Sinterung zurückgegriffen werden. Die Eigenschaften von PTFE sind höchst interessant. Es ist unlöslich, stabil gegen nahezu alle Chemikalien und hat eine sehr geringe Oberflächenenergie sowie eine extreme Zähigkeit.

Experimente mit Teflon CN (Dupont, Wilmington), einem kommerziell erhältlichen Material, zeigten, dass bei einer Temperatur von 400 °C eine Benetzung der Porenwände stattfindet, wenn das Polymer leicht an die Templatoberfläche angepresst wird. Die Wände der resultierenden Teflon-Nanoröhrchen (Abbildungen 6c,d) sind geringfügig geriffelt. Infrage kommende Ursachen hierfür sind die stark voneinander abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Templat und PTFE sowie die große Differenz zwischen Benetzungs- und Raumtemperatur, was beim Abkühlen zu mechanischen Spannungen führt.

Auch Mehrkomponentensysteme und Komposite mit einer definierten Zusammensetzung lassen sich zu Nanoröhrchen formen. Dabei können Polymere, die als Träger für den Benetzungsprozess fungieren, mit großen Anteilen anorganischer Komponenten gemischt werden, die sich wiederum in den Wänden der Kompositnanoröhrchen chemisch umwandeln lassen. Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung von Palladium-Nanoröhrchen.^[66] Palladium ist als Wandmaterial von besonderem Interesse, da Nanopartikel oder -drähte aus diesem Metall unter anderem in der Katalyse,^[67–70] der Sensorik^[71] und der Wasserstoffspeicherung^[72] eingesetzt werden.

Die Herstellung von Pd-Nanoröhrchen erfolgt durch Benetzung poröser Template mit einer Mischung aus Palladium(II)-acetat und einem Polymer in einem gemeinsamen Lösungsmittel. Polymer der Wahl war Polylactid (PLA): Zum einen wird in Gegenwart eines als Reduktionsmittel fungierenden Polymers wie PLA Pd^{II} schon bei ca. 160 °C in Sekunden zu Pd⁰ reduziert, zum anderen kann PLA durch weiteres Tempern der benetzten Template bei 350 °C direkt und problemlos pyrolytisch entfernt werden, sodass reine Pd-Nanoröhrchen zurückbleiben. Beispiele sind in Abbildung 7 gezeigt, wobei als Templat poröses Al₂O₃ mit 400 nm (a,b) und 55 nm Porendurchmesser (c) verwendet wurde. Die Wandstärke der Pd-Nanoröhrchen beträgt etwa 10 nm (Abbildung 7a). Ihr Außendurchmesser entspricht dem der Templatporen von 400 nm (Abbildung 7b) und 55 nm (Abbildung 7c). Auf ähnliche Weise lassen sich auch Nanoröhrchen aus ferroelektrischen und piezoelektrischen Oxiden wie Bleizirconattitanat (PZT, PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃) und Bariumtitanat (BaTiO₃) herstellen.^[73] Hier verwendet man für den Benetzungsprozess Vorläufer-Verbindungen, die die Metallkationen in stöchiometrischen Verhältnissen enthalten.

5.3. Nanoröhrchen-Pulver und geordnete Überstrukturen

Neben ihrer möglichen Funktion als Templat sind Materialien mit hochgeordneten Poren für ein breites Anwendungsspektrum von Interesse, etwa in den Bereichen Stofftrennung, Sensorik oder Photonik. Die Poren können entweder an beiden Enden offen sein, oder es kann sich um Sackporen handeln. Durch die Benetzung der Porenwände erhält man Hybridsysteme, die in der porösen Matrix befindliche Nanoröhrchen enthalten. Dadurch ist es möglich, die Eigenschaften der Porenoberfläche, z.B. optische Dichte, Polarität, Reaktivität^[7] und Biokompatibilität, einzustellen.

Anwendungen als funktionalisierte photonische Kristalle, als Katalysatorsysteme oder als Komponente in Modellsystemen zur Untersuchung der Blut-Hirn-Schranke werden diskutiert.

Zur Präparation der Nanoröhrchen, freistehend oder als Pulver, werden die Template zumindest gegenwärtig noch aufgelöst. Da hierfür sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu eine große Zahl unterschiedlicher Rezepturen zur Verfügung steht, kann auch in Gegenwart empfindlicher polymerer Komponenten die Matrix meist selektiv ohne Schädigung der Nanoröhrchen entfernt werden. Mit einem 4-Zoll-Wafer können in einem Präparationsvorgang über 100 Milliarden Nanoröhrchen hergestellt werden.

