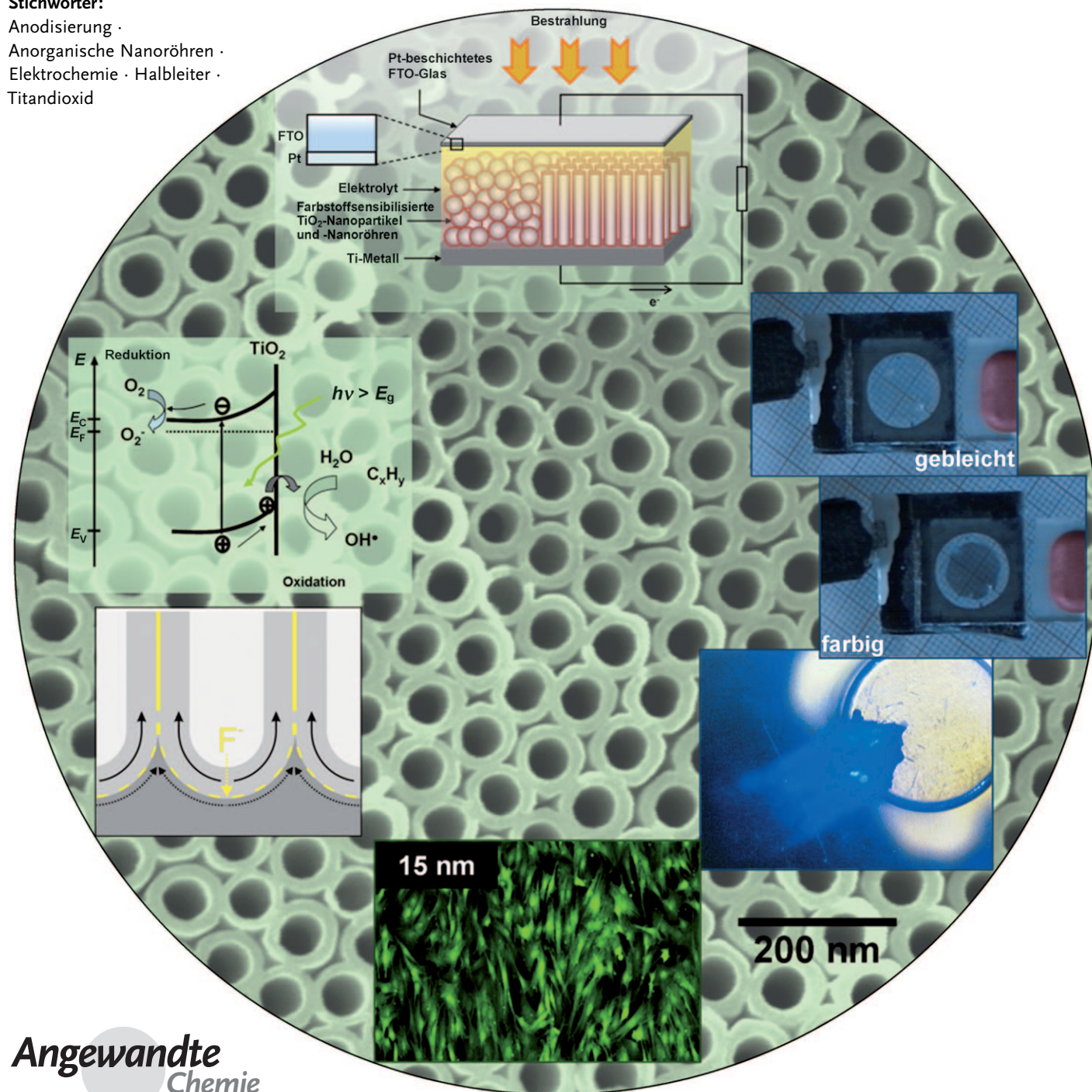


TiO₂-Nanoröhren: Synthese und Anwendungen

Poulomi Roy, Steffen Berger und Patrik Schmuki*

Stichwörter:

Anodisierung ·
Anorganische Nanoröhren ·
Elektrochemie · Halbleiter ·
Titandioxid



TiO₂ ist eine der am besten untersuchten Verbindungen in den Materialwissenschaften und weist einige herausragende Eigenschaften auf, die z. B. für die Photokatalyse, für farbstoffsensibilisierte Solarzellen oder für biomedizinische Funktionseinheiten genutzt werden. 1999 zeigten erste Berichte, dass es möglich ist, hoch geordnete Anordnungen von TiO₂-Nanoröhren durch eine einfache, aber optimierte elektrochemische Anodisierung einer Ti-Metallfolie herzustellen. Dies löste intensive Forschungsaktivitäten aus, deren Schwerpunkt auf der Herstellung und der Modifizierung sowie auf den Eigenschaften und Anwendungen dieser eindimensionalen Nanostrukturen lagen. Dieser Aufsatz geht auf all diese Aspekte und die zugrundeliegenden Prinzipien und funktionellen Haupteigenschaften von TiO₂ ein und will außerdem versuchen, Entwicklungsperspektiven für das Gebiet aufzuzeigen.

1. Einführung

1.1. Warum TiO₂-Nanoröhren?

Die Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren durch Iijima^[1] begründete das Gebiet der Nanotechnologie und löste außerdem intensive Forschungen in der Physik, der Chemie und den Materialwissenschaften aus. Diese 1D-Nanostrukturen zeigen ungewöhnliche elektronische Eigenschaften (z. B. hohe Elektronenbeweglichkeit, Größenquantelungseffekte), verfügen über eine sehr große spezifische Oberfläche und zeigen darüber hinaus eine sehr große mechanische Festigkeit.^[2–4] Zwar stellt Kohlenstoff nach wie vor das am besten untersuchte Material für Nanoröhren dar, daneben wurden aber auch zahlreiche andere Materialien, hauptsächlich Übergangsmetalloxide und -sulfide, mit 1D- oder Quasi-1D-Geometrie synthetisiert (Nanodrähte, Nanostäbchen, Nanofasern, Nanoröhren), die ebenfalls faszinierende Eigenschaften zeigen.^[2,5–8]

Während bei Kohlenstoffnanoröhren vor allem ihre Anwendung in der Mikroelektronik untersucht wird, erfolgt die Synthese von anorganischen Nanoröhren (insbesondere von Metallsulfiden oder -oxiden) zumeist mit dem Ziel, deren materialspezifische Eigenschaften zu nutzen. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf biomedizinische, photochemische, elektrische und Umwelthanwendungen.^[5–18] Innerhalb der Übergangsmetalloxide ist TiO₂ das am besten untersuchte Material (mit mehr als 40000 Veröffentlichungen in den letzten 10 Jahren), was TiO₂ auch zu einer der am meisten untersuchten Verbindungen in den Materialwissenschaften überhaupt macht. Makroskopisches TiO₂ ist ein ungiftiges, umweltschonendes, korrosionsbeständiges Material und wird z. B. in Farben, Weißpigmenten oder Sonnenschutzmitteln eingesetzt. Die wesentlichen funktionellen Merkmale sind jedoch die außergewöhnliche Bioverträglichkeit (Anwendung in der Medizin) und noch mehr die fast einzigartigen ionischen und elektronischen Eigenschaften von TiO₂. TiO₂ ist in all seinen kristallinen Formen ein Halbleiter mit breiter Bandlücke ($E_g \approx 3$ eV) mit geeigneten Bandkantenpositionen, die eine Verwendung in Solarzellen und für photokatalytische Reaktionen ermöglichen. Photogenerierte Elektro-

nen-Loch-Paare können zur Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff (dem potentiellen Treibstoff der Zukunft), für die Dekontaminierung von Sonderabfällen (z. B. kontaminiertem Grundwasser) oder für die Kontrolle von Luftschadstoffen genutzt werden.^[19–21] Die historischen Meilensteine auf diesem Gebiet sind die Arbeiten von Fujishima und Honda aus dem Jahr 1972 (Wasserspaltung an einer TiO₂-Elektrode)^[22] sowie von Gerischer,^[23] Dare-Edwards,^[24] Grätzel und O'Regan^[25] aus den 80er und 90er Jahren (Verwendung von TiO₂ für die Umwandlung von Sonnenenergie).^[26] Die Bandbreite möglicher Anwendungen hat sich in den letzten 20 Jahren stetig erweitert, und neben der Photovoltaik findet TiO₂ heute Einsatz in elektrochromen, beschlagsverhindernden und selbstreinigenden Materialien, biomedizinischen Beschichtungen, Sensoren und intelligenten Oberflächenbeschichtungen.^[27–39]

Für viele dieser Anwendungen ist die Maximierung der spezifischen Oberfläche entscheidend (wie dies etwa auch für heterogene Katalysatoren der Fall ist), um einen maximalen Gesamtwirkungsgrad zu erreichen, sodass TiO₂ mittlerweile sehr häufig in Nanopartikelform eingesetzt wird. Andere nanoskalige Geometrien, insbesondere Nanoröhren oder Nanostäbchen, können jedoch eine sehr viel höhere Kontrolle des chemischen oder physikalischen Verhaltens ermöglichen. Durch Verringern der Abmessungen auf die Nanoskala wird nicht nur die spezifische Oberfläche erhöht, auch die elektronischen Eigenschaften können sich erheblich verändern (etwa aufgrund von Größenquantelungseffekten, einer starken Beteiligung der Oberflächenrekonstruktion oder durch Oberflächenkrümmung). Diese Effekte könnten auch zu

Aus dem Inhalt

1. Einführung	2957
2. Elektrochemische anodische Oxidation und Selbstorganisation	2960
3. Eigenschaften von TiO ₂ und TiO ₂ -Nanoröhren	2970
4. Modifizierung der Röhreneigenschaften	2974
5. Oxidnanoröhrenschichten auf anderen Übergangsmetallen und Legierungen	2980
6. Anwendungen	2982

[*] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki
Institut für Werkstoffwissenschaften, WW4-LKO
Universität Erlangen-Nürnberg
Martensstraße 7, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7582
E-Mail: schmuki@www.uni-erlangen.de

einer drastischen Verbesserung der Reaktion/Wechselwirkung zwischen einer Funktionseinheit und dem Umgebungsmedium führen, wodurch das System effektiver wird (Kinetik)^[40–43] oder sogar vollkommen neue Reaktionswege ermöglicht werden.

Die Synthese von 1D-TiO₂-Nanostrukturen kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Zu den gängigen Methoden zählen Sol-Gel-Verfahren, templatgestützte Verfahren, hydro-/solvothermale Ansätze und elektrochemische Synthesen.^[8,10,14,15,36,37,44–58] Ein kurzer Überblick über die verschiedenen Synthesetechniken wird in Abschnitt 1.2 gegeben.

Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt jedoch bei der vielleicht spektakulärsten und überraschendsten 1D-Struktur: den selbstorganisierten TiO₂-Nanoröhrenschichten. Diese Schichten können durch eine einfache elektrochemische Oxidationsreaktion eines metallischen Ti-Substrats unter einem spezifischen Satz von Umgebungsbedingungen gebildet werden (Abbildung 1a). Dieser Typ von selbstorganisierten Oxidnanoröhrenschichten hat in den letzten zehn Jahren beträchtliches Interesse auf sich gezogen, und die Zahl der Veröffentlichungen nimmt mit mehr als 1000 Publikationen in den letzten drei Jahren beinahe exponentiell zu. Der Grund dafür ist wohl, dass diese Strukturen die hochfunktionellen Eigenschaften von TiO₂ mit einer regulären und kontrollierbaren Geometrie im Nanometerbereich kombinieren (Länge, Röhrendurchmesser und Selbstorganisation können über einen weiten Längenbereich gezielt eingestellt werden). Die Synthese ist einfach und nutzt das herkömmliche Verfahren der elektrochemischen Anodisierung. Das Verfahren ist zudem nicht auf Ti beschränkt, sondern kann auf eine ganze Reihe weiterer Übergangsmetalle oder Legierungen zur Bildung von hoch geordneten Oxidnanoröhren

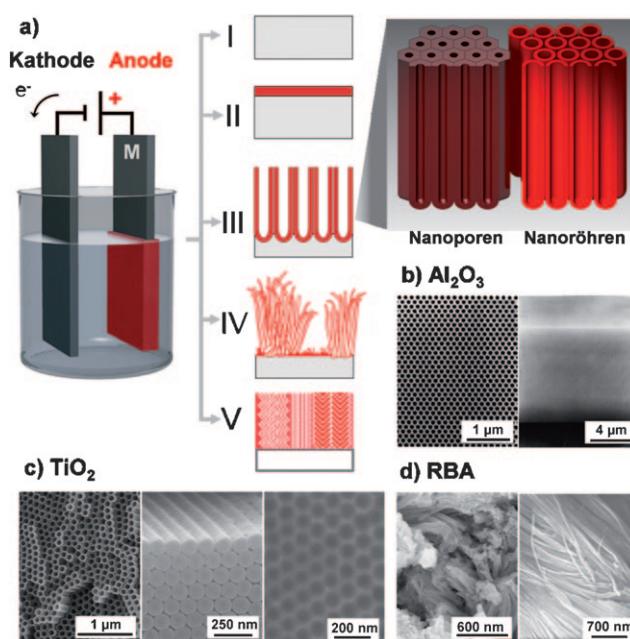


Abbildung 1. Elektrochemische Anodisierung und mögliche anodische Morphologien: a) I: Elektropolieren des Metalls; II: Bildung von kompakten anodischen Oxiden; III: selbstorganisierte Oxide (Nanoröhren oder Nanoporen); IV: rasche (unorganisierte) Bildung von Oxidnanoröhren; V: geordnete nanoporöse Schichten. Beispiele für Morphologien: b) klassisches, hoch organisiertes, nanoporöses Aluminiumoxid (mit Genehmigung nach Lit. [116]); c) hochgeordnete selbstorganisierte TiO₂-Nanoröhren (in Drauf- und Seitenansicht) mit auf der Metalloberfläche zurückgebliebener Vertiefungsstruktur nach Entfernung der Röhren (rechtes Bild); d) ungeordnete TiO₂-Nanoröhren (RBA-Nanoröhren; in Bündeln gewachsen).



Poulomi Roy studierte Chemie an der Vidyasagar University, Indien, und promovierte 2007 über anorganische Nanomaterialien am Indian Institute of Technology, Kharagpur. 2008 wechselte sie als Postdoktorandin in die Arbeitsgruppe von Prof. Patrik Schmuki an der Universität Erlangen-Nürnberg. Ihre Forschungsinteressen gelten der Synthese von Halbleiternanomaterialien und deren Anwendung in der Energieforschung und Biomedizin.



Steffen Berger studierte Materialwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (Diplom 2005) und promovierte 2009 bei Prof. Patrik Schmuki am Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik. In der gleichen Arbeitsgruppe ist er zurzeit Postdoktorand. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese von selbstorganisierten Nanomaterialien durch elektrochemische Verfahren für Anwendungen in der Energiewandlung und als Speichermaterialien.



Patrik Schmuki studierte physikalische Chemie an der Universität Basel (M.Sc. 1988) und promovierte 1992 an der ETH Zürich. Von 1994 bis 1997 arbeitete er am Brookhaven National Laboratory, USA, und am Institute for Microstructural Sciences des National Research Council, Kanada. Von 1997 bis 2000 war er Associate Professor for Microstructuring Materials am EPFL (Schweiz), und seit 2000 ist er ordentlicher Professor und Leiter der Abteilung Korrosion und Oberflächentechnik am Institut für Werkstoffwissenschaften an der Universität Erlangen-Nürnberg. Seine aktuelle Forschung befasst sich mit Elektrochemie und Materialwissenschaften im Nanobereich mit Schwerpunkt auf funktionellen Materialien und der Steuerung von Selbstorganisationsprozessen.

oder Porenstrukturen angewendet werden (siehe Abschnitt 5).

Im Folgenden diskutieren wir die Synthese dieser Nanoröhren sowie Methoden zur Beeinflussung des Grades an Selbstorganisation, der Röhrenlänge, des Röhrendurchmessers und der Kristallstruktur der Röhren. Wir stellen die damit erhältlichen nanoskaligen Morphologien vor (freistehende Membranen, Nanobambus, Röhrenstapel, Röhren-Poren-Übergänge) und beschreiben Methoden zur Beeinflussung von elektronischen und ionischen Eigenschaften (Bandlücken-Engineering, Dotierung) sowie von Biogrenzflächeneigenschaften. Wir beschließen den Aufsatz mit ausgewählten Beispielen für Anwendungen dieser Nanoröhrenstrukturen.

1.2. Elektrochemische Synthese; Vergleich mit anderen Ansätzen

Bezüglich der Synthesemethoden liegt der Schwerpunkt dieses Aufsatzes auf der elektrochemischen Bildung von selbstorganisierten TiO₂-Nanoröhren durch Anodisierung. Es soll aber erwähnt sein, dass neben diesem Ansatz auch andere Verfahren zur Synthese von TiO₂-Nanoröhren untersucht wurden und werden. Die ersten gezielten Bemühungen zur Herstellung von TiO₂-Nanoröhren waren vermutlich die Arbeiten von Hoyer,^[10] der eine elektrochemische Abscheidung in einem geordneten Aluminiumoxidtemplat erzielte. Spätere Verfahren waren, neben anderen templatgestützten Verfahren, hauptsächlich Sol-Gel-Verfahren, Hydro-/Solvothervorverfahren mit oder ohne Template^[14, 44, 47–50, 52, 56–59] und die Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD) in Template.^[60–63] Viele dieser Verfahren beruhen auf einer säurekatalysierten Hydrolyse von Titanalkoxiden mit anschließender Kondensationsreaktion (hierbei wird eine gelartige polymere Ti-O-Ti-Kette entwickelt, die anschließend hydrolysiert wird, wobei TiO₂ ausfällt). Zum Beispiel wurde TiO₂-Sol in die Poren eines Aluminiumoxidtemplats eingesogen, eine thermische Behandlung angewendet und schließlich das Aluminiumoxidtemplat selektiv weggelöst.^[52] TiO₂-Nanopartikel oder -stäbe wurden auch mithilfe von Micellen geeigneter Tenside oberhalb deren kritischer Micellenkonzentration hergestellt (die Tensidmoleküle aggregieren und dispergieren in der Flüssigkeit zu sphärischen oder stabförmigen Micellen, die als Template für die TiO₂-Herstellung fungieren). In diesem Ansatz erfolgt die Nanoröhrenbildung meistens unter Verwendung von wasserhaltigen reversen Micellen mit einer zylindrischen Außenfläche. Die Ti-Vorstufe kann dann an der Micellenoberfläche reagieren, und nach Entfernen des Tensids (Abbrennen) wird eine Nanoröhrenstruktur erhalten.^[8] Gewöhnlich werden TiCl₄- oder Titanalkoxid-Lösungen als Ti-Vorstufe eingesetzt. Oft kann über das H₂O/Micell-Verhältnis^[45, 46] die Kristallitgröße variiert werden.

Ein weiteres bewährtes lösungsbasiertes Verfahren zur Synthese von 1D-TiO₂-Nanostrukturen ist das Hydro-/Solvothervorverfahren, über das Kasuga et al. als erste berichteten.^[14, 47] Bei diesem Verfahren wird TiO₂-Pulver in einem mit Teflon ausgekleideten Autoklaven bei 100–150 °C mehrere Stunden mit einer NaOH-Lösung und anschließend mit

HCl behandelt.^[14, 47, 48] Die Bildung der Röhrengeometrie verläuft in der Weise, dass zunächst TiO₂-Kristallebenen in der alkalischen Umgebung exfoliiert und als Ti-O-Na⁺ stabilisiert werden. Beim Abkühlen oder der Behandlung mit HCl rollen sich dann die nanolagenigen Blätter zu Röhren auf. Die genaue Ursache für das Aufrollen ist Gegenstand der Debatte, und um tatsächlich ein röhrenförmiges Material zu erhalten, sind bestimmte experimentelle Faktoren wesentlich. Solche röhrenförmigen Strukturen bestehen aus mehreren Hüllen mit einem inneren Hüllendurchmesser von etwa 5 nm, einem Hüllenabstand von < 1 nm und einem mittleren Röhrendurchmesser von etwa 10 nm. Die Menge an synthetisierten Nanoröhren, ihre Länge (typischerweise einige 10 bis 100 nm) und ihre Größenverteilung hängen von den spezifischen Reaktionsbedingungen ab.^[48]

Beim ALD-Verfahren werden Templatoberflächen (z. B. poröses Aluminiumoxid) mit Atomlagen beschichtet, die in mehreren Expositionszyklen einer Titandioxid-Vorstufe (z. B. TiCl₄ oder Ti(OiPr)₄) erzeugt werden.^[60–63] Ansätze mit Aluminiumoxidtemplaten ermöglichten die Bildung von Nanoröhren und -stäben, die senkrecht zum Substrat angeordnet sind (wie beim oben diskutierten Selbstorganisationsansatz), allerdings umfassen diese Verfahren einen gelegentlich kritischen Templatentfernungsschritt.

Mit den beschriebenen Vorstufen- und Templatetechniken können auch aus anderen Übergangsmetalloxiden wie WO₃, ZnO, ZrO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MnO und CuO Nanostäbe und Nanoröhren hergestellt werden.^[64] Anwendungen solcher Materialien zielen auf Bereiche wie Katalyse, optische, elektrische und mechanische Funktionseinheiten sowie Sensoren ab. Zum Beispiel werden CuO, V₂O₅ und MnO häufig als Interkalationsverbindungen in Lithiumionenbatterien verwendet.^[65] In einigen Fällen zeigen die Nanoröhren verbesserte elektrochemische Eigenschaften, einhergehend mit einer besseren Lithiumspeicherkapazität und besseren Austrittsgeschwindigkeit von Li im Vergleich zu makroskopischen oder pulverförmigen Materialien. WO₃ und Nb₂O₅ werden z. B. als Oxide in elektrochromen Funktionseinheiten und Gassensoren verwendet.^[66–72]

All diese Verfahren, die mit Lösungen von Ti-Vorstufen und Templaten operieren, führen zu Einzelnröhren oder losen Agglomeraten aus Röhren oder Bündeln, die in einer Lösung dispergiert sind, und häufig wird eine breite Röhrenlängenverteilung erhalten. Um diese Strukturen in elektrisch kontaktierten Funktionseinheiten verwenden zu können, werden die Röhren üblicherweise auf einer Elektrodenoberflächen zu Schichten verdichtet. Dies führt jedoch zu einer zufälligen Orientierung der Nanoröhren auf der Elektrode, was leider viele Vorteile der Eindimensionalität (z. B. ein eindimensionaler Elektronenweg zur Elektrode) zunichte macht. Dagegen ist der hier diskutierte Ansatz einer elektrochemischen Anodisierung selbstorganisierend, d. h., er führt zu einer Anordnung von senkrecht zur Substratoberfläche angeordneten Oxidnanoröhren (wie z. B. in Abbildung 1) und zu einer wohldefinierten (und einstellbaren) Röhrenlänge. Die Röhren haften auf der Metalloberfläche und sind so bereits elektrisch kontaktiert und leicht handhabbar. Die elektrochemische Anodisierung ermöglicht die Beschichtung von Ti- oder anderen Metalloberflächen praktisch beliebiger Formen

mit einer dichten und definierten Nanoröhrenschicht und ist somit ein äußerst vielseitiges, paralleles (und daher einfach hochskalierbares) strukturierendes Verfahren.

Im Rahmen von anodischen Verfahren wurde auch über die Herstellung von photoelektrochemischen Ätzkanälen^[56–58] und von weniger organisierten (üblicherweise nicht auf dem Substrat haftenden) TiO_2 -Nanoröhrenbündeln^[73] berichtet. Später wurde dieses Verfahren als RBA-Anodisierung (rapid breakdown anodization, RBA) bezeichnet^[74] und auf andere Elektrolyte^[73–75] und Metalle^[74,76] bzw. Metalllegierungen erweitert.^[77] Ziel dieser Synthesen waren zu meist Solarzellenanwendungen.^[75,78,79] Ein Hauptvorteil dieser Technik ist, dass innerhalb sehr kurzer Zeiten (einige Sekunden bis Minuten) vergleichsweise lange Nanoröhren (mehrere 100 μm)^[76] hergestellt werden können (siehe als Beispiel Abbildung 1 d). Der wesentliche Nachteil ist, dass die Röhren eine relativ breite Längenverteilung haben, über weite Oberflächenbereiche nicht sehr regelmäßig angeordnet sind und kaum mit dem Substrat kontaktiert sind.

Erst kürzlich wurde über die anodische Bildung von einigen 10 μm dicken, geordneten, nanoporösen TiO_2 -Schichten mit einigen nm bis einigen 10 nm dicken Kanälen berichtet (Struktur V in Abbildung 1 a).^[80–83] Diese nanoskopischen Morphologien haften gut auf dem Substrat, wurden aber noch nicht sehr umfassend untersucht.

2. Elektrochemische anodische Oxidation und Selbstorganisation

Selbstorganisierte Anordnungen von Oxidnanoröhren oder -poren können über einen Anodisierungsprozess mit einem geeigneten Metall hergestellt werden. Wenn Metalle in einer elektrochemischen Konfiguration einer ausreichenden anodischen Spannung ausgesetzt werden (wie in Abbildung 1), wird eine Oxidationsreaktion $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ ausgelöst. Hauptsächlich in Abhängigkeit vom Elektrolyten und den speziellen Anodisierungsparametern existieren im Wesentlichen drei Reaktionsmöglichkeiten (Abbildung 1). I) Die M^{n+} -Ionen werden im Elektrolyten solvatisiert, d. h., das Metall wird kontinuierlich aufgelöst (und es wird Korrosion oder ein Elektropolieren des Metalls beobachtet). II) Die gebildeten M^{n+} -Ionen reagieren mit O^{2-} (das von H_2O im Elektrolyten geliefert wird) und bilden eine kompakte Oxidschicht (MO), sofern das Metalloxid im Elektrolyten unlöslich ist. III) Unter bestimmten elektrochemischen Bedingungen entsteht eine Konkurrenz zwischen Solvatisierung und Oxidbildung (was zu porösem MO führt), und unter noch spezifischeren Bedingungen entsteht eine Situation, bei der während des Wachstums des porösen Oxids Selbstorganisation stattfindet. Darüber hinaus kann auch ein unorganisiertes, schnelles Wachstum von RBA-Nanoröhren (IV in Abbildung 1 a und d) oder die Bildung von dicken selbstorganisierten mesoporösen Schichten (V in Abbildung 1 a) erfolgen.

