

# Replikation von hierarchischen Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich durch einen Sol-Gel-Oberflächenprozess\*\*

Rachel A. Caruso\*

## Stichwörter:

Oxide · Replikation · Sol-Gel-Prozesse ·  
Templatsynthesen · Titandioxid

**P**apier, Stoff und Baumwolle sind seit langem wohlbekannte Werkstoffe. Huang und Kunitake haben jedoch kürzlich eine ganz neue Verwendung für diese Cellulosematerialien beschrieben: Sie eignen sich ausgezeichnet als Träger für Titandioxid-Schichten. Bei der Herstellung hierarchischer Titandioxid-Strukturen werden die Details der Template repliziert – sowohl makroskopisch als auch im Nanometerbereich.<sup>[1]</sup>

Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) hat eine Vielzahl nützlicher Eigenschaften: Es wird geschätzt als billiges und kaum toxisches Halbleitermaterial sowie als photoaktive Verbindung, die über weite Bereiche chemisch und thermisch stabil ist. Darauf beruht auch die große technologische Bedeutung von TiO<sub>2</sub>, vor allem für die Verminderung von Umweltbelastungen und die Umwandlung von Solarenergie in Elektrizität. So werden beispielsweise TiO<sub>2</sub>-Partikel und -Filme für die Photozersetzung von organischen Schadstoffen in Luft und Abwasser eingesetzt.<sup>[2]</sup> Dünne TiO<sub>2</sub>-Filme auf Glas- oder Keramikoberflächen führen zu selbstreinigenden Fenstern<sup>[3]</sup> und Fliesen.<sup>[4]</sup> Farbstoffsensitivierte TiO<sub>2</sub>-Solarzellen, die die Photosynthese der Zelle zur Umwandlung von Sonnenlicht in Energie imitieren, enthalten poröses

TiO<sub>2</sub>.<sup>[5]</sup> Eine Reihe von Studien beschäftigt sich mit der Kontrolle der Morphologie von TiO<sub>2</sub>, da den strukturellen Eigenschaften und der Größe der zugänglichen Oberfläche für die Effizienz von TiO<sub>2</sub> bei vielen Anwendungen sehr große Bedeutung zukommt.

Eine Methode zum kontrollierten Aufbau maßgeschneiderter Strukturen ist die Replikation. In der Literatur findet man viele Studien zur inversen Replikation (die eine negative Kopie des Originalobjektes ergibt), zur hohlen Replikation (hohle, positive Kopie) und zur echten Replikation. Auf diesem Forschungsgebiet dienen häufig biologische Strukturen als Vorbilder, da man sich von der Imitation dieser natürlichen Originale Materialien mit verbesserten Eigenschaften verspricht.<sup>[6]</sup> Cook et al. fassen diese Erwartungen zusammen: „The synthetic replication of evidently useful biological structures by a simple casting process is expected to introduce some of the superb properties of biological structures into man-made materials.“<sup>[7]</sup> Natürliche Materialien können morphologisch komplex sein und hochentwickelte Strukturen und Ordnungsprinzipien aufweisen. Die verschiedenartigen Formen biologischer Spezies bieten einer bioinspirierten Nanowissenschaft eine Vielfalt an Strukturen für die Nachahmung.

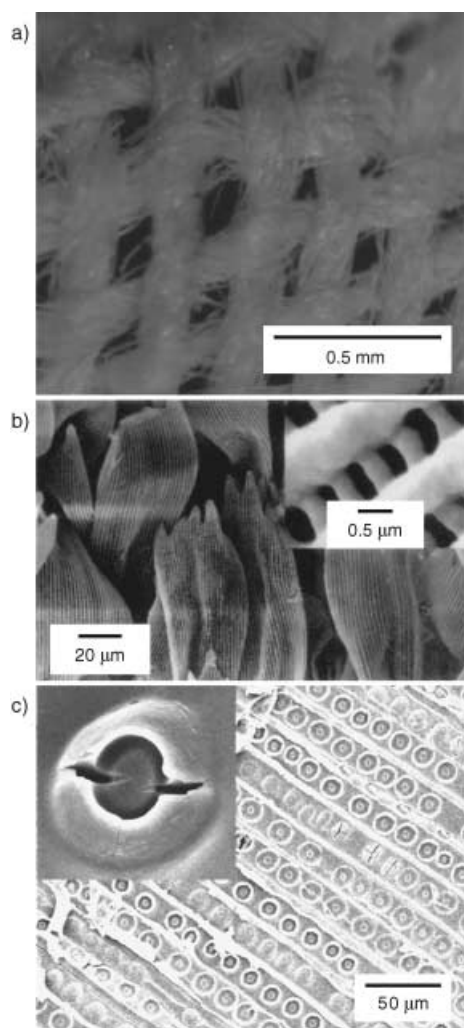
Durch das Design und die gezielte Herstellung von Materialien mit bestimmten Strukturen hat sich die Templatsynthese als ideal für die Replikation erwiesen. Viele biologische Spezies haben als Template für die Bildung poröser anorganischer Strukturen Verwendung gefunden, z. B. bakterielle Su-

