

# Herstellung von Metalloxid-Nanoröhren in neutraler wässriger Lösung mithilfe des photokatalytischen Effektes\*\*

Dong Sik Kim,\* Yang Yang, Hyunbin Kim, Andreas Berger, Mato Knez, Ulrich Gösele und Volker Schmidt

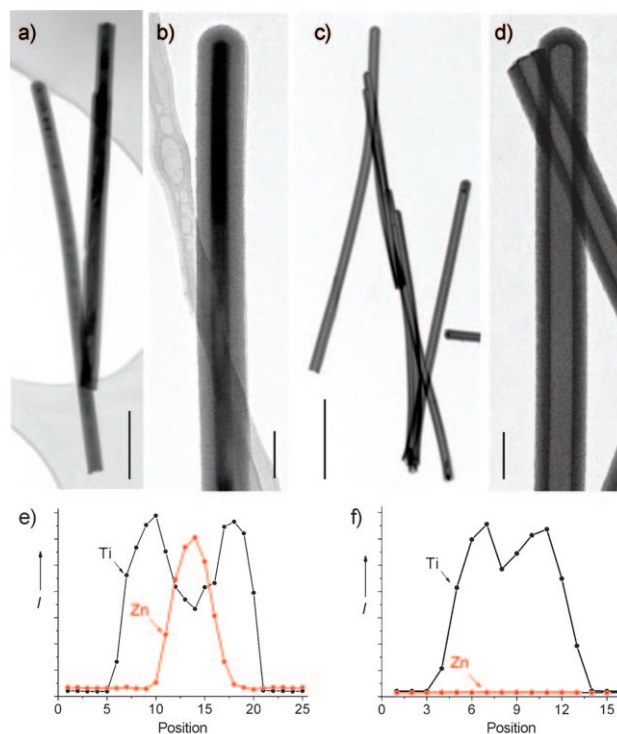
Im Gedenken an Ulrich Gösele

Nanoröhren sind von großem Interesse wegen der Möglichkeit ihres Einsatzes in Katalysatoren,<sup>[1]</sup> Wirkstofftransportern<sup>[2]</sup> oder Terahertz-Schaltkreisen.<sup>[3]</sup> Für die Herstellung derartiger hohler Nanostrukturen wurden verschiedene Ansätze diskutiert: katalytisches Wachstum,<sup>[4]</sup> Umwandlung von Nanodrähten in Nanoröhren mithilfe des Kirkendall-Effekts,<sup>[5]</sup> die Verwendung poröser Template,<sup>[6]</sup> hydrothermale Synthese auf Basis von Ionenaustauschreaktionen,<sup>[7]</sup> Selbstorganisation<sup>[8]</sup> und Gasphasensynthese.<sup>[9]</sup> Alternative Methoden, besonders solche mit einer einfacheren und direkten Herangehensweise, könnten aber völlig neue Ansätze für das Design derartiger Nanomaterialien ergeben.

Hier soll ein neues Konzept zur Erzeugung von Nanoröhren auf Basis des photokatalytischen Effektes am Beispiel von ZnO-TiO<sub>2</sub> and CuO-TiO<sub>2</sub> Kern-Schale-Nanodrähten vorgestellt werden. Durch Reaktion in neutraler, wässriger Lösung unter UV-Licht entstehen aus diesen Nanodrähten oxidische Nanoröhren mit gleichmäßiger, einstellbarer Wanddicke. Für die Röhrenbildung wird ein Mechanismus vorgeschlagen.

Die morphologischen Untersuchungen der Nanodrähte und -röhren erfolgte mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM); Details der Probenherstellung sind im *Experimentellen* beschrieben. Abbildung 1a zeigt typische TiO<sub>2</sub>-beschichtete ZnO-Nanodrähte; die gleichmäßig 25 nm dicke, amorphe TiO<sub>2</sub>-Hülle auf einem einkristallinen ZnO-Nanodraht ist in Abbildung 1b erkennbar. Das durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) gewonnene Intensitätsprofil (Abbildung 1e) zeigt den für einen derartigen Kern-Schale-Nanodraht typischen Verlauf, d.h. hohe Intensitäten für Zn und Ti im Kern bzw. in der Hülle.