Das am besten untersuchte System, das eine nahezu perfekte Selbstorganisation von Oxidporen erreicht, ist das anodische Wachstum von porösem Al_2O_3 auf Al. Bereits vor mehr als 50 Jahren^[84] wurde erkannt, dass bei anodischer Behandlung in neutralen bis alkalischen Elektrolyten ein

flaches, kompaktes Oxid auf Al wächst, während bei Anodisierung in sauren Elektrolyten relativ regelmäßige, poröse Oxidstrukturen bis zu einer beträchtlichen Dicke ($> 100 \mu\text{m}$) aufgewachsen werden können.

Solche dicken, robusten, porösen Oxidlagen auf Aluminium fanden viele Jahre lang Anwendung im Korrosionsschutz und beim Färben von Aluminiumoberflächen.^[85,86] Um 1990 erschienen die ersten Berichte von Uosaki et al.^[87] und später von Martin^[88], in denen die Verwendung von porösem Aluminiumoxid als Templat für die Synthese von funktionellen Nanomaterialien genutzt wurde. 1995 berichteten Masuda und Fukuda^[89] in einer bahnbrechenden Studie, dass unter bestimmten experimentellen Bedingungen ein Porenwachstum erreicht werden kann, das einen sehr hohen Grad an Selbstorganisation zeigt (Abbildung 1 b). Dieser Befund löste eine Flut von Beiträgen aus, die sich mit der Modifizierung und der entweder direkten (wie z. B. in Filtern oder für photonische Kristalle) oder indirekten (z. B. als Templat für die Synthese von Nanostäben, Nanodrähten, Nanoröhren durch Abscheidung von Metallen, Halbleitern oder Polymermaterialien) Verwendung von porösem Aluminiumoxid befassen.^[88,90–93]

Eine Reihe von Modellen wurde aufgestellt, um den Selbstorganisationsmechanismus bei der Bildung von porösem Aluminiumoxid zu erklären. Als Ursachen wurden genannt: 1) sterische Spannungen an der Metalloxidgrenzfläche (Volumenausdehnung/Elektrostriktion),^[94,95] 2) abstoßende Wechselwirkungen elektrischer Felder^[96] und 3) das Erreichen maximaler Stromflussbedingungen.^[97,98]

Wie wir in den folgenden Abschnitten beschreiben, können viele der für selbstorganisiertes poröses Aluminiumoxid geltenden Prinzipien und Mechanismen auf die Bildung von selbstorganisierten Röhren oder Poren anderer Metalle übertragen werden, sofern einige spezifische Unterschiede des chemischen Charakters der Metalloxide berücksichtigt werden.

Mit Blick auf neueste Erkenntnisse zeigen wir auch, dass die Unterscheidung zwischen einer porösen und röhrenförmigen Morphologie (wie sie in Abbildung 1 getroffen wird) mechanistisch nicht wirklich gerechtfertigt ist. Ferner weisen wir darauf hin, dass die Begriffe „Poren“ und „Röhren“ in einigen früheren Arbeiten austauschbar verwendet wurden, somit also reine Semantik darstellen.

2.1. Selbstorganisierte Anordnungen von TiO_2 -Nanoröhren

Die ersten selbstorganisierten anodischen Oxide auf Titan wurden 1999 durch Zwilling und Mitarbeiter bei der Anodisierung in flusssäurehaltigen Chromsäureelektrolyten beschrieben.^[99,100] Hierbei wurden organisierte Nanoröhrenschichten (von den Autoren allerdings als „poröse“ Struktur bezeichnet) mit einer Dicke von bis zu etwa 500 nm hergestellt. Die Röhrenstruktur war nicht sonderlich organisiert, und die Röhren zeigten eine beträchtliche Inhomogenität ihrer Seitenwände. Es wurde aber erkannt, dass eine geringe Zugabe von Fluoridionen zum Elektrolyten der Schlüssel zur Bildung dieser selbstorganisierten Oxidstrukturen ist. Bemerkenswert ist, dass Kelly et al.^[101] bereits 1979 den Einfluss

von Fluoriden auf die Passivität von Titan untersuchten und bei niedrigen Fluoridkonzentrationen auf die Bildung von porösen Oxidschichten schlossen. Allerdings waren die elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht ausreichend hoch aufgelöst, um das (wahrscheinliche) Vorhandensein einer selbstorganisierten TiO₂-Nanoröhrenschicht zu belegen.

Nach 1999 bestätigten mehrere Ansätze,^[102,103] in denen saure, fluoridhaltige Elektrolyte eingesetzt wurden, im Wesentlichen die Erkenntnisse von Zwilling et al. (obwohl deren ursprüngliche Veröffentlichung nicht immer korrekt zitiert wurde). In diesen Arbeiten wurde festgestellt, dass das gebildete Material amorph ist, aber dennoch einige Kristallite enthalten kann,^[103] die Inhomogenität der Seitenwände mit Stromfluktuationen zusammenhängt^[103] und die begrenzte Dicke der Röhrenschichten einem Gleichgewicht zwischen Oxidwachstum und chemischer Auflösung zugeschrieben werden kann (stationärer Zustand).

Ganz wesentliche Verbesserungen an der Röhrengestaltung wurden von Macak et al. eingeführt.^[104–106] Zunächst wurde nachgewiesen, dass der pH-Wert eine wesentliche Rolle bei der Verbesserung der Röhrenschichtdicke spielt; so konnten bei neutralen pH-Werten deutlich längere Röhren aufgewachsen werden^[104,105] (andere Berichte^[107] erwiesen sich aufgrund falscher Maßstäbe in REM-Aufnahmen als falsch). Weiters wurde gezeigt, dass in nichtwässrigen Elektrolyten glatte Röhren ohne Inhomogenität der Seitenwände (Rippen) mit sehr viel höheren Aspektverhältnissen und stark verbessertem Ordnungsgrad hergestellt werden können.^[106]

Bei Verwendung von Elektrolyten (z.B. Ethylenglycol) können nahezu perfekte hexagonal angeordnete Röhrenschichten bis zu einer Dicke von mehreren hundert nm hergestellt werden.^[108] Eine optimierte zweistufige Anodisierung – ähnlich der für poröses anodisches Aluminiumoxid^[109] – führte ebenfalls zu nahezu perfekten hexagonalen TiO₂-Nanoröhrenanordnungen.^[110] Mehrere andere Arten von Lösungsmittelsystemen, z.B. ionische Flüssigkeiten^[111] oder andere protische Lösungsmittel (CH₃COOH), wurden ebenfalls untersucht,^[112] aber außer der Tatsache, dass bei letzterem Ansatz vergleichsweise enge Röhrendurchmesser beobachtet wurden, konnten keine weiteren maßgeblichen Verbesserungen erreicht werden. Im Zusammenhang mit Nanoröhren findet sich auch die Bildung von selbstordnenden Oberflächenvertiefungen^[113–115] (Abbildung 1 c), bei denen es sich um metallische Oberflächen handelt, von denen die Röhrenschichten entfernt wurden. Durch die gerundeten Oxidröhrenböden, die sich in das metallische Substrat bohren, resultiert eine gemusterte Grenzfläche, die sichtbar wird, wenn die Oxidschichten mittels Spannungspulsen, mechanischem Bruch oder selektiver Oxydauflösung abgelöst werden.^[116]

2.2. Stadien und Faktoren beim Wachstum von TiO₂-Nanoröhren

Die Anodisierung zur Bildung von Röhrenschichten wird gewöhnlich durch Anlegen einer Spannungsstufe (Rampe) bei einer konstanten Spannung von 1–30 V in wässrigen oder

von 5–150 V in nichtwässrigen Elektrolyten, die etwa 0.05 M–0.5 M (0.1–1 Gew.-%) Fluoridionen (und meistens Spuren anderer Ionenspezies) enthalten, durchgeführt. Das Oxidwachstum kann durch Aufnahme der Strom-Zeit-Kurve überwacht werden (Abbildung 2 a). In Abwesenheit von

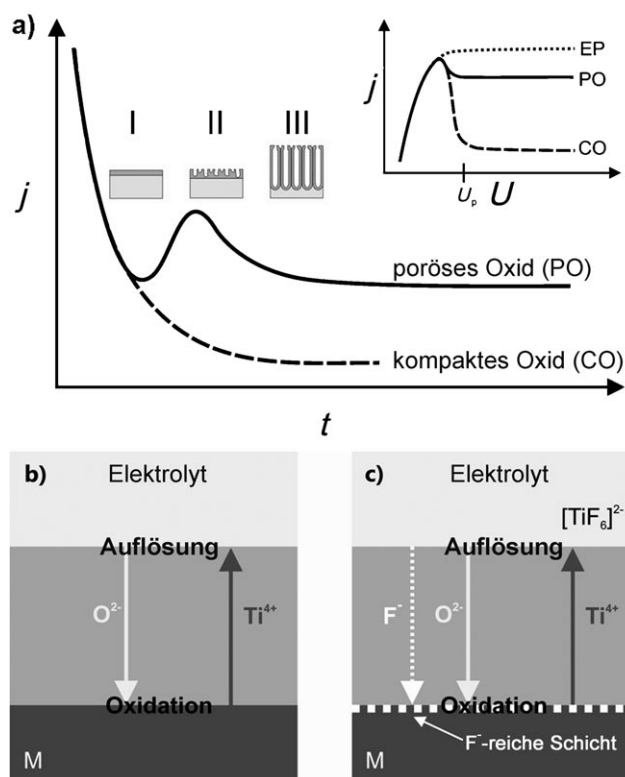
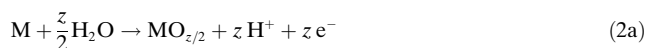


Abbildung 2. a) Typische Strom-Zeit-Kennlinie nach einer Spannungsstufe in Abwesenheit (-----) und Gegenwart (—) von Fluoridionen im Elektrolyten. Dies führt entweder zu kompaktem Oxid (fluoridfrei) oder zur Bildung von porösem/röhrenförmigem Metalloxid (fluoridhaltig) über verschiedene morphologische Stadien (I–III). Der Einschub zeigt typische lineare Voltammogramme (j - U -Kurven) für verschiedene Fluoridkonzentrationen, die entweder zu elektropoliertem Metall (hohe Fluoridkonzentration), zu kompaktem Oxid (sehr geringe Fluoridkonzentration) oder zu Röhrenbildung (mittlere Fluoridkonzentration) führen. b,c) Prinzip des feldunterstützten Transports von mobilen Ionen durch Oxidschichten in Abwesenheit und in Gegenwart von Fluoridionen: schnelle F^- -Migration führt zur Anreicherung von F^- an der Metall-Oxid-Grenzfläche.

Fluoridionen bildet sich gemäß der folgenden Gleichungen eine kompakte Oxidschicht auf der TiO₂-Oberfläche:



An der Kathode findet gleichzeitig die Gegenreaktion, und zwar eine Wasserstoffentwicklung, statt:



Dies ist das klassische Anodisierungsschema, das eine Ionenbildung $[\text{Ti}^{4+}$; Gl. (1)], die Reaktion mit O^{2-} [erzeugt durch (feldunterstützte) Deprotonierung von H_2O oder OH^- ; Gl. (2) und (3)] und die Hochfeld-Ionenmigration von Ti^{4+} und O^{2-} über das Oxid (Abbildung 2b) umfasst.

Nach dem Anfangsstadium wird das Wachstum der anodischen Oxidschicht durch den feldunterstützten Transport von beweglichen Ionen durch das Oxid bestimmt (Abbildung 2b). In Abhängigkeit von der Migrationsgeschwindigkeit der beteiligten Ionenspezies (Ti^{4+} , O^{2-}) läuft das Wachstum von neuem Oxid entweder an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxid oder an der Grenzfläche zwischen Oxid und Elektrolyt ab (kompakte TiO_2 -Schichten können grundsätzlich an beiden Grenzflächen wachsen, aber unter den meisten experimentellen Bedingungen wächst das Oxid an der Metall-Oxid-Grenzfläche). Bei einer konstanten Spannung U nimmt das Feld $F = U/d$ kontinuierlich ab, sodass sich die Triebkraft für die Ionenmigration im Festkörper mit zunehmender Schichtdicke d verringert. Die Folge ist ein (exponentieller) Abfall des anodischen Stroms mit der Zeit (Abbildung 2a), bis der Feldeffekt verloren gegangen ist (d.h. in der Größenordnung von kT liegt). An diesem Punkt ist eine (praktisch) endliche Dicke erreicht, die im Wesentlichen von der Anodisierungsspannung abhängt. Bei vielen Übergangsmetallen (den so genannten Ventilmaterialien) ist die Enddicke durch $d = fU$ gegeben, wobei f der Wachstumsfaktor des Oxids ist (üblicherweise im Bereich von $2\text{--}4 \text{ nm V}^{-1}$). Typischerweise besteht die Schicht, die an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche wächst, aus weniger dichtem Oxid und enthält Oxyhydroxide,^[117,118] während die Schicht an der Metall-Oxid-Grenzfläche aus dichtem und stabilem TiO_2 besteht.

Elektrochemische Reaktionen wie Anodisierungsprozesse werden oftmals durch Strom-Spannungs-Kurven charakterisiert (wie im Einschub in Abbildung 2a). Aus diesen Kurven können die Schwellenspannungen für die Oxidbildung (U_p) und die Geschwindigkeiten der elektrochemischen Prozesse (z. B. Ionenmigrationsgeschwindigkeiten) bestimmt werden. Bei der Oxidbildung in Abwesenheit von Fluoriden wird häufig ein typisches aktiv-passives Verhalten beobachtet (Einschub in Abbildung 2a).

Das Vorhandensein von Fluoriden im Elektrolyten wirkt sich erheblich auf den Anodisierungsprozess aus, da Fluoride wasserlösliche $[\text{TiF}_6]^{2-}$ -Spezies bilden. Einerseits werden Ti^{4+} -Ionen, die nach Migration durch den Oxidfilm an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche austreten, komplexiert [Gl. (5)], andererseits wird das gebildete TiO_2 chemisch angegriffen [Gl. (6)]:



In Abhängigkeit von der Fluoridkonzentration können drei sehr unterschiedliche elektrochemische Charakteristika erhalten werden (Einschub in Abbildung 2a).^[103] Wenn der F^- -Gehalt sehr gering ist ($\leq 0.05 \text{ Gew.-%}$), wird eine Cha-

rakteristik wie im F^- -freien Fall beobachtet, d.h., nach Anodisierung des Materials auf eine Spannung $> U_p$ bildet sich eine stabile, kompakte Oxidschicht. Ist die Fluoridkonzentration hoch (ca. 1 Gew.-%), kann keine Oxidbildung beobachtet werden, da das gesamte gebildete Ti^{4+} sofort mit dem im Überschuss vorhandenen F^- unter Bildung von löslichem $[\text{TiF}_6]^{2-}$ reagiert (die Reaktion kann dann durch Diffusion von $[\text{TiF}_6]^{2-}$ von der Oberfläche kontrolliert werden, und es kommt zum Elektropolieren der Probe).^[103]

Liegt die Fluoridkonzentration zwischen diesen beiden Extremen, konkurrieren Oxidbildung und Ti^{4+} -Solvatisierung, und die Bildung von porösem Oxid oder Nanoröhren kann beobachtet werden. Eine typische I - t -Kurve für Bedingungen, die zur Bildung von Nanoröhren führen, ist in Abbildung 2a dargestellt. Der Kurvenverlauf zeigt drei Phasen: I) In der Anfangsphase der Anodisierung folgt die Kurve im Wesentlichen dem fluoridfreien Fall, und bei der Entnahme von Proben aus dem Elektrolyten ist eine kompakte Oxidschicht vorhanden (siehe auch Abbildung 3). In Phase II kommt es zu einem Stromanstieg und es bilden sich erste unregelmäßige nanoskalige Poren, die in das anfänglich kompakte Oxid eindringen (der Strom nimmt mit zunehmender reaktiver Fläche zu). In Phase III fällt der Strom wieder ab, da sich eine regelmäßige Nanoporen- oder Nanoröhrenschicht bildet. Häufig bleibt penetriertes kompaktes Oxid (zufällige Porenschicht, Anfangsschicht) als Rückstand, der sich nach einer Anodisierung meist an den Röhrenspitzen findet.^[103,119] Es gab zahlreiche Bemühungen, diese Schichten zu entfernen,^[119–121] da sie jeden Transportprozess in die Röhren beeinträchtigen oder die Nutzung der Röhrengrößeneffekte behindern.^[122,123] Nach dem Auftreten von Selbstorganisation bleibt das Röhrenwachstum bei stationären Stromdichten. Bei einer längeren Anodisierung kann das Wachstum durch Diffusionseffekte bestimmt sein,^[37,124] und daher können Rühr- und Gravitationseffekte^[125] sowie die Viskosität (Einfluss auf die Diffusionskonstante)^[106] wichtig werden.

Die Initiierung des Wachstums von TiO_2 -Nanoröhrenschichten wurde in mehreren Arbeiten untersucht.^[117,126–128] Eine erst kürzlich erschienene Studie zur Anodisierung von maskierten dünnen metallischen Ti-Schichten auf Si-Substraten ermöglichte eine detaillierte Beschreibung der allerersten Wachstumsstadien.^[127] Eine typische Abfolge beim Schichtwachstum von TiO_2 -Nanoröhren innerhalb der ersten 110 s ist in Abbildung 3 dargestellt. Sobald die Anfangsphase abgeschlossen ist, werden die Röhren mit der Zeit immer länger (Abbildung 4a), bis die ätzende Wirkung der Fluoride (permanentes Verdünnen der Röhrenspitzen) offensichtlich wird,^[124,126] und es stellt sich ein stationärer Zustand zwischen Röhrenbildung am Boden und Wegätzen an der Spitze gemäß Gleichung (6) ein (siehe auch Abschnitt 2.7.4). Beim Wachstum der Röhren in Phase III (Abbildung 2a), d.h. unter stationären Strombedingungen, ist der Strom erheblich höher als bei der Bildung eines kompakten Oxids (bei der gleichen Spannung). Dies deutet darauf hin, dass bezüglich der Triebkräfte über dem Röhrenboden (dem „Barrieren“-Oxid) ein entsprechend höheres Feld vorliegen muss, da die Ionenmigrationsgeschwindigkeit von dieser Oxidschicht kontrolliert wird. Eine wesentliche Rolle der Fluoride ist daher

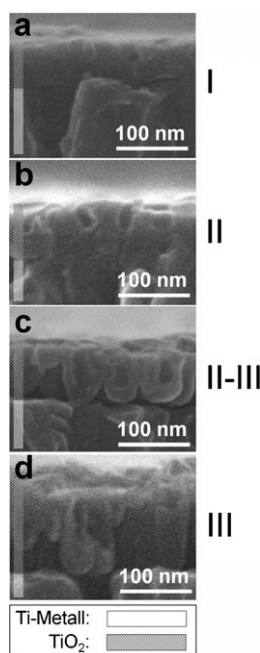


Abbildung 3. REM-Aufnahmen (Querschnitte) der Anfangsphase des anodischen Wachstums von TiO₂-Nanoröhren. Zunächst wird eine kompakte Schicht gebildet (a), die dann lokal dünner wird (b). Es tritt eine Bildung von Röhrenkeimen auf (c), bevor schließlich ein stabiles Röhrenwachstum erreicht wird (d) (mit Genehmigung nach Lit. [127]).

die Aufrechterhaltung einer dünneren Oxidschicht am Röhrenboden^[129] durch chemisches Ätzen der Oxidschicht und sofortige Komplexierung (Solvatisierung) der an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche ankommenden Ti⁴⁺-Spezies. Ein weiterer wesentlicher Faktor ist, dass Fluoride sehr kleine Ionen sind und mit der O²⁻-Migration durch das Boden-TiO₂ konkurrieren (Abbildung 2c). Tatsächlich wurde beobachtet, dass Fluoride doppelt so schnell wie O²⁻-Ionen durch Oxidgitter migrieren können. Als Folge bildet sich eine fluoridreiche Schicht an der Metall-Oxid-Grenzfläche.^[118] Die Existenz dieser fluoridreichen Schicht wurde von Albu et al. in XPS- und REM-Analysen nachgewiesen.^[118,130] In Abbildung 5a ist ein XPS-Profil durch den Boden einer Nanoröhrenschicht dargestellt, aus dem sich zwei wichtige Faktoren ergeben: Erstens sind Fluoridspezies über die gesamte Schicht vorhanden, und zweitens existiert eine etwa 20 nm dicke fluoridreiche Schicht an der Metall-Oxid-Grenzfläche. Diese Schicht kann auch in REM-Aufnahmen beobachtet werden, wo auf den Vertiefungen des Ti-Metallsubstrats nach dem Ablösen der TiO₂-Nanoröhren ein dünner Salzfilm sichtbar ist (Abbildung 5b). Die überaus wichtige Rolle dieser fluoridreichen Schicht bei der Entwicklung der weiteren Röhrenmorphologie wird in den Abschnitten 2.3 und 2.5 diskutiert.

Die in fluoridhaltigen Elektrolyten hergestellten Nanoröhrenschichten zeigen ein V-förmiges Seitenwanddickenprofil (Abbildung 5c)^[118,124] aufgrund der Exposition der Röhren gegen den ätzenden Elektrolyt (permanentes Ätzen und Verdünnen der Röhrenwände). Abbildung 5c zeigt eine typische Probe. Die äußere Hülle (OST) besteht normalerweise aus dichtem, sehr reinem TiO₂, während der innere Teil

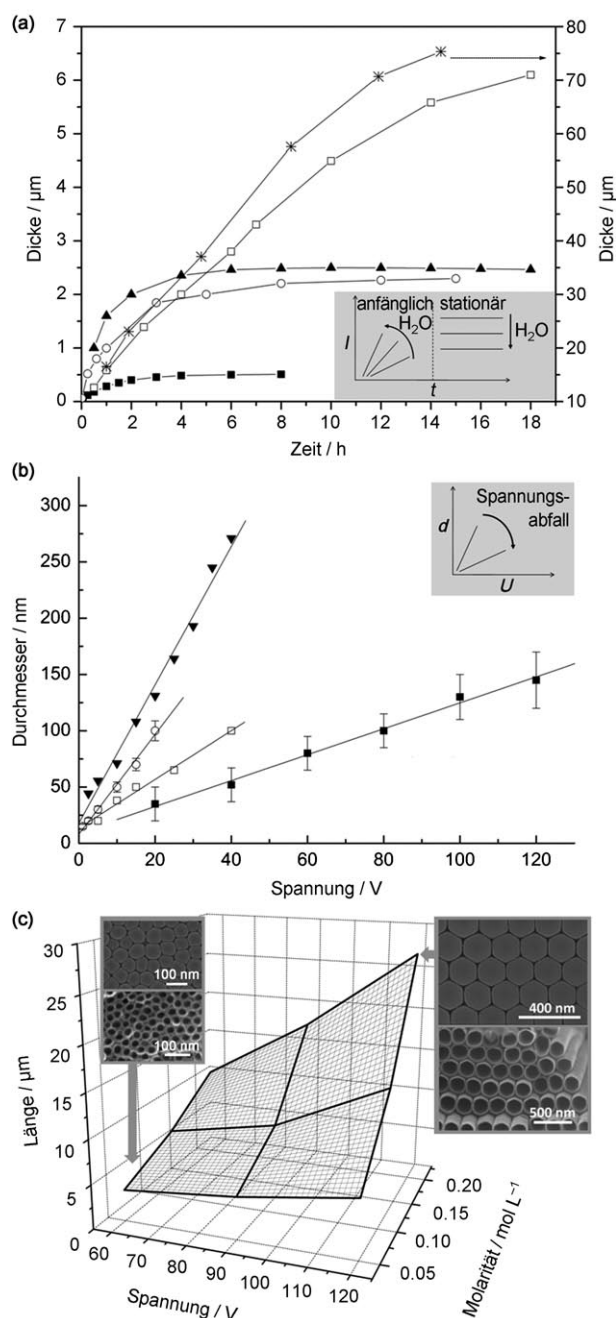


Abbildung 4. a) Dicke von TiO₂-Nanoröhrenschichten in Abhängigkeit von der Anodisierungsdauer in unterschiedlichen Elektrolyten (die Anodisierungsspannung wurde im Ethylenglykolelektrolyten bei 60 V und in den anderen Elektrolyten bei 40 V gehalten). ■: saure wässrige Lösung,^[103] ▲: neutrale wässrige Lösung,^[105] □: Glycerin,^[106] ○: Glycerin/H₂O 50:50,^[129] *: Ethylenglycol.^[364] b) Spannungsabhängigkeit des Röhrendurchmessers in unterschiedlichen Elektrolyten. ○: Wasser; ▼: Glycerin/H₂O 50:50; □: Glycerin; ■: Ethylenglycol. c) Untersuchung der Parameter für die Wachstumsgeschwindigkeit und den Ordnungsgrad der TiO₂-Nanoröhrenschicht in Ethylenglycol. Zu beachten ist, dass jenseits der „optimierten“ Bedingungen (d.h. höhere Spannungen oder höhere Fluoridkonzentrationen) keine geordneten Röhrenschichten erhalten werden (mit Genehmigung nach Lit.[108]). Die Einsetze in (c) illustrieren die Zunahme der Ordnung mit der Parameteroptimierung.