perstrukturen,<sup>[8]</sup> Baumwolle und Stoffe,<sup>[9]</sup> Diatomeen,<sup>[10]</sup> Hunde- und Menschenhaar,<sup>[11]</sup> Insektenflügel,<sup>[7]</sup> lebende Zellen,<sup>[12]</sup> Pilzlamellen,<sup>[11]</sup> Pflanzenblätter,<sup>[7]</sup> Papier,<sup>[13]</sup> Pollenkörner,<sup>[14]</sup> Muschelmembranen,<sup>[15]</sup> Seidenfäden,<sup>[11]</sup> Skelettplatten,<sup>[16]</sup> Spinnenseide,<sup>[7,11]</sup> Holz<sup>[17]</sup> und Wolle.<sup>[9]</sup> Rasterelektronenmikroskopische (SEM-) Bilder einer TiO<sub>2</sub>-Replikation von Stoff sowie von SiO<sub>2</sub>-Replikationen eines Schmetterlingsflügels und von Pinienholz sind als Beispiele in Abbildung 1 gezeigt. Die biologischen Template bestehen üblicherweise aus hierarchischen Strukturen. In den Replikatmaterialien bleiben die einmaligen morphologischen Merkmale, die in den Templaten über viele Größenordnungen vorhanden sind, insbesondere im Nanometerbereich allerdings nicht erhalten.

Im Unterschied zu Negativkopien oder echten Replikationen ergibt das Beschichten einer Vorlage eine hohle Replikation.<sup>[18]</sup> Mithilfe von Sol-Gel-Chemie gelingt die homogene Beschichtung von komplexen dreidimensionalen (3D) Strukturen.<sup>[19]</sup> Die Anwendung der Methode auf Membranfilter oder Papier lieferte mikrometergroße poröse Metalloxid-Replikate,<sup>[20]</sup> während kleinere Viroide<sup>[21]</sup> und Kohlenstoffnanoröhren<sup>[22]</sup> nanoskalige Replikationen ergaben. Die hohle Replikation ist also individuell im makroskaligen wie auch im nanoskaligen Bereich einsetzbar. Trotzdem ist es eine Herausforderung geblieben, die komplizierten Details im Nanometerbereich durch möglichst dünne Schichten wiederzugeben und dabei gleichzeitig die Gesamtstruktur im Mikrometerbereich ausreichend zu

[\*] Dr. R. A. Caruso  
School of Chemistry  
The University of Melbourne  
Melbourne 3010 (Australien)  
Fax: (+61) 393-475-180  
E-mail: rcaruso@unimelb.edu.au

[\*\*] Wir danken dem Australian Research Council für ein Australian Research Fellowship.



**Abbildung 1.** SEM-Bilder von anorganischen Replikationen biologischer Template: a) TiO<sub>2</sub>-Replikation von Stoff,<sup>[9]</sup> b) SiO<sub>2</sub>-Replikation eines Schmetterlingsflügels (erhalten durch Gasphasenabscheidung; Einschub: vergrößerter Ausschnitt),<sup>[7]</sup> c) SiO<sub>2</sub>-Replikation von Pinienholz mit einem Tensid.<sup>[17b]</sup>