Durch Verwendung von steifen Polymeren oder sonstigen elastisch nicht verformbaren Stoffen als Wandmaterial und Templaten mit dünnen Porenwänden kann der Ordnungsgrad hochgeordneter Templatstrukturen erhalten werden, wenn man diese benetzt und selektiv entfernt. Dazu müssen die hochgeordneten Röhrchen zumindest einseitig auf einem Substrat befestigt sein. Nach dem Benetzungsprozess befindet sich auf der Templatoberfläche in der Regel überschüssiges Material der benetzenden Flüssigkeit, durch deren mechanische Entfernung die Öffnungen der benetzten Poren freigelegt werden. Ein die Oberseite der Porenwände benetzender Film in der Dicke der Röhrchenwände verbleibt jedoch dort und verbindet die einzelnen Nanoröhrchen. Diese bilden dann eine hochgeordnete Folie. Ein Beispiel, mit Pd als Wandmaterial, ist in Abbildung 8a dargestellt. Als Substrat, auf dem die hochgeordneten Nanoröhrchen befestigt sind, kann auch das auf der Templatoberfläche befindliche überschüssige Material der benetzenden Flüssigkeit dienen. In den Abbildungen 8b,c sind als ein Beispiel PMMA-Röhrchen gezeigt, die mit einem etwa 1 mm dicken PMMA-Film verbunden sind.

5.4. Wandmorphologien

Die Funktionalität von Nanoröhrchen ergibt sich nicht nur aus ihren Abmessungen und der Art des Wandmaterials, sondern auch aus dem inneren Aufbau der Röhrchenwände. Durch Phasenübergänge oder Phasenseparationsprozesse in den Röhrchenwänden können Wandmorphologien gezielt erzeugt werden.^[66,74] Die Hohlzylindergeometrie der Wände zwingt dem System eine räumliche Beschränkung auf: Während es in Richtung der Röhrchenlängsachse „unendlich“ ist, sind die Wanddicke, aber auch der Wandumfang begrenzt. Im

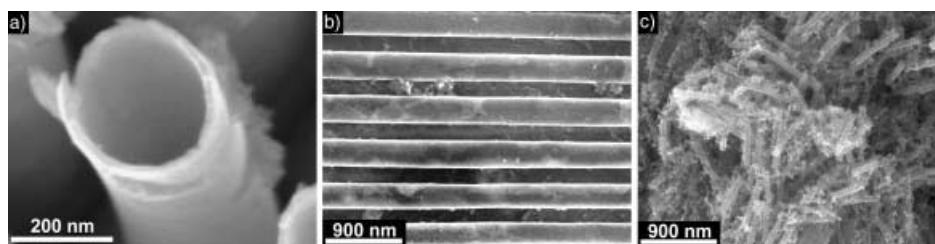


Abbildung 7. SEM-Bilder von Pd-Nanoröhrchen: a) Querschnitt eines Pd-Nanoröhrchens mit 400 nm Durchmesser, b) parallele Pd-Nanoröhrchen mit 400 nm Durchmesser, c) Pulver aus Pd-Nanoröhrchensegmenten mit 55 nm Durchmesser.

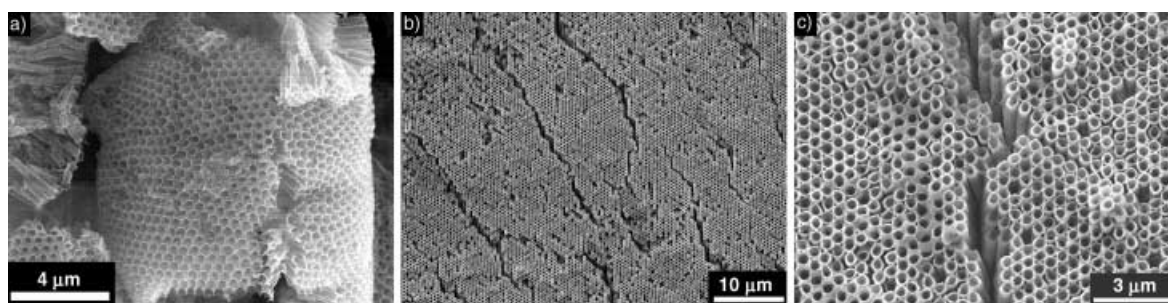


Abbildung 8. SEM-Bilder von hochgeordneten Nanoröhrchen-Arrays aus Pd (a) und PMMA (b, c).

