

Selektive Ultraschall-Kavitation an strukturierten hydrophoben Oberflächen**

Valentina Belova, Dmitry A. Gorin, Dmitry G. Shchukin und Helmuth Möhwald*

Beim Kollaps von durch Ultraschall in Lösung erzeugten Kavitationen herrschen außerordentliche Temperatur- und Druckverhältnisse vor. Dieser Effekt macht die Sonochemie zu einem vielversprechenden, umweltschonenden Verfahren, um chemische Prozesse bei sehr hohen Drücken (ca. 5000 K) und Temperaturen (ca. 1000 atm) auszuführen,^[1–6] wobei der Reaktor nahe Umgebungsbedingungen betrieben werden kann.^[7,8] Die außerordentlich hohe Abkühlgeschwindigkeit ermöglicht die Synthese von Materialien wie katalytisch aktiven Nanopartikeln, optischen und elektronischen Bauelementen weit entfernt von Gleichgewichtsbedingungen.^[9–11] Wir zeigen hier, wie die Keimbildung von Gasblasen an Oberflächen im wässrigen Medium mithilfe der Oberflächenbeschaffenheit gesteuert werden kann. Durch Manipulation der molekularen Zusammensetzung der Oberfläche wird eine laterale Struktur mit definierter Rauigkeit und definierten chemischen Eigenschaften hergestellt. Dies eröffnet Möglichkeiten für innovative Oberflächenchemie und die physikalische Untersuchung der Keimbildung von Gasblasen. Für die Vorgänge an manipulierten Oberflächen wurde ein Modell entwickelt, in dem die hemmende Wirkung der Oberfläche auf die schallinduzierte Kavitationsbildung zum Tragen kommt.

In den letzten Jahren hat sich die Sonochemie von einer „exotischen Kunst“ zu einem vielversprechenden Zweig der Materialwissenschaften weiterentwickelt. So wurde Ultraschall eingesetzt, um Oberflächen mit einer definierten Rauigkeit und bestimmten Adhäsionseigenschaften oder mit einer spezifischen elektrochemischen und katalytischen Aktivität herzustellen.^[12,13] Außerdem wird er sowohl in der Industrie als auch in der Forschung routinemäßig zur Reinigung von Oberflächen genutzt.^[14] Selten wird jedoch der Frage nachgegangen, ob und wie die Oberfläche den Kavitationsvorgang beeinflusst. Dabei sollte es doch möglich sein, da-

durch die Modifikation der Oberflächenenergien zu steuern.^[15,16] Dies sollte nicht nur für ebene Oberflächen, sondern auch für Mikropartikel und deren Dispersionen sowie mikroporöse Materialien gelten.^[17]

Die nächstliegende Methode für die Manipulation der Oberflächeneigenschaften ist Mikrodruck. Dadurch ist es möglich, kleinste Areale unterschiedlicher hydrophober Eigenschaften auf einem Substrat nebeneinander zu platzieren und unter identischen Bedingungen zu vergleichen.^[18–21] Dies gilt natürlich auch für den Schalldruck, da entsprechende Wellenlängen im Bereich von wenigen Millimetern liegen.^[1–5,22] Schwerpunkt unserer Forschungen ist die Aufklärung des Mechanismus, der eine Vielzahl von Möglichkeiten eröffnet, Mikrorauigkeit lokal zu beeinflussen und die Oberflächenchemie zu bestimmen, was für ein breites Anwendungsfeld von Bedeutung ist.

Im Abbildung 1 sind die Szenarien der Gasblasenbildung an hydrophilen und hydrophoben Oberflächen sowie in der Volumenphase dargestellt.^[6,23,24] Zur Klärung des Oberflächeneinflusses kann die Kontinuumsnäherung analog zu Brennen verwendet werden.^[25] Die Energie einer Gasblase

