

# Nano- und Mikrofabrikation von Zinkoxid aus Koordinationspolymertemplaten<sup>\*\*</sup>

Xiaogang Liu\*

Koordinationspolymere · Nanostrukturen ·  
Poröse Materialien · Selbstorganisation · Zinkoxid

Aus der großen Gruppe der Metalloxide ist Zinkoxid das bei modernen Werkstoffen und Industriechemikalien wahrscheinlich am häufigsten verwendete anorganische Oxid; es findet z. B. Anwendung in Elektroniken, Sonnenschutzkosmetika, Pigmenten, Lebensmittelzusatzstoffen und bei der Gummivulkanisierung. Darüber hinaus spielt ZnO eine herausragende Rolle in Wissenschaft und Technik dank seiner einzigartigen optischen, halbleitenden, katalytischen, magnetischen und piezoelektrischen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Es ist ein wichtiger Bestandteil von piezoelektrischen Wandlern, transparenten leitenden Oxiden, Sensoren, Leuchtdioden sowie von Optoelektronik- und Spintronik-Bauelementen.<sup>[1]</sup>

In den letzten zehn Jahren wurde intensiv an der Synthese nanostrukturierter ZnO-Materialien mit festgelegten Größen, Morphologien, Strukturen und Eigenschaften gearbeitet.<sup>[2]</sup> Eine außergewöhnliche Vielfalt an ZnO-Nanostrukturen, darunter Nanostäbe,<sup>[3]</sup> Nanodrähte,<sup>[4]</sup> Nanoblumen,<sup>[5]</sup> Nanoröhren,<sup>[6]</sup> Tetrapoden,<sup>[7]</sup> Nanogürtel,<sup>[8]</sup> Nanoblätter,<sup>[9]</sup> Nanoringe<sup>[10]</sup> und hierarchische Nanostrukturen,<sup>[11]</sup> wurde veröffentlicht. Diese Nanomaterialien weisen eine Fülle von besonderen Merkmalen und drastisch verbesserten Eigenschaften auf, die sich abhängig von Struktur, Größe, Gestalt und Phase verändern. Einer der bemerkenswertesten frühen Befunde war die Beobachtung von Yang und Mitarbeitern, dass ZnO-Nanodrahtanordnungen bei Raumtemperatur als Ultraviolett-Laser wirken können.<sup>[4a]</sup> Außer auf Nanodrahtanordnungen mit ihren faszinierenden kollektiven optischen Eigenschaften konzentrierte sich die Forschung auch stark auf einzelne einzelkristalline ZnO-Nanodrähte und -Nanobänder.<sup>[12]</sup> Eine interessante neue Entwicklung geht auf Xu und Mitarbeiter zurück, die zeigten, dass feine Unterschiede bei einzelnen eindimensionalen ZnO-Nanostrukturen zu ausgesprochen unterschiedlichen elektrischen und Feldemissionseigenschaften führen.<sup>[13]</sup>

Viele Synthesemethoden – von konventionellen Festkörpersynthesen bis zu modernen Verfahren wie der physikalischen Gasphasenabscheidung – wurden zur Herstellung definierter ZnO-Nanostrukturen genutzt.<sup>[2c,d]</sup> Mit ihrem katalysatorfreien Dampf/Festkörper-Wachstumsverfahren wurden Wang et al. zu Wegbereitern der Synthese von eindimensionalen ZnO-Nanomaterialien wie Nanogürteln und Nanofedern mit Längen von mehreren zehn bis einigen hundert Mikrometern.<sup>[8]</sup> Dagegen werden großflächige Anordnungen mit vertikal ausgerichteten Nanodrähten auf festen Substraten typischerweise durch Katalysator-unterstützte physikalische Dampfabscheidung erzeugt.<sup>[14]</sup> Ein Katalysatortemplat, das normalerweise aus einer Anordnung von Metallnanoteilchen besteht, ist erforderlich, um das Wachstum der Nanodrähte zu lenken. In ihrer jüngsten Arbeit entwickelten Wang und Mitarbeiter ein neues Verfahren, das auf einer Kombination von Elektronenstrahlolithographie mit einer Hydrothermalmethode beruht, um ein musterförmiges Wachstum von ZnO-Nanodrähten zu erzielen.<sup>[15]</sup> Diese Methode liefert ZnO-Nanodrahtanordnungen mit einem bemerkenswerten Grad an vertikaler Ausrichtung ohne Verwendung eines Katalysators. Das Wachstum der hochorientierten Nanodrähte findet bei relativ niedrigen Temperaturen statt; aus diesem Grund sowie wegen ihrer einheitlichen Struktur und ihrer Skalierbarkeit über große Flächen sind diese Nanodrähte von großem Interesse für die Grundlagenforschung und vielfältige technische Anwendungen.