Unterschied zu dünnen ebenen Filmen, die als Modellsysteme für räumlich begrenzende Geometrien intensiv untersucht wurden,^[75–77] tritt eine Krümmung auf, die natürlich von großer Bedeutung für die Ausbildung der Wandmorphologie ist.

Ein wichtiger Phasenübergang in Einkomponentensystemen ist die Kristallisation. Der Aufbau der kristallinen Domänen bestimmt in hohem Maße die mechanischen, elektrischen, optischen und chemischen Eigenschaften kristallisationsfähiger Stoffe. Dies ist etwa bei Aktuatoren oder Sensoren aus piezoelektrischen Materialien (Kopplung von mechanischer Deformation und elektrischen Feldern), pyroelektrischen Materialien (Kopplung von Temperaturänderungen und elektrischen Feldern) und ferroelektrischen Materialien (bei denen es zu einer spontanen elektrischen Polarisation kommen kann) der Fall. In der Regel haben nur bestimmte Kristallmodifikationen die gewünschten Eigenschaften.

Makroskopische Materialänderungen als Resultat einer Wechselwirkung mit externen elektromagnetischen Feldern sind besonders ausgeprägt, wenn entweder ein Einkristall oder ein polykristallines Material mit orientierten Kristalliten vorliegt. Die Untersuchung von Kristallisation in Nanoröhrchenwänden ist daher von größtem Interesse. Im ersten Schritt muss die Frage geklärt werden, ob eine kristalline Textur schon durch die Hohlzylindergeometrie induziert wird. Als Modellsystem wurde das teilkristalline Polymer PVDF gewählt, da einige seiner Kristallmodifikationen Piezo-, Pyro- und Ferroelektrizität aufweisen.^[65] Es hat ferner eine außerordentlich hohe Chemikalienbeständigkeit und Biokompatibilität sowie eine geringe Oberflächenenergie und wird in der Stofftrennung sowie in Filtermembranen eingesetzt.

Poröses Al_2O_3 mit $D_p = 400$ nm wurde mit einer PVDF-Schmelze benetzt und thermisch so behandelt, dass eine gut ausgebildete und gut charakterisierbare, ausschließlich aus α -PVDF bestehende kristalline Phase in den Röhrchenwänden vorliegen sollte. Röntgenbeugungsexperimente an im Templat perfekt ausgerichteten PVDF-Nanoröhrchen, in deren Verlauf die Templatoberfläche jeweils senkrecht zu der vom einfallenden Röntgenstrahl und Detektor aufgespannten Ebene stand, weisen auf die Existenz einer ausgeprägten Textur in den Röhrchenwänden hin (Abbildung 9).^[74] Das Diffraktogramm in Abbildung 9a stammt von einer isotropen Vergleichsprobe aus aufgeschmolzenen PVDF-Pellets, die ansonsten analog präpariert waren. Es zeigt alle für α -PVDF

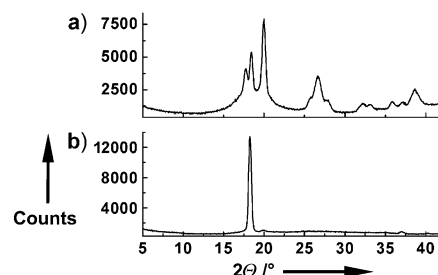


Abbildung 9. Diffraktogramme a) einer isotropen PVDF-Vergleichsprobe und b) im Templat befindlicher orientierter PVDF-Nanoröhrchen ($D_p = 400$ nm), wobei die Templatoberfläche senkrecht zu der aus Primärstrahl und gestreutem Strahl aufgespannten Ebene war.

zu erwartenden Reflexe,^[78,79] während erwartungsgemäß keine Hinweise auf die Präsenz anderer Modifikationen vorliegen. Im Falle der orientierten Nanoröhrchen mit $D_p = 400$ nm erscheint hingegen ausschließlich der (020)-Reflex der α -Form (Abbildung 9b). Die PVDF-Kristallite in den Röhrchenwänden müssen somit in der Weise orientiert sein, dass die kristallographische $\langle 0k0 \rangle$ -Richtung, ihre Hauptwachstumsrichtung,^[80] parallel zur Nanoröhrchenlängsachse ist. Diese zeigt somit in die einzige Richtung, in der die Wandkrümmung gegen null geht, weshalb dieses Phänomen als krümmungsdirigierte Kristallisation bezeichnet werden kann.^[74]