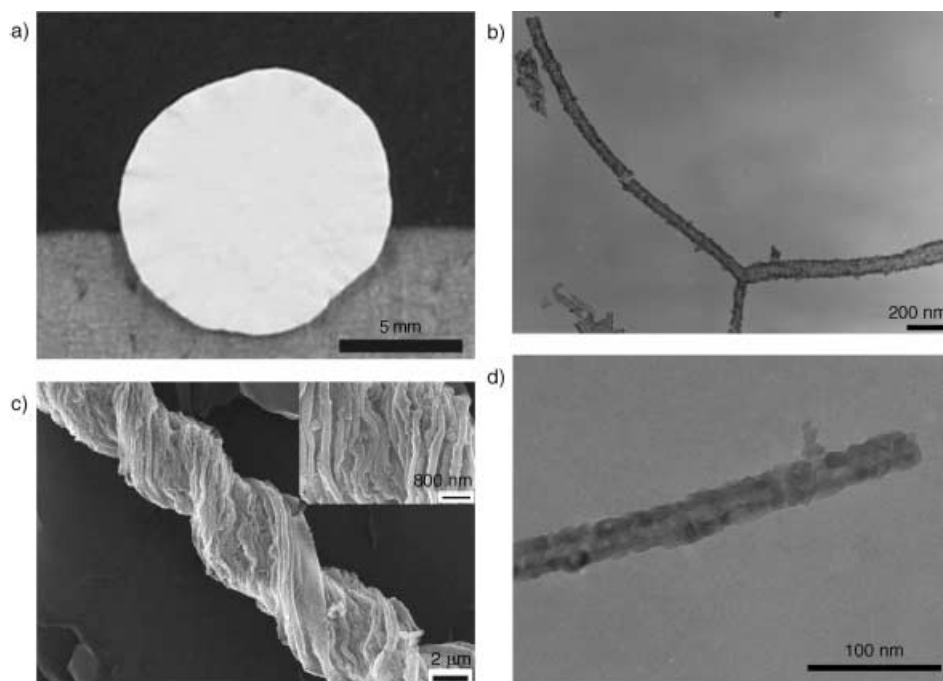
stabilisieren, um die originalgetreue Reproduktion (als hohle Replikation) komplexer hierarchischer Strukturen zu garantieren. Die Sol-Gel-Beschichtung von Fasern mit großem Durchmesser (im Mikrometerbereich) und Sekundärstrukturen im 100-nm-Bereich gewährleistete einerseits die strukturelle Stabilität der großskaligen Röhre, andererseits wurden die Feinstrukturdetails in der Größenordnung von 100 nm als Knötchen innerhalb der Röhren originalgetreu wiedergegeben.<sup>[23]</sup> Mithilfe einer repetitiven Sol-Gel-Beschichtungstechnik gelang Huang und Kunitake<sup>[1]</sup> die Replikation von multiskaligen Materialien mit her-

ausragender Präzision (im Nanometerbereich) unter Erhaltung der makroskaligen Stabilität. Sie verwendeten dabei natürliche, leicht erhältliche Materialien wie Papier, Baumwolle und Stoff. Das Verfahren wurde als Sol-Gel-Oberflächenprozess<sup>[24]</sup> mit mehreren Filtrations/Abscheidungs-Zyklen durchgeführt: Metallalkoxide aus der Lösung wurden durch Hydroxygruppen auf den Templateoberflächen chemisorbiert. Anschließend Hydrolyse und Kondensation ergab Schichten mit weniger als einem Nanometer Dicke auf der morphologisch komplexen Templateoberfläche. Diese hybride Oberfläche wurde wiederum mit dem Metallalkoxid beschichtet, und der gesamte Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Dabei bestätigt sich die Behauptung von Fujikawa und Kunitake: Der „... surface sol-gel process“<sup>[24]</sup> is considered most appropriate for this purpose because it traces the sizes and shapes of the template molecules.<sup>[25]</sup> Das Template wurde durch sechsstündiges Erhitzen der Probe auf 500 °C entfernt. Bei dieser Technik verläuft die Oberflächenadsorption mit molekularer Präzision.<sup>[26]</sup> Jeder Abscheidungszyklus erzeugt eine Titanoxid-

Gelschicht von  $0.4 \pm 0.1$  nm Dicke.<sup>[27]</sup> ZrO<sub>2</sub>-Strukturen können mit dieser Technik ebenfalls erzeugt werden.<sup>[1]</sup>

SEM- und Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Bilder des TiO<sub>2</sub>-Materials bestätigten die originalgetreue Replikation des Templates (Abbildung 2 a) – abgesehen von einer leichten Schrumpfung, wie sie üblicherweise bei der Calcinierung von Sol-Gel-Materialien auftritt. Es entstand eine selbsttragende Platte mit der charakteristischen porösen Struktur des Originals. Die Nanoröhren mit äußeren Durchmessern zwischen 30 und 100 nm waren wie die Cellulosefaser-Template verzweigt und miteinander verwoben (Abbildung 2 b) und zeigten die spiralförmige Verdrehung der Baumwollfaser (Abbildung 2 c). Die Wanddicke des TiO<sub>2</sub>-Replikats konnte durch die Schichtenzahl gesteuert werden: Nach 20 Beschichtungszyklen betrug sie 10 nm (Abbildung 2 d).