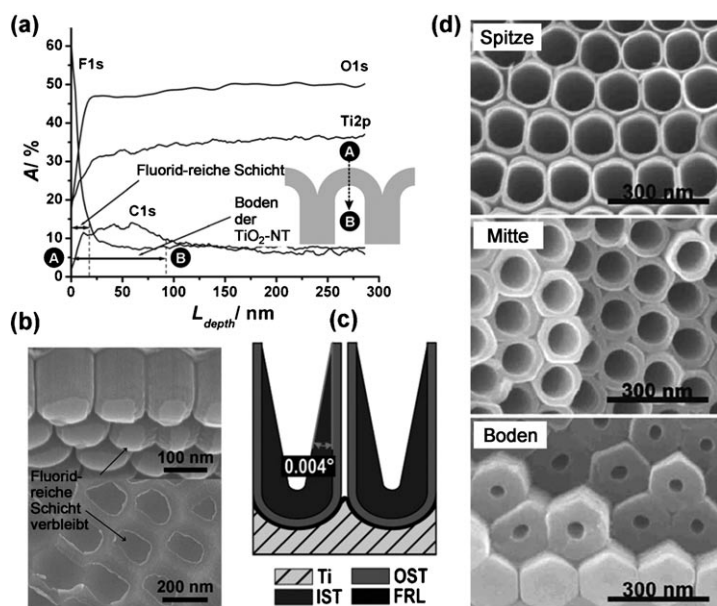


Abbildung 5. a) XPS-Tiefenprofil, aufgenommen durch den Boden einer abgelösten TiO₂-Nanoröhrenschicht. b) REM-Aufnahmen der fluoridreichen Schicht in Form von Flocken auf dem Ti-Substrat und einigen Überresten im Bodenbereich der Nanoröhren nach dem Ablösen der Nanoröhrenschicht sowie entsprechende Stellen am Nanoröhrenboden. c) Darstellung von typischen, in einem organischen Elektrolyten gebildeten TiO₂-Nanoröhren, bestehend aus einer inneren (IST) und äußeren Oxidhülle (OST) sowie einer fluoridreichen Schicht (FRL) (mit Genehmigung nach Lit. [118]). d) REM-Aufnahmen von TiO₂-Nanoröhren, aufgenommen am oberen Ende und von Bruchstellen in der Mitte und nahe am Boden einer Röhrenschicht zur Verdeutlichung des Gradienten der Röhrenwanddicke (mit Genehmigung nach Lit. [110]).

(IST) lockerer ist und Elektrolytbestandteile enthält. REM-Aufnahmen zeigen, dass die innere TiO₂-Schicht schneller aufgelöst wird und so mehr dazu beiträgt, dass die Wände zur Spitze der Nanoröhren hin dünner werden (Abbildung 5c und d). Die Röhrenschichten weisen insgesamt einen beträchtlichen Fluoridgehalt auf, der aber beim Tempern stark abnimmt.^[118, 131]

2.3. Faktoren, die die Geometrie und Zusammensetzung beeinflussen

Während die Röhrenlänge wie oben beschrieben durch die Anodisierungsdauer und Ätzgeschwindigkeit festgelegt ist, wird der Durchmesser der Nanoröhren von der angelegten Spannung gesteuert.^[124, 126, 129, 132] Einige typische Ergebnisse für wässrige und nichtwässrige Elektrolyte sind in Abbildung 4b dargestellt. Der Befund, dass die Spannungsabhängigkeit in nichtwässrigen Elektrolyten eine geringere Steigung aufweist, ist größtenteils der geringen Leitfähigkeit und dem damit verbundenen Spannungsabfall im Elektrolyten zuzuschreiben.^[133–136] Die effektive Spannung der Elektrode ist $U_{\text{eff}} = U_{\text{nominal}} - IR$, wobei R der spezifische Widerstand des Elektrolyten und I der Strom ist. Weil sich im Laufe der Anodisierung Reaktionsprodukte bilden, verändert sich die Leitfähigkeit des Elektrolyten,^[134] sodass Durchmesser-

schwankungen beobachtet werden (größere Durchmesser mit zunehmenden Anodisierungszeiten).

Versuche zur Optimierung der Bedingungen für das Röhrenwachstum führen im Allgemeinen zu Ergebnissen wie sie in Abbildung 4c gezeigt sind, wo die Röhrenlänge als Funktion der Anodisierungsspannung und der Fluoridkonzentration untersucht wurde. Es ist bemerkenswert, dass die Bedingungen für das schnellste Wachstum üblicherweise auch die Bedingungen für einen optimierten Ordnungsgrad darstellen. Nanoröhren, die in organischen Elektrolyten wie Ethylenglycol, Dimethylsulfoxid (DMSO), Glycerin oder ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurden, haben signifikant andere Morphologien und Zusammensetzungen als in wässrigen Elektrolyten hergestellte Nanoröhren; so können aufgrund des geringen Wassergehalts sehr lange Röhren und große Durchmesser (bis zu 700 nm)^[137] erhalten werden.

Noch bemerkenswerter ist jedoch, dass in organischen Elektrolyten glatte Röhrenwände erhalten werden können.^[106] Dies liegt am geringeren Wassergehalt im Elektrolyten, der, wie in Abschnitt 2.5 dargestellt ist, das Aufspalten der Röhren kontrolliert. Während bei wässrigen und nichtwässrigen Elektrolyten eine V-förmige Morphologie zu finden ist, zeigt die innere Röhrenschicht (IST) bei einigen organischen Elektrolyten und hoher Anodisierungsspannung eine extrem hohe Kohlenstoffaufnahme aus dem Elektrolyten (siehe die Tabelle in Abbildung 13c). Die Bildung einer solchen kohlenstoffreichen Kontaminationsschicht kann dadurch erklärt werden, dass bei einer Anodisierung mit hoher Spannung ein spannungsinduzierter Durchbruch der Schottky-Barriere wirksam wird, was zu einer Zersetzung des organischen Elektrolyten führt.^[138] In wässrigen Elektrolyten ist die innere Röhrenschicht typischerweise hydroxidreicher als die Außenschicht.^[139–141]

Bei organischen Elektrolyten ist oftmals eine Alterung des Elektrolyten erforderlich, um gut definierte Röhren zu erhalten. Die Alterung des Elektrolyten beinhaltet eine wiederholte Anodisierung von Ti-Bleichen („Dummy-Proben“), bevor die Zielprobe hergestellt wird. Lee et al. haben erst kürzlich eine umfassende Arbeit zur Alterung des Elektrolyten vorgelegt.^[134] Entscheidende Faktoren bei der Alterung sind das Zusammenspiel von steigendem TiF₆²⁻-Gehalt im Elektrolyten (verringerte TiO₂-Auflösung) und das Erreichen eines stationären Wassergehalts im Elektrolyten (z.B. ist Ethylenglycol vergleichsweise hygroskopisch und neigt zur Aufnahme beträchtlicher Mengen an Wasser aus der Umgebungsluft).

Unter stationären Bedingungen hängt die Schichtdicke der Nanoröhrenoxide linear von der Anodisierungsdauer ab, d.h. von der während der Anodisierung geflossenen Ladung. Aufgrund des Ätzens durch den Elektrolyten stellt sich zu irgendeinem Zeitpunkt jedoch ein Gleichgewicht zwischen Oxidwachstum und chemischer Auflösung ein. Da die Ätzgeschwindigkeit gemäß Gleichung (6) in sauren Elektrolyten noch schneller ist, bleibt die Röhrenlänge bei Elektrolyten mit niedrigen pH-Werten auf Dicken von 500–600 nm be-

schränkt. In neutralen Elektrolytsystemen können durch die verringerte chemische Auflösung Schichtdicken von 2–4 µm erhalten werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der pH-Wert an den Röhrenspitzen aufgrund der Hydrolysereaktionen [Gl. (2) und (3)] deutlich niedriger ist als im Gesamtelektrolyten.^[105,142] Die chemische Auflösung kann durch Anodisierung in Glycerin oder Ethylenglycol (verringertem Wassergehalt) weiter unterdrückt werden. In diesen Elektrolyten konnte das lineare Wachstum beträchtlich verlängert werden.^[106] Im Prinzip könnte die zu erwartende Röhrenlänge durch Umwandeln der Ladung in ein Oxidvolumen berechnet werden (z.B. durch die Annahme, dass 100% der Stromausbeute in die Oxidbildung fließt und dass die Poren allein durch chemische Auflösung gebildet werden). Die Röhren sind jedoch sehr viel länger als nach dieser Abschätzung zu erwarten wäre bzw. würden zu einer Stromausbeute von mehr als 100% führen. Daher müssen andere Röhrenverlängerungsmechanismen, wie sie in Abschnitt 2.4 diskutiert werden (plastisches Fließen des Oxids), ins Spiel kommen.

Das Ätzen an der Röhrenspitze (in länger dauernden Anodisierungsexperimenten) führt zu inhomogenen Spitzenstrukturen (Abbildung 6a–c). Man beobachtet z.B. die Bildung von nadel- oder grasförmigen Morphologien an den Röhrenspitzen (Abbildung 6a–c) (dies hängt vermutlich mit der bevorzugten Anreicherung von Fluoriden an den Zelltripelpunkten zusammen) sowie ein Kollabieren und Bündeln der Röhrenspitzen (wenn die Wände zu dünn für ihr Eigen-

gewicht werden oder um beim Trocknen den Kapillarkräften zu widerstehen; Abbildung 6a,b,d). Wie erwähnt gibt es verschiedene Möglichkeiten, um Röhrenspitzen vor Ätztvorgängen zu schützen^[119–121] – ein Beispiel ist in Abbildung 6 zeigt.

Der Wassergehalt im Elektrolyten wirkt sich auf die Wachstumsgeschwindigkeit und die Ätzgeschwindigkeit (chemische Auflösungsgeschwindigkeit) der Nanoröhren aus. Der Wassergehalt hat somit eine zweifache Wirkung: Er wird für die Oxidbildung benötigt (Röhrenboden), beschleunigt aber auch die Auflösung der Nanoröhrenschicht (wenn die gebildeten Metallfluoride wasserlöslich sind). Ein auffällender Effekt des Wassergehalts ist, dass bei geringem Wassergehalt glatte Röhrenwände erhalten werden, während bei höheren Gehalten gerippte Seitenwände entstehen.^[106,129,144,145] Der Grund dafür ist, dass die Ätzgeschwindigkeit der fluoridreichen Schicht zwischen den Röhren bei höheren Wassergehalten höher ist als die Wachstumsgeschwindigkeit der Röhren in das darunterliegende Substrat. Damit können die Rippen an den Röhrenwänden dem kontinuierlichen Ätzen und Passivieren der Röhrenzwischenräume (Zellzwischenräume) zugeschrieben werden (vgl. auch Abbildung 9b).^[145]

Grundsätzlich können Röhren auch unter galvanostatischen Bedingungen (d.h. unter Konstanthalten des Anodisierungsstroms) hergestellt werden.^[146] Dies hat jedoch den Nachteil, dass sich die Spannung mit der Zeit ändern kann und so die Kontrolle über den Röhrendurchmesser verloren geht. Eine Studie von Taveira et al.^[146] hat gezeigt, dass die Spannung während einer Anodisierung mit konstantem Strom tatsächlich zunimmt und fluktuiert. Das Röhrenwachstum findet bis zu einer kritischen Spannung statt, dann wird ein Ablösen der Schichten beobachtet und es bildet sich wieder eine neue Schicht. Andere Varianten bei der Herstellung von Nanoröhren sind Wechselladungstechniken^[147] und eine unterstützenden Ultraschallbehandlung.^[148] Die beobachteten Effekte sind interessant, insgesamt werden aber keine nennenswerten Abweichungen von den Ergebnissen bei konstanter Spannung beobachtet.

2.4. Wachstum durch Flussmechanismen

Ein bemerkenswertes Merkmal von TiO₂-Nanoröhren ist, dass die Röhren länger als erwartet sind (wie oben bereits erwähnt und in Abbildung 7 dargestellt).^[127] Abbildung 7 zeigt einen Querschnitt eines lithographisch definierten Nanoröhrenbereichs nach anodischem Wachstum aus einer dünnen Ti-Schicht. Bei dieser Vorgehensweise lassen sich die Expansionsfaktoren des Oxids sehr gut bestimmen und mit der Menge der zur Bildung des Oxids benötigten (geflossenen) Ladung vergleichen. Der erwartete Expansionsfaktor bei der Umwandlung von Metall in Oxid ist durch das Verhältnis von Oxidvolumen zum Volumen des verbrauchten Metalls gegeben und wird häufig als Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) bezeichnet.^[149] Für amorphes anodisches TiO₂ ist das PBV 2.43,^[150] entsprechend der gestrichelten Linie in Abbildung 7a (unter Berücksichtigung des Zurückgehens der Metallgrenze von ihrer ursprünglichen Position). Abbildung 7 zeigt jedoch, dass die Röhren sehr viel länger sind als auf-

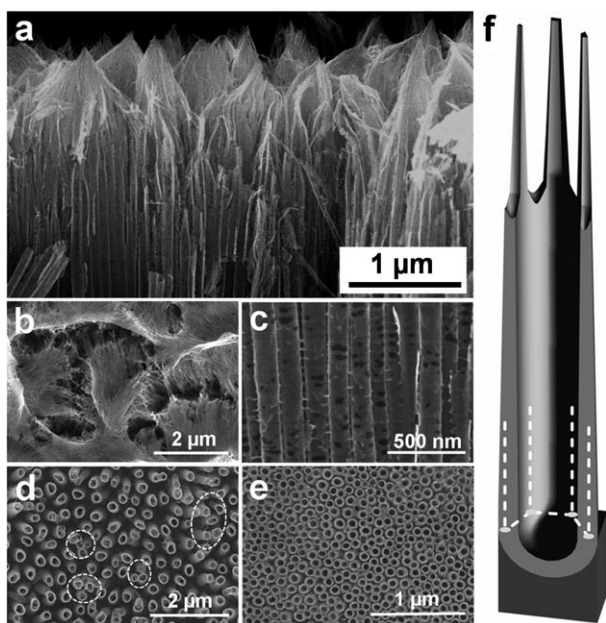


Abbildung 6. Typische Ätzeffekte, wie sie an Nanoröhrenschichten beobachtet werden: a–c) An den Röhrenspitzen werden die Wände durch die Ätzwirkung des fluoridhaltigen Elektrolyten dünner, was schließlich zum Kollabieren der Röhren führt; Bildung von „Nanogras“ (a,b) oder perforierten Röhrenwänden in oberen Röhrenbereichen (c). d) Bündelbildung an den Röhrenspitzen durch fehlende mechanische Stütze. e) Hoch geordnete „grasfreie“ und offene Röhren, die durch Maskieren mit Photolack hergestellt wurden. f) Schema der Röhrenwandverdünung und Bildung von Nadeln („Gras“).

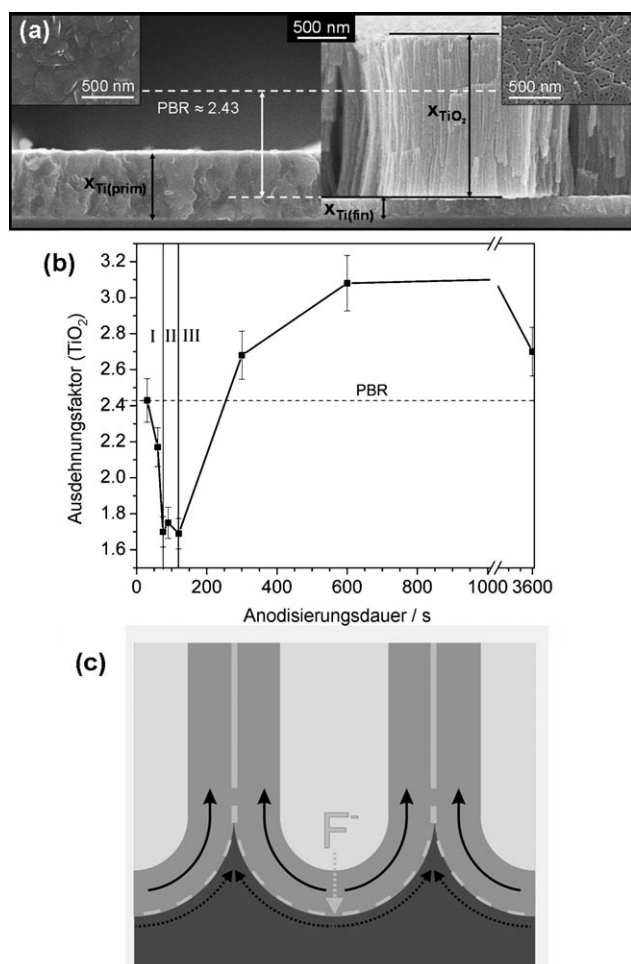


Abbildung 7. a) Querschnitt durch eine Ti-Oberfläche vor und nach anodischem Nanoröhrenwachstum. Das Ergebnis deutet auf eine sehr viel größere Röhrenlänge hin, als zu erwarten wäre (einfache Volumenexpansion würde zu einem PBV von 2.4 führen, gestrichelte Linie) (mit Genehmigung nach Lit. [155]). b) Abhängigkeit der Expansionsfaktoren der anodischen TiO_2 -Schichten von der Anodisierungsdauer (mit Genehmigung nach Lit. [127]). c) Schematische Darstellung des Flow-Mechanismus, der Oxid- und Fluoridschichten durch viskosen Fluss^[154] die Zellwände hochdrückt.

grund des PBV zu erwarten wäre, und aus dem Querschnitt kann ein Expansionsfaktor von ungefähr 3 bestimmt werden. Abbildung 7b zeigt die Entwicklung des Oxidexpansionsfaktors (f_{exp}) in Abhängigkeit von der Anodisierungsdauer. Das frühe Oxidwachstum (in der Anfangsphase) geht mit einer Volumenexpansion von 2.4 einher (d.h. wie für ein kompaktes anodisches Oxid zu erwarten) und steigt dann, nach einem zwischenzeitlichen Rückgang, weiter auf den stabilen Expansionsfaktor von etwa 3. Erst bei sehr langer Anodisierung wird wieder eine Abnahme beobachtet, was auf den merklichen Einfluss von Ätzzvorgängen an den Röhrenspitzen zurückzuführen ist. Diese unerwartet starke Volumenexpansion wird einer zusätzlichen Verlängerung der Röhren durch plastischen Fluss zugeschrieben (Flow-Mechanismus).

Der Flow-Mechanismus wurde 2006 von Thompson et al. ursprünglich für das Wachstum von porösem anodischem

Aluminiumoxid entwickelt^[151,152] und wurde kürzlich von Hebert et al. modelliert.^[153,154] Bei Al_2O_3 geht man davon aus, dass der Oxidfluss aus der Plastizität der Grenzschicht herrührt, die durch die beträchtliche Ionenbewegung im starken elektrischen Feld in Kombination mit den durch die Volumenexpansion (PBV) induzierten Druckspannungen und den während des Wachstums erzeugten elektrostriktiven Kräften erzeugt wird. Ein weiterer Vorschlag für den Ursprung der Spannung ist die Konkurrenz von starker Anionenadsorption und Eindringen von O^{2-} in das wachsende Oxidgitter.^[154] Auf jeden Fall resultiert eine Kraft, die das viskose Oxid die Porenwände hinauf „schiebt“ und so die Röhre verlängert. Insgesamt deuten die erhöhten Volumenexpansionsfaktoren beim Wachstum von TiO_2 -Nanoröhren^[127,155] sowie auch andere morphologische und analytische Ergebnisse^[133,156] darauf hin, dass bei TiO_2 -Nanoröhren ein ähnlicher Mechanismus abläuft. Abgesehen von der Längenausdehnung ist eine weitere wesentliche Implikation, dass die einwärts wandernden F^- -Spezies durch den Fluss in Richtung der Zellgrenzen (Röhrenwände) gedrängt werden und dort kontinuierlich akkumulieren (Abbildung 7c).^[118,145,157] Diese Akkumulation von F^- an den Zellgrenzen und noch mehr an den Zelltripelpunkten (Röhrenzwischenräumen) führt zu einer chemischen Sensibilisierung dieser Bereiche. Diese Bereiche sind also, aufgrund der Löslichkeit von Titanfluoriden in Wasser, ganz entscheidend dafür verantwortlich, dass Nanoröhren anstelle von porösen Strukturen gebildet werden.

2.5. Übergang von porösen Strukturen zu Röhrenstrukturen

Auf den ersten Blick scheinen die für Al und Ti erhaltenen Morphologien der selbstorganisierten Oxide deutlich verschieden zu sein (siehe Abbildung 1). Jedoch zeigen bereits die Bilder der Bodenansicht (Abbildungen 1c und 8a) von TiO_2 -Nanoröhrenschichten, dass das Bodenoxid der Nanoröhren dem einer porösen Schicht gleicht. Das heißt, dass vom Boden her gesehen oder bei Querschnitten nahe am Boden eine kompakte hexagonale Oxidmorphologie ohne Trennung in einzelne Röhren vorhanden ist.^[110] Aus der Schrägansicht des Bodens (Abbildung 8a) wird deutlich, dass es einen kontinuierlichen Übergang von der hexagonal porösen zu einer Röhrenstruktur gibt. Sehr aufschlussreich für die Frage, warum bei einigen Metallen und Anodisierungsbedingungen Poren und bei anderen Bedingungen Röhren gebildet werden, waren diverse Untersuchungen an Ti/Al-Legierungen (d.h. an Legierungen, die ein typisches röhrenbildendes Material, Ti, und ein typisches porenbildendes Material, Al, enthielten).^[158,159] Bei diesen Legierungen konnten je nach elektrochemischen Bedingungen Oxidschichten mit verschiedenen Poren- oder Röhrenmorphologien oder sogar Übergangszustände eingestellt werden (in Abbildung 8b ist dieser kontinuierliche Übergang für eine Ti-54Al-Legierung gezeigt).^[158,159]

All diese Ergebnisse können phänomenologisch dadurch erklärt werden, dass während des Oxidwachstums (das durch plastischen Fluss unterstützt wird) eine Fluoridanreicherung an den Zellgrenzen stattfindet (Abbildung 8c). Diese Bereiche sind sensibilisiert, da die fluoridreiche Schicht eher einer

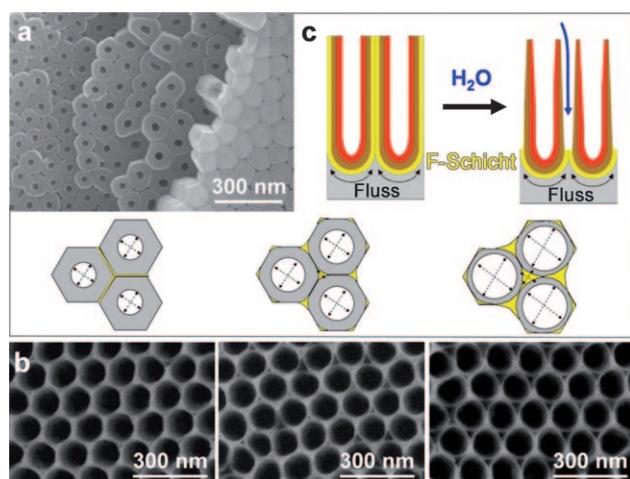


Abbildung 8. a) Bildung von Röhren aus Porenstrukturen, dargestellt durch eine REM-Aufnahme des Bodens einer Nanoröhrenschicht, die leicht schräg vom Metallsubstrat abgebrochen wurde. Die Aufnahme zeigt, dass der Boden einer Röhrenschicht vollständig aus einer dicht gepackten hexagonalen Porenschicht besteht, die allmählich in runde Röhren übergeht. b) Übergang von der porösen zur Röhrenstruktur (von links nach rechts). c) Schematische Darstellung der Bildung einer Röhrenmorphologie aus einer (ursprünglich) porösen Morphologie durch selektives Auflösen der fluoridreichen Schichten und bevorzugtes Ätzen an Tripelpunkten (durch H₂O im Elektrolyt).

chemischen Auflösung unterliegt. Die selektive chemische Auflösung (in wässrigem Elektrolyten) der fluoridreichen Schicht ätzt die Zellgrenzen weg und führt so zur Bildung voneinander separierter Röhren. Die Tatsache, dass unter vergleichbaren Anodisierungsbedingungen bei Aluminiumoxid ein geordnetes poröses Oxid, bei Titanoxid aber eine röhrenförmige Morphologie erhalten wird, kann also der hohen Löslichkeit von TiF oder TiOF-Verbindungen in wässrigen Medien zugeschrieben werden, während die AlF-Spezies sehr viel weniger löslich sind.^[160] Mit anderen Worten wird die Auftrennung zu Röhren und die Ätzgeschwindigkeit (und somit die Stelle, ab der sich die Porenzellen in einzelne Röhren spalten) im Wesentlichen durch die Fluoridkonzentration und den Wassergehalt im Elektrolyten bestimmt (F⁻-Löslichkeit).