Zwar weist die unpolare α -Modifikation von PVDF noch nicht die gewünschten piezoelektrischen Eigenschaften auf, dass durch Templatbenetzung als Nanoaktuatoren fungierende Nanoröhrchen zugänglich sind, konnte jedoch bereits anhand anderer Materialsysteme demonstriert werden: Die in Abschnitt 5.2 erwähnten Nanoröhrchen aus ferroelektrischen und piezoelektrischen Oxiden wie PZT und BaTiO_3 zeigen eine piezoelektrische Hysterese.^[73]

Eine interessante Erweiterung des Benetzungskonzeptes basiert auf der Verwendung von Mehrkomponentensystemen. Durch Induzieren von Entmischungsprozessen durch einen Temperatursprung oder die Verdunstung eines flüchtigen Lösungsmittels lässt sich in den Wänden der Nanoröhrchen eine spezifische Phasenmorphologie erzeugen. Zeitgleich mit dem Einsetzen der Phasenseparation beginnt die entstehende Phasenmorphologie zu reifen (aufzuraufen). Neben den erwähnten geometrischen Beschränkungen dürften dabei auch Benetzungsphänomene^[81,82] eine große Rolle spielen. Der Reifungsprozess findet statt, solange das die

Nanoröhrchenwände bildende Material flüssig ist, etwa weil es bei entsprechenden Temperaturen getempert wird oder einen ausreichenden Anteil eines Lösungsmittels enthält. Die Triebkraft für die Reifung ist die Verkleinerung der ursprünglich großen Grenzfläche zwischen den koexistierenden Phasen. Dies wurde exemplarisch anhand von Pd/PLA-Kompositröhrchen untersucht.^[66] Abbildung 10 zeigt ein

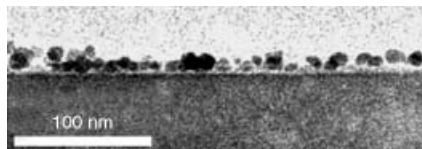


Abbildung 10. TEM-Aufnahme eines Ultradünnschnitts durch ein Al_2O_3 -Templat (Porenwand dunkler Bereich in der unteren Bildhälfte), das mit einer PLA-Pd-Mischung benetzt ist. Die Wand der PLA-Pd-Kompositröhrchen in der Bildmitte enthält ca. 10 nm große Pd-Partikel.

TEM-Bild eines Ultradünnschnitts eines Al_2O_3 -Templates ($D_p = 400$ nm), dessen Porenwände (unten, dunkler Bereich) mit einer Pd/PLA-Kompositschicht mit einer Dicke von etwa 10 nm (Bildmitte) bedeckt sind. Diese enthält als dunkle Punkte sichtbare Pd-Nanopartikel mit Durchmessern von etwa 5 bis 10 nm. Ihre Morphologie entspricht einem fortgeschrittenen Reifungsstadium, da das Palladium ursprünglich feindispers verteilt war. Durch selektives Entfernen von PLA und Templat werden strukturierte Pd-Nanoröhrchen mit Wänden aus gesinterten Pd-Nanopartikeln erhalten. SEM- und eine TEM-Aufnahmen von Pd-Röhrchen mit 400 nm Durchmesser und einer Morphologie, die einem vergleichsweise frühen Reifungsstadium entspricht, sind in den Abbildungen 11 a und b gezeigt. Man erkennt die raue, feine und netzartige Struktur der Wände. Dem sind in den Abbildungen 11 c und d SEM- und TEM-Aufnahmen von Pd-Röhrchen

mit gleichem Durchmesser und einer Wandmorphologie entsprechend einem späten Reifungsstadium gegenübergestellt. Die Wände sind hier glatter und die Pd-Kristallite größer. In den Abbildungen 11 e und f sind TEM-Aufnahmen von Pd-Röhrchen mit 55 nm Durchmesser nach unterschiedlich langen Reifungsphasen abgebildet. Daraus geht klar hervor, dass die Größe der Pd-Partikel über die Reifungsdauer eingestellt werden kann. Größere Pd-Kristallite, wie in den Abbildungen 11 c, d und f, entsprechen dabei einer längeren Reifungsdauer.^[66]