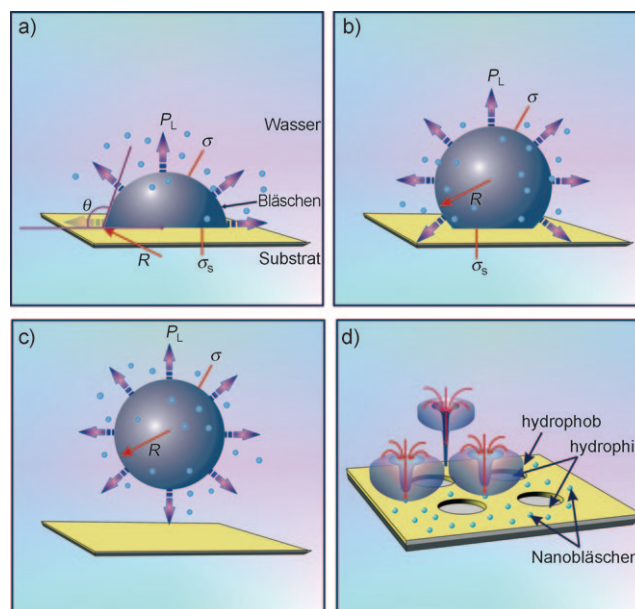


Abbildung 1. Vergleich von Keimbildung und -wachstum einer Kavitationsgasblase an a) hydrophober und b) hydrophiler Oberfläche sowie c) in der Volumenphase. Der Druck P setzt sich aus dem Dampfdruck P_v , dem Gasdruck P_g und dem Schalldruck P_s zusammen, der den Außendruck P_L erheblich übersteigt. d) Mechanismus der selektiven Gasblasenkeimbildung an hydrophil/hydrophob mikrostrukturierten Oberflächen.

[*] Dr. V. Belova, Dr. D. A. Gorin, Dr. D. G. Shchukin, Prof. H. Möhwald
Abteilung Grenzflächen, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam-Golm (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9202
E-Mail: helmuth.moehwald@mpikg.mpg.de
Homepage: <http://www.mpg.de/english/04-interfaces/director/contact/index.html>

[**] Die Arbeit wurde durch BMBF, EU 6th unterstützt. Die Autoren danken Dr. J. Hartmann, Dr. T. Borodina, R. Pitschke und A. Heilig für die Hilfe bei SEM- und AFM-Messungen und Dr. B. Porohonski für die Hilfe mit ImageJ-Software. Wir danken A. Kretschmar und J. von Szada-Borrowski für die Vorbehandlung der Proben bei allen Experimenten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002069> zu finden.

mit dem Radius R an einer Oberfläche setzt sich zusammen aus einem positiven Oberflächenterm mit der Spannung σ und $g(\theta) = 2 + 3\cos\theta - \cos^2\theta$, einer geometrischen Funktion, die vom Kontaktwinkel θ abhängt,^[26] und einem Volumenterm $E_b = -\pi/3 R^3 g(\theta) P$. Der Druck P resultiert aus dem Schalldruck P_A (überwiegender Anteil),^[27] dem Partialdruck P_G des Gases und dem Dampfdruck P_V der Flüssigkeit: $P = P_A + P_G + P_V$.^[28] Verglichen mit der Volumenarbeit ($P_A \geq 1 \text{ atm}$) können weitere Beiträge vernachlässigt werden. Die Ableitung der Summe nach Energie und Radius liefert [Gl. (1)].

$$\Delta E = \frac{4\pi \sigma^3}{3 P^2} g(\theta) \quad (1)$$

Ein Beispiel, das auf typischen Werten von P , σ und $g(\theta)$ beruht, ist in Abbildung 2 gegeben. Auffallend ist die Tatsache, dass der geometrische Faktor $g(\theta)$ für beide Energiebeiträge gleich ist und innerhalb des gemessenen Kontaktwinkelbereichs um den Faktor 5 variiert. Man sieht auch, dass in unserem praktischen Beispiel die Energiebarriere um den Faktor 1.5 kleiner als in der Volumenphase ($\theta = 0^\circ$) und sehr hoch ist ($> 10^6 kT$). Demzufolge würde man eine begünstigte Keimbildung an Oberflächen erwarten (insbesondere an hy-