Über ähnliche Übergangsphänomene wurde auch bei anderen Legierungen aus Ventilmaterialien^[36,124,161,162] sowie bei reinen Ventilmaterialien wie Zr und Hf berichtet.^[163–166] In allen Fällen wurde gefunden, dass die Konzentration von H₂O im Elektrolyten ein Hauptparameter für die Morphologie ist. Durch die Kontrolle der H₂O-Konzentration konnte die Oxidmorphologie von anodischem ZrO₂ und HfO₂ vollständig von Nanoporen zu Nanoröhren verändert werden. Selbst bei Al wurde unter spezifischen Bedingungen ein selektives Ätzen der Zellgrenzen beobachtet.^[167–170]

Die Wirkung der Wasserkonzentration wurde kürzlich auch bei der Bildung reiner TiO₂-Nanoröhren untersucht, und tatsächlich erhält man bei extrem geringen H₂O-Gehalten in einem nichtwässrigen Elektrolyten eine poröse Morphologie.^[171] Die Tatsache, dass die Anodisierungsspannung eben-

falls Auswirkungen auf den Übergang von Poren zu Röhren hat, kann dem Feldeffekt auf die F⁻-Beweglichkeit (raschere oder langsamere Anreicherung) sowie den durch Elektrostriktion entstehenden Spannungen, die wiederum den viskosen Oxidfluss (und die Fluoridschicht) beeinflussen, zugeschrieben werden. Der Auftrennungsmechanismus der Röhrenspaltung durch das Herauslösen fluoridreicher Verbindungen ist auch der Hauptfaktor für die Bildung von Rippen an den Röhrenaußenwänden (siehe auch Abschnitt 2.7).^[144,152,171]

2.6. Längenskala der Selbstorganisation (Röhrendurchmesser)

Bei der theoretischen Behandlung der Bildung poröser oder röhrenförmiger Oxide ist die Frage wesentlich, warum eine nichtglatte Oberfläche stabil ist, obwohl die Bildung von Vertiefungen/Aufrauungen bezüglich der Oberflächenenergie energetisch ungünstig ist. Obwohl eine beträchtliche Zahl an experimentellen Daten über die wesentlichen Parameter für die Selbstordnung zu porösen oder röhrenförmigen Strukturen vorliegt, gibt es noch immer kein umfassendes theoretisches Modell, das sich direkt in quantifizierbare experimentelle Daten übersetzen lässt. Aus Arbeiten zu Al, Ti und TiAl sowie anderen Legierungen ergibt sich eindeutig, dass die angelegte Spannung die Längenskala der Selbstordnung linear bestimmt, sobald Röhren- oder Porenbildung möglich ist (die experimentellen Bedingungen hierfür eingestellt sind) (siehe auch Abbildung 4). Die Unterschiede bei den verschiedenen Materialien können durch die verschiedenen Hochfeld-Wachstumsfaktoren der jeweiligen Oxide erklärt werden.^[124,126,172]

Für die Selbstordnungseigenschaften von porösem Aluminiumoxid wurden sehr aufwändige theoretische Studien durchgeführt. Um die Selbstordnung zu erklären, wurden Störungsmethoden verwendet, die Ergebnisse wurden aber nur in wenigen Fällen auch mit spezifischen physikalischen Phänomenen assoziiert^[173,174] (etwa um zu erklären, warum eine bestimmte Wellenlänge (Röhren- oder Porenabstand) gegenüber einer flachen Oberfläche stabilisiert wird). Mit Blick auf die derzeitigen experimentellen Ergebnisse scheinen Ansätze, bei denen die stabile Selbstorganisation entweder auf den spezifischen Ionenflussbedingungen^[174b] (Elektromigration) oder den während des Oxidwachstums erzeugten Spannungen basiert,^[174a] am besten geeignet. Bei Ionenflussmodellen ist eine wesentliche Komponente die Einstellung des Ionenflusses durch das Oxid und der Fluss durch die Grenzflächen als Funktion der Grenzflächenform, die unter bestimmten Bedingungen eine kurzweilige Instabilität stabilisieren kann. In spannungsbasierten Modellen ist die Hauptfrage, ob rein mechanische (Volumenexpansion) oder elektrostriktive Effekte dominieren. Während die Längenskala (Wellenlänge) der reinen Pilling-Bedworth-Volumenexpansion zu weit weg liegt, um für die beobachtete Selbstordnungslänge (Bereich von 100 nm) infrage zu kommen, scheinen die für die beobachteten elektrostriktiven Kräfte vermuteten Skalen im erforderlichen Bereich zu liegen ($\lambda \approx 100$ nm^[174b]). Mit anderen Worten könnten die im Oxidfilm und insbesondere an der Filmoberfläche auftreten-

den kompressiven elektrostriktiven Spannungen durch eine Vergrößerung der Oberfläche, wie es bei Bildung eines gewellten (geschuppten) Oxidfilms der Fall ist, minimiert werden. Die Tatsache, dass die optimierte Selbstorganisation typischerweise bei einer optimierten Spannung im Kombination mit einer bestimmten Stromsituation beobachtet wird,^[110,175] (siehe auch Abbildung 4c) sowie einige vorläufige Spannungsmessungen^[176] stützen jedoch Ionenflussmodelle, die möglicherweise mit Ansätzen verknüpft werden müssen, in denen der finale Ordnungsgrad während des stationären Wachstums durch Sättigungseffekte beschrieben wird.

2.7. Hochentwickelte Geometrien

2.7.1. Röhrenstapel, Bambusstrukturen, Nanogewebe, verzweigte Röhren

Verschiedene Modifizierungen der Röhrengemetrie können durch Verändern der Anodisierungsspannung während des Röhrenwachstums erreicht werden. Beispiele dafür sind in Abbildung 9 gezeigt. Das Anlegen von Spannungsstufen kann zum Beispiel eingesetzt werden, um Röhrenstapel,^[126,144,177,178] oder übereinander gelagerte Schichten (Bambus) zu erzeugen.^[178,179] In Röhrenstapeln ist es möglich, unter der obersten Schicht eine zweite Röhrenschicht wachsen zu lassen (gegebenenfalls mit einem anderen Durchmesser). Ob die zweite Röhrenschicht dabei durch den Boden der

oberen Schicht wächst oder in den V-förmigen Freiräumen zwischen den Röhren ansetzt, hängt ganz wesentlich von den jeweiligen experimentellen Bedingungen ab.^[36,178]

Wenn die Spannung während der Anodisierung verringert wird, stoppt das Röhrenwachstum oder wird drastisch langsamer (da das treibende Feld durch das Bodenoxid zu schwach ist, um das Wachstum aufrechtzuerhalten). Irgendwann wird jedoch das Oxid aufgrund des permanenten Ätzens des Röhrenbodens in der fluoridischen Umgebung ausreichend dünn sein, damit sich das Wachstum auch unter Niedrigfeldbedingungen fortsetzen kann (der Röhrendurchmesser passt sich in diesem Fall an das niedrigere Feld an, sodass es zu einer Verzweigung von Röhren kommen kann). Wenn die Röhrenwandtrennung (Röhrenspaltung) schneller ist als der Ätzprozess durch den Röhrenboden, beginnt die zweite Röhrenschicht im Zwischenraum zwischen den Röhren zu wachsen.

Überlagerte Schichten^[36,178] können erzeugt werden, wenn zunächst auf eine niedrigere Spannung zurückgeschaltet und diese über eine ausreichende Zeit gehalten wird, um eine Diffusion und Feldbedingungen zu etablieren, die der niedrigen angelegten Spannung entsprechen, und dann wieder auf die ursprüngliche, höhere Spannung zurückgeschaltet wird (dies muss selbstverständlich erfolgen, bevor die Röhrenböden durchstoßen werden und eine zweite Röhrenschicht wächst). In diesem Fall resultiert die Bildung einer neuen Initiationsschicht zwischen den Röhren. Dafür gibt es zwei Gründe: 1) Entweder verdickt sich der ausgedünnte Röhrenboden beim Erhöhen der Spannung sofort in alle Richtungen, da sich neues Hochfeldoxid bildet, oder 2) die Röhrentrennung erreicht den Boden, aber es wurde noch keine sekundäre Röhrenbildung gestartet.

Bei der Untersuchung dieses Verhaltens können durch Hin- und Herschalten zwischen zwei Spannungen regelmäßige Röhrenstrukturen mit bambusähnlichen Strukturen hergestellt werden.^[178,179] Der Abstand zwischen den Bambusringen kann über die Haltezeiten der Spannungen gesteuert werden. Bambusartige Nanoröhren, die größere Oberflächen als normale TiO₂-Nanoröhren haben, sind vielversprechende Materialien für farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs).^[179] Die während des Initiationsprozesses gebildete Oxidmenge ist unterschiedlich,^[119,121,128,180] und das Oxid ist gegenüber Ätzen in Fluoridelektrolyten beständiger. Daher werden die Röhren nach längerer Exposition gegen eine fluoridhaltige Umgebung selektiv ausgeätzt, wobei die überlagerten Schichten zurückbleiben, die ein ausgedehntes, einheitliches zweidimensionales Nanogewebe (nanolace) bilden, die in ausgedehnte Anatas-Netzwerke umgewandelt werden können.^[178]

2.7.2. Doppelwandige Röhren

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, enthalten die in einigen organischen Elektrolyten (und bei ausreichend hohen Spannungen) gebildeten Nanoröhren eine innere kohlenstoffreiche Hülle (Abbildung 9e), die aus der Zersetzung des Elektrolyten stammt. Beim Tempern kann die kohlenstoffreiche Schicht thermisch zersetzt werden, wobei eine nanopartikuläre innere Röhrenwand zurückbleibt.^[118] Dieser Effekt kann

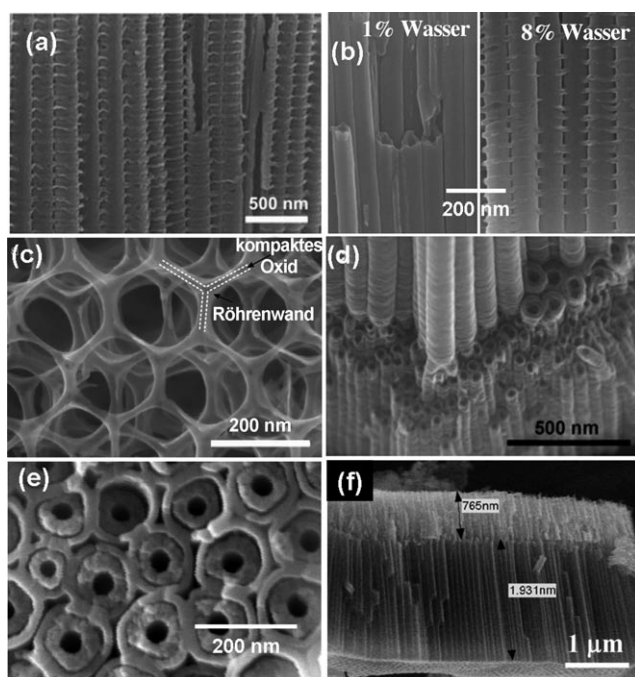


Abbildung 9. Hochentwickelte TiO₂-Nanoröhrenmorphologien:

a) Bambusnanoröhren, hergestellt durch Anodisierung mit periodisch alternierender Spannung (mit Genehmigung nach Lit. [178]); b) Übergang von glatten Röhren zu Bambusröhren durch Variieren des H₂O-Gehalts im Elektrolyten (mit Genehmigung nach Lit. [144]); c) Nanogewebe (mit Genehmigung nach Lit. [178]); d) verzweigte Nanoröhren durch Spannungsstufen (mit Genehmigung nach Lit. [178]); e) doppelwandige Nanoröhren; f) amphiphile Doppelschichtnanoröhren (mit Genehmigung nach Lit. [177]).

ausgenutzt werden, um die innere Oberfläche der Röhrenschichten deutlich zu vergrößern. Die genaue Struktur dieser doppelwandigen Röhren nach dem Tempern hängt sehr empfindlich von den Temperbedingungen ab, insbesondere davon, wie schnell die Temperatur hochgefahren wird, und von der Haltezeit. Auf diese Weise lassen sich sehr widerstandsfähige Membranen oder Strukturen mit vollständig getrennten Innen- und Außenhüllen herstellen.^[118]

2.7.3. Amphiphile Röhren

Amphiphile Röhrenstapel wurden hergestellt, indem man in einem organischen Elektrolyten eine erste Nanoröhrenschicht erzeugte, diese mit einer organischen, hydrophoben Monolage aus Octadecylphosphonsäure (ODPA) bedeckte und anschließend ein erneutes Röhrenwachstum durchführte.^[177] Die untere Röhrenschicht wächst hierbei durch das Bodenoxid der ersten Schicht (Abbildung 9f). Durch die hydrophobe Beschichtung der oberen Schicht und den natürlichen, hydrophilen Charakter der frisch gewachsenen Röhren weisen diese Doppelschichtstapel ein stark amphiphiles Verhalten auf (siehe Abschnitt 6.5 für Anwendungen). Zudem wurde gefunden, dass die hydrophobe Natur der oberen Schicht das kontrollierte Wachstum der zweiten Schicht unterstützt. So sind die Röhrenwände einerseits in gewissem Maße vor der Ätzwirkung der Fluoride geschützt, während andererseits der durch die Spannung induzierte Kettenspaltungseffekt (siehe Abschnitt 6.1) zu einer bevorzugten Entfernung der Monolage am Röhrenboden führt. Darüber hinaus sind die V-förmigen Öffnungen zwischen den Röhren durch die Monolagen geschützt, weil diese die bevorzugte Benetzung des Raums zwischen den Röhren unterdrücken (siehe Abschnitt 4.5).^[181]

2.7.4. Hoch geordnete, definierte Röhrenspitzen

Der höchste Ordnungsgrad von TiO₂-Nanoröhrenschichten wird in nichtwässrigen Elektrolyten wie Glycerin oder Ethylenglycol erreicht, und tatsächlich können unter Verwendung von Ethylenglycol-Elektrolyten unter optimierten Bedingungen (der Elektrochemie und des Elektrolyten)^[108,118] sehr dicht gepackte Röhren mit hexagonaler Symmetrie erhalten werden (siehe Abbildung 4c). Entscheidend für einen hohen Ordnungsgrad ist ein Wachstum unter optimierten elektrochemischen Bedingungen; dies sind typischerweise Bedingungen, bei denen ein maximaler Stromfluss erreicht wird, ein dielektrischer Durchschlag am Oxid (Funkenbildung) jedoch noch nicht auftritt. Dies entspricht ganz den Beobachtungen von Ono et al. für das Wachstum hoch geordneten Aluminiumoxids, das ebenfalls bei maximalem Stromfluss unter Vermeidung von Burning-Effekten optimiert ist.^[175,182] Eine noch besserer Ordnungsgrad der Röhren kann durch Verwendung von vorstrukturierten Oberflächen erreicht werden, die eine geometrische Leitstruktur bieten. Dies wurde z. B.^[110] für die Röhrenbildung mit anschließender Entfernung der Röhrenschicht und einer zweiten Anodisierung demonstriert. Die geordneten Vertiefungen auf der Ti-Metalloberfläche wirken nach Entfernung der ersten Röhrenschicht im zweiten Anodisierungsschritt als Initiierungs-

stellen für das Röhrenwachstum (was zu einer optimierten hexagonalen Anordnung führt). Diese Vorgehensweise wurde ursprünglich von Masuda et al.^[116] für Aluminium eingeführt und seitdem häufig eingesetzt, um hoch geordnete poröse Aluminiumoxidschichten zu erhalten.

Ein üblicherweise unerwünschtes Merkmal ist das Vorhandensein von nichtidealen Röhrenspitzen (wie in Abbildung 6 gezeigt), für die man drei Ursachen ausgemacht hat: 1) Es können Reste der Initiierungsschicht vorhanden sein, die die Röhrenspitzen bedecken, während darunter hoch geordnete Schichten wachsen. Diese Überreste werden in den fluoridhaltigen Elektrolyten mit der Zeit weggeätzt, und ihre Menge kann minimiert werden, indem anstelle direkter Spannungsstufen die Spannung allmählich bis zur gewünschten Anodisierungsendspannung erhöht wird.^[105] In einigen Fällen können diese Schichten durch Polarisations- oder Ultraschalltechniken entfernt^[183] oder durch Verwendung von Opferschichten minimiert werden.^[119–121] 2) Kollabierende Röhren: Die Röhrenspitzen sind dem Elektrolyten am längsten ausgesetzt und werden daher am stärksten durch das Fluorid geätzt. Wenn die Röhrenspitzen beträchtlich ausgedünnt sind, werden die Röhrenwände vergleichsweise biegsam und neigen dazu, während der Trocknung der Probe (durch einen Gasstrom oder durch Erhitzen) aufgrund von Kapillareffekten in unregelmäßigen Bündeln aneinander zu haften (Abbildung 6d). Dieser Effekt kann größtenteils durch überkritisches Trocknen vermieden werden,^[184] oder indem man dafür sorgt, dass die Röhrenspitzen ausreichend stabil sind.^[119–121] 3) Gras oder Nadeln: Durch den Ätzvorgang können die Röhrenspitzen so ausgedünnt werden, dass die Röhrenwände allmählich löchrig werden und zu zerfallen beginnen. Das Ätzen erfolgt nicht vollkommen gleichmäßig, und typischerweise verbleiben auf den Röhrenspitzen einige Nadeln (oftmals als „Nanogras“ oder sogar „Nanostäbchen“ bezeichnet)^[185] (Abbildung 6a,b). Es existieren verschiedene Ansätze, um der Bildung von Nanogras entgegenzuwirken,^[119–121] die häufig auf dem Schutz der Röhrenspitzen durch ätzresistente Schichten wie thermische Rutilschichten, Nanoröhrenopferschichten oder Photolackschichten beruhen. Diese Schichten bieten nicht nur einen verbesserten Schutz gegen das Ätzen der Röhrenspitzen, sondern unterdrücken auch unerwünschte lokale Konvektionseffekte durch den Elektrolyten.

2.7.5. Selbstorganisation in zwei Größenskalen

Ein sehr spektakulärer Effekt, nämlich eine Selbstorganisation in zwei Größenskalen, wurde zuerst beim Wachstum von Röhren auf einer komplexen, biomedizinischen Legierung auf Ti-Basis beobachtet.^[186,187] In diesem Fall wurden unter bestimmten Anodisierungsbedingungen Röhren mit zwei deutlich unterschiedlichen Durchmessern in hoher Ordnung gebildet. Dieser Effekt wurde später auch für eine Reihe einfacherer binärer^[124,188–190] und ternärer^[191,192] Legierungen beschrieben. Die Ursache für diesen höchst ungewöhnlichen Effekt ist noch immer nicht vollständig verstanden. Während dieser Effekt zunächst der Zusammensetzung der Legierung zugeschrieben wurde, scheint er nun jedoch eher mit Geometriestabilisierungseffekten unter bestimmten

Anodisierungsbedingungen zusammenzuhängen.^[36] Dies ergibt sich insbesondere aus neuesten Erkenntnissen zur Stabilisierung von zweistufigen Größenskalen auf reinem Ti.^[137,193]

2.7.6. Membranen

Ihre definierte Geometrie (Länge und Durchmesser) macht Nanoröhrenschichten sehr interessant für die Anwendung als Membranen (siehe Abschnitt 6.1). Die Strategie zur Herstellung solcher Membranen besteht typischerweise in der Bildung einer Röhrenschicht, ihrer Abtrennung vom Substrat und dem anschließenden Öffnen der Röhrenböden. Eine typische freistehende Membran ist in Abbildung 10 dargestellt. In einer ersten Studie zur Herstellung solcher freistehender, durchlässiger Membranen^[123] wurden Nanoröhren mit einer Länge von 50–100 μm erzeugt, dann wurde das darunterliegende Ti-Metall selektiv in $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ gelöst, und anschließend wurde der Oxidboden der Röhren mit HF-Dampf aufgeätzt. Für solche durchlässigen Membranen wurde photokatalytische Aktivität nachgewiesen. Später wurde über mehrere weitere Ansätze berichtet, wobei meistens das Ablösen und das Öffnungsverfahren modifiziert wurden, z.B. unter Verwendung von Ultraschall oder Spannungspulsen.^[194–196] Das Hauptproblem blieb jedoch, dass das Ablösen der Membran ohne diese zu zerbrechen sehr schwierig ist (insbesondere wenn die Membran dünner als 50 μm ist), vor allem wenn ausgedehnte Membranflächen erzeugt werden sollen. Auch das gleichmäßige Öffnen der Röhrenböden (mit HF, Oxalsäure oder einem anderen Ätzmittel) ist bei größeren Anordnungen schwierig, da das Ätzmittel durch die Kapillarkräfte die Röhrenwände entlang

kriecht, sobald Röhrenböden an einer Stelle aufgeätzt sind. Dies Problem ist bei dünnen Membranen besonders groß.

Erst vor kurzem wurde über einen grundsätzlich neuen Ansatz berichtet, mit dem diese Schwierigkeiten überwunden werden können.^[121] Albu et al. dampften einen Al-Film auf eine dünne Ti-Folie auf, anodisierten von der Ti-Seite und ließen die Röhren dann durch das Ti in das darunter liegende Al wachsen (wobei der günstige Umstand genutzt wurde, dass in fluoridhaltigen Elektrolyten auch geordnetes poröses Aluminiumoxid gebildet werden kann).^[158] Dann wurden das verbliebene Al-Metall und Oxid (selektiv) chemisch aufgelöst. Eine überaus nützliche Besonderheit ist, dass die geätzte Fläche durch einen Photolithographieprozess unter Bildung einer Gitterstruktur definiert wurde. Der verbleibende Titanmetallrahmen gestattet eine hohe mechanische Flexibilität und einen ausgezeichneten elektrischen Kontakt mit den eingeschlossenen Nanoröhrenbündeln. Diese Strategie ermöglichte zum ersten Mal die zuverlässige Erzeugung von großflächigen Membranen.

3. Eigenschaften von TiO_2 und TiO_2 -Nanoröhren

Der Hauptgrund für das derzeitige große Interesse an TiO_2 -Nanoröhren liegt in einigen intrinsischen Eigenschaften von TiO_2 , die eine Grundlage für viele herausragende funktionelle Merkmale bieten. Im Folgenden werden wir kurz einige der relevantesten Materialeigenschaften von TiO_2 diskutieren. Bezüglich detaillierterer Materialeigenschaften sei auf einige ausgezeichnete Übersichten verwiesen.^[16,22,28,40,197,198]

3.1. Kristallstruktur

TiO_2 kommt hauptsächlich in drei kristallinen Phasen vor: Anatas, Rutil und Brookit. Daneben gibt es noch eine synthetische, schichtförmige Phase, so genanntes $\text{TiO}_2(\text{B})$,^[199] und einige Hochdruckpolymorphe.^[200] Unter Raumtemperaturbedingungen gebildete TiO_2 -Strukturen (Sol-Gel-Techniken oder anodische Oxide) werden außerdem häufig in einer amorphen Form erhalten. Unter den verschiedenen Polymorphen gilt Rutil als die thermodynamisch stabilste makroskopische Phase, während im nanoskaligen Bereich ($< 20 \text{ nm}$) Anatas als stabiler gilt, obwohl dies in der Literatur heftig diskutiert wird.^[200,201] Im Zusammenhang mit nanoskaligen Materialien muss man sich darüber im klaren sein, dass Oberflächenenergie und Spannung einen beträchtlichen Einfluss auf die Phasenstabilität haben. Die Oberflächenenergie hängt von der Zahl an unkoordinierten kationischen Ti-Zentren ab. Vierfach koordinierte Zentren haben eine größere Oberflächenenergie als fünffach koordinierte, und die Oberflächenenergie steigt mit der Zahl an unkoordinierten Zentren. Anataskristalle haben eine geringere Oberflächenenergie als Rutilkristalle, während es bei der Spannungsenergie umgekehrt ist. Beide Energien kompensieren sich in einem gewissen Maße. Daher überrascht es nicht, dass in Bezug auf die stabilste Phase in nanoskaligen Materialien noch Unklarheit besteht.^[201,202] Darüber hinaus beeinflusst

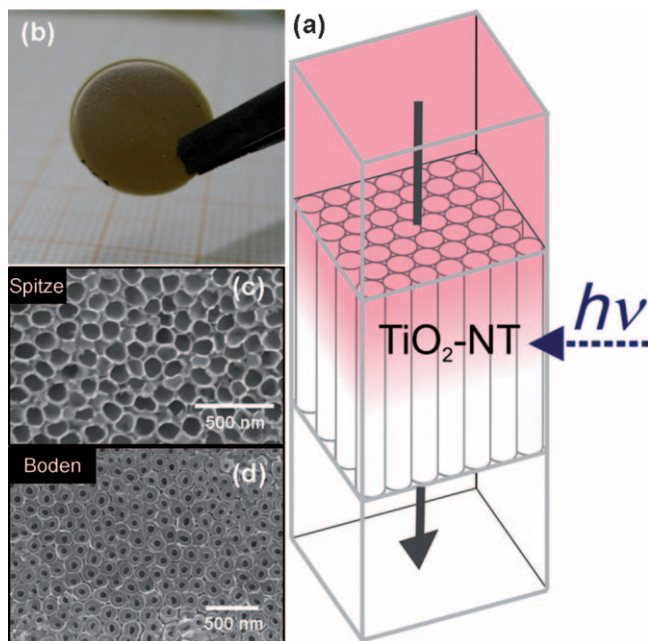


Abbildung 10. TiO_2 -Nanoröhrenmembran, hergestellt durch anodische Röhrenbildung, Ablösungs- und Bodenöffnungsprozesse. a) Fluss durch eine Membran; b) mikroskopische Aufnahme einer robusten Membran (mit Genehmigung nach Lit. [118]); c, d) REM-Aufnahmen einer beidseitig offenen Membran von oben (c) und unten (d).

auch die Gegenwart ionischer Spezies (Cl⁻, F⁻ usw.) im Gitter die Stabilität von Polymorphen.^[180,203–205] Beispielsweise ist Rutil in Gegenwart von Chloridionen stabiler als Anatas.^[203–205] Bei der anodischen Oxidation von Titan kann die amorphe Oxidschicht durch Verlängern der Anodisierungsdauer in F⁻-haltigen Elektrolyten in Rutil umgewandelt werden, während in F⁻-freien Elektrolyten Anatas erhalten werden kann.^[180] Weitere Berichte besagen, dass bei der anodischen Schichtbildung die Umwandlung des amorphen TiO₂-Films in die kristalline Anatasphase nicht nur von der Anodisierungsdauer, sondern auch von der angelegten Spannung abhängen.^[101,206–209]

Neben dem stöchiometrischen TiO₂ gibt es noch etliche Suboxidphasen mit sehr interessanten Eigenschaften. Substöchiometrische Zusammensetzungen für Titandioxid können durch die allgemeine Formel Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$) wiedergegeben werden, am bemerkenswertesten sind jedoch einige definierte Phasen wie Ti₄O₇, Ti₅O₉, Ti₆O₁₁, Ti₇O₁₃, Ti₈O₁₅, Ti₉O₁₇ usw., die üblicherweise als Magnéli-Phasen bezeichnet werden.^[210,211] Solche Phasen bestehen aus zweidimensionalen Ketten aus Titanoxid-Oktaedern; beispielsweise kann Ti₄O₇ als bestehend aus drei TiO₂-Oktaedern und einem TiO-Oktaeder mit Sauerstofffehlstellen an der Kante der Elementarzelle betrachtet werden. Die Magnéli-Phasen sind äußerst leitfähig (fast wie Graphit) und werden durch reduktive Hochtemperaturbehandlung in H₂^[210] oder C₂H₂ hergestellt.^[212,213]

Tatsächlich hängen viele Eigenschaften von TiO₂ stark von Strukturdefekten im Festkörpervolumen oder an der Oberfläche ab, insbesondere von der Bildung von Ti³⁺-Zuständen oder O²⁻-Fehlstellen.^[40] Auf der Oberfläche von TiO₂ können ungesättigte Ti-Kationen wie Ti³⁺, Ti²⁺ oder Ti⁺ z.B. beim Tempern unter Vakuum oder Inertgas entstehen (TiO₂-Oberflächen neigen bei geringem Sauerstoffpartialdruck zur Abgabe von O₂ oder H₂O aus terminalen Oxid- oder Hydroxidgruppen unter Bildung von verbrückten Oxid- und Ti³⁺-Zuständen). Ähnliche Effekte können auch beim Sputtering unter Inertgas (Ar⁺) oder bei Elektronenstrahlbehandlung beobachtet werden. Meistens findet man Ti³⁺-Zustände, die die elektronischen und optischen Eigenschaften sowie die Oberflächenreaktivität entscheidend bestimmen. Unter UV-Bestrahlung und in Gegenwart von O₂ kann absorbiertem Sauerstoff zu O²⁻ reduziert werden und so die Bildung von Ti³⁺-Zuständen inhibieren. Bei längerem Tempern können Ti³⁺-Atome von der Oberfläche in das TiO₂ eindiffundieren.