5.5. Quantendots und Kern-Schale-Systeme

Das höchst variable Prinzip der Templatbenetzung ermöglicht es, die Röhrchenwände mit zusätzlichen Funktionalitäten zu versehen. Wird das Wandmaterial, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, nach der Templatbenetzung umgewandelt, sodass es statt einer niedrigen nun eine hohe Oberflächenenergie aufweist, kann eine Beschichtung der Nanoröhrchenwände durch einen weiteren Benetzungsschritt erfolgen. Somit sollte zum einen die Wandstärke sukzessive in Schritten von etwa 10 nm einstellbar sein, zum anderen sind auf diese Weise Hybrid-Nanoröhrchen mit einer Kern-Schale-Morphologie zugänglich.^[39] Beispielsweise wurde makroporöses Silicium zunächst mit Pd beschichtet und dieses dann in einem zweiten Schritt mit einer PS-Schmelze benetzt. Die resultierenden Röhrchen weisen eine Kern-Schale-Morphologie auf, wobei der PS-Kern von einer Pd-Hülle umgeben ist (Abbildung 12).^[39] So lassen sich Polymer-Metall-Hybridröhrchen mit einer einstellbaren Morphologie des Metallmantels herstellen, die sich beispielsweise durch eine gegenüber reinen Metall-Nanoröhrchen erhöhte mechanische Stabilität auszeichnen.

Eine weitere Funktionalisierungsmöglichkeit ist das Einbetten von Halbleiter-Quantenpunkten in die Röhrchen-

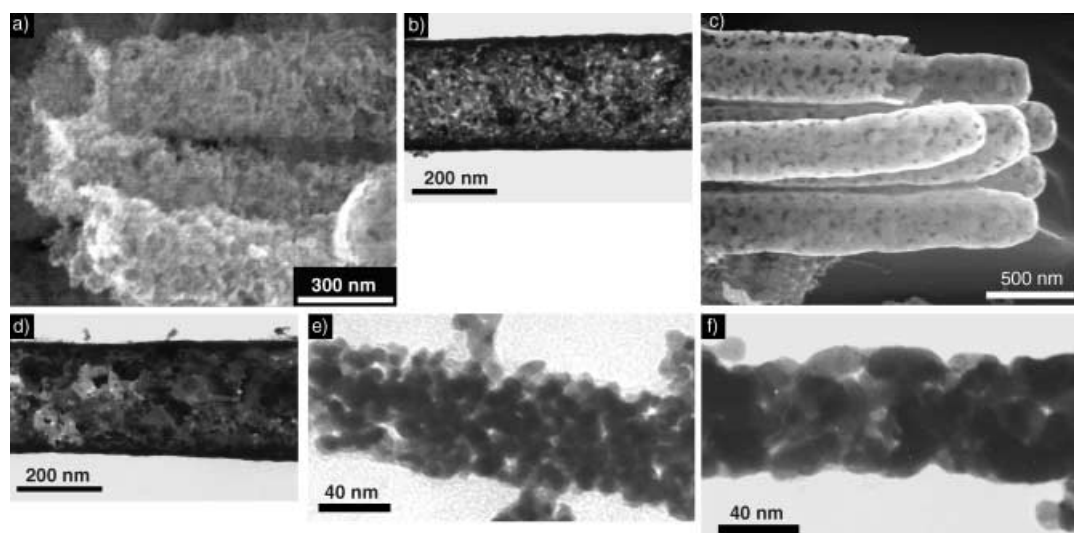


Abbildung 11. Pd-Nanoröhrchen mit strukturierten Wänden: SEM- (a) und TEM-Bild (b) von Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von 400 nm und einer einem frühen Reifungsstadium entsprechenden Morphologie. SEM- (c) und TEM-Bild (d) von Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von 400 nm und einer einem späten Reifungsstadium entsprechenden Morphologie. e, f) SEM-Bilder von Pd-Nanoröhrchen mit 55 nm Durchmesser, deren Morphologien einem frühen (e) und einem späten Reifungsstadium (f) entsprechen. Abbildung 11 c wurde aus Lit. [66] entnommen.