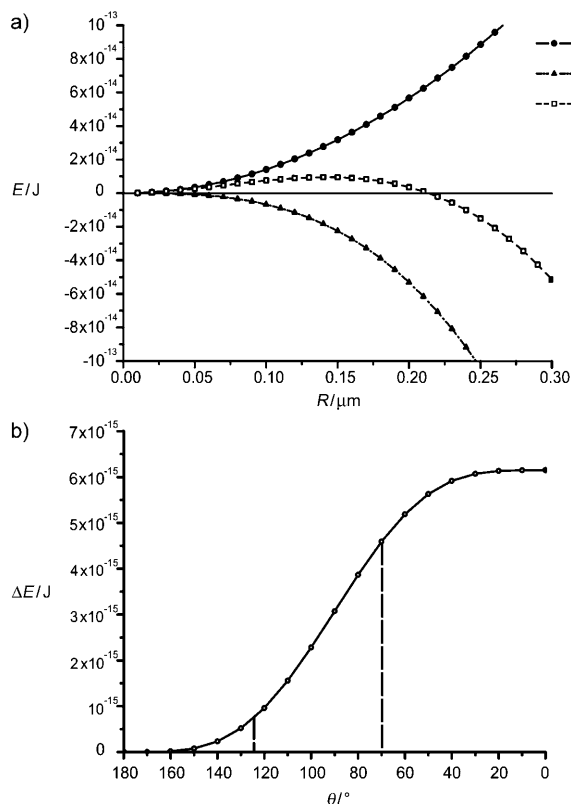


Abbildung 2. a) Abhängigkeit der Volumenarbeit (E_b), der Oberflächenenergie (E_s) und deren Überlagerung ($E_s + E_b$) vom Radius R der Gasblase; b) Energiebarriere für die Keimbildung als Funktion des Kontaktwinkels θ . Der untersuchte Bereich ist mit senkrechten Linien eingegrenzt. Für die Rechnungen wurde von der Oberflächenspannung des Wassers (72 mN m^{-1}) und von einem Druck von 10 atm ausgegangen, was höchster Ultraschall-Leistung entspricht.

drophoben), wobei die thermische Keimbildung unwahrscheinlich bleibt. Für die Berechnung ist es unerheblich, ob die Gasblasen eine Folge zufälliger Ereignisse sind, die sich an der hydrophoben Oberfläche häufen, (Sekundärkeimbildung), oder ob sie aus einem Primäreignis hervorgehen (siehe unten).

Als Substrat für die indirekte Messung der Kavitationsgeschwindigkeiten fungierte Aluminium. Als ein sehr weiches Material sollte es besonders geeignet dafür sein, die Auswirkungen der während des Blasenkollapses gebildeten Jets zu beobachten. Die Oberfläche des Aluminiums wurde mit einem Gemisch aus *n*-Octadecylphosphorsäure und Octadecanethiol bedruckt. Nach einem Ätzzvorgang adsorbiert der Großteil des amphiphilen Materials an der hydrophoben Oberfläche, und zylindrische hydrophile Bereiche bilden sich (Hintergrundinformationen). Abbildung 3 a,b zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Aluminiumoberflächen bei verschiedenen Vergrößerungen. Die dunklen Bereiche sind hydrophil mit einem Kontaktwinkel von 70° . Sie machen nur einen geringen Flächenanteil aus, und somit kann der makroskopisch gemessene Kontaktwinkel von 125° der hydrophoben Oberfläche zugeordnet werden. Für die Ultraschallbehandlung wurde eine flache Sonotrode (3.14 cm^2) auf einer Höhe von 1.5 cm über der Aluminiumplatte platziert. Das Bad wurde mithilfe eines Thermostaten auf einer konstanten Temperatur gehalten ($\pm 1 \text{ K}$). Die Schallwellen (20 kHz) trafen senkrecht auf die Oberfläche, die akustische Leis-