TiO₂-Nanoröhren sind nach elektrochemischer Bildung amorph, und einige Arbeiten^[103,118,214] berichten über die Gegenwart von Nanokristalliten in der Röhrenwand (insbesondere wenn die Anodisierung bei höheren Spannungen durchgeführt wurde). In einem sauren Elektrolyten (H₂SO₄) kann der gebildete Oxidfilm je nach Anodisierungsbedingungen (Funkenentladung, potentiostatisch oder galvanostatisch) aus Anatas, einer Mischung aus Anatas und Rutil oder aus Rutilkristalliten bestehen.^[129,215–217] Berichte, die auf die Gegenwart von Kristalliten in frisch gebildeten Oxidnanoröhren hinweisen und auf HRTEM-Untersuchungen basieren, müssen sehr kritisch untersucht werden, da amorphes TiO₂ besonders anfällig für eine elektronenstrahlinduzierte Kristallisation zu sein scheint.^[214]

Die gezielte Umwandlung der Röhren in kristallines Material (Anatas, Rutil) durch Tempern wird in Abschnitt 4.1 diskutiert. Im Allgemeinen kann amorphes Material (Röhren, Pulver usw.) durch eine thermische Behandlung an der Luft in Anatas (300–500 °C) oder Rutil (> 550 °C) umgewandelt werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass bei diesen Übergängen überraschende Größeneffekte bei Nanoröhren^[201] beobachtet wurden und dass manche Legierungselemente die Übergangstemperatur beeinflussen.^[188,189,218] Es gibt Berichte, die zeigen, dass Dotieren mit Nb, Al, Ni, Ga, Ta und W das Wachstum von Anatas- und Rutilkristalliten hemmt und die Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil verzögert.^[219–221] Andererseits sollen Mn, Fe, Cu und Zn im Allgemeinen die Phasenumwandlung begünstigen. Bei TiO₂-Nanoröhren führt insbesondere die Zugabe von Nb zu einer deutlichen Temperaturverschiebung für die Anatasumwandlung,^[188] was auf eine Nukleationshemmung der Anataskristallite durch die Nb-Dotierung zurückgeführt wurde.^[222,223] Im Falle von Zr^[189] und W^[224] sind ebenfalls geringfügig erhöhte Temperaturen erforderlich, um die Röhren in Anatas umzuwandeln.

3.2. Optische und elektrische Eigenschaften

Die relevanten, die Bandkanten bildenden Energieniveaus (die somit die Bandlücke festlegen) in TiO₂ sind die Ti-3d- und O-2p-Zustände. Die niedrigsten unbesetzten Energieniveaus sind Ti d_{x₂-y₂}, die somit die Leitungsbandkante repräsentieren, während die besetzten O-2p-Zustände (insbesondere nichtbindende p_π-Zustände) das Valenzband definieren. Sowohl Anatas als auch Rutil weisen diese allgemeine Zustandsverteilung auf.^[225,226]

TiO₂ weist bei Anatas eine indirekte optische Bandlücke von 3.2 eV und bei Rutil von 3.0 eV auf. Bei amorphem Material wurde über Bandlücken zwischen 3.2 und 3.5 eV berichtet.^[225,227–230] Für die optischen und elektrischen Eigenschaften ist das Vorhandensein von Defekten ausschlaggebend, die zusätzliche Zustände in die Bandlücke nahe am Leitungs- oder Valenzband einführen. Für TiO₂ sind insbesondere Sauerstofffehlstellen und Ti³⁺-Zustände wichtig, die in großem Maße die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials dominieren. Typischerweise befinden sich Ti³⁺-Zustände 0.2 bis 0.8 eV unterhalb des Leitungsbandes (vgl. auch Abbildung 14a).^[197,231] An den Ti³⁺-Zentren können Elektronen und an den Sauerstofffehlstellen Löcher eingefangen werden, wodurch kovalent an der TiO₂-Oberfläche gebundene Radikale entstehen. Solche flachen Defekte können gefangene Ladungsträger einfach durch thermische Anregung in das nächste Leitungs- oder Valenzband freisetzen.

Der Ti³⁺-Gehalt scheint die Leitfähigkeit von TiO₂-Kristallen vollständig zu dominieren. Untersuchungen der Leitfähigkeit von Anatas- und Rutil-TiO₂-Filmen ergaben, dass die Leitfähigkeit von undotiertem Anatas und Rutil mehr oder weniger ähnlich ist (im Bereich von 10⁴–10⁷ Ω cm). Nach thermischer Reduktion unterscheidet sich die Leitfähigkeit von Anatas und Rutil jedoch beträchtlich (10⁻¹ Ω cm für Anatas und 10² Ω cm für Rutil). Weiter wurde gefunden, dass

beim Anatas die Leitfähigkeit temperaturunabhängig wird.^[227, 232]

Die optischen Eigenschaften von TiO₂-Nanoröhren sind Gegenstand einer ganzen Reihe an Untersuchungen, insbesondere in photoelektrochemischen Anordnungen (in einem Elektrolyten) oder durch Messung der optischen Absorptionskoeffizienten im Reflexions- oder Transmissionsmodus (an der Luft). Bei frisch gebildeten Röhrenschichten wird häufig ein Photostromverhalten wie in Abbildung 11a dargestellt erhalten, wobei die Bandlücke bei amorphen Röhren in etwa 3.1–3.3 eV beträgt.^[233] Nach Umwandlung zu Anatas erhöht sich der Photostrom deutlich, und es ergibt sich eine Lücke von 3.2 eV. Wird so getempert, dass Rutil gebildet wird, ist die Bandlücke entsprechend schmaler und liegt bei etwa 3.0 eV.^[233] Im Vergleich zu kompakten Schichten lassen sich bei Röhren zwei wesentliche Beobachtungen machen:

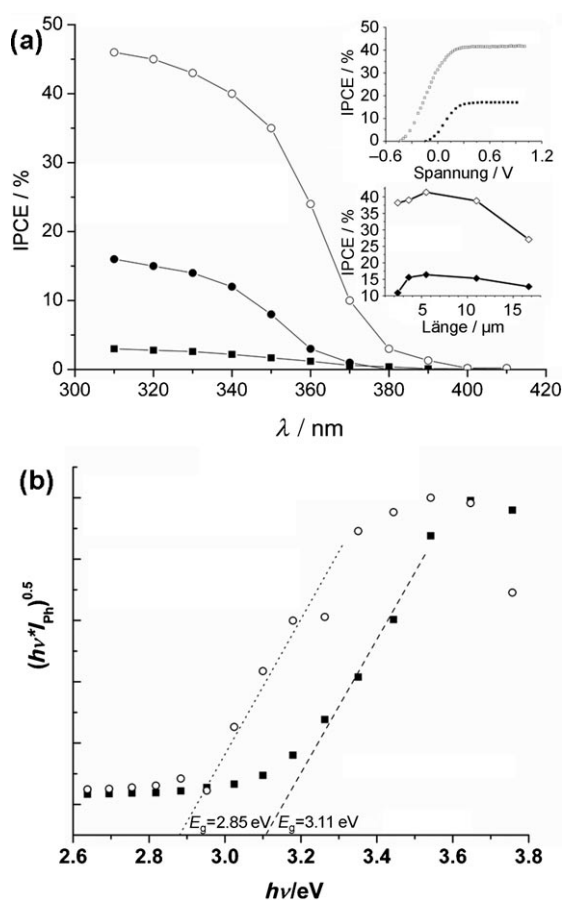


Abbildung 11. Photostrom von TiO₂-Nanoröhren:^[233] a) Auftragung der Photoströmeffizienz (IPCE; incident photon-to-current conversion efficiency) gegen die Wellenlänge für verschiedene TiO₂-Nanoröhrenschichten (amorph und getempert) in 0.1 mol dm⁻³ Na₂SO₄. ■: amorph (NTs oder kompaktes Oxid); ●: 2.4 μ m (getempert); ○: 2.4 μ m (getempert) + CH₃OH. Einschub: IPCE (bei 350 nm) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Röhrenlänge in 0.1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ in Gegenwart (○) und Abwesenheit (●) von 2 mol CH₃OH. b) Photostromspektren von TiO₂-Nanoröhren (Länge ca. 1.8 μ m), die in wässriger Na₂SO₄-Lösung (■) und in Ethylenglycol (○) hergestellt wurden, zeigen eine veränderte Subbandlücke in kohlenstoffhaltigen Elektrolyten.

1) Um von den Röhrenwänden einen Beitrag zum Photostrom zu erhalten, müssen die Röhren getempert werden, denn das amorphe Material enthält eine solch hohe Dichte von Rekombinationszentren, dass in den Röhrenwänden praktisch keine Photoleitfähigkeit vorhanden ist. 2) Bei zu einem kristallinen Material getemperten Röhren ist das Dotierungsniveau sehr hoch (10^{18} – 10^{19} cm⁻³^[234]); d.h. wenn in einer photoelektrochemischen Konfiguration schon bei einer relativ moderaten Vorspannung (ca. 0.3 V anodisch zum Flachbandpotential) eine Spannung angelegt wird, wird eine vollständige Ladungsträgerverarmung der Wände erreicht^[235] (bei Anwendung von Kapazitätsmessungen und dem Schottky-Ansatz^[234, 236–238]). Mit anderen Worten folgt die Raumladungsschicht den Wandkonturen nur bis zu dieser Schwellenspannung (und kann eine Ladungstrennung unterstützen), und bei höheren Spannungen kann sich die Verarmungsschicht nicht weiter ausdehnen. Dies ist der wesentliche Grund, warum bei Röhrenformen eine Abweichung vom klassischen Gärtner-Modell^[239] bei der Potentialabhängigkeit des Photostroms beobachtet wird.^[235]

Im Allgemeinen ist die berechnete Ladungsträgerdichte (10^{18} – 10^{19} cm⁻³) bei Nanoröhren viel höher als bei herkömmlichen Nanopartikeln. Als Folge ist der Ladungsträgertransport in TiO₂-Nanoröhren sehr viel langsamer als in vergleichbaren Nanopartikelsystemen, da die Zustände den im Wesentlichen durch Einfangen und Freisetzen dominierten Hauptladungsträgertransport beeinflussen. Die Elektrendiffusionslänge unter UV-Bestrahlung ist aufgrund der geringeren Oberflächenrekombination bis zu 30-mal größer als bei vergleichbaren Nanopartikelschichten.^[235] Der gesamte Photostrom in Röhren und Partikeln wird weitestgehend durch Oberflächenrekombinationseffekte bestimmt, wie aus Messungen in Gegenwart eines Lochfängers klar hervorging (Abbildung 11a). Wird dem Elektrolyten Methanol zugesetzt, erhöht sich aufgrund der verringerten Rekombinationswahrscheinlichkeit mit an der Oberfläche gefangenen Löchern die Diffusionslänge für photogenerierte Elektronen beträchtlich.^[235] Bei Röhren hängt die Elektrendiffusionslänge extrem von der Art der verwendeten Röhren ab: Während raue Röhrenwände (in wässrigen Elektrolyten gebildete Röhren der 1. Generation) zu einer Diffusionslänge von $L_n = 1$ – 2 μ m führen, können bei Röhren der 2. Generation (organische Elektrolyte) $L_n = 25$ μ m erreicht werden.

Ein weiterer interessanter Punkt ist, dass die Photostromspektren bei verschiedenen Arten von Nanoröhren eine geringfügig unterschiedliche Antwort der Subbandlücke zeigen. Bei unter Doppelwandbedingungen hergestellten Nanoröhren^[118] – d.h. in bestimmten organischen Elektrolyten bei hoher Spannung – wird aufgrund von Kohlenstoffresten eine Flanke in der Photoantwort beobachtet (Abbildung 11b; siehe auch Abschnitt 4.2 über C-Dotierung).

Ein weiteres optisch interessantes Merkmal von TiO₂ ist sein hoher Brechungsindex ($n = 2.5$ für Anatas bis 2.9 für Rutil)^[240] verglichen mit anderen Materialien, die zur Herstellung von optischen 3D-Strukturen verwendet werden (SiO₂, $n = 1.5$; Al₂O₃, $n = 1.7$).^[241] Dieser hohe Brechungsindex sollte die Herstellung von sehr interessanten photonischen Materialien ermöglichen, die z.B. eine photonische

Kristallstruktur mit einem negativen Brechungsindex zeigen könnten.^[242] In der Praxis ist jedoch für eine volle experimentelle Realisierung solcher Strukturen eine zusätzliche Kontrolle der Geometrie und Ordnung der Röhrenanordnung erforderlich.

Optische Größenquantelungseffekte wie eine Bandlückenaufweitung wurden bei TiO₂-Nanoröhren bisher nicht beobachtet, obwohl die Röhrenwände in einigen Fällen nahe an Abmessungen heranreichen (5–10 nm), bei denen solche Effekte erwartet werden könnten.^[243–245] Die Abmessungen sind jedoch klein genug, um ein Phononen-Confinement in Röhrenwänden zu beobachten,^[222,223,246] was von der Kristallitgröße in der Wand abhängt und davon, ob ein 1D- oder 2D-Einschluss erfolgt.

Besonders bemerkenswert ist eine unerwartete Phasenstabilisierung beim Tempern.^[201] Während beim Tempern von Nanoröhren bei mäßigen Temperaturen (> 200 °C, < 550 °C) Nanoröhren mit einem Durchmesser von > 30 nm gewöhnlich in Anatas umgewandelt werden, wird bei kleineren Durchmessern Rutil stabilisiert.

Die elektrische Leitfähigkeit von selbstorganisierten TiO₂-Nanoröhren auf Ti-Metall wurde durch Zweipunktmessungen zwischen einem metallischen Kontakt an der Spitze der Röhren und dem rückseitigen Metallsubstrat gemessen.^[247] Einige Ergebnisse sind in Abbildung 12a als Funktion der Temperatur dargestellt. Obwohl Zweipunktmessungen vielleicht nicht vollkommen zuverlässige Ergebnisse liefern (in absoluten Zahlen), ist das gezeigte Verhalten doch für alle TiO₂-Nanoröhrenschichten charakteristisch. Bei tiefen Temperaturen (< 200 °C) steigt der spezifische Widerstand mit der Temperatur aufgrund des Verdampfens von Oberflächenwasser an. Bei etwa 300 °C setzt die Umwandlung des amorphen Materials zu Anatas ein, und die Leitfähigkeit steigt deutlich. Bei Temperaturen über 500 °C wird das Anatasmaterial immer mehr in weniger leitfähiges Rutil umgewandelt, was zu einer deutlich niedrigeren Leitfähigkeit führt. Werden reduzierende und carbonisierende Temperbedingungen eingesetzt, steigt die Leitfähigkeit stark an,^[247] und Reduktion zu Titanoxocarbiden kann sogar ein nahezu metallisches Verhalten ergeben.^[212]

3.3. Reaktivität

TiO₂-Oberflächen wurden hinsichtlich Gasphasenabsorption und katalytischen Effekten in verschiedenen Reaktionen intensiv untersucht (eine umfassende Übersicht findet sich in Lit. [40]), z.B. in der CO-Oxidation,^[248,249] der selektiven Reduktion von NO_x^[250] und O₂ und der Zersetzung von Wasser.^[251–253] Für Ultrahochvakuum(UHV)-Experimente ist insbesondere Rutil-TiO₂(110) das Substrat der Wahl, da die (110)-Oberfläche vergleichsweise einfach zu erzeugen ist. Insgesamt wurde gezeigt, dass Oberflächendefekte für viele Reaktionen die entscheidenden reaktiven Zentren sind. Zum Beispiel können nach H₂O-Adsorption auf defekten (110)-Rutiloberflächen OH-Oberflächengruppen gebildet werden,^[254–256] wobei vermutlich ein verbrücktes Oxid mit einem adsorbierten Wassermolekül reagiert. Für die H₂-Adsorption wurde berichtet, dass Sauerstofffehlstellen als

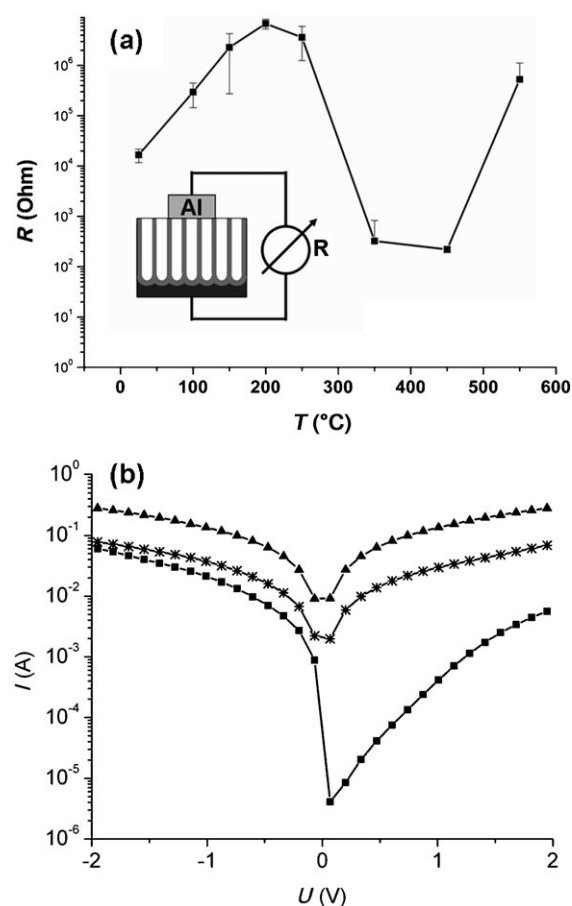


Abbildung 12. a) Zweipunkt-Leitfähigkeitsmessung an TiO₂-Nanoröhrenschichten, die bei verschiedenen Temperaturen 2.5 h an der Luft getempert wurden.^[247] b) *I-U*-Kennlinien für Anatasröhren vor (■) und nach (*) C-Dotierung in C₂H₂ und Umwandlung in halbleitende Röhren (▲; hohe Temperatur, C₂H₂-Behandlung) (mit Genehmigung aus Lit. [212]).

Elektronendonoren wirken^[256,257] und Ti-H gebildet werden kann. Die Wasserstoffatome können rekombinieren oder in das TiO₂ hinein diffundieren und das Material dotieren; in letzterem Fall wird eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet^[258,259] (siehe Abbildung 14a). Untersuchungen an Rutiloberflächen mit sehr geringer Defektdichte ergaben zudem, dass Defekte (Sauerstofffehlstellen) für die CO-Adsorption unerlässlich waren.^[256,260] Ebenso hängen NO-Oxidation^[256,261] und SO₂-Reaktionen^[256,257] stark vom Vorhandensein von Sauerstofffehlstellen oder dem Vorhandensein von Ti³⁺ an der Oberfläche ab. Während NH₃ nur schwach mit Defekten wechselwirkt,^[240,256] kann H₂S dissoziiert werden.^[256,262] Ti³⁺-reiche Oberflächen zeigen darüber hinaus eine beträchtliche Reaktivität bezüglich Deoxygenierungsreaktionen organischer Moleküle (z.B. Alkohole).^[256,263,264] Was die O₂-Adsorption angeht, so wurde nur an defekten Oberflächen eine beträchtliche Adsorption und O₂⁻-Bildung^[256,257] beobachtet, an intakten Oberflächen war hingegen keine Sauerstoffadsorption festzustellen.^[256,265] Auch eine O₂-Dissoziation bei erhöhten Temperaturen wurde beobachtet, was mit dem Befund im Einklang ist, dass Ti³⁺-Zustände

bei Exposition gegen O₂ bei erhöhter Temperatur ausgetem-pert (oxidiert) werden können.^[256,266]

Diese Beispiele sollten veranschaulichen, warum Reaktionen an nanoskaligem TiO₂ (Partikel) und Nanoröhren so vielversprechend sind. Nanoskalige Materialien können eine extrem hohe Dichte an Defektstellen (Gitterkanten und Gittereckpunkten) zeigen, extreme Oberflächenkrümmungen aufweisen und ungewöhnliche Kristallorientierungen oder Kristallphasen stabilisieren.

UHV-Oberflächenstudien an TiO₂-Nanoröhren wurden hauptsächlich von Burghaus et al. durchgeführt,^[248,249,251–253] die die Aktivität von CO, CO₂, H₂, O₂ und Alkanen an unterschiedlichen Kristallformen von TiO₂-Nanoröhren untersuchten. Interessant sind vor allem Berichte über eine unerwartete O₂-Adsorption an Anatas-TiO₂-Nanoröhren.^[251] TiO₂-Nanoröhren sind das erste Beispiel für die Beobachtung einer aktiven O₂-Adsorption bei einem intrinsisch nanostrukturierten TiO₂-Material (gewöhnlich kann dies nur bei Pulvern oder bei Proben beobachtet werden, bei denen aktive Defekte z. B. durch Ionenbeschuss eingeführt wurden).

Die wichtigsten reaktiven Eigenschaften von TiO₂ in Lösung sind: 1) die Löslichkeit von TiO₂ in manchen komplexierenden Agentien (HF, organischen Säuren usw.); 2) die Möglichkeit, die Oberfläche über Reaktionen mit OH-Gruppen mit organischen Monolagen zu versehen (Abschnitt 4.5); 3) die Möglichkeit, eine Apatitbildung auszulösen (Abschnitt 6.5; Biomaterialien); und 4) die elektrochemischen Eigenschaften von TiO₂. Anodisch gebildete amorphe TiO₂-Schichten verhalten sich wie ein hoch defekter n-Halbleiter, und nach Tempern zu Anatas oder Rutil wie ein hoch dotierter n-Halbleiter.^[233,234,237,238,267,268]

Eine sehr wichtige elektrochemische Eigenschaft ist die mögliche Reduktion von Ti⁴⁺ im TiO₂-Gitter zu Ti³⁺ bei Anlegen eines ausreichend negativen Potentials. Die Reduktionsreaktion geht einher mit dem Einschub kleiner Kationen (Y⁺ = H⁺, Li⁺ aus der Lösung) in das TiO₂-Gitter.



Die Bildung von reduziertem Ti³⁺-Material ist von einem Farbwechsel begleitet (gewöhnlich von Dunkelblau nach Braun), was für elektrochrome Funktionseinheiten genutzt werden kann.^[269–273] Bei TiO₂ (und anderen Übergangsmetalloxiden) ist die elektrochemische Reduktion und Reoxidation mit einer Schaltzeit reversibel, die durch die Festkörperdiffusion/Migration von Y⁺ in das und aus dem Gitter bestimmt wird. Nanoröhrenoberflächen mit nanoskaligen Wanddicken ermöglichen ein vergleichsweise schnelles Schalten im Bereich von Millisekunden bis Sekunden (siehe auch die Abschnitte 4.4 und 6.3).

Bei der anodischen Polarisierung wird in TiO₂-Elektroden vom n-Typ eine den Stromfluss blockierende Situation hergestellt. Das Material kann so für photoelektrochemische Reaktionen, etwa für die Photokatalyse (Abschnitt 6.1) oder in Solarzellen (Abschnitt 6.2) genutzt werden. In all diesen Anwendungen kann die Direktionalität der Nanoröhrenschichten auf vorteilhafte Weise ausgenutzt werden.

TiO₂-Nanoröhren weisen auch einige vorteilhafte Eigenschaften als Substrat für Edelmetallkatalysatoren bei der

Elektrokatalyse auf. Zum Beispiel wurden für Au-dekorierte TiO₂-Nanoröhren eine erleichterte O₂-Reduktion^[274] und eine höhere Katalyseeffizienz bei der Methanoxidation gezeigt.^[212,275–278] Elektrokatalytische Effekte von TiO₂-Nanoröhren wurden auch zur Entwicklung von Glucosesensoren genutzt.^[279] All diese Anwendungen beruhen auf dem Umstand, dass durch die Ladungsträgerverarmungsbedingungen im TiO₂-Substrat ein hohes Überpotential für die Sauerstoffentwicklungsreaktion vorhanden ist. Ein besonders nützlicher Effekt des röhrenartigen Substrats als Träger für Nanopartikel ist nicht nur die große Oberfläche, sondern noch viel mehr die Kompartimentierung der Elektrodenoberfläche. Die Nanoröhrenanordnung kann eine mögliche Katalysatoraggregation verhindern und führt so zu erhöhter Reaktivität und spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Dadurch kann z. B. die Beladung mit kostspieligen Edelmetallkatalysatoren beträchtlich verringert werden.

4. Modifizierung der Röhreneigenschaften

Modifizierungen der TiO₂-Nanoröhren werden hauptsächlich durch 1) thermische Behandlung, 2) Einführung von anderen Elementen oder 3) durch Dekoration der Röhrenwand erreicht. Das Ziel solcher Modifizierungen besteht normalerweise darin, ein Material für eine spezielle Anwendung zuzuschneiden, die auf einer spezifischen elektrischen, optischen oder chemischen Eigenschaft beruht. Im Hinblick auf elektronische Eigenschaften verändert das Tempern zu einer kristallinen Struktur im Wesentlichen die Leitfähigkeit und die Lebensdauer der Ladungsträger, während aktives Dotieren oder Bandlücken-Engineering (Einführung weiterer Elemente) auf die Verkleinerung der optischen Bandlücke zielt (um ein Ansprechen des Materials auf sichtbares Licht zu ermöglichen). Eine Partikeldekoration wird hauptsächlich verwendet, um die katalytische Wirkung der Oberfläche zu verstärken und Festkörperübergänge herbeizuführen.