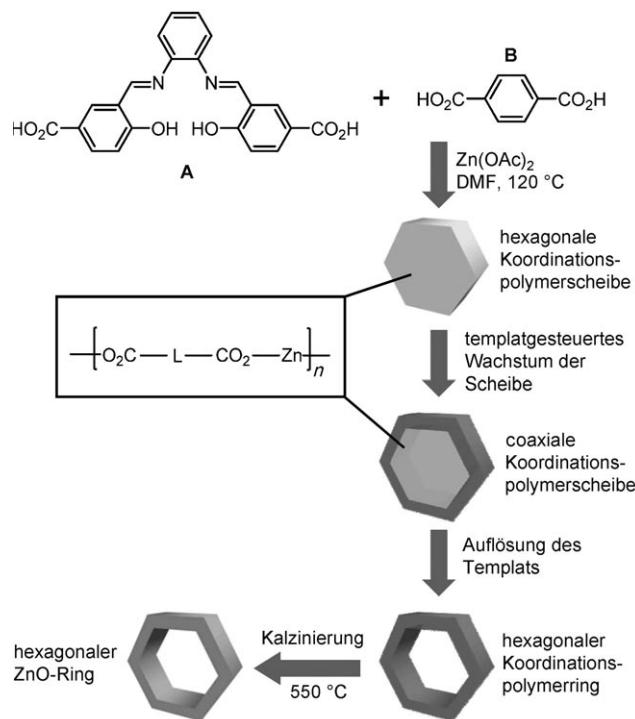
Ungeachtet der guten Eignung herkömmlicher Verfahren sowie des Dampftransportwachstums für die Synthese von nanostrukturierten ZnO-Kristallen erprobten mehrere Arbeitsgruppen eine grundlegend andere Methode zur Synthese mikro- und nanometergroßer ZnO-Kristalle. Das neue Verfahren nutzt molekulare Synthesebausteine, um die Aggregation geordneter metall-organischer Koordinationspolymertemplate zu lenken. Mit diesen lassen sich ZnO-Kristalle mit kontrollierten Strukturen, Zusammensetzungen und Eigenschaften erhalten.<sup>[16]</sup> Der bestechendste Aspekt dieser Methode ist die Vielfalt der verfügbaren molekularen Synthesebausteine, die durch Metall-Ligand-Koordination leicht zu polymerisieren sind. Die große Auswahl an molekularen Synthesebausteinen ermöglicht den Aufbau von Koordinationspolymervorstufen mit maßgeschneiderten Morphologien, porösen Strukturen und definierten Oberflächen.<sup>[17]</sup> Mithilfe dieser neuen Methode wurde eine Vielzahl von ZnO-Struk-

[\*] Prof. X. Liu  
Department of Chemistry, National University of Singapore  
3 Science Drive 3, Singapore 117543 (Singapore)  
Fax: (+65) 6779-1691  
E-Mail: chmlx@nus.edu.sg

[\*\*] X.L. dankt der Defence Science & Technology Agency (DSTA), der Singapore-MIT Alliance (SMA) und der Agency for Science, Technology and Research (A\*STAR) für ihre Unterstützung. Ebenso gilt sein Dank der National University of Singapore für einen Young Investigator Award.

turen, darunter Nanopartikel, Nanostäbchen, Nanofasern, Nanonadeln und mikroskalige Hohlkugeln, synthetisiert.<sup>[16]</sup>