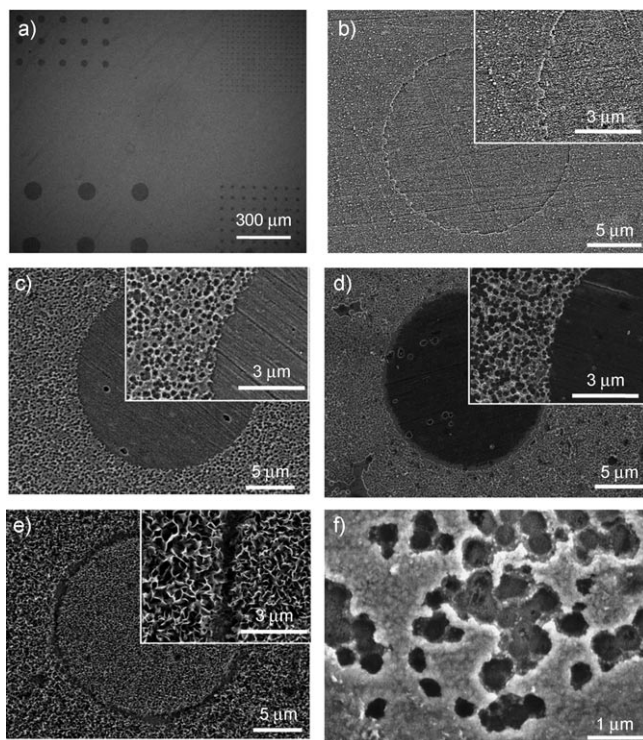


Abbildung 3. ESEM- (a) und SEM-Bilder (b–f) einer strukturmodifizierten Al-Platte vor (a,b) und nach der Ultraschallbehandlung: c) 10 min, d) 30 min, e) hochauflösende Abbildung der hydrophoben Oberfläche mit Defekten nach 30 min, f) nach 40 min. Der innere kreisrunde Bereich ist hydrophil, die Außenbereiche sind hydrophob. Die Temperatur während des Experiments betrug 340 K. Weitere Details siehe Text.

tungsdichte war lateral gleichmäßig verteilt und konnte zwischen 29 und 51.3 W cm^{-2} variiert werden. Abbildung 3 c,d zeigt, dass die hydrophilen Bereiche unbeeinflusst bleiben, während die hydrophobe Oberfläche offensichtlich durch den Ultraschall verändert wurde. Die entstandenen Defekte sind kleiner als $0.5 \mu\text{m}$ (Abbildung 3 e). Die gesamte bedruckte Oberfläche wurde, wie in Abbildung 3 c,d gezeigt, untersucht; dies bestätigte den eindeutigen Unterschied zwischen flachen Bereichen und den sie umgebenden, deformierten Bereichen mit einer konstanten Nanorauigkeit (Hintergrundinformationen, Abbildung S3).

Bei fortgesetzter Beschallung wurden auch die hydrophilen Areale modifiziert, wobei die Grenze zwischen den kreisrunden hydrophilen Bereichen und der hydrophoben umgebenden Oberfläche sichtbar blieb (Abbildung 3 f). Die drastische Veränderung der Oberflächenstruktur kann dadurch erklärt werden, dass die zunächst entstandenen Defekte eine Folge der Sekundärkeimbildung sind.^[24,29] Diese Befunde bestätigen die aus Gleichung (1) resultierende Erwartung, dass größere Kontaktwinkel eine niedrigere Energiebarriere zu Folge haben und die Keimbildung bevorzugt an hydrophoben Oberflächen stattfindet.

Um eine Quantifizierung der Keimbildung vorzunehmen, wurden die SEM-Aufnahmen der Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen, Beschallungsdauern und Ultraschall-Leistungsdichten angefertigt wurden, quantitativ analysiert. Die Zahl der Defekte pro Fläche (Referenzareal $7 \times 5 \mu\text{m}^2$) ist in Abbildung 4 dargestellt. Es kann zwischen zwei Phasen in der Beschallungsdauer unterschieden werden: Der anfängliche, flache Verlauf lässt darauf schließen, dass ursprünglich entstandene Nanobläschen sich an der hydrophoben Oberfläche ansammeln, um den durch Gleichung (1) beschriebenen Keim zu bilden. Danach steigt die Defektdichte steil an. Nach dem Überschreiten des Maximums flacht die Kurve infolge der Verschmelzung der Löcher erneut ab. Die Keimbildungsgeschwindigkeit steigt bei Erhöhung der Temperatur von 293 auf 340 K um das Doppelte (vgl. Unterschiede bei 5 min und 10 min; Hintergrundinformationen, Abbildung S2). Die Unterschiede in der Ultraschall-Leistung sind am deutlichsten bei 293 K. Dies lässt auf einen Schwellenwert schließen für die Geschwindigkeit als Funktion der Beschallungsleistungsdichte. Die Leistungsdichte korrespondiert zum Schalldruck P_A , der aufgrund seiner Wurzelabhängigkeit von der Leistungsdichte nur um 30 % variiert.