Einige der Modifizierungsansätze sind von Techniken abgeschaut, die für makroskopisches und nanopartikuläres TiO₂ eingeführt wurden, andere sind für anodische Nanoröhren spezifisch. Bei anodischen Nanoröhren lässt sich der Umstand nutzen, dass die Syntheseroute im Prinzip aus der elektrochemischen Oxidation eines Metallstücks besteht, wodurch einige spezifische Dotierungsformen möglich werden (z. B. die Verwendung einer Legierung TiX für die Anodisierung, wobei X ein anderes Metall sein kann, das in seiner oxidierten Form als eine dotierende Spezies wirkt).

Bei vielen herkömmlichen Anwendungen wird nanoskaliges TiO₂ entweder in Form isolierter Nanopartikel (z. B. in einer Suspension) oder in Form einer Elektrode verwendet, die aus auf einem Rückseitenkontakt kompaktierten oder gesinterten TiO₂-Nanopartikeln besteht. Letzteres unterscheidet sich deutlich von isolierten Partikeln in Lösung, da bei Elektroden der Ladungstransfer durch die gesamte Schicht zum Rückseitenkontakt ausschlaggebend ist. Dies gilt selbstverständlich auch für Nanoröhrenoxielektroden, bei denen der Ladungstransfer in den Röhrenwänden (entlang der Röhren) zum darunter liegenden Ti (oder zum Rücksei-

tenkontakt) sehr wichtig ist. Daher konzentrieren sich Bemühungen stark auf die Modifizierung der elektrischen Eigenschaften der TiO₂-Nanoröhren.

4.1. Tempern

Wie bereits erwähnt, sind frisch hergestellte TiO₂-Nanoröhren von Natur aus amorph, können aber (unter oxidierenden Bedingungen; Luft, O₂) zu Anatas oder Rutil getempert werden.^[104,118,233,247,267] Beispiele für Strukturen und Zusammensetzungen vor und nach dem Tempern sind in Abbildung 13 dargestellt. Detaillierte Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, dass eine signifikante Umwandlung der Nanoröhrenschichten zu Anatas in einem Temperaturbereich um 280 °C einsetzt. Mit zunehmender Tempertemperatur wird die Anatasbildung verstärkt.^[280] Oberhalb von 500 °C tritt erstmals die Rutilphase auf, deren Anteil mit weiterer Temperaturerhöhung steigt. Zum Beispiel ergibt 12 h Tempern an der Luft 4 % Rutil bei 500 °C, 17 % bei 600 °C, 30 % bei 700 °C und 46 % bei 800 °C. Bei 900 °C mit relativ kurzen Temperzeiten (2 h) und einer Temperaturrampe von 1 °C s⁻¹ wird die TiO₂-Nanoröhrenschicht vollständig in eine Rutilstruktur umgewandelt. Die Dauer des Tempervorgangs und die Temperaturrampe haben auch beträchtliche Auswirkungen auf die Kristallstruktur und Zusammensetzung der TiO₂-Nanoröhren. Frisch gebildete Nanoröhren enthalten zunächst eine beträchtliche Menge an Fluoridspezies^[104] (Abbildung 13b, c) und bei Bildung in vielen organischen Elektrolyten (Abbildung 13c) eine beträchtliche Kohlenstoffmenge (Zersetzungsprodukte des Elektrolyten).^[137] Diese Spezies können größtenteils durch Tempern ausgetrieben werden.^[118] Typischerweise enthalten die frisch gebildeten Röhren auch eine geringfügige Menge an Oberflächenhydroxid (zu erkennen am XPS-Peak für O1s), die sich ebenfalls durch Tempern des Materials deutlich verringern lässt.^[140,281]

In Abbildung 13d–f sind zwei unerwünschte Effekte dargestellt, die beim Tempern auftreten können. Beim Tempern von Röhren bei $T > 450$ °C können Risse in den Röhrenwänden auftreten (Abbildung 13d,e) (zumeist in der OST-Schicht, vgl. Abbildung 5), von denen man annimmt, dass sie den Elektronentransport verlangsamen.^[35] Beim Tempern in O₂-haltiger Atmosphäre bilden sich dünne Rutilschichten unterhalb des Nanoröhrenbodens (Abbildung 13f) aufgrund der direkten thermischen Oxidation des Ti-Metallsubstrats zu Rutil-TiO₂ während des Tempervorgangs. Je höher die Temperatur ist und je stärker oxidierend die Bedingungen sind, desto dicker wird diese feste Schicht. Während die Schichtdicke bei 300–450 °C typischerweise im Bereich von 20–100 nm liegt, kann sie bei höheren Temperaturen und in einer O₂-Umgebung auch einige μm erreichen. Solch eine Rutilschicht unter dem Nanoröhrenboden kann sich aufgrund der schlechteren elektronischen Eigenschaften von Rutil im Vergleich zu Anatas negativ auf verschiedene Anwendungen auswirken, z. B. bei Solarzellen.^[35]

Der Tempervorgang kann sich auch auf die Nanoröhrenmorphologie auswirken. Üblicherweise sind TiO₂-Nanoröhren bei längerem Tempern bis 650 °C stabil, aber bei höheren Temperaturen beginnen die Röhren zu kollabieren.^[118] Bei in

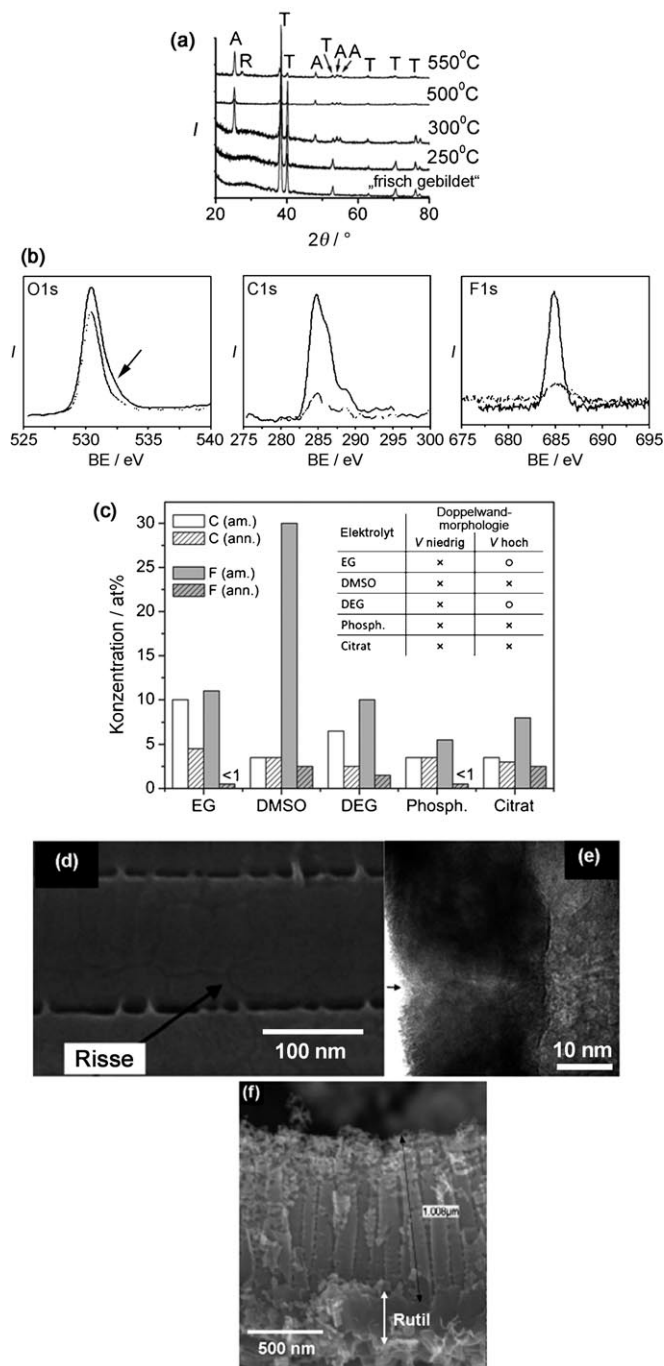


Abbildung 13. Tempern von TiO₂-Nanoröhrenschichten: a) Röntgenbeugungsdiagramm von TiO₂-Nanoröhrenschichten an frisch gebildeten Proben und nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen an der Luft (mit Genehmigung aus Lit. [280]). b) XPS-Spektren von O1s-, C1s- und F1s-Peaks vor (—) und nach dem Tempern (----). Der Pfeil kennzeichnet die OH-Schulter. BE = Bindungsenergie. c) Zusammensetzung der Röhren (gemäß EDX-Analyse am Boden) nach Bildung in verschiedenen Elektrolyten (zu beachten ist, dass der natürliche Kontaminationsgrad mit C bei 2–3 Atom-% liegt). Die Tabelle zeigt Bedingungen für eine Doppelwandbildung (o: ja; x: nein) (mit Genehmigung aus Lit. [137]). d, e) REM- und TEM-Abbildungen von TiO₂-Nanoröhren, die Risse in der Röhrenwand nach Tempern bei 450 °C zeigen (mit Genehmigung nach Lit. [35]). f) Rutilschicht, die nach 3 h Tempern bei 650 °C unter der TiO₂-Nanoröhrenschicht gebildet wurde.

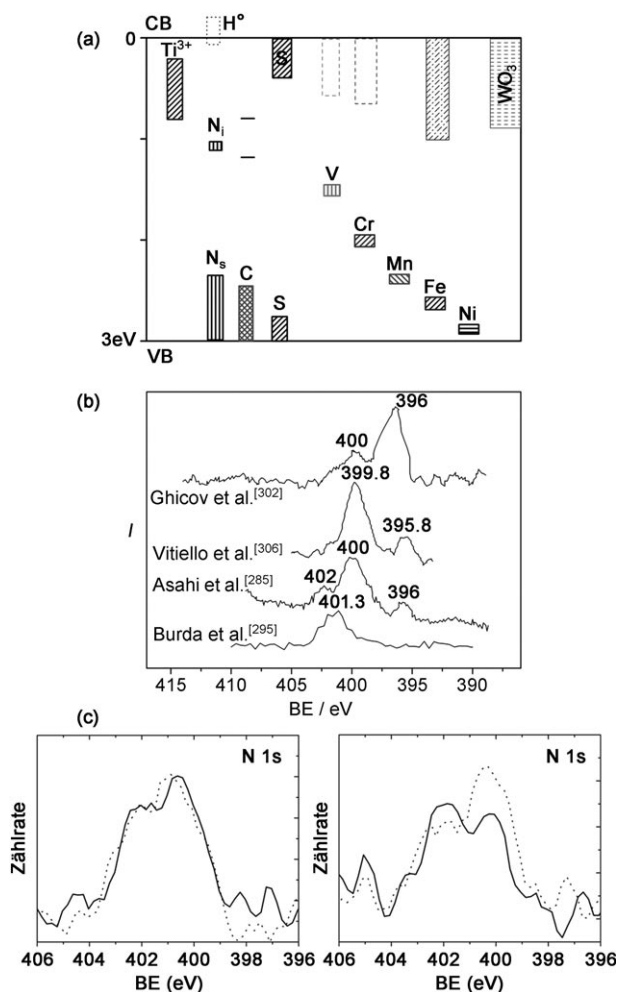


Abbildung 14. a) Schema der Verteilung von Energieniveaus, die gemäß verschiedener DOS-Berechnungen in die Bandlücke von TiO_2 (≈ 3 eV) eingeführt werden.^[283, 286–294] Durchgezogene Linien sollen elektronisch aktive Donor/Akzeptorzustände darstellen. Gestrichelte Linien stehen für eher unklare Beiträge (z. B. Störstellen oder unsichere Position des Energieniveaus in Bezug auf das Leitungsband CB oder das Valenzband VB). s: substitutionell; i: interstitiell. b) XPS-Spektren für verschiedene Ansätze zur N-Dotierung von TiO_2 . c) Darstellung der widersprüchlichen Ergebnisse der angeblich erfolgreichen Dotierung von TiO_2 -Nanoröhren in Lösung. -----: 2 h bei 1 V (linkes Diagramm) und 20 V (rechtes Diagramm); —: 20 h bei 1 V (linkes Diagramm) und 20 V (rechtes Diagramm) (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [416]).

Ethylenglycol gebildeten Röhren hängt die Morphologie stark von der Temperaturrampe ab. Es können einwandige, doppelwandige oder kondensierte Membranstrukturen erhalten werden.^[118] Je nach Temperaturrampe bestehen die TiO_2 -Nanoröhrenwände aus Kristalliten im Bereich einer weniger nm bis 200 nm.^[118] Wie bereits gezeigt wurde (Abbildung 12 a), wird die Leitfähigkeit entlang der Röhren größtenteils durch die Art der thermischen Behandlung beeinflusst, und daher ist es für viele Anwendungen unerlässlich, die passenden Temperaturbedingungen zu wählen.^[35, 247] Ein wesentlicher Punkt ist die Bildung von Ti^{3+} -Spezies während der thermischen Behandlung. Erfolgt diese in Abwesenheit von oxidierenden Spezies oder im Vakuum, führt dies ge-

wöhnlich zum Verlust von O_2 aus dem Material und zur Bildung von Ti^{3+} (zumindest in oberflächennahen Bereichen). Das gebildete reduzierte Material zeigt Absorption im sichtbaren Licht und eine verbesserte Leitfähigkeit. Dieser Effekt kann als Einführung eines Dotierungsbandes oder einer hohen Dichte von lokalisierten Donorzuständen betrachtet werden (wobei Ti^{3+} eine Elektronendonorspezies ist, die nahe dem Leitungsband von TiO_2 lokalisiert ist; siehe Abbildung 14 a). Bei üblichen thermischen Behandlungen werden etwa 1 % der Gitteratome zu Ti^{3+} reduziert. Ein sehr deutlicher Effekt der Tempertemperatur wird auch in der detaillierten Röhrenwandmorphologie nach dem Tempern beobachtet. Das Tempern in verschiedenen Gasatmosphären wie Luft, N_2 , O_2 oder N_2 - H_2 -Mischungen führt zu unterschiedlichen Verhältnissen von Anatase/Rutile im TiO_2 .^[282]

4.2. Dotierungen

In den vergangenen 10–15 Jahren wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, um Bandlücken von TiO_2 durch Einführen einer zweiten, elektronisch aktiven Spezies in das Gitter zu dotieren oder zu optimieren („Bandlücken-Engineering“). Die Hauptmotivation für diese Studien sind mögliche photokatalytische und photovoltaische Anwendungen, bei denen das Sonnenlichtspektrum besser ausgenutzt werden soll und daher die Bandlücke für die Lichtabsorption verkleinert werden muss (die intrinsische Bandlücke von 3.2 eV erlaubt nur eine Absorption von UV-Licht, entsprechend nur etwa 7 % des Sonnenspektrums).

Nach verschiedenen frühen Ergebnissen^[283, 284] berichteten Asahi et al. 2001 erstmals über die erfolgreiche Modifizierung der Bandlücke von TiO_2 .^[285] Die Autoren verwendeten eine Stickstoffdotierung und interpretierten die Ergebnisse dahingehend, dass das Einmischen der p-Zustände des Stickstoffs in die O-2p-Zustände das Valenzband anhebt (Abbildung 14). In den folgenden Jahren wurden viele andere Elemente getestet, darunter Nichtmetalle wie C und S^[286–291] sowie Übergangsmetalle wie V, Cr, Mn und Fe.^[283, 292–294] Insbesondere Cr und V erwiesen sich als gut geeignet, um eine Photoantwort auf sichtbares Licht zu bewirken.

Zur Herstellung von dotierten TiO_2 -Nanostrukturen werden üblicherweise die folgenden Verfahren eingesetzt: 1) Behandlung von fertigen oder wachsenden TiO_2 -Nanomaterialien in einer Lösung oder Schmelze der Dotierungsspezies; 2) thermische Behandlung oder Synthese in einer Gasatmosphäre der Dotierungsspezies; 3) Herstellung der Nanomaterialien durch Cosputtern oder Sputtern in einer Atmosphäre der Dotierungsspezies; 4) Hochenergie-Ionenimplantation; 5) Verwendung eines Substrats einer geeigneten Legierung oder Einbau von aktiven Elektrolytspezies (bei TiO_2 -Strukturen, die mittels elektrochemischer Oxidation aus den Metallen hergestellt werden). Dies wird noch detaillierter im Abschnitt über das Wachstum von Oxidröhren auf Legierungen diskutiert (Abschnitt 5).

Ansatz (1) wird häufig bei Fällungsreaktionen, d. h. Hydrothermal- oder Sol-Gel-Verfahren verwendet, d. h. während des Wachstums der Kristallite. Eine Verarbeitung nach der Synthese scheint nur bei einigen speziellen Fällen er-

folgreich zu sein, und auch nur dann, wenn die TiO₂-Kristallite nur wenige nm groß sind.^[295–297] Ansatz (2) wird häufig bei Dotierungen mit Stickstoff oder Kohlenstoff verwendet, wobei die Behandlung meist in NH₃, CO oder Acetylen erfolgt.^[298–301] Ansatz (3) ist der klassische Ansatz, den Asahi et al. bei der erstmaligen N-Dotierung einsetzten.^[301] Ansatz (4) ist tatsächlich ein sehr zuverlässiger Weg, um N-Spezies mit geringen bis mittleren Dotierungsgraden in das TiO₂-Gitter einzubringen.^[302,303] Nachteile dieses Verfahrens sind, dass die maximal erreichbaren Ionenflüsse bei Hochenergiebeschleunigern (die bei 50–1000 keV arbeiten) auf etwa 10¹⁸ Ionen cm⁻² beschränkt sind und die Implantations-tiefe in das Substrat bei einer zudem leicht inhomogenen Verteilung der Dotierungssubstanz nur einige µm beträgt.

Der bisher erfolgreichste und am meisten untersuchte Ansatz ist die Stickstoffdotierung. Kürzlich rückte die Kohlenstoffdotierung in den Mittelpunkt einer durchaus gerechtfertigten Diskussion,^[291] wobei hauptsächlich die Effizienz des Ansatzes in Frage gestellt wurde. Bei N und C geht man davon aus, dass Zustände nahe am Valenzband für die Verengung der optischen Bandlücke zuständig sind (Abbildung 14a).

Der Mechanismus der N-Dotierung mit Blick auf ein echtes Bandlücken-Engineering ist derzeit noch Gegenstand der Debatte. Man geht davon aus, dass eine typische Dotierung zu etwa 2 % N in der Struktur führt. Dies ist zwar eine vergleichsweise hohe Dotierungskonzentration für einen klassischen Halbleiter, dennoch ist es fraglich, ob diese Konzentration für das Anheben des Valenzbandes um > 0.5 eV ausreicht. Daher ist es vielleicht angebrachter, die Situation im N-dotierten Material als eine hohe Dichte lokalisierter Zustände zu beschreiben.

Eine weitere Herausforderung bei der Stickstoffdotierung ist, dass verschiedene Verfahren zur Herstellung von stickstoffdotiertem Material zu unterschiedlichen Stickstoffzuständen im TiO₂-Volumen oder an der TiO₂-Oberfläche führen. Dies wird vielleicht am deutlichsten bei der Betrachtung des N1s-XPS-Peaks nach Dotierungsbehandlungen (Abbildung 14b). Eine einwandfreie Ionenimplantation von N⁺ und Tempern führt zu einem Peak bei 396 eV,^[302] was mit Ergebnissen aus dem Sputtern von TiO₂ in N-Umgebungen^[285] oder mit für Titanitrid erhaltenen Peakpositionen übereinstimmt.^[304] „Nasse“ Behandlungen z.B. mit Aminlösungen führen typischerweise zu Peaks bei > 400 eV, und diese Materialien erwiesen sich unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ebenfalls als aktiv.^[297] Peakpositionen > 400 eV können in vielen Fällen als eine Oberflächendotierung (Sensibilisierung) z.B. in Form einer N-C-Verbindung interpretiert werden. Völlig unklar sind N-Dotierungen, die zu einem XPS-Peak von ca. 400 eV führen. Diese Peakposition findet sich auch bei molekularem, auf TiO₂ absorbiertem N₂. Obwohl mehrere Arbeitsgruppen über eine erfolgreiche N-Dotierung mit dieser Peakposition berichten, zeigen die meisten Ergebnisse weder einen nennenswerten Photostrom noch eine überzeugende photokatalytische Aktivität im Sichtbaren. Eine der Hauptschwierigkeiten in Bezug auf verlässliche Informationen über wirksame Dotierungen ist, dass viele in der Literatur dokumentierte Ergebnisse nur auf reinen Absorptions- oder Reflexionsmessung basieren. Und

obwohl die Absorptionsspektren starke Veränderungen für alle Arten von behandelten Proben aufweisen, zeigt das entsprechende Photostromspektrum in vielen Fällen keinerlei signifikante Reaktion (eine Absorption z.B. aufgrund einer Kontaminierung des TiO₂-Substrats mit einem im sichtbaren Bereich absorbierenden Material bedeutet nicht, dass eine elektronische Kopplung mit TiO₂ auftritt). Dies zeigt vielleicht, wie kritisch viele Behauptungen einer erfolgreichen Dotierung zu betrachten sind, die allein auf Absorptionsmessungen (und nicht auf einer optoelektronischen oder elektrischen Charakterisierung) beruhen.

Darüber hinaus ist festzustellen, dass eine Photoantwort im Sichtbaren nicht automatisch auch auf eine Aktivierung von Photokatalyse mit sichtbarem Licht hindeutet. Es wurde berichtet, dass die Ionenimplantation am effektivsten zu einer Dotierung von TiO₂-Nanoröhren^[302,303] mit Stickstoff und bis zu einem gewissen Grad mit Cr führt.^[305] Nach der Ionenimplantation kommt es zu einer Amorphisierung der TiO₂-Nanoröhren, und es ist ein erneutes Tempern erforderlich, um die Nanoröhren defektfrei zu machen. Einfacher sind thermische Behandlungen in NH₃^[306] oder eine Modifizierung durch Harnstoffpyrolyse.^[307] Während die Behandlung in NH₃ tatsächlich im XPS-Spektrum zur Signatur einer Ti-N-Bildung bei 396 eV führt, scheint die Harnstoffbehandlung hauptsächlich zu einer Oberflächensensibilisierung durch CN=C- und CNH₂-Gruppen zu führen. Solche oberflächenmodifizierten Nanoröhren zeigen jedoch verglichen mit nichtmodifizierten Nanoröhren eine signifikante Photoantwort im sichtbaren Bereich.

Ein besonders direkter Ansatz zur Dotierung von anodischen Oxiden ist die Verwendung einer Legierung als Substrat. Zum Beispiel kann die N-Dotierung von TiO₂-Nanoröhren auch mit einer TiN-Legierung als Substrat durchgeführt werden.^[205] Solche Substrate lassen sich aus reinem Ti und TiN-Pulver durch Lichtbogenschmelzen herstellen. Andere Elemente, die für eine Legierungsdotierung genutzt wurden, sind W und Nb.^[224,308] Für ein mögliches Bandlücken-Engineering ist W ein überaus interessantes Element, da die Einführung von WO₃ in die TiO₂-Struktur ein Absenken des Leitungsbandes erwarten lässt (Abbildung 14a).

Beträchtliche Anstrengungen wurden auch für die Entwicklung lösungsbasierter Verfahren zur Dotierung von Nanoröhren unternommen. Allerdings müssen viele dieser Studien hinterfragt werden, da für N meistens XPS-Peaks im Bereich von 400 eV erhalten wurden (charakteristisch für adsorbierte Spezies) oder die Absorption im Sichtbaren auf Verunreinigungen durch Kohlenstoff zurückgeführt werden kann, die aus der Zersetzung des organischen Elektrolyten unter der angelegten Spannung stammen.^[118,138] Einigen Berichten zufolge soll der Grad einer N-Dotierung durch eine verlängerte Anodisierung ansteigen,^[309] solche Ergebnisse konnten jedoch nicht bestätigt werden (Abbildung 14c). Eine Kohlenstoffdotierung und Umwandlung der Röhren lässt sich am erfolgreichsten unter Verwendung von Acetylen erreichen.^[212,299]

4.3. Umwandlung von Röhren (Titanate, halbmimetallische Phasen)

TiO₂-Nanoröhren können vergleichsweise einfach in das entsprechende Perowskitoxid umgewandelt werden. Perowskitmaterialien wie Bleititanat (PbTiO₃), Bariumtitanat (BaTiO₃), Strontiumtitanat (SrTiO₃) oder Bleizirkoniumtitanat (PbZrTiO₃) zeigen interessante piezoelektrische und ferroelektrische Eigenschaften.^[310] Es gibt mehrere chemische Ansätze, um MTiO₃ (M = Sr, Ba, Pb usw.) direkt aus dem TiO₂-Pulver herzustellen, z.B. durch Sol-Gel-Methoden, hydro-/solvothermale Verfahren oder templatgestützte Verfahren.^[173,311–313] Ein einfacher Weg zur Umwandlung von anodisch hergestellten TiO₂-Nanoröhrenanordnungen in ihre Titanate ist die hydrothermale Behandlung in Gegenwart der entsprechenden Vorstufenlösung. Zum Beispiel wurde über die Herstellung von BaTiO₃, SrTiO₃ und gemischten Ba_xSr_(1-x)TiO₃-Perowskiten durch hydrothermale Behandlung von TiO₂-Nanoröhrenanordnungen berichtet.^[314–318] Auch wenn dieser Ansatz vergleichsweise erfolgreich war, gibt es Bedenken, dass die Hochdruckumgebung im Autoklaven die Anbindung der Titanatröhren an den Oberflächen schwächt, weshalb nach alternativen Ansätzen zur Umwandlung von selbstorganisierten TiO₂-Nanoröhren zu PbTiO₃ gesucht wurde.^[317] Zum Beispiel wurde Pb elektrochemisch in die TiO₂-Nanoröhrenanordnung abgeschieden und anschließend thermisch behandelt. Mit diesem Ansatz wurden hoch geordnete, piezoelektrische nanozelluläre PbTiO₃-Schichten mit gleichmäßiger Struktur und definierten Abmessungen über weite Oberflächenbereiche erhalten. Ferner wurde über die Bildung von Ti-Zirkonatröhren durch Anodisierung einer geeigneten Legierung mit anschließender thermischer Behandlung berichtet.^[124,172,189] Durch alkalische hydrothermale Behandlung können TiO₂-Nanoröhren in protonierte Titanate umgewandelt werden, die für Anwendungen in der Katalyse, der Photokatalyse, der Elektrokatalyse, in Lithiumbatterien, für die Wasserstoffspeicherung und in der Solarzellentechnologie vielversprechend sind.^[15,65,319]

Erst kürzlich wurde über einen vielversprechenden Ansatz zur Umwandlung der halbleitenden TiO₂-Nanoröhren in halbmimetallisches TiO_xC_y berichtet.^[212] Durch eine carbothermale Reduktion in Acetylen bei > 800 °C über kurze Zeiträume (um ein Kollabieren der Röhren zu vermeiden) wurden Nanoröhrenschichten erhalten, die eine stabile metallische Leitfähigkeit zeigten. Bezüglich ihrer Leitfähigkeit liegen die TiO_xC_y-Röhren im Bereich von Graphit, und sie zeigen eine metallähnliche Photoantwort. Auch Kapazitätsmessungen an TiO_xC_y-Nanoröhrenelektroden ergaben ein metallisches Verhalten. Das Material weist eine hohe Überspannung für Sauerstoffentwicklung auf und bietet sich daher für diverse elektrochemische Anwendung an, z.B. als Katalysatorträger in Brennstoffzellen oder andere Anwendungen, die eine sehr hohe Elektronenleitfähigkeit erfordern.