Im Verlauf der zweistündigen UV-Bestrahlung der Proben in neutraler, wässriger Lösung bildeten sich Nanoröhren mit gleichmäßig dicken, glatten Wänden (Abbildung 1c,d für eine vergrößerte Ansicht einer einzelnen Na-



**Abbildung 1.** a) Typische TEM-Aufnahme von einkristallinen ZnO-Nanodrähten mit 25 nm dicker, durch Atomlagenabscheidung aufgebracht TiO<sub>2</sub>-Schicht; Maßstab: 250 nm. b) Vergrößerte Ansicht eines ZnO-TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Nanodrahtes; Maßstab: 250 nm. c) Typische TEM-Aufnahme von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren nach 2 h UV-Belichtung in wässriger Lösung; Maßstab: 650 nm. d) Vergrößerte Ansicht einer TiO<sub>2</sub>-Nanoröhre; Maßstab: 100 nm. e) EDX-Linienscan quer über einen einzelnen ZnO-TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Nanodraht. f) EDX-Linienscan quer über eine einzelne TiO<sub>2</sub>-Nanoröhre.

noröhre). Das ZnO ist vollständig aus dem Kern entfernt, die Reaktion lässt die TiO<sub>2</sub>-Hülle ohne jegliche Strukturveränderungen oder Zerstörungen zurück. Der EDX-Linienscan quer über eine Nanoröhre zeigt nur das Ti-Signal in der Hülle, die Zn-Intensität ist in der gesamten Struktur unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze (Abbildung 1 f).

Hinsichtlich des zugrunde liegenden Ätzmechanismus zur Bildung der Nanoröhren wird ein photokatalytischer Effekt vorgeschlagen. Es ist bekannt, dass bei der photokatalytischen Reaktion von Wasser mit TiO<sub>2</sub> H<sup>+</sup>-Ionen erzeugt werden.<sup>[12,13]</sup> Sobald eine Sättigung mit H<sup>+</sup>-Ionen in der Nähe der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche unter UV-Bestrahlung in der wässrigen Lösung erreicht ist, könnten H<sup>+</sup>-Ionen durch die TiO<sub>2</sub>-Hülle

[\*] Dr. D. S. Kim, Dr. Y. Yang, Dr. H. Kim, Dr. A. Berger, Dr. M. Knez, Dr. U. Gösele, Prof. V. Schmidt  
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik  
Weinberg 2, 06120 Halle (Deutschland)  
Fax: (+49) 345-551-1223  
E-Mail: dskim@mpi-halle.de

[\*\*] H.K. und M.K. danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF 03X5507) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, die weiterhin im Rahmen eines deutsch-israelischen Projektes (DIP-K.6.1) unterstützt wurde.

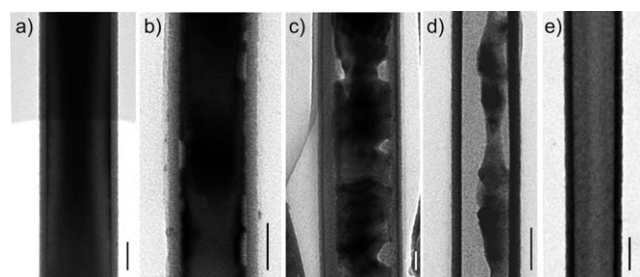
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903997> zu finden.

zum ZnO Kern des Nanodrahtes diffundieren. Die Diffusionslänge der  $H^+$ -Ionen ist offensichtlich größer als 50 nm, da Nanoröhren mit 50 nm dicker Hülle gezielt hergestellt werden konnten. An der ZnO-TiO<sub>2</sub>-Grenzfläche kommt es nachfolgend zu einer kontinuierlichen chemischen Reaktion. Um die Diffusion der  $H^+$ -Ionen durch die oxidische Hülle zu bestätigen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: ZnO-Nanodrähte mit einer 32 nm dicken TiO<sub>2</sub>-Hülle (auf Si-Substrat) wurden 2 h einer stark sauren Lösung (0.1 M HCl, pH 1) ohne UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur ausgesetzt. Tatsächlich bildeten sich auch in diesem Fall TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren infolge der chemischen Reaktion des ZnO mit den durch die TiO<sub>2</sub>-Hülle diffundierten  $H^+$ -Ionen (siehe Abbildung S1, Hintergrundinformationen).

Die Reaktionen an der photokatalytisch aktiven TiO<sub>2</sub> Oberfläche sowie der Grenzfläche zum ZnO könnten daher gemäß den Gleichungen (1) und (2) ablaufen ( $h^+$  = photoangeregtes Elektronenloch). ZnO mit adsorbierten  $H^+$ -Ionen, die entsprechend Reaktion (1) entstanden sind, könnte sich unter UV-Bestrahlung auch nach Gleichung (3) zersetzen.<sup>[14]</sup> Der pH-Wert der neutralen, wässrigen Lösung änderte sich im Verlauf der Reaktion nicht.