Um Ultraschall als alleinige Ursache der Veränderungen auf der Oberfläche zu bestätigen, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt:

- Es ist bekannt, dass sich auch durch Hitze Furchen in der Oberfläche bilden können. Deshalb wurden die Proben ohne Ultraschalleinwirkung längere Zeit siedendem Wasser ausgesetzt, wobei keine entsprechenden Oberflächenveränderungen festgestellt wurden (Hintergrundinformationen, Abbildung S4b).
- Durch Plasmaätzen wurde das Tensid von den bedruckten Arealen entfernt und die Vollständigkeit mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen verifiziert (Winkel unter 20°). Die so gesäuberten Proben wurden ebenfalls Ultraschall ausgesetzt, und

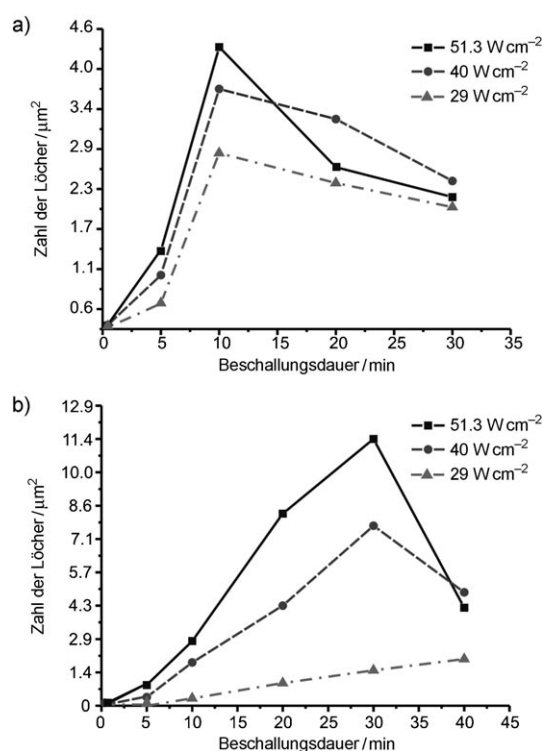


Abbildung 4. Lochdefektdichte für unterschiedliche Ultraschall-Leistungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer: a) bei 340, b) bei 293 K (der Lochdurchmesser auf dem hydrophilen Areal beträgt $19.2 \mu\text{m}$, Lochabstand $67.2 \mu\text{m}$). Die Dichte wurde für hydrophobe Areale kalkuliert und kann für Behandlungen von weniger als 30 min Dauer gegenüber jener des hydrophilen Bereichs vernachlässigt werden.

die beiden vorher klar getrennten Bereiche zeigten identische Zerstörungsbilder auf (Hintergrundinformationen, Abbildung S4a).

Außerdem wurde die Stabilität der Oberflächenstruktur während der Beschallung überprüft. Innerhalb von 10 min bei maximaler Leistungsdichte veränderte sich der Kontaktwinkel von 125° auf 120° , und nach 60 min sank er auf 70° . Demzufolge konnten nur die ersten 10 min für quantitative Auswertungen herangezogen werden. Für die Auswirkungen längerer Beschallungszeiten sollten andere, stabilere Materialien verwendet werden.

Zwar konnten wir keinen Grenzwert für die Keimbildung (wie ihn die Keimbildungstheorie erwarten lässt) bestimmen, wollen hier aber dennoch auf die Relevanz der variierten Parameter in Verbindung mit der Gleichung (1) eingehen. Die starke Abhängigkeit vom Kontaktwinkel wurde bereits diskutiert. Ein weiterer wichtiger Aspekt hängt mit der Oberflächenspannung σ zusammen, die mit der dritten Potenz in die Gleichung eingeht. σ kann sich durch Unreinheiten oder Partikel verändern, was eine Erklärung für die Zerstörung der hydrophilen Bereiche bei längeren Beschallungsdauern bietet. Gemäß unserem Modell tritt die Keimbildung also bevorzugt bei größeren Kontaktwinkeln auf und wird durch Erhöhung der Temperatur (hauptsächlich durch Verringerung von σ) und bei größerer Leistungsdichte der Beschallung beschleunigt.