Abbildung 12. TEM-Bild eines Röhrchens mit einer Kern-Schale-Morphologie, das durch konsekutive Benetzungsschritte hergestellt wurde. Die äußere Schale ist ein Netzwerk aus Pd-Kristallen, der innere Kern besteht aus PS.

wände. Derartige Kompositröhrrchen sollten interessante optische Eigenschaften aufweisen. Die Präparation erfolgt durch Lösen eines Trägerpolymers in einer Kolloid-Suspension und anschließende Templatbenetzung. Auf diese Weise sind lichtemittierende Nanoröhrrchen zugänglich.^[83] Der besondere Reiz dieses Prozesses ist, dass durch eine regelmäßige Anordnung der Röhrrchen in einem zweidimensionalen photonischen Kristall Hybridsysteme entstehen, die sich durch spezifische Emissionseigenschaften auszeichnen könnten.

6. Potenzielle Anwendungen: eine Spekulation

Gelänge es, Nanoröhrrchen aus einem großen Spektrum von Materialien mit spezifischen Wandmorphologien herzustellen, so stünden äußerst vielversprechende Systeme für eine Fülle unterschiedlichster Anwendungen zur Verfügung. Diese liegen im medizinischen und pharmazeutischen Bereich (Gewebe-Engineering, Galenik, Antifouling), in den Bereichen Verpackung (Hochwärmeisolation), Transport und Separation, in der Sensorik (Gas-, Feuchte- und Biosensoren), Chromatographie, Mikroreaktionstechnik (Nanoröhrrchen als Mikrocavitäten, Reaktionskammern und Nanopipetten), Stoffspeicherung (Brennstoffzellen), Mikroelektronik (Interlayer-Dielektrika), Elektronik (Nanoschaltkreise, Nanokabel, Nanokondensatoren) und in der Optik (Lichtleitung, Nanoglasröhrrchen für die optische Nahfeldmikroskopie). Die nano- und mesoskaligen Röhrrchen könnten selbst als Template zur Herstellung von biomimetischen Nanostrukturen dienen, die sonst in dieser Qualität nicht auf künstlichem Weg erhältlich sind. Beispiele wären faserförmiges Hydroxyapatit, der Grundstoff zum Aufbau von festem Gewebe bei Säugern (Knochen, Zähne), Proteinspeicher oder künstliche Viren. Röhrrchen mit Abmessungen bis in den Bereich unter 10 nm eröffnen als neuartige Funktionseinheiten ungeahnte Möglichkeiten zur Steuerung physikalischer und chemischer Phänomene. Quanteneffekte können auftreten, und Transportvorgänge oder die Geschwindigkeit von Signalübertragungen könnten auf einer Nanometerskala steuerbar werden. Das Konzept der Templatbenetzung dürfte ein wichtiger Schritt hin zu maßgeschneiderten Nanoröhrrchen sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Nanotechnologie sein.

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (WE 2637/1 und WE 496/19), bei Böhlinger Ingelheim für das zur Verfügung gestellte Polylactid, bei Dr. P. Göring, J. Choi, K. Nielsch, K. Schwirn, S. Schweizer, J. Schilling und S. Matthias für die Templatherstellung, bei M. Hellwig für SEM- und bei Dr. H. Hofmeister, Dr. A. K. Schaper und Z. Jia für TEM-Untersuchungen sowie bei Dr. T. Frese für die Überlassung der Abbildungen 1 und 2.

Eingegangen am 3. Juni 2003 [A614]