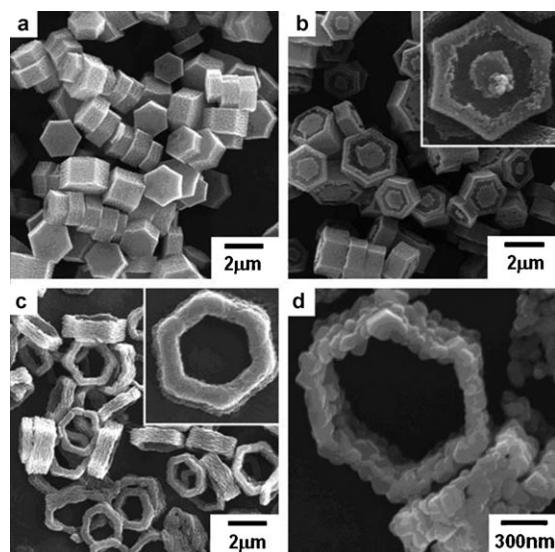
Vor kurzem entwickelten Oh und Mitarbeitern<sup>[18]</sup> das bewährte Prinzip der Steuerung durch Koordinationspolymer-template weiter: Sie synthetisierten mikrometergroße, hexagonale ZnO-Ringe nach einem Verfahren, das zur Herstellung der Koordinationspolymervorstufen zwei Gruppen organischer Brückenliganden – *N,N'*-Phenylenbis(salicylidienimin)dicarbonsäure (**A**) und 1,4-Benzoldicarbonsäure (**B**) – und Zinkacetat als Zinkquelle nutzt (Schema 1). Die an-



**Schema 1.** Vorgeschlagenener Mechanismus der Synthese von mikrometergroßen, hexagonalen ZnO-Ringen durch eine Kombination aus templatgesteuertem Wachstum des Koordinationspolymers und thermischer Zersetzung.  $-\text{O}_2\text{C}-\text{L}-\text{CO}_2-$  = deprotoniertes **A** oder **B**.

schließende Bildung hexagonaler Ringe aus Koordinationspolymeren verläuft über einen templatgesteuerten, zweistufigen Wachstumsmechanismus unter Aufwachsen sekundärer Koordinationspolymere bei gleichzeitiger Auflösung des Templat. Nach dem Mischen der organischen Brückenliganden und der Metallionen in stöchiometrischem Verhältnis bildeten sich nahezu quantitativ hexagonale Koordinationspolymerscheiben, die durch starke Sauerstoff-Metall-Sauerstoff-Bindungen zusammengehalten wurden. Während des folgenden Aufheizens kommt den hexagonalen Scheiben eine doppelte Aufgabe zu: als Templat für das weitere Wachstum an den Seiten des Polymers und als reaktives Zentrum für die Auflösung des Templat. Infolgedessen wurde die auf 120 °C erhitze hexagonale Scheibe zunächst in eine coaxiale Koordinationspolymerscheibe und anschließend in einen hexagonalen Ring umgewandelt. Die Kalzinierung des amorphen hexagonalen Ringes bei 550 °C ergab eine polykristalline ZnO-Ringstruktur.

Oh und Mitarbeitern gelang es mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (SEM), den Wachstumsprozess der hexagonalen Ringe durch Momentaufnahmen an Proben in unterschiedlichen Wachstumsphasen zu verfolgen. Wie Abbildung 1 a zeigt, besteht das Reaktionsprodukt in der An-



**Abbildung 1.** a) SEM-Bild der hexagonalen Koordinationspolymerscheiben, die in der Anfangsphase des Wachstumsprozesses gebildet werden. b),c) SEM-Bilder der Koordinationspolymer-Mikrostrukturen, die in den späteren Phasen des Wachstumsprozesses während des Aufheizens gebildet werden (die Einschübe sind hochauflöste SEM-Bilder der Mikrostrukturen). d) Hochauflöste SEM-Bild der nach Kalzinierung bei 550 °C gebildeten ZnO-Ringe.

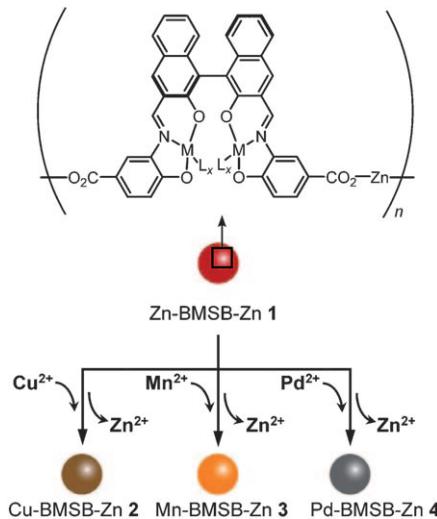
fangsphase des Wachstumsprozesses ausschließlich aus hexagonalen Scheiben. Beim Erhitzen setzte bei gleich bleibender Scheibendicke ein seitliches, templatgesteuertes Wachstum von sekundären Koordinationspolymeren auf den ursprünglichen, scheibenförmigen Templaten ein (Abbildung 1 b); gleichzeitig löste sich das Templat allmählich auf (Abbildung 1 b). Die vollständige Entfernung der Templat durch polare organische Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid gegen Ende des Wachstumsprozesses ergab hexagonale Koordinationspolymerringe mit einem mittleren Innendurchmesser von 2 µm und einer Dicke von 1 µm (Abbildung 1 c). Der Innendurchmesser der hexagonalen Ringe entspricht im Wesentlichen der seitlichen Ausdehnung der ursprünglichen Templat, was das Vorliegen eines templatgesteuerten Wachstumsmechanismus bestätigt.