Wie bereits erwähnt, ist eine thermisch induzierte Keimbildung angesichts der hohen Energiebarrieren unwahrscheinlich. Das Modell muss also folgendermaßen angepasst werden: Die Energieschwelle in Abbildung 2 ist ein Minimum im zeitlichen Verlauf, da sie dem maximalen Druck während des akustischen Zyklus entspricht. Bei den Druckschwankungen sinkt ΔE wegen der Kompression, bis der Wert verschwindend gering ist, was zu einem Nanobläschen führt, das durch den Laplace-Druck stabilisiert wird. Danach steigt ΔE mit der Erhöhung des Schalldrucks wieder an. Dieser Druck wächst schneller und wird größer, wenn die Oberflächenspannung geringer wird (Abbildung 2) und eine lokale Temperaturerhöhung auftritt, was die Keimbildung beschleunigt. Dieses Modell muss durch weitergehende Untersuchungen bei verschiedenen Oberflächenspannungen und Ultraschallfrequenzen überprüft werden.

Folgende Punkte sind für den Vergleich der Keimbildung in Lösung und an Oberflächen von Bedeutung:

- Der Schalldruck kann wegen der Reflexion der Schallwelle an der Oberfläche drastisch von dem im Volumen abweichen. Für geringe Entfernungen (μm) ist dies nicht von großer Relevanz, allerdings ist der Druck bei Abständen in der Größenordnung der Wellenlänge (cm) anders, und die entstandenen Bläschen können immer noch die Oberfläche erreichen.
- Trotz des Arbeitens mit einem Thermostat kann sich ein Temperaturgradient zwischen der Volumenphase und der Oberfläche sowie zwischen der Mitte und dem Rand des Gefäßes gebildet haben. Dies kann die Ursache für die geringere Keimbildungsgeschwindigkeit zu Beginn des Experiments sein.
- Schäden und Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche senken die Energiebarriere.

Der Durchmesser der auf der Oberfläche durch die Beschallung entstandenen Lochdefekte ist wesentlich kleiner, als entsprechend der Größe der Blasen vor dem Kollaps zu erwarten wäre (100 μm). Dieser Befund bedeutet, dass sich die Wirkung im Bläschenzentrum konzentriert, wo sich auch der Ausgangspunkt der Keimbildung befindet, und bestätigt den Einfluss des Jets, wie in Abbildung 1 gezeigt; allerdings sind auch Schockwellen, wenn sie nahe der Oberfläche entstehen, energiereich und können kleine Löcher verursachen.^[30,31] Wegen des kleiner werdenden Kontaktwinkels reduziert sich der Unterschied zwischen unterschiedlich behandelten Oberflächen mit der Zeit, sodass auch Jets und Schockwellen über den kreisförmigen Flächen entstehen können. Unser Vorhaben, nanoskalig flache Oberflächen zu präparieren und diese mithilfe ultradünner Schichten zu differenzieren, war erfolgreich. Das Ätzen verursachte einen Höhenunterschied von 100 nm, und tiefere hydrophile Bereiche können keine Gasreservoirs bereitstellen, wie es in den Experimenten von Lohse et al. an Hohlräumen in hydrophoben Vertiefungen der Fall war.^[32]

Fazit: Durch Strukturierung von Oberflächen konnten wir ein Modell der heterogenen Keimbildung der Gasblasen aufstellen. Die Auswirkungen auf die Oberfläche bestätigten unsere Erwartung bezüglich der Einflüsse von Oberflächenenergie, Temperatur und Ultraschall-Leistung. Zur weiteren

Untermauerung dieses Modells werden eine weitergehende Quantifizierung und theoretische Untersuchungen benötigt.

In der hier vorgestellten Arbeit lag der Schwerpunkt auf dem Keimbildungsverhalten der Kavitation, jedoch ist die Methode der chemischen Strukturierung ohne Veränderung der Oberflächentopologie auch für die Untersuchung des weiteren Wachstums der Gasblasen geeignet: Diese sollten bis zu 100 μm groß werden, und man könnte die Kontaktfläche weit unter diese Grenze bringen, um Untersuchungen an der Drei-Phasen-Grenze durchzuführen. Dies gibt uns eine zusätzliche Möglichkeit zur Oberflächenbehandlung mit Ultraschall in die Hand. Weitere quantitative Analysen sollten wegbereitend für die Nutzung des Ultraschalls für die geometrische und chemische Steuerung von Oberflächen und Schichten sein. Dies wäre ein bedeutender Schritt, um die Ultraschalltechnik in der Chemie und den Materialwissenschaften endgültig durchzusetzen.