Wie so oft, wenn komplizierten Details und Präzision die größte Bedeutung zukommt, kann die Dauer des Herstellungsprozesses zum Problem werden. Ein wichtiges Ziel wird es daher sein, ein bequemes Verfahren für die Herstellung in größerem Maßstab zu



**Abbildung 2.** a) Foto einer TiO<sub>2</sub>-Struktur, erhalten durch einen Sol-Gel-Oberflächenprozess mit Papier (Cellulosefilter); b) TEM-Bild einer verzweigten TiO<sub>2</sub>-Nanoröhre; c) SEM-Bild einer TiO<sub>2</sub>-Faser, erhalten durch einen Sol-Gel-Oberflächenprozess mit Baumwolle (Einschub: vergrößerter Ausschnitt); d) ein TEM-Bild der Röhrenstruktur verdeutlicht die Wanddicke.<sup>[1]</sup>

entwickeln, das nicht zu zeitaufwändig ist.

Huang und Kunitake bezeichnen das Verfahren als eine praktische und umweltfreundliche, kostengünstige und effiziente Synthese von Metalloxid-Nanoröhren. Außerdem können mithilfe dieses Nano-„Kopierprogramms“ die Strukturen von Biosystemen im Nanometerbereich untersucht werden. Damit wird den etablierten Replikationstechniken eine neue Methode an die Seite gestellt, mit deren Hilfe hohle Replikationen erzeugt werden können, die die Templatstruktur im Mikrometer- wie im Nanometerbereich genau wiedergeben.

- [1] J. Huang, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11834–11835.
- [2] a) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96; b) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- [3] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 2842–2848.
- [4] a) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, *388*, 431–432; b) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 135–138.
- [5] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [6] *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] G. Cook, P. L. Timms, C. Göltner-Spikermann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 575–577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 557–559.
- [8] S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420–423.
- [9] H. Imai, M. Matsuta, K. Shimizu, H. Hirashima, N. Negishi, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2005–2006.
- [10] M. W. Anderson, S. M. Holmes, N. Hanif, C. S. Cundy, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2819–2822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2707–2710.
- [11] Y. Kim, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 908–913.
- [12] S. Chia, J. Urano, F. Tamanoi, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6488–6489.
- [13] A. N. Shigapov, G. W. Graham, R. W. McCabe, H. K. Plummer, Jr., *Appl. Cat. A* **2001**, *210*, 287–300.
- [14] S. R. Hall, H. Bolger, S. Mann, *Chem. Commun.* **2003**, 2784–2785.
- [15] a) D. Yang, L. Qi, J. Ma, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1543–1546; b) D. Yang, L. Qi, J. Ma, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1119–1123.
- [16] F. C. Meldrum, R. Seshadri, *Chem. Commun.* **2000**, 29–30.
- [17] a) T. Ota, M. Imaeda, H. Takase, M. Kobayashi, N. Kinoshita, T. Hirashita, H. Miyazaki, Y. Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1521–1523; b) Y. Shin, J. Liu, J. H. Chang, Z. Nie, G. J. Exarhos, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 728–732; c) A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 926–929.
- [18] R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3272–3282.
- [19] R. A. Caruso, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *226*, 91–118.
- [20] R. A. Caruso, J. H. Schattka, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1921–1923.
- [21] W. Shenton, T. Douglas, M. Young, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 253–256.
- [22] a) B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 604–606; b) C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1997**, 1581–1582.
- [23] R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577–1579.
- [24] I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1996**, 831–832.
- [25] S. Fujikawa, T. Kunitake, *Langmuir* **2003**, *19*, 6545–6552.
- [26] I. Ichinose, T. Kawakami, T. Kunitake, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 535–539.
- [27] J. Huang, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, *Langmuir* **2002**, *18*, 9048–9053.