Die Entstehung der Nanoröhren wurde mit einer Serie von TEM-Aufnahmen charakterisiert (Abbildungen 2). Im Anfangsstadium der Reaktion bilden sich kleine Hohlräume



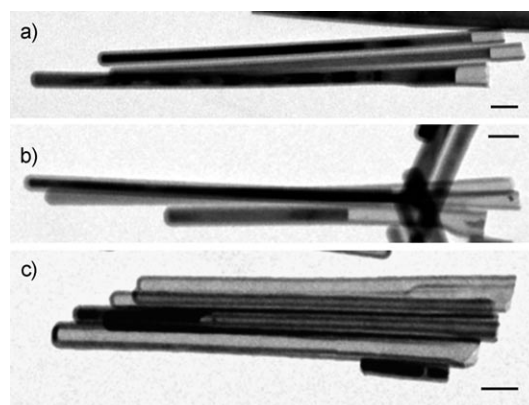
**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen von ZnO-TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Nanodrähten nach UV-Bestrahlung; a) 0, b) 10, c) 30, d) 60, e) 120 min; Maßstab: 50 nm.

im ZnO-Kern an der Grenzfläche zur TiO<sub>2</sub>-Hülle (Abbildung 2b). Mit fortschreitender Reaktion (Abbildung 2c) vergrößern sich diese, um letztlich zu verschmelzen (Abbildung 2d); nach 2 h UV-Bestrahlung sind die meisten Nanodrähte hohl (Abbildung 2e).

Aus Abbildung 2b,c kann abgeleitet werden, dass ein von der Oberflächenorientierung abhängiges Ätzverhalten vorliegt, das man unter speziellen Ätzbedingungen deutlicher beobachten kann.<sup>[15]</sup> Die Adsorption der  $H^+$ -Ionen entsprechend Gleichung (3) erfolgt vorrangig an der O-terminierten Oberfläche des ZnO, sodass sich die ZnO-Oberfläche mit

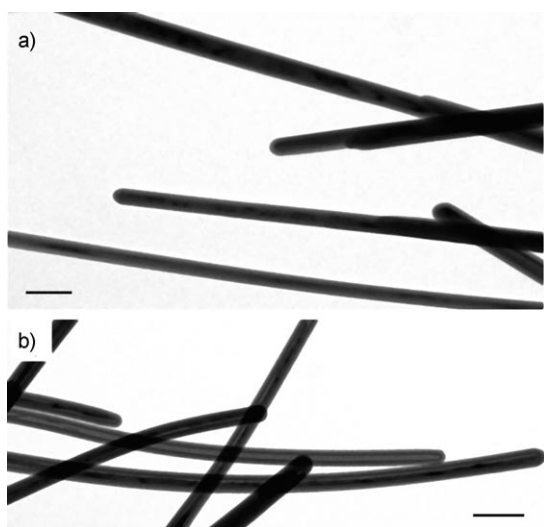
fortschreitender Reaktion stark aufräut. Im weiteren Verlauf diffundieren die durch die Zersetzung entstehenden  $Zn^{2+}$ -Ionen durch die amorphe TiO<sub>2</sub>-Hülle, und die gebildeten H<sub>2</sub>O-Moleküle werden der photokatalytischen Reaktion an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche zugeführt.

Die Effizienz der Ätzreaktion hängt möglicherweise von der Kristallinität des TiO<sub>2</sub> ab; wie oben beschrieben, wurden die ZnO-Nanodrähte unter den gewählten Bedingungen allerdings auch bei Vorhandensein einer amorphen TiO<sub>2</sub>-Hülle geätzt. Anzumerken ist, dass die Auflösung des ZnO-Kerns der Nanodrähte auch an den offenen Enden der photokatalytisch aktiven Nanodrähte durch die Reaktionen (1–3) erfolgt.  $H^+$ -Ionen, die durch direkte Wasserspaltung an der ZnO-Oberfläche unter UV-Licht erzeugt wurden, regen in diesem Fall die Ätzreaktion an.<sup>[16]</sup> Um dieses Phänomen zu bestätigen, wurden ZnO-Nanodrähte mit einer Aluminiumoxidhülle, die keinerlei photokatalytische Aktivität aufweist, umgeben. Nach der Präparation dieser Kern-Schale-Nanodrähte auf einem TEM-Netzträger wurde die Probe in wässriger Lösung mit UV-Licht bestrahlt. Abbildung S2 (Hintergrundinformationen) zeigt ein EDX-Spektrum eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Kern-Schale-Nanodrahtes. Die Zersetzung der ZnO-Kerne dieser Nanodrähte beginnt an den offenen Enden und nicht an der Grenzfläche zur Hülle (Abbildung 3). Nach 4 h UV-Bestrahlung haben sich die meisten Kern-Schale-Nanodrähte in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren umgewandelt.