Besonders interessant sind die optischen Eigenschaften der hexagonalen Koordinationspolymerringe: Nach Anregung bei 400 nm zeigten sie eine starke, breite Emissionsbande mit einem Maximum bei etwa 520 nm. Infolge ihrer fluoreszierenden metallorganischen Bausteine zeigen die resultierenden Ringe eine starke Fluoreszenz im blauen, grünen und roten Spektralbereich, was neue Anwendungsmöglichkeiten für mehrfarbige Partikelsonden und abstimmbare Leuchtdisplays eröffnet.<sup>[19]</sup>

Wie bereits erwähnt, können die amorphen Koordinationspolymerringe auch zur Synthese von polykristallinen

ZnO-Ringen durch Kalzinierung bei 550°C genutzt werden (Abbildung 1d). Von Bedeutung ist hier, dass die hexagonale, ringförmige Kristallmorphologie während der Festkörperumwandlung erhalten bleibt. Die Wurtzit-Struktur und die Elementzusammensetzung der ZnO-Ringe wurden durch Pulvorröntgenbeugung bzw. energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen.

Die innovative Synthesestrategie für ZnO-Ringe von Oh et al. lässt sich leicht auf andere Materialien erweitern.<sup>[20]</sup> So zeigten beispielsweise Mirkin und Oh<sup>[21]</sup>, dass wegen der offenen Gerüststruktur von Zink-Koordinationspolymeren (Abbildung 2) ein selektiver Metallionenaustausch infolge



**Abbildung 2.** Ionenaustauschreaktion bei Zink-Koordinationspolymeren-nano- und -mikropartikeln. Der Unterschied in den relativen Bindungsstärken bedeutet, dass Zn<sup>2+</sup>-Ionen leicht von den Koordinationsstellen des dreizähnigen Schiff-Baseliganden (M), aber nicht von den Carboxylatzentren verdrängt werden. BMSB = dreizähnige Dimetall-Schiff-Base; L = Pyridin, Wasser, Methanol; M = Zn<sup>2+</sup> (1), Cu<sup>2+</sup> (2), Mn<sup>2+</sup> (3), Pd<sup>2+</sup> (4).

der Labilität der Wechselwirkungen zwischen dem Zinkion und dem Schiff-Baseliganden gelingt. Mithilfe dieses Ionenaustauschverfahrens wurden aus einer Reihe von Vorstufenpartikeln gezielt Nano- und Mikroteilchen von Koordinationspolymeren synthetisiert, die Kupfer(II)-, Mangan(II)- und Palladium(II)-Ionen enthielten. Die Koordinationspolymereteilchen weisen erheblich schnellere Ionenaustauschgeschwindigkeiten als ihre Festkörperpendants auf; die Teilchenumwandlung ist sogar mit bloßem Auge zu beobachten. Durch Kalzinierung bei erhöhten Temperaturen konnten diese Kompositpartikel in hohen Ausbeuten in Hybridmetalloxidkristalle mit festgelegten Morphologien umgewandelt werden.

Metall-organische Koordinationspolymere sind vielversprechend für die Bottom-Up-Synthese neuer Funktionsmaterialien von der molekularen bis hin zu makroskopischen Ebene. Die Steuerung der Festigkeit, des Seitenverhältnisses und der Chiralität der organischen Synthesebausteine sowie der Koordinationsgeometrie der Metallionen ermöglicht die Selbstorganisation komplexer, definierter Materialien mit

neuartigen photonischen, mechanischen und optoelektronischen Eigenschaften. Es ist wahrscheinlich, dass diese Materialien neue Anwendungen bei chemischen Sensoren, Katalysatoren und anisotropen Leitermaterialien finden werden. Ein Ziel bleibt die Aufklärung des Mechanismus des Teilchenwachstums in metall-organischen Koordinationspolymeren; dies erfordert die Entwicklung zuverlässiger experimenteller und rechnerischer Ansätze. Schwierigkeiten können sowohl bei Experimenten (beispielsweise bei der Charakterisierung auf der Nanometerebene) als auch bei komplexen Rechnungen auf der Mikrometerebene auftreten, eröffnen jedoch zugleich neue Chancen für die Forschung zum rationalen Design und zur Synthese molekularer Synthesebausteine auf der Suche nach der nächsten Generation von Funktionsmaterialien.