4.4. Füllung und Dekoration

Ein mit dem Dotierungskonzept verwandter Ansatz ist die Modifizierung von TiO₂-Oberflächen mit Nanopartikeln

(Metallen, Halbleitern, Polymeren). Drei Effekte sind hierbei zu erwarten: 1) Bildung von Heteroübergängen, entweder durch Veränderung der Bandverbiegung (Metallcluster auf Halbleitern) oder durch die Bereitstellung geeigneter Energieniveaus für eine Ladungsinjektion, z.B. bei DSSCs; 2) katalytische Effekte bei Ladungstransferreaktionen, z.B. der Reaktion von O₂ in photokatalytischen Partikeln; 3) Oberflächenplasmoneneffekte, die z.B. zu einer Feldverstärkung in der Nähe von Metallpartikeln führen und so einen effizienteren Ladungstransfer ermöglichen.

In Bezug auf TiO₂-Nanoröhren wurde über mehrere Ansätze zum Dekorieren oder Füllen mit Fremdmaterialien (Metallen oder Metalloxiden) berichtet (Abbildung 15).

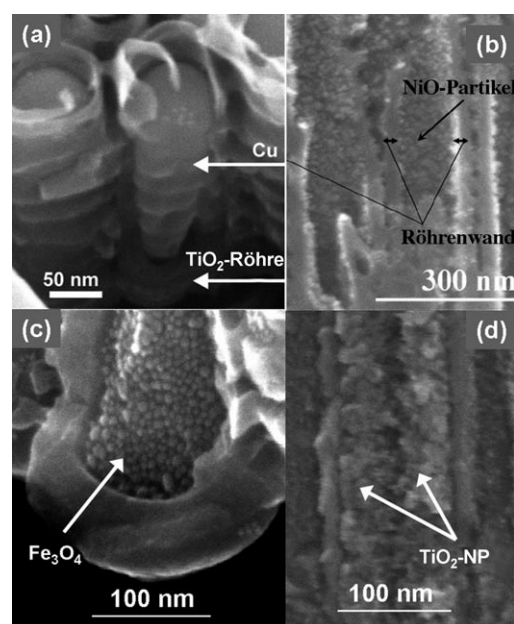


Abbildung 15. Beispiele für das Befüllen und Dekorieren von TiO₂-Nanoröhren: a) Befüllung mit Cu durch elektrochemische Abscheidung Cu (mit Genehmigung aus Lit. [320]), b) Dekorierung mit NiO-Nanopartikeln (mit Genehmigung aus Lit. [323]), c) mit Fe₃O₄-Nanopartikeln^[324] und d) mit TiO₂-Nanopartikeln (mit Genehmigung aus Lit. [322]).

Elektrochemische Abscheidungen in das Innere von TiO₂-Nanoröhren bieten ein sehr vielseitiges Werkzeug zum Füllen oder Dekorieren von Oxidnanoröhren. Im Falle von TiO₂-Nanoröhrenschichten gibt es mehrere Faktoren, die eine einfache, direkte elektrochemische Abscheidung stören: TiO₂ ist ein n-Halbleiter, daher stellt ein für die elektrochemische Abscheidung von Metallen erforderliches Kathodenpotential eine Vorwärtsspannung dar, was dazu führt, dass die Röhrenwände eine solch hohe Leitfähigkeit haben, dass die Abscheidung eher an den Spitzen der Schichten als innerhalb der Röhren erfolgt.^[320] Diese Wirkung wird sogar noch verstärkt, wenn das kathodische Potential im Bezug auf das Potential Ti⁴⁺ → Ti³⁺ negativ ist, da die gebildete Ti³⁺-Spezies als ein zusätzliches Dotierungsmittel wirkt. Daher ist eine sorgfältige Wahl der experimentellen Bedingungen eine wesentliche Voraussetzung, um eine erfolgreiche Auffüllung mit Metall

zu erreichen. Eine erfolgreiche Strategie zum vollständigen Füllen besteht darin, zunächst eine Selbstdotierung nur der Nanoröhrenböden durch selektive Ti³⁺-Bildung durchzuführen, wodurch die elektrochemische Abscheidung dann am Röhrenboden starten kann und die Röhren von unten nach oben ausfüllt.^[320] Dieser Ansatz wurde verwendet, um Cu in TiO₂-Nanoröhren abzuschleiden; diese Art von kupfergefüllten Nanoröhren sind eine mögliche Komponente zum Aufbau von p-n-Heteroübergängen (Cu₂O-TiO₂) in Festkörper-Solarzellen.

Eine Dekoration mit Oxidnanopartikeln mit WO₃^[321] oder TiO₂^[322] lässt sich durch eine langsame Hydrolyse von Vorstufen wie WCl₅ oder TiCl₄ erreichen. In DSSCs zeigen mit TiO₂-Nanopartikeln dekorierte TiO₂-Nanoröhren einen höheren Wirkungsgrad als reine TiO₂-Nanoröhren. Die 2–3 nm großen TiO₂-Nanopartikel können durch Hydrolyse einer TiCl₄-Lösung sowohl innen als auch außen auf die Röhrenwand abgeschieden werden, was die Oberfläche beträchtlich erhöht und dadurch den Wirkungsgrad verbessert.^[322] Während im Falle der TiO₂-Nanopartikeldekoration der Nutzen in einer Oberflächenvergrößerung besteht, ist von WO₃-Nanopartikeln zusätzlich die Bildung eines Heteroübergangs zwischen TiO₂ und den Bändern von WO₃ zu erwarten.

Kürzlich wurde ein Ansatz zum Füllen von TiO₂-Nanoröhren mit Nickeloxidnanopartikeln beschrieben, bei dem eine ausreichend langsame Fällungsreaktion von Ni(OH)₂ gefolgt von einer geeigneten thermischen Behandlung eingesetzt wurde.^[323] Solche Nanoröhren zeigen eine signifikante photoelektrochemische Aktivität unter sichtbarem Licht (vermutlich aufgrund einer Ladungsinjektion aus NiO-Zuständen in das Leitungsband von TiO₂).

Ein ganz einfacher, aber äußerst erfolgreicher Ansatz ist das Füllen der TiO₂-Nanoröhren mit einer Suspension aus magnetischen (Fe₃O₄) Nanopartikeln.^[324] Indem ein Permanentmagnet unter einer Röhrenschicht platziert wird, gelangt ein Ferrofluid rasch in die Röhren, und die TiO₂-Nanoröhren können sehr homogen mit magnetischen Nanopartikeln gefüllt werden. Solche magnetischen Röhren könnten z. B. für Anwendungen im Wirkstofftransport verwendet werden.^[324]

Das Dekorieren von TiO₂-Nanoröhren mit Edelmetallnanopartikeln (Au, Ag, Pt) bietet ebenfalls eine Möglichkeit, die photokatalytische Aktivität zu erhöhen.^[275,325,326] Ag-Nanopartikel können auf der Röhrenwand abgeschieden werden, indem Ag⁺ auf einer TiO₂-Oberfläche mittels UV-Bestrahlung photokatalytisch reduziert wird.^[325] Andere Metallnanopartikel werden vorzugsweise durch UHV-Verdampfung oder chemische Reduktionsverfahren abgeschieden.^[274,325] Ag/TiO₂-Nanoröhren zeigen eine signifikant höhere photokatalytische Aktivität als Au/TiO₂-Nanoröhren.^[325] Auch DSSCs mit Ag-dekorierten TiO₂-Nanoröhren zeigten eine signifikant bessere Leistung.^[327] Mit Zeolithmaterial gefüllte TiO₂-Nanoröhren erwiesen sich ebenfalls als vielversprechend und zeigten interessante photokatalytische Aktivität.^[328]

TiO₂-Nanoröhren können auch mit Halbleitern mit schmaler Bandlücke dekoriert werden, z. B. mit CdS-, CdSe-, PbS-Quantenpunkten.^[329–332] Die Quantenpunkte lassen sich auf elektrochemische Weise, durch sequentielle Abscheidung in chemischen Bädern oder durch chemische Behandlung in

Gegenwart von Cd-Vorstufen auf den Nanoröhrenwänden abscheiden. CdS/CdSe-Quantenpunkte mit einer Bandlücke von 2–2.4 eV können Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und das angeregte Elektron rasch in die TiO₂-Phase injizieren, stellen also eine photoelektrochemische Solarzelle dar. Bisher zeigen derartige photoelektrochemische Solarzellen Wirkungsgrade von rund 4 %.^[330]

Ein weiteres sehr nützliches Prinzip ist die Bindung von organischen Farbstoffen (oder einem anderen Molekül mit geeigneten HOMO-LUMO-Orbitalen) auf TiO₂-Oberflächen. Das Prinzip besteht darin, dass optisch stimulierte Elektronen aus einem HOMO-LUMO-Übergang im absorbierten Molekül in das Leitungsband von TiO₂ injiziert werden (Abschnitt 6.2).

4.5. Monolagen

TiO₂ und auch TiO₂-Nanoröhrenoberflächen können ganz einfach durch kovalente Verknüpfung mit organischen Monolagen modifiziert werden.^[138,177,333–336] Verknüpft wird typischerweise an hydroxidterminierten Oberflächenstellen über eine Kondensationsreaktion mit Phosphonaten, Silanen oder Carboxylaten (unter Abspaltung kleinerer Moleküle wie H₂O, HCl usw.), wobei eine kovalente Bindung zwischen einem Sauerstoffatom des Substrats und der Ankergruppe entsteht (Abbildung 16a). Organische Monolagen werden gewöhnlich zu den folgenden Zwecken auf TiO₂-Oberflächen aufgebracht: 1) zur Veränderung der Oberflächenbenetzbarkeit, 2) zur Modifizierung der Bioverträglichkeit (Wirkstofftransport, Bioaktivierung), 3) zur Herstellung chemischer oder biochemischer Sensoren und 4) zum Verknüpfen mit einem Elektroneninjektionssystem (DSSCs).

Im Allgemeinen ergibt sich bezüglich der Qualität der Monolage (Packungsdichte, Bindungsstärke) die Reihenfolge Phosphonat > Silan > Carboxylat. Es ist jedoch festzuhalten, dass die elektronischen Eigenschaften der Ankergruppen entscheidend sind, wenn Ladungstransferreaktionen durch die verknüpften Moleküle hindurch wichtig sind (z. B. bei Ladungsinjektionssensoren^[337] oder DSSCs; siehe Abschnitt 6.2) Zum Beispiel erfolgt der Ladungstransfer von einem Farbstoffmolekül in das TiO₂-Leitungsband in DSSCs mit COO[−]-Gruppen deutlich schneller als mit Silanen.

Ti/TiO₂ ist weltweit das am meisten verwendete biomedizinische Implantatmaterial, sodass eine Modifizierung der Oberfläche mit biologisch relevanten Molekülen von großem Interesse ist. Zur Verknüpfung der TiO₂-Oberflächen mit organischen Gruppen (Enzymen, Proteinen, DNA) werden zunächst bifunktionelle Moleküle wie APTES^[138,144,177,281] angebunden, die z. B. eine terminale NH₂-Gruppe tragen. Diese oder ähnliche Verknüpfungsprinzipien ermöglichen eine weitere kovalente Verknüpfung mit nahezu allen organischen Spezies.^[338–341]

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass einige Verknüpfungsmoleküle (wie z. B. APTES mit Silan- und gegenüberliegenden NH₂-Verknüpfungsgruppen) auf amorphen oder polykristallinen Anatas- und Rutiloberflächen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen,^[281] und selbst der Grad an umgekehrten Ankopplungen (Koordination der

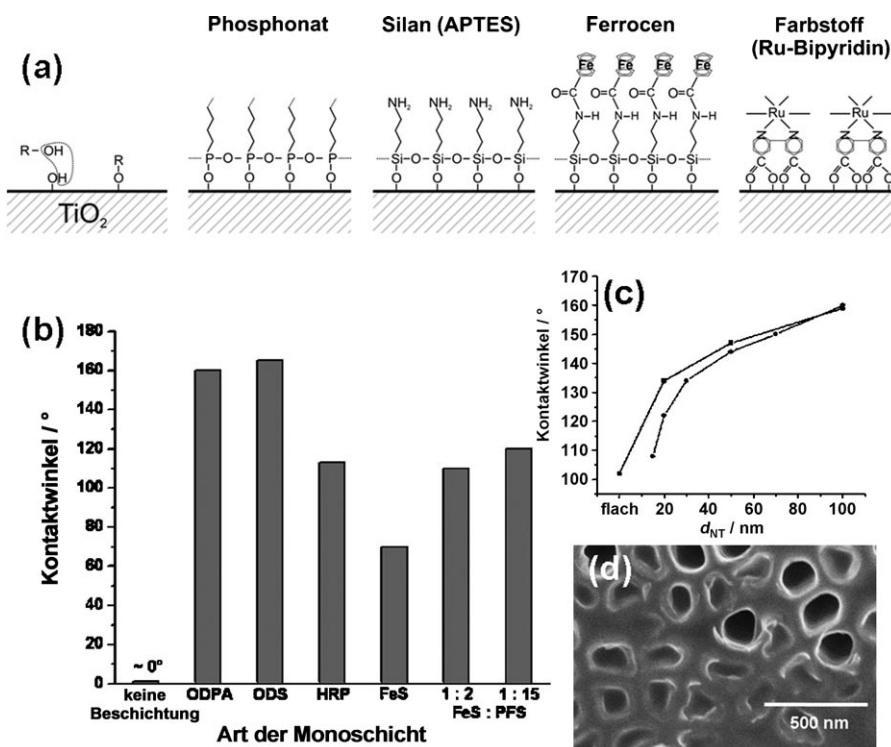


Abbildung 16. a) Beispiele für die Anbindung von Monolagen auf TiO_2 (von links nach rechts): Prinzip einer Oberflächenkondensationsreaktion; Anbindung eines Alkanphosphonats (Erzeugung einer hydrophoben Oberfläche), von APTES-Molekülen (einem bifunktionellen Linker z.B. für Proteine), von Ferrocen-gekoppelten APTES-Molekülen (elektrochemisch schaltbare Gruppe) und von Carboxylaten (DSSCs). b) Einfluss von Monolagen auf die Benetzung von TiO_2 -Nanoröhrenoberflächen. c) Einfluss des Röhrendurchmessers auf ODPA-beschichteten Nanoröhren, d_{NT} ■: nach Lit. [343]; ●: nach Lit. [417]. d) REM-Aufnahme der mikroskopischen Benetzung von TiO_2 -Nanoröhrenoberflächen, die zeigt, dass eine Benetzung vorzugsweise zwischen den Röhren stattfindet (mit Genehmigung nach Lit. [181]).

NH_2 -Gruppe) variiert mit der TiO_2 -Kristallstruktur. Ein spezifisches Merkmal praktisch aller auf TiO_2 aufgetragenen Monolagen ist, dass diese durch photokatalytische^[177,335,342,343] oder spannungsinduzierte Reaktionen abgespalten werden können.^[138] Dieses Prinzip wurde bei verschiedenen Wirkstoff- und anderen Freisetzungssystemen aus dispergierten TiO_2 -Nanoröhrenbündeln oder aus Nanoröhrenelektrodenoberflächen genutzt.^[144,177,324,344]

Die organische Modifizierung von Nanoröhren in Kombination mit einer photokatalytischen Reaktion wurde für die Erzeugung von Oberflächen genutzt, die so angepasst werden können, dass sie praktisch jede gewünschte Benetzbarkeit aufweisen (d.h. mit Wasserkontaktwinkeln von 0° bis 170°).^[335,343] Nanoröhrenschichten als solche (amorph oder kristallin) sind superhydrophil. Sie werden nur bei Behandlung mit einer geeigneten Monolage superhydrophob.^[335,343] Bei UV-Bestrahlung kommt es zu einer Kettenspaltung, die zu einer zunehmend hydrophilen Oberfläche führt, je länger die Bestrahlung andauert. Bei diesem Ansatz hängt die erreichbare Superhydrophobie vom Röhrendurchmesser ab^[343] (Abbildung 16c), und das gesamte Benetzbarkeitsverhalten ist im Einklang mit dem Cassie-Baxter-Modell.^[345]

Um eine Flüssigkeit, z.B. einen Elektrolyt, in superhydrophobe Röhren einzufüllen, sind organische Lösungsmittel erforderlich; dies ist auch der Schlüssel zur Befüllung hy-

drophober Röhren und zur Herstellung amphiphiler Röhren (siehe auch Abschnitt 6.5).^[177] Hierbei ist die erst kürzlich gemachte Beobachtung interessant, dass auf mikroskopischer Ebene alle TiO_2 -Nanoröhrenschichten (unmodifiziert und modifiziert) vornehmlich zwischen den Röhren benetzt werden als innerhalb der Röhren.^[181] Dies stimmt mit Beobachtungen überein, dass es nicht ohne weiteres gelingt, trockene Anatasröhren mit wässrigen Elektrolyten zu befüllen.^[346]

Ein weiterer eleganter Weg zur Einstellung der Benetzbarkeit von Nanoröhrenschichten ist das Aufbringen von gemischten Monolagen mit unterschiedlicher Polarität oder sogar aktiv schaltbarer Polarität. Gemischte Monolagen aus *N*-(3-Triethoxysilyl)propylferrocencarboxamid und Perfluortriethoxysilan wurden genutzt, um ein elektrisches Redoxschalten von gebundenen Ferrocenmolekülen zu demonstrieren und auf diese Weise die Benetzbarkeit von TiO_2 -Nanoröhrenschichten zu modulieren.^[347]

5. Oxidnanoröhrenschichten auf anderen Übergangsmetallen und Legierungen

Das zur Bildung von Oxidnanoröhren auf Ti angewendete Prinzip, d.h. die Verwendung eines verdünnten Fluorid-elektrolyten, kann auf eine ganze Reihe anderer Metalle und Legierungen übertragen werden (Abbildung 17). Abhängig von den exakten elektrochemischen Bedingungen wurde für Ventilmetalle wie Zr,^[164,348–352] Hf,^[163,166] W,^[74,353–356] Nb,^[357,358] Ta,^[359–363] Fe^[364–366] und Mg^[367] über die Bildung organisierter Nanoröhren oder nanoporöser Strukturen berichtet.^[367] Um hoch organisierte Strukturen mit hohem Aspektverhältnis in reproduzierbarer Weise zu erhalten, sind einige Optimierungen der element- oder legierungsspezifischen elektrochemischen Bedingungen erforderlich, was bisher aber nicht für alle Elemente erreicht wurde. Dies ist auch aus den in Abbildung 17 gezeigten REM-Aufnahmen ersichtlich. Die optimierten Bedingungen sind von Metall zu Metall verschieden, und die Leichtigkeit, mit der optimale Selbstorganisationsbedingungen und hohe Aspektverhältnisse eingestellt werden können, unterscheidet sich je nach Element beträchtlich. Bei Zr und Hf können ohne Weiteres hohe Aspektverhältnisse und glatte Röhren in einem breiten Parameterbereich erhalten werden. Das andere Extrem findet sich bei Nichtventilmetallen wie Fe, für das erst vor kurzem über Oxidstrukturen mit hohem Aspektverhältnis berichtet wurde,^[364–366] oder bei WO_3 -Strukturen, für die bisher noch keine hoch geordneten

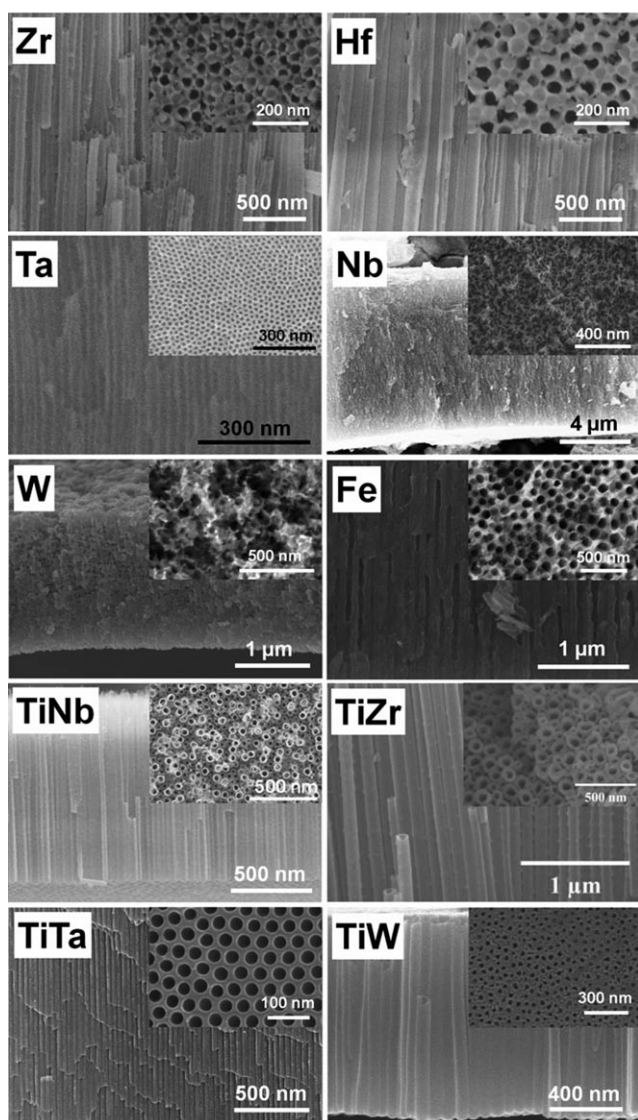


Abbildung 17. REM-Aufnahmen (Querschnitt und Draufsicht) von geordneten Oxidnanoröhren- oder Nanoporenschichten, die elektrochemisch auf verschiedenen Ventilmetallen und Metalllegierungen hergestellt wurden.

und nur vergleichsweise kurze Röhrenstrukturen bekannt sind.^[353,355,368–370] Die wesentlichen Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten kann folgenden Faktoren zugeschrieben werden: 1) Die Löslichkeit einer gebildeten Oxidstruktur im anodisierenden Elektrolyt beeinflusst das Aspektverhältnis. 2) Die Löslichkeit der Fluoridspezies (oder anderer Sensibilisatoren) an Zellgrenzen beeinflusst die Röhren- oder Porenmorphologie sowie die Beobachtung von Wellen an den Röhrenaußenwänden. 3) Unterschiedliche Pilling-Bedworth-Verhältnisse, die sich auf geometrische Spannungen bei der Oxidbildung auswirken (und damit auf die Haftung der Röhrenschicht auf dem Substrat) oder die Röhrenlänge (Überschießen bei plastischem Fluss) und die Längenskala der Selbstorganisation beeinflussen.

Viele der gebildeten Nanostrukturen weisen sehr interessante Eigenschaften auf. Zum Beispiel zeigen WO₃-Nanoröhren/Nanoporen ausgezeichnete Ioneninterkalationsei-

genschaften (elektrochrome Funktionseinheiten, Ladungsspeicherung)^[66,69,70,224,321,355,371–373] oder verbesserte photoelektrochemische Eigenschaften.^[374,375] Bei ZrO₂-Nanoröhren wurde über eine helle, sichtbare Lumineszenz berichtet.^[376] Ein noch weiteres Feld hinsichtlich der Einstellung von Eigenschaften bietet sich durch Verwendung von legierten Metallsubstraten für die Anodisierung, z. B. um ionische, elektronische oder optische Eigenschaften der Röhrenschichten einzustellen. Um ideale Röhrenschichten und eine defektfreie, homogene selbstorganisierte Anordnung der Röhren über einen weiten Oberflächenbereich zu erhalten, sollten die Legierungen jedoch einphasig vorliegen (um unterschiedliche Ätz-/Anodisierungsgeschwindigkeiten an verschiedenen Phasen zu vermeiden), und das Wachstum erfolgt einfacher, wenn die beteiligten Legierungselemente Ventilmetalle sind.