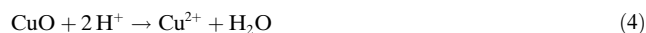
**Abbildung 3.** TEM-Aufnahmen von ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kern-Schale-Nanodrähten nach UV-Bestrahlung; a) 10 min, b) 30 min, c) 4 h; Maßstab: 100 nm.

Zur Verallgemeinerung der vorgestellten Methode wurde das Konzept auf ein anderes Metalloxid, CuO, angewendet. CuO-Nanodrähte wurden dazu mit einer 25 nm dicken, amorphen TiO<sub>2</sub>-Hülle umgeben. Abbildung 4a zeigt eine typische TEM-Aufnahme von derartigen CuO-TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Nanodrähten; ein EDX-Linienscan ist in Abbildung S3 (Hintergrundinformationen) dargestellt. Abbildung 4b zeigt die binnen 2 h UV-Bestrahlung entstehenden TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren. In diesem Fall könnten an der TiO<sub>2</sub>-Hülle gebildete  $H^+$ -Ionen mit dem CuO-Kern des Nanodrahtes



**Abbildung 4.** a) Typische TEM-Aufnahme von auf TEM-Netzträgern gewachsenen CuO-Nanodrähten mit 25 nm dicker, durch Atomlagenabscheidung aufgebracht TiO<sub>2</sub>-Schicht; Maßstab: 200 nm. b) Typische TEM-Aufnahme von TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren nach 2 h UV-Bestrahlung in wässriger Lösung; Maßstab: 200 nm.

entsprechend Gleichung (4) reagieren. Die entstandenen Cu<sup>2+</sup>-Ionen diffundieren anschließend durch die TiO<sub>2</sub>-Wand.



Der hier vorgestellte Ansatz ist hoch selektiv, gut steuerbar und funktioniert in neutraler, wässriger Lösung. Form und Morphologie der hohlen Nanostrukturen sind flexibel gestaltbar. So könnten mit dieser simplen Methode z. B. hohle Kugeln und mehrwandige Metalloxid-Nanoröhren hergestellt werden. TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren-Anordnungen, die unter Verwendung von epitaktisch oder nicht epitaktisch gewachsenen ZnO-Nanodrähten auf Substraten erzeugt wurden,<sup>[17]</sup> könnten Anwendung für die Energiegewinnung finden.<sup>[18]</sup>

Wir haben hier eine einfache und effiziente Methode zur Herstellung oxidischer Nanoröhren auf der Grundlage des photokatalytischen Effektes vorgestellt. H<sup>+</sup>-Ionen, die lokal an der Oberfläche des TiO<sub>2</sub> der Nanodrahthülle durch Wasserspaltung unter UV-Licht erzeugt werden, diffundieren zu den ZnO- oder CuO-Kernen und bewirken letztlich die Bildung oxidischer Nanoröhren. Dieser Ansatz kann genutzt werden, um TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen unterschiedlicher Gestalt zu präparieren. Weiterhin sollte es möglich sein, andere Materialien, wie MgO, CdS oder ZnS, als reaktive Nanotemplate einzusetzen. Da MgO-Nanodrähte häufig mit einem quadratischen Querschnitt hergestellt werden, könnten auch quadratische TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren erzeugt werden.

## Experimentelles

**Präparation der Kern-Schale-Nanodrähte:** Über Dampfphasenabscheidung wurden einkristalline ZnO-Nanodrähte auf Si-Substraten hergestellt. Die dabei erzeugten ZnO-Nanodrähte hatten typischerweise einen Durchmesser von 20–100 nm bei einer Länge von einigen µm. Details der experimentellen Methode sind in Lit. [10] beschrieben.