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] C. Dekker, *Phys. Today* **1999**, 52, 22.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes*, Springer, **2000**.
- [4] Siehe z.B.: C. P. Poole, Jr., F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley, New York, **2003**; „Nanotechnologie“: *Spektrum der Wissenschaft Spezial*, **2002**, Heft 2.
- [5] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220.
- [6] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *Science* **1994**, 265, 635.
- [7] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.
- [8] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chappelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, 388, 756.
- [9] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483.
- [10] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, H. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature* **1997**, 388, 52.
- [11] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science* **1998**, 282, 1105.
- [12] S. B. Lee, D. T. Mitchell, L. Trofin, T. K. Nevanen, H. Soderlund, C. R. Martin, *Science* **2002**, 296, 2198.
- [13] E. D. Steinle, D. T. Mitchell, M. Wirtz, S. B. Lee, V. Y. Young, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2416.
- [14] K. B. Jirage, J. C. Hulteen, C. R. Martin, *Science* **1997**, 278, 655.
- [15] M. Nishizawa, V. P. Menon, C. R. Martin, *Science* **1995**, 268, 700.
- [16] O. G. Schmidt, K. Eberl, *Nature* **2001**, 410, 168.
- [17] J. M. Schnur, *Science* **1993**, 262, 1669.
- [18] E. Evans, H. Brownman, A. Leung, D. Needham, D. Tirell, *Science* **1996**, 273, 933.
- [19] M. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, 366, 324.
- [20] S. Steward, G. Liu, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 340.
- [21] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [22] C. R. Martin, *Science* **1994**, 266, 1961.
- [23] C. R. Martin, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 457.
- [24] R. Parthasarathy, C. R. Martin, *Nature* **1994**, 369, 298.
- [25] C. J. Brumlik, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3174.
- [26] V. P. Menon, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 1920.
- [27] B. Lakshmi, P. K. Dorhoeut, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 857.
- [28] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 637.
- [29] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2002**, 35, 2429.
- [30] M. Bognitzki, T. Frese, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2000**, 82, 45.

- [31] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, 7, 216.
- [32] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 70.
- [33] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Eng. Sci.* **2001**, 41, 982.
- [34] R. Dersch, T. Liu, A. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, 41, 545.
- [35] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature* **1994**, 372, 344.
- [36] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmussen, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature* **1994**, 372, 444.
- [37] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498.
- [38] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, U. Gösele, *Science* **2002**, 296, 1997.
- [39] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1171.
- [40] H. W. Fox, E. F. Hare, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1097.
- [41] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [42] S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, **1982**.
- [43] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 827.
- [44] L. Léger, J. F. Joanny, *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55, 431.
- [45] J. C. Berg, *Wettability*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [46] D. Ausserré, A. M. Picard, C. Léger, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 2671.
- [47] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1991**.
- [48] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1.
- [49] M. Steinhart, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2003**.
- [50] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1953**.
- [51] L. Naji, F. Kremer, R. Stannarius, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 363.
- [52] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 365.
- [53] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1970**, 317, 511.
- [54] „Anodised Electrical Condensers und Current Directing Devices“: C. Pollak, Britisches Patent Nr. 933, **1898**.
- [55] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466.
- [56] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1173.
- [57] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2002**, 2, 677.
- [58] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003**, 21, 763; H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2770.
- [59] V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2836.
- [60] V. Lehmann, H. Föll, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 653.
- [61] A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll, U. Gösele, *Phys. Status Solidi A* **1998**, 165, 111.
- [62] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, R. B. Wehrspohn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, C511.
- [63] R. B. Wehrspohn, J. Schilling, *Mater. Res. Bull.* **2001**, 8, 623.
- [64] *Römpp Lexikon Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1997**, Elektronische Ausgabe der 10. Auflage.
- [65] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 6. Aufl., Electronic Release, Weinheim, **2002**.
- [66] M. Steinhart, Z. Jia, A. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 706.
- [67] C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12289.
- [68] Y. Li, X. M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2385.
- [69] S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Namba, F. Mizukami, *Science* **2002**, 295, 105.
- [70] S. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7642.
- [71] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, *Science* **2001**, 293, 2227.
- [72] „Hydrogen in Metals III“ (Hrsg.: H. Wipf): *Top. Appl. Phys.* **1997**, 73.
- [73] Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarjan, R. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, R. Ramesh, A. Alexe, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 440.
- [74] M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2003**, 36, 3646.
- [75] R. A. Jones, L. J. Norton, E. J. Kremer, F. S. Bates, P. Wiltius, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1326.
- [76] G. Krausch, C. Dai, E. J. Kramer, F. S. Bates, *Ber. Bunsen-Ges.* **1994**, 98, 446.
- [77] L. Sung, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4368.
- [78] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polym. J.* **1972**, 3, 600.
- [79] JCPDS-Datenbank, Eintrag 42-1650.
- [80] A. J. Lovinger, *J. Polym. Sci. Part B* **1980**, 18, 739.
- [81] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 3667.
- [82] A. J. Liu, D. J. Durian, E. Herbolzheimer, S. A. Safran, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 1897.
- [83] S. Richter, M. Steinhart, N. Gaponik, A. Eychmüller, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, A. Rogach, M. Zacharias, *Chem. Mater.*, eingereicht.