Online veröffentlicht am 26. Februar 2009

- [1] C. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, New York, **2006**.
- [2] a) W. H. Hirschwald, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 228–234; b) Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R829–R858; c) A. B. Djurisic, Y. H. Leung, *Small* **2006**, *2*, 944–961; d) L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today* **2007**, *10*, 40–48.
- [3] a) B. Liu, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4430–4431; b) M. Yin, Y. Gu, I. L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G. F. Neumark, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6206–6207; c) X. Wang, C. J. Summers, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 423–426.
- [4] a) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897–1899; b) L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Golderger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1231–1236; c) C. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. Meng, C. S. Lee, S. Fan, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 838–841.
- [5] H.-W. Suh, G.-Y. Kim, Y.-S. Jung, W.-K. Choi, D. Byun, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 044305.
- [6] a) J. Q. Hu, Q. Li, X. M. Meng, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 305–308; b) Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1689–1691.
- [7] M. C. Newton, P. A. Warburton, *Mater. Today* **2007**, *10*, 50–54.
- [8] a) Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947–1949; b) P. X. Gao, Y. Ding, W. J. Mai, W. L. Hughes, C. S. Lao, Z. L. Wang, *Science* **2005**, *309*, 1700–1704.
- [9] J.-H. Park, H.-J. Choi, Y.-J. Choi, S.-H. Soh, J.-G. Park, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 35–36.
- [10] X. Y. Kong, Y. Ding, R. S. Yang, Z. L. Wang, *Science* **2004**, *303*, 1348–1351.
- [11] J. Y. Lao, J. G. Wen, Z. F. Ren, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1287–1291.
- [12] a) X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1625–1631; b) M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. D. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *114*, 2511–2514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2405–2408; c) E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1869–1871; d) A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 997–1000; e) C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1613–1615; f) J. Xu, N. Q. Wu, C. Jiang, M. Zhao, J. Li, S. Li, S. X. Mao, *Small* **2006**, *2*, 1458–1461.
- [13] J. She, Z. Xiao, Y. Yang, S. Deng, J. Chen, G. Yang, N. Xu, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2015–2022.
- [14] Z. L. Wang, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1987–1992.
- [15] S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14958–14959.

- [16] a) Z. Li, Y. Xie, Y. Xiong, R. Zhang, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1518–1521; b) C. Y. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. Pellechia, H.-C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3576–3586; c) Z. Li, Y. Xiong, Y. Xie, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2303–2308; d) H. Thakuria, B. M. Borah, G. Das, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 524–529; e) H. Liu, J. Yang, J. Liang, Y. Huang, C. Tang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 1287–1291.
- [17] a) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714; b) M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469–472; c) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780–4795; d) B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207–211.
- [18] S. Jung, W. Cho, H. J. Lee, M. Oh, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1487–1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1459–1462.
- [19] a) S.-C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 734–737; b) M. Han, X. Gao, J. Su, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 631–635; c) L. Wang, W. H. Tan, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 84–88; d) F. Wang, X. Xue, X. Liu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 920–923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 906–909; e) F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642–5643; f) C. Jiang, F. Wang, N. Wu, X. Liu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4826–4829; g) F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, DOI:10.1039/b809132n.
- [20] a) M. Oh, C. A. Mirkin, *Nature* **2005**, *438*, 651–654; b) K. H. Park, K. Jang, S. U. Son, D. A. Sweigart, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8740–8741; c) X. Sun, S. Dong, E. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13102–13103; d) W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024–9025; e) M. P. Suh, H. R. Moon, E. Y. Lee, S. Y. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4710–4718; f) S. Jung, M. Oh, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2079–2081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2049–2051; g) F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. Van den Berg, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, B. Chaudret, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130; h) W. Cho, H. J. Lee, M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16943–16946; i) Y.-M. Jeon, G. S. Armatas, D. Kim, M. G. Kanatzidis, C. A. Mirkin, *Small* **2009**, *5*, 46–50; j) W. Lin, W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 660–668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 650–658; k) W. J. Rieter, K. M. Pott, K. M. L. Taylor, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11584–11585; l) K. M. L. Taylor, W. J. Rieter, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14358–14359.
- [21] M. Oh, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5618–5620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5492–5494.