Experimentelles

Materialien: Das Druckmaterial – Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) Sylgard-184 – und Härter wurden von Dow Corning GmbH bezogen. Das Härter/Präpolymer-Mischverhältnis betrug 1:10. Die Druckproduktion erfolgte in Kontakt mit einer Siliconvorlage. Die 10 \times 10 mm² große Vorlage wurde von GeSiM mbH geliefert. Die Aluminiumlegierung AA2024, zur Verfügung gestellt von EADS Deutschland, wurde als Modellsubstrat verwendet. Für alle Experimente wurden die 10 \times 20 mm² großen Aluminiumproben poliert und 15 min lang mit Methanol im Ultraschallbad gereinigt. Eine 100 nm dicke Aluminiumschicht wurde unmittelbar vor der Verwendung aufgedampft. Entsprechend Lit. [33] wurde die Zeit zwischen dem Aufdampfen und der Bildung der selbstorganisierten Monoschicht sehr kurz gehalten. Die Verzögerung betrug nie mehr als zwei Stunden. Octadecanthiol (ODT, 96% rein, Alfa Aesar), *n*-Octadecylphosphorsäure (ODPA, Alfa Aesar), Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Ethanol wurden verwendet wie erhalten. Die Stanzlösung wurde für jedes Experiment durch Lösen von ODT und ODPA in Ethanol frisch angefertigt. Das Auflösen wurde durch eine 10-minütige Behandlung im Ultraschallbad beschleunigt. Alle wässrigen Lösungen wurden mit entionisiertem Milli-Q-Wasser (Millipore) hergestellt.

Mikrokontaktdrucken und -ätzen (Hintergrundinformationen, Abbildung S1): Ein Gemisch aus ODPA (10 mm in Ethanol) und ODT (2 mm in Ethanol) wurde filtriert und tropfenweise auf den PDMS-Stempel aufgetragen. Die Stempelvorgänge wurden 1 min in die Drucklösung getaucht. Der Überschuss wurde mit einer Stickstoff-Druckpistole entfernt. Das Drucken wurde manuell mit einer Pinzette durchgeführt, wobei die natürliche Stempel-Substrat-Anziehung genutzt wurde. Die Kontaktdauer betrug 10 min. Bedruckte Aluminiumproben wurden bei 70 °C 10 min lang nachbehandelt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in offenen Polyethylenbehältern geätzt. Das Ätzmittel (Aluminium Etchant Type „A“) war eine Kombination von Phosphor-, Essig- und Salpetersäure und Wasser im Verhältnis 16:1:1:2.^[34]

Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde mit einem Gemini Leo 1550 bei einer Betriebsspannung von 3 keV durchgeführt. Die Proben waren zuvor mit Gold beschichtet worden. Umgebungsrasterelektronenmikroskopie (ESEM) wurde mit einem hochauflösenden FEI Quanta 600 FEG bei einer Betriebsspannung von 30 keV durchgeführt.

Kontaktwinkelmessungen: Die hydrophoben Eigenschaften der produzierten Muster auf Aluminium wurden bei Raumtemperatur mit einem Kontaktwinkelmessgerät (Krüss GmbH) untersucht. Ein 3- μL -Tropfen entionisierten Wassers wurde auf der Oberfläche plat-

ziert, und der Kontaktwinkel wurde optisch gemessen. Die Messung fand an drei Stellen auf der Oberfläche jeder Probe statt.

IR-Spektroskopie: Die Spektren wurden mit einem IFS-66-FTIR-Spektrometer (Bruker), ausgestattet mit einem externen Reflexionsmodul und einem Langmuir-Trog, aufgenommen. Der IR-Strahl wurde vor dem Fokussieren auf die Probe dreifach reflektiert. Direkt vor der Probenoberfläche wurde ein Drahtgitter-Polarisator AKRS-5 angebracht. Das reflektierte Licht wurde mit einem stickstoffgekühlten Schmalband-Hg-Cd-Te-Detektor aufgenommen. Der gesamte Aufbau wurde hermetisch abgeschlossen, um Feuchtigkeitsschwankungen zu unterdrücken. Alle Messungen wurden mit einem p-polarisierten Strahl bei einem Einfallswinkel von 70° durchgeführt. Insgesamt wurden 128 Aufnahmen bei 20 kHz mit einer Auflösung von 8 cm⁻¹ gemacht.