Für das Wachstum von CuO-Nanodrähten fanden blanke Cu-TEM-Netze sowohl als Materialquelle wie auch als Substrat Anwendung. Auf einer Quarzschale wurden diese 2 h in Luft bei 475 °C in einem Röhrenofen getempert.<sup>[11]</sup> Der Durchmesser der CuO-Nanodrähte lag bei 30–100 nm, die Länge betrug einige µm. Die so präparierten Nanodrähte wurden durch Atomlagenabscheidung gleichmäßig mit TiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet. Die verwendeten Vorstufen waren Titanisopropoxid (TIP) und entionisiertes Wasser für die TiO<sub>2</sub>-Abscheidung oder Trimethylaluminium (TMA) und entionisiertes Wasser für die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung. Die Abscheidung von TiO<sub>2</sub> erfolgte bei einer Temperatur von 70 °C in N<sub>2</sub>-Atmosphäre; die Steuerung der Schichtdicke erfolgte hauptsächlich über die Zahl der Reaktionszyklen. Im Fall der TiO<sub>2</sub>-Schicht wurden z. B. 350 Reaktionszyklen realisiert, um eine Schichtdicke von 12,5 nm zu erzielen, oder 650 Zyklen für eine 25 nm dicke Schicht. Mit 25 Zyklen wurde eine 12 nm dicke Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht aufgebaut.

Für die Ätzexperimente wurden die Kern-Schale-Nanodrähte durch die folgenden Schritte auf TEM-Netzträger aufgebracht: Abkratzen der Nanodrähte vom Substrat mit einem scharfen Messer, Abscheiden in einem kleinen Gefäß mit Methanol, 10 s Ultraschallbehandlung, kurzzeitiges Einbringen eines TEM-Netzträgers und anschließendes Trocknen an Luft. Der letzte Schritt wurde zweimal wiederholt. Der so präparierte Träger wurde in einen kleinen, mit Wasser gefüllten Glaskolben überführt und dieser mit einem Abstand von 10 cm unter einer UV-Lampe (UVP Inc.) positioniert. Das UV-Licht hatte eine Wellenlänge von 254 nm, die Leistung betrug 15 W. Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur. Im Fall der TiO<sub>2</sub>-CuO-Kern-Schale-Nanodrähte wurden die TEM-Netzträger ohne weitere Behandlung der UV-Strahlung in Wasser ausgesetzt.

Die Mikrostruktur sowie die morphologischen Veränderungen der Kern-Schale-Nanodrähte wurden transmissionselektronenmikroskopisch untersucht, die Bestimmung der Elementverteilung erfolgte mithilfe von energiedispersiver Röntgenmikrobereichsanalyse (EDX) im TEM-Rastermodus.

Eingegangen am 20. Juli 2009,

veränderte Fassung am 3. September 2009

Online veröffentlicht am 26. November 2009

**Stichwörter:** Elektronenmikroskopie · Kern-Schale-Nanodrähte · Materialwissenschaften · Nanoröhren · Photochemie

- [1] R. Tenne, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 103–111.
- [2] R. Singh, D. Pantarotto, D. McCarthy, O. Chaloïn, J. Hoebeke, C. D. Partidos, J.-P. Briand, M. Prato, A. Bianco, K. Kostarelos, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4388–4396.
- [3] A. Akturk, N. Goldsman, G. Pennington, A. Wickenden, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 166803.
- [4] a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605; b) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- [5] H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 627–631.
- [6] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **2002**, *296*, 1997.
- [7] X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2229–2238.
- [8] S. Mukherjee, K. Kim, S. Nair, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6820–6826.
- [9] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, *360*, 444–446.
- [10] D. S. Kim, R. Scholz, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2008**, *4*, 1615–1619.
- [11] X. C. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1333–1338.
- [12] a) A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38; b) M. S. Wrighton, D. S. Ginley, P. T. Wolczanski, A. B. Ellis, D. L. Morse, A. Linz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 1518–1522.

- [13] R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1290–1298.
  - [14] J.-S. Lee, T. Kato, A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1179–1183.
  - [15] Y. Yang D. S. Kim, Y. Qin, A. Berger, R. Scholz, H. Kim, M. Knez, U. Gösele, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13920–13921.
  - [16] K.-S. Ahn, Y. Yan, S.-H. Lee, T. Deutsch, J. Turner, C. E. Tracy, C. L. Perkins, M. Al-Jassim, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B956–B959.
  - [17] D. S. Kim, R. Ji, H. J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2007**, *3*, 76–80.
  - [18] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807–2824.
-