Die Software *ImageJ* ist eine quelloffene Software unter der GPL-Lizenz.^[35] Der Ultraschall-Generator UIP1000 hd von Hielscher Ultrasonics war mit einem Kühlsystem ausgestattet. Die Behandlung erfolgte bei einer Frequenz von 20 kHz mit Leistungsdichten von 29, 40 und 51.3 W cm⁻². In allen Experimenten wurden modifizierte Aluminiumplatten horizontal unter der nach unten ausgerichteten Sonotrode in einem Abstand von 15 mm befestigt.

Eingegangen am 7. April 2010,

veränderte Fassung am 25. Juni 2010

Online veröffentlicht am 19. August 2010

Stichwörter: Keimbildung und -wachstum · Nanostrukturen · Oberflächenchemie · Sonochemie · Ultraschall-Kavitation

- [1] K. S. Suslick, L. A. Crum, *Sonochemistry and Sonoluminescence, Vol. 1*, Wiley-Interscience, New York, **1997**.
- [2] Y. T. Didenko, W. B. McNamara, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5817.
- [3] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 325.
- [4] M. Ashokkumar, R. Hall, P. Mulvaney, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10845.
- [5] T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Harwood, Chichester, Großbritannien, **1988**.
- [6] J. W. Westwater, *Advances in Chemical Engineering, Vol. 1*, Academic Press, New York, **1956**, Chap. I.
- [7] C. R. Thomas, C. H. Farny, C. C. Coussios, R. A. Roy, R. G. Holt, *Acoust. Res. Lett. Online* **2005**, *6*, 182.
- [8] L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **1917**, *34*, 94.
- [9] S. I. Nikitenko, Y. Koltypin, V. Markovich, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, A. Gedanken, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4447.
- [10] V. Belova, H. Möhwald, D. G. Shchukin, *Langmuir* **2008**, *24*, 9747.
- [11] D. G. Shchukin, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3496.
- [12] M. Ashokkumar, F. Grieser, *Rev. Chem. Eng.* **1999**, *15*, 41.
- [13] N. A. Dhas, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2368.
- [14] A. E. Crawford, *Ultrasonics* **1967**, *5*, 150.
- [15] M. Jaschke, H.-J. Butt, H. E. Gaub, S. Manne, *Langmuir* **1997**, *13*, 1381.
- [16] N. Bremond, M. Arora, C.-D. Ohl, D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 224501.
- [17] H.-M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Möhwald, Y. Xu, Y.-Y. Xia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2727.
- [18] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E. S. Gawalt, *Langmuir* **2006**, *22*, 6469.
- [19] D. Burdinski, M. Saalmink, J. P. W. G. van den Berg, C. van der Marel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4355.
- [20] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- [21] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152.
- [22] K. S. Suslick, *Science* **1990**, *247*, 1439.
- [23] M. Fell, S. M. Murphy, *J. Nucl. Mater.* **1990**, *172*, 1.
- [24] A. K. Khurana, H. Chen, C. G. Wall, *Chem. Eng. Commun.* **1998**, *165*, 199.
- [25] C. E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [26] M. Blander, J. L. Katz, *AIChE* **1975**, *21*, 833.
- [27] T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 444.
- [28] *CRC, Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Aufl., CRC, Boca Raton, **2004–2005**.
- [29] J. P. J. Nail, R. I. Vachon, J. Morehouse, *Trans. ASME. J. Heat Transfer* **1974**, *96*, 132.
- [30] J. R. Blake, G. S. Keen, R. P. Tong, M. Wilson, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1999**, *357*, 251.
- [31] E. A. Brujan, T. Ikeda, Y. Matsumoto, *Phys. Med. Biol.* **2005**, *50*, 4797.
- [32] B. M. Borkent, S. Gekle, A. Prosperetti, D. Lohse, *Phys. Fluids* **2009**, *21*, 102003.
- [33] L. B. Goetting, T. Deng, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1999**, *15*, 1182.
- [34] Materials Safety Data Sheet for Aluminium Etchant Type A, Transene Co. Inc. Danvers Industrial Park. 10 Electronics Avenue, Danvers, MA 01923.
- [35] Free Software Foundation GNU General Public License. Web site: <http://www.gnu.org/licenses/licenses.html#GPL>.