Demzufolge liegen Berichte über selbstorganisierte Oxidnanoröhren/Porenschichten mit vernünftiger Qualität bei binären Legierungen wie TiNb,^[188,308] TiZr,^[124,126,172,189] TiTa,^[190,361,377] TiW,^[224] TiMo,^[378] TiAl^[158,159] und an ternären^[191,192] und komplexeren Legierungssystemen vor.^[379,186] Die Anodisierung von Legierungen ermöglicht also das Wachstum von gemischten anodischen Oxiden mit maßgeschneiderten und verbesserten Eigenschaften für einen weiten Bereich von Anwendungen.^[190,192,224,308,378,379] Zum Beispiel zeigen auf TiNb und TiW hergestellte Nanoröhrenschichten nicht nur eine in einem weiten Bereich einstellbare Geometrie,^[224,308,380] sondern auch stark verbesserte Interkalationseigenschaften.^[308] Ebenfalls interessant ist, dass bei Ti-Legierungen bereits kleine Mengen des legierenden Elements die Eigenschaften drastisch beeinflussen können, während die einzigartige Nanoröhrenmorphologie vollständig erhalten bleibt. Zum Beispiel zeigen TiW- (0.2 Gew.-%) und TiMo-Legierungen (7 Gew.-%) eine stark verbesserte elektrochrome Reaktion und verbesserte photokatalytische Eigenschaften.^[224,371,378,381]

Auf allen bisher untersuchten reinen Metallen und Legierungen sind die Nanoröhrenoxidschichten amorph, können aber durch Temperung problemlos in eine kristalline Struktur umgewandelt werden.^[189,224,308,368,376,378] Nach der Anodisierung einer Legierung stimmt die Zusammensetzung des Oxids im Allgemeinen mit dem Verhältnis in der Legierung überein. Im Falle von anodischen Oxidschichten auf TiAl-Legierungen setzt sich der Film aus (TiO₂)_n und (Al₂O₃)_m zusammen, wobei *m* und *n* jeweils für die entsprechenden Anteile der zugrundeliegenden Legierung Ti_nAl_m stehen.^[382] In manchen Fällen können auch geringere Mengen an gemischten Oxiden in den anodischen Oxiden vorliegen. Eine vollständige Umwandlung in ein gemischtes Oxid wurde nur bei TiZr berichtet.^[189] Interessanterweise zeigt sich auch, dass bei den meisten Elementen und Legierungen geordnete Röhren- und Nanoporenmorphologien beobachtet wurden und Umwandlungen der einen in die andere Morphologie erreicht werden können (z. B. TiAl, TiNb, TiTa).^[159,308,361,383] Je nach chemischem Verhalten (Löslichkeit des Oxids in F⁻ und Löslichkeit des jeweiligen Metallfluorids in unterschiedlichen Lösungen) haben die meisten Elemente eine bevorzugte Morphologie, die unter den meisten Anodisierungsbedingungen dominiert. Zum Beispiel werden bei Zr und Hf

meistens anodische Oxide in Nanoröhrenform beobachtet, während bei Al, Nb und Ta in der Regel nanoporöse Morphologien erhalten werden. Bei Ta sind die extremsten Bedingungen erforderlich, um eine Röhrenmorphologie zu erhalten.^[363] Im Falle von Legierungen folgt die Morphologie der spezifischen Oxidmorphologie des Hauptlegierungselements.

Ein hochinteressantes Phänomen, das bei mehreren Legierungen beobachtet wurde, aber noch nicht vollständig verstanden ist, ist die Selbstorganisation auf zwei Längenskalen,^[37,186,187,190,191] bei der während der Anodisierung zwei verschiedene Röhrendurchmesser gebildet werden (große Röhren im Zentrum, umgeben von kleineren Röhren; das Muster wiederholt sich über den gesamten anodisierten Bereich). Dieses Phänomen wird einstweilen dem Auftreten unterschiedlicher Ströme an den Röhrenspitzen zugeschrieben,^[37] ist aber bei weitem noch nicht geklärt.

Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass alle organisierten Oxidstrukturen, die durch Anodisierung in fluoridhaltigen Elektrolyten auf verschiedenen Metallen oder Legierungen aufgewachsen wurden, den gleichen Bildungsprinzipien zu unterliegen scheinen: Der Röhrendurchmesser wird durch die Anodisierungsspannung bestimmt, das Ätzen der Röhren (und somit die erreichbare Länge der Röhren) hängt in einem gegebenen Elektrolyten von der chemischen Beständigkeit des Oxids gegen die Ätzung mit Fluorid ab, und H₂O spielt eine Schlüsselrolle als Sauerstofflieferant für das Röhrenwachstum, spaltet Poren zu Röhren und ist für die Bildung von Seitenwandrippen verantwortlich.

Offensichtlich ermöglichen Anodisierungstechniken in fluoridhaltigen Elektrolyten die Herstellung von nanostrukturierten Oxidschichten auf sehr vielfältigen Arten von Legierungen, was die maßgeschneiderte Herstellung von gemischten, nanostrukturierten Oxiden mit nahezu unendlichen Möglichkeiten erlaubt, um verbesserte Eigenschaften zu erzeugen.

6. Anwendungen

Anwendungen von TiO₂-Nanostrukturen nutzen üblicherweise die speziellen Eigenschaften von TiO₂ (elektronische und ionische Eigenschaften, Biokompatibilität) sowie die beträchtliche Erhöhung einiger Reaktions- oder Transportgeschwindigkeiten durch Verwendung kleinskaliger Abmessungen (große Oberflächen, kurze Diffusionswege, Größenquantelungseffekte). Die Verwendung von Nanoröhrenanordnungen trägt außerdem eine bevorzugte Dimensionalität in das System ein. Auf einem Metallsubstrat gewachsene Röhren sind senkrecht zu einem Rückseitenkontakt angeordnet, d.h., es wird eine Richtung für den Ladungstransfer hin zur Elektrode etabliert. Nanoröhrenschichten bieten definierte Öffnungen an der Spitze und sind daher für größen- selektive Anwendungen (Filter) oder als Templat für ein sekundäres Material geeignet. Das innere Volumen ist wohl- definiert und regelmäßig, was zu vielversprechenden Anwendungen z. B. als Nanoreagenzgläser führt.^[384] Im Folgenden geben wir eine Übersicht über den Stand der Forschung bei Anwendungen von TiO₂-Nanoröhren.

6.1. Photokatalyse und „dunkle Photokatalyse“

TiO₂ ist das photokatalytisch aktivste Material. Mithilfe von photokatalytischen Prozessen an TiO₂ können z. B. organische Materialien zersetzt werden, etwa beim Abbau organischer Schadstoffe.^[28,38,197,198,385–387] Der Grund für diese hohe Aktivität sind die Bandkantenpositionen relativ zu typischen Umgebungen (z. B. H₂O). Der grundlegende Mechanismus der Photokatalyse ist in Abbildung 18 dargestellt. UV-Licht hebt Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband, Löcher und Elektronen werden (im Feld des Schottky-Übergangs mit der Umgebung) getrennt, erreichen die Grenzfläche Halbleiter/Umgebung und reagieren mit geeigneten Redoxspezies in der Umgebung. Nimmt man z. B.

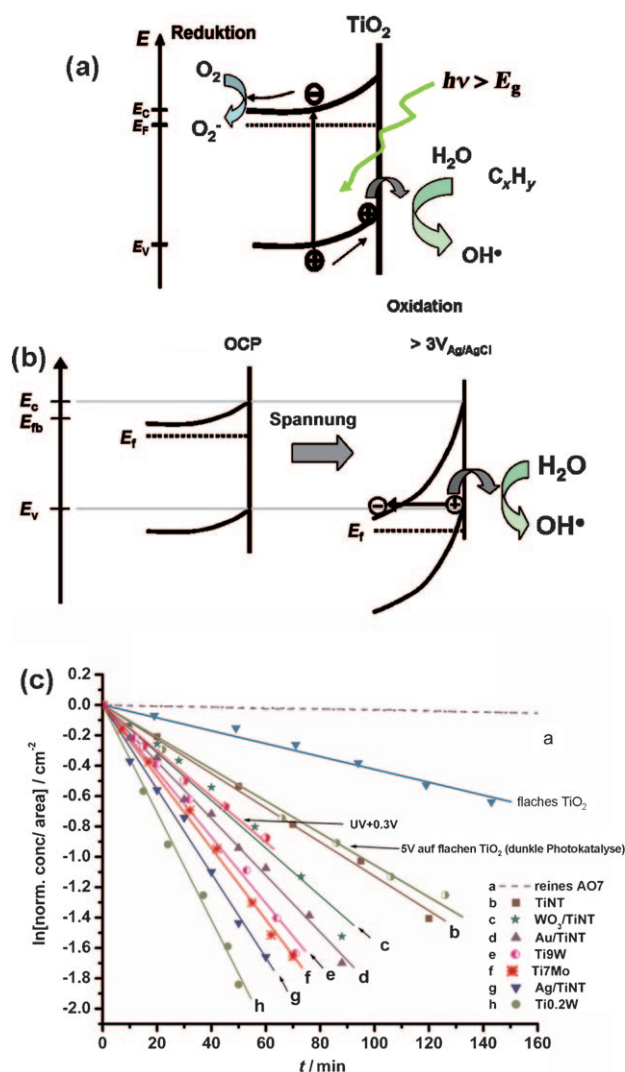


Abbildung 18. Photokatalytische Aktivität von TiO₂-Nanoröhren: a) Mechanismus (photoinduzierte Bildung von Elektron-Loch-Paaren und Reaktion mit der Umgebung). b) „Dunkle“ Photokatalyse: Eine ausreichende spannungsinduzierte Bandverbiegung erzeugt Valenzbandlöcher (h⁺), die mit der Umgebung reagieren können (in Analogie zur photoneninduzierten (h⁺)-Erzeugung).^[138] c) Photokatalytische Aktivität verschiedener Nanoröhren, gemessen als Zersetzungsgeschwindigkeit der organischen Verbindungen (AO7; C₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M) und im Vergleich mit der „dunklen“ Photokatalyse.

Wasser, so werden durch Ladungsaustausch im Valenzband ($\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^\cdot$) und im Leitungsband ($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$) verschiedene hochreaktive Spezies erzeugt. Diese Radikale und Peroxoionen können praktisch alle organischen Materialien zu CO₂ und H₂O oxidieren. Im Valenzband könnte auch ein direkter h^+ -Transfer auf absorbierte Spezies als Ursache für deren Zersetzung auftreten.

Elektron-Loch-Paare, h^+ und e^- , können außer mit organischen Verbindungen auch mit H₂O reagieren, um letztlich H₂ und O₂ zu bilden, entsprechend einer direkten Spaltung von Wasser. Im Leitungsband ist die Situation so, dass die Redoxpotentiale für die Reaktionen $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ und $\text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{H}_2$ sehr nahe beieinander liegen. Das bedeutet, dass H₂-Erzeugung und O₂^{·-}-Bildung normalerweise miteinander konkurrieren. Im Valenzband kann O₂ über verschiedene Wege aus Wasser gebildet werden, unter anderen auch über Radikale, die (wenn nicht anders verwendet) letztlich zu O₂ reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der photokatalytischen Prozesse an reinem TiO₂ sind typischerweise durch den Ladungstransferprozess auf eine geeignete Redoxspezies bestimmt. Daher werden am Valenzband häufig Katalysatoren wie Pt eingesetzt, um z.B. die H₂-Entwicklung zu begünstigen, sowie auch Defektelektronenakzeptoren wie CH₃OH, um Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen.

Auch wenn TiO₂ über sehr günstige Bandkantenpositionen für eine hohe photokatalytische Aktivität verfügt, ermöglicht die Bandlücke von ca. 3 eV nur die Nutzung von UV-Licht. Damit eine Photokatalyse durch sichtbares Licht (Sonnenlicht) bewirkt werden kann, wurden vielzählige Ansätze zur Abstimmung der Bandlücke (Dotieren) an TiO₂ untersucht (siehe Abschnitt 4.2). Die meisten Studien befassen sich mit N-Dotierungen, da solche Materialien für die Photostromerzeugung durch sichtbares Licht am effizientesten zu sein scheinen. Allerdings muss das Konzept der N-Dotierung für das Erzielen von photokatalytischer Aktivität im sichtbaren Wellenlängenbereich durchaus in Frage gestellt werden, falls die photokatalytische Reaktion tatsächlich vom Valenzband dominiert wird (d.h. die dominierende Reaktion ein h^+ -Transfer zum Elektrolyten ist). Da eine N-Dotierung die Valenzbandkante anhebt (Abbildung 14), verlässt h^+ den Halbleiter bei einer geringeren Energie (geringerem anodischem Redoxpotential), die vermutlich für eine Zersetzung von H₂O zu OH[·] oder eine direkte Zersetzung eines organischen Materials nicht ausreicht. Die Tatsache, dass bei N-dotierten Materialien ein (meist sehr geringer) photokatalytischer Effekt im Sichtbaren gefunden wurde, könnte dann der O₂^{·-}-Erzeugung über das Leitungsband zugeschrieben werden. Das bedeutet, dass der aktive Reaktionsweg beim photokatalytischen Abbau eines gegebenen organischen Moleküls oft von den Energiezuständen des Moleküls abhängt, die eine Wechselwirkung (Überlappung) entweder mit Valenzband- oder Leitungsbandniveaus bevorzugen können.^[198]

Wie auch immer haben alle photokatalytischen Anwendungen gemeinsam, dass bei Verwendung von größeren Oberflächengeometrien eine höhere Gesamtreaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Daher werden die Reaktionen üblicherweise unter Verwendung von suspendierten Nanopartikeln oder nanopartikulären Elektroden durchgeführt.

Geordnete Nanoröhrenanordnungen bieten verschiedenen Vorteilen gegenüber nanopartikulären Anordnungen, da ihre definierte Geometrie in nanoskopischen Photoreaktoren sehr definierte Retentionszeiten bietet.^[123,388] Darüber hinaus kann die eindimensionale Geometrie einen schnelleren Ladungsträgertransport ermöglichen, was unerwünschte Rekombinationsverluste verringert.

Bereits die erste Studie in diese Richtung zeigte,^[388] dass TiO₂-Nanoröhren tatsächlich eine höhere photokatalytische Reaktivität als eine entsprechende nanopartikuläre Schicht aufweisen. Auch wenn verschiedene Faktoren für diesen Effekt verantwortlich sein können (optimierte Reaktionsgeometrie für Ladungsübertragung, UV-Absorptionseigenschaften entlang der Röhren, Lösungsdiffusionseffekte), regte diese Arbeit doch zahlreiche Folgeuntersuchungen an. So wurde gezeigt, dass eine Dekoration mit Ag- oder Au-Partikeln zu einer deutlich erhöhten photokatalytischen Aktivität führt,^[325] und dass auch das Anlegen einer äußeren anodischen Spannung die photokatalytische Aktivität drastisch erhöht.^[138,389] Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass in den untersuchten Fällen ein Valenzbandmechanismus dominiert und die beobachteten Beschleunigungseffekte einen gemeinsamen Ursprung in einer erhöhten Bandverbiegung haben (entweder durch die Bildung von Übergängen oder durch die angelegte Spannung).^[38]

Zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität wurden auch verschiedene Mischoxid-Röhrenschichten eingesetzt, z.B. aus TiMo oder TiW.^[381,390] Abbildung 18c zeigt eine Zusammenstellung der Photokatalyseergebnisse. Der Einsatz von W und Mo hat offensichtlich eine sehr günstige Wirkung, die nicht durch einen besseren Ladungstransport in den Röhren erklärt werden kann, sondern Modifizierungen der Oberflächenzustandsverteilung in den Nanoröhren zugeschrieben werden muss.^[38,381,390] Eine Photokatalyse im sichtbaren Bereich wurde bei TiW-Oxidröhren gezeigt^[390] sowie auch, in geringerem Maße, bei kohlenstoffdotierten TiO₂-Nanoröhren (Wasserspaltung;^[298,21,391,392] hierüber bestehen allerdings beträchtliche Meinungsverschiedenheiten in Bezug auf die Effektivität)^[291] und TaON-Nanoröhren.^[393]

Eine sehr spektakuläre Möglichkeit der Verwendung von TiO₂-Nanoröhren in photokatalytischen Anwendungen ist die Herstellung von freistehenden Durchflussmembranen,^[123,193] da diese äußerst definierte photokatalytische Wechselwirkungen (hochdefinierte Wechselwirkungsdauer) in Kombination mit einer Filtrationsfähigkeit bieten.

Ein weiteres faszinierendes Merkmal der TiO₂-Photokatalyse ist die Fähigkeit, an gebundenen organischen Monolagen eine Kettenspaltung zu induzieren (siehe Abschnitt 4.5). Dies kann genutzt werden, um eine sehr gut definierte Benetzbarkeit auf Oberflächen einzuführen^[335,343] oder bei UV-Bestrahlung als Beladung aufgebrauchte Moleküle von der Oberfläche freizusetzen. Dies wurde z.B. für die Konstruktion von Wirkstofffreisetzungssystemen genutzt.^[138,177,333–336] Allen diesen Ansätzen gemeinsam ist, dass die Kettenspaltung (photokatalytisch oder spannungsinduziert) hinter der Ankergruppe (Silan oder Phosphonat) auftritt. Dies kann darauf hindeuten, dass die Reaktion im Wesentlichen auf einer direkten h^+ -induzierten Kettenspaltung beruht, da die Diffusionslänge (Lebensdauer) von OH[·]-Ra-

dikalen vergleichsweise lang ist ($0.1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$).^[22] Diese Hypothese wird auch dadurch gestützt, dass eine Freisetzung von intakten, aktiven Molekülen (z.B. Farbstoffmolekülen) aus TiO_2 -Nanoröhren nach der Kettenspaltung beobachtet werden kann.^[144,177,324] Wäre die $\text{OH}\cdot$ -Bildung der Hauptmechanismus, käme es zu einer Zersetzung des Farbstoffs, bevor dieser die Röhren verlassen könnte.

Ein besonders interessantes Konzept im Bereich der Photokatalyse ist die Kombination der TiO_2 -Nanoröhrengeometrie mit molekülselektiven Strukturen, z.B. Zeolithen.^[328,394] Zeolithe können für die selektive Absorption organischer Moleküle maßgeschneidert und so etwa zum Anreichern von Schadstoffen verwendet werden. Werden die Zeolithe in TiO_2 -Nanoröhrenschichten oder -membranen gefüllt, können die Schadstoffmoleküle im Zeolith angereichert und dann photokatalytisch zersetzt werden. Auf diese Weise wird der Zeolith regeneriert, und es wird eine signifikant verbesserte photokatalytische Aktivität erreicht. Wesentlich ist hier, dass die Lebensdauer des photochemisch erzeugten $\text{OH}\cdot$ -Radikals im Bereich von $10\text{ }\mu\text{s}$ liegt, was einem Penetrationsbereich von einigen 100 nm bis einigen μm von der Oberfläche in den Elektrolyten entspricht. Diese Längenskala passt extrem gut zu den inneren Abmessungen der TiO_2 -Nanoröhren.

Was biomedizinische Anwendungen angeht (Wirkstofftransport, Krebsbekämpfung), wurde eine röntgeninduzierte Photokatalyse eingesetzt, um Wirkstoffe von den Oberflächen von TiO_2 -Nanoröhren freizusetzen^[344] oder Krebszellen direkt abzutöten.^[395] Eine Röntgenkatalyse ist für jegliche In-vivo-Anwendung wesentlich, da röntgeninduzierte Reaktionen eine interventionsfreie Therapie ermöglichen würden (die Stimulierung kann direkt durch den menschlichen Körper hindurch stattfinden; die Energie der Röntgenstrahlung bestimmt dann die Eindringtiefe der aktivierenden Strahlung). Zudem wurde kürzlich nachgewiesen, dass im Vakuum eines Rasterelektronenmikroskops bei Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als (nichtflüchtige) Lösungsmittel elektronenstrahlinduzierte „photokatalytische“ Reaktionen auftreten können.^[181,396]

Im Zusammenhang mit photokatalytischen Reaktionen sei noch darauf hingewiesen, dass an Anatas- TiO_2 - und TiO_2 -Nanoröhrenoberflächen (bei ausreichender Dotierung) ein ähnliches Reaktionsschema (Abbildung 18b) in Abwesenheit von Licht ausgelöst werden kann.^[138] Wird nun eine Spannung an das Material angelegt, die einen Zusammenbruch der anodischen Schottky-Barriere verursacht,^[397,398] kommt es zur Erzeugung von Valenzbandlücken, die mit der Umgebung auf ähnliche Weise wie photoerzeugte Löcher reagieren können (Bildung von $\text{OH}\cdot$ -Radikalen, Zerstörung von organischen Monolagen). Getemperte TiO_2 -Nanoröhren weisen eine geeignete Dotierungskonzentration auf ($10^{18}\text{--}10^{19}\text{ cm}^{-3}$), und durch Anlegen von Spannung ($> 3\text{ V}$) tritt eine Ionisierung des Valenzbandes auf und es werden Löcher (h^+) erzeugt, die das TiO_2 -Material in die Umgebung verlassen (bei $E = E_v^s$). Dieser Ansatz einer „dunklen“ Photokatalyse kann insbesondere in Umgebungen von Nutzen sein, in denen die Anwendung von UV-Licht stört, z.B. in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) oder Lab-on-a-Chip-Systemen, bei

denen eine „photokatalytische“ Reaktion oder ein Selbstreinigungsschritt im Dunkeln erfolgen muss.

6.2. Solarzellen

Eine sehr attraktive Anwendung von TiO_2 ist die Verwendung in Solarzellen. Die Sensibilisierung von TiO_2 mit Farbstoffen bereits um 1970 umfassend untersucht. Nach der Arbeit von Gerischer und Tributsch aus dem Jahr 1968^[23] erschien 1980 der erste Bericht über eine Sensibilisierung von TiO_2 mit Rutheniumbipyridyl,^[24] und 1991 nutzten Grätzel und O'Regan^[25] dieses Prinzip, um eine vollständig farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC) herzustellen. Die photonenabsorbierende Schicht wurde aus TiO_2 -Nanopartikeln erzeugt, die mit einem Farbstoff beschichtet waren (Abbildung 19a). Diese Anordnung erreichte einen Wirkungsgrad von ca. 11 %. Das Prinzip der DSSC^[35,399] besteht darin, das

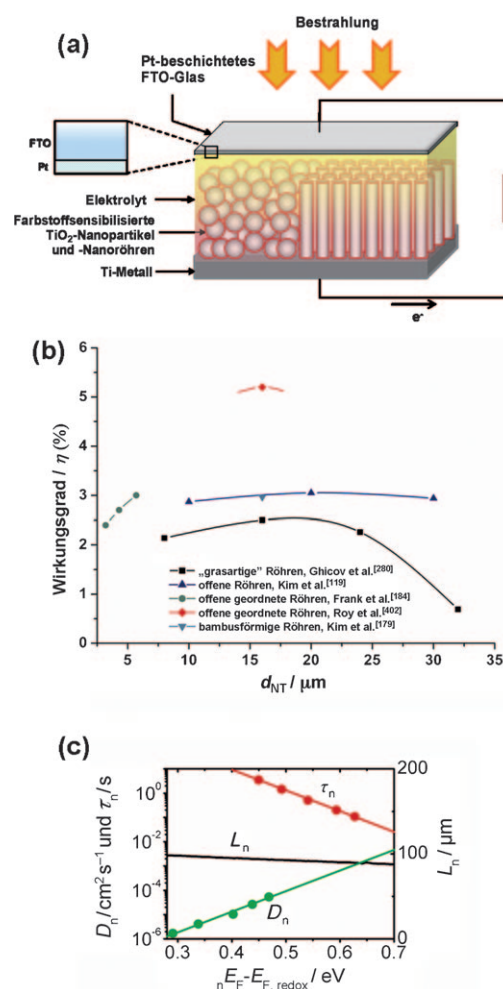


Abbildung 19. a) Prinzip einer DSSCs auf der Basis von TiO_2 -Nanopartikeln und TiO_2 -Nanoröhren. b) Vergleich der Solarzelleistung von in DSSCs verwendeten TiO_2 -Nanoröhrenschichten (nicht durch TiCl_4 modifiziert).^[322] d_{NT} = Dicke der Nanoröhren. d) Abschätzung der Elektrendiffusionslänge (L_n) in TiO_2 -Nanoröhren aus experimentellen Werten von D_n und τ_n durch Berücksichtigung des Quasi-Fermi-Niveaus (QFL) (mit Genehmigung aus Lit. [403]).

ein Farbstoff Licht im sichtbaren Bereich absorbiert, dadurch Elektronen vom HOMO- in das LUMO-Niveau angeregt werden und ein angeregtes Elektron in das Leitungsband von TiO₂ injiziert wird. Die Elektronen wandern durch die TiO₂-Schicht zum Rückseitenkontakt, und der oxidierte Farbstoff auf der Oberfläche wird durch einen I⁻/I₃⁻-Elektrolyten regeneriert. Verluste durch Rekombination können im Wesentlichen auf drei Wege auftreten: 1) Nach der Elektronen-anregung vom HOMO- in das LUMO-Niveau des Farbstoffs kann das Elektron über einen Strahlungsübergang oder strahlungslosen Übergang wieder abregen; 2) nach Injektion des Elektrons in das Leitungsband von TiO₂ kann es mit dem oxidierten Farbstoff rekombinieren; und 3) das Elektron kann mit dem I₃⁻-Ion im Elektrolyten rekombinieren.

Der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist die dynamische Konkurrenz zwischen dem Elektronentransport durch TiO₂ und der Rekombination der Elektronen an der Grenzfläche.^[400] Kritische (und intensiv untersuchte) Faktoren für Verluste in nanopartikulären DSSC sind zum einen die Ladungsträgerrekombination an Korngrenzen (durch das Vorhandensein von Trapping-Zuständen) sowie lange Ladungsträgerdiffusionswege durch das TiO₂-Netzwerk. Daher verringert das Ersetzen der TiO₂-Nanopartikelphotoanode durch eine TiO₂-Nanoröhrenschicht insbesondere die Rekombinationswahrscheinlichkeiten und bietet einen direkten (idealerweise eindimensionalen) Elektronenübertragungsweg.^[35] Seit den ersten Versuchen mit farbstoffsensibilisierten TiO₂-Nanoröhrenanordnungen,^[401] bei denen Wirkungsgrade von nur 0.036 % erreicht wurden, ist man mittlerweile mit röhrenbasierten Systemen bei einem Wirkungsgrad der Solarzellen von etwa 5 % angekommen.^[402] Jedoch muss eindeutig zwischen Arbeiten unterschieden werden, in denen reine TiO₂-Nanoröhren verwendet werden,^[119,179,280,403] und Arbeiten, in denen die Nanoröhren zusätzlich mit TiCl₄ behandelt (Dekoration mit TiO₂-Nanopartikeln) oder mit TiO₂-Nanopartikeln gemischt wurden (siehe z. B. Lit. [322,404,405]). Selbstverständlich können die beobachteten Effekte (Wirkungsgrad, Farbstoffbeladung, Transportzeiten, Reaktionskinetik) nur in Arbeiten, in denen reine TiO₂-Nanoröhren verwendet wurden, eindeutig den Nanoröhren zugeschrieben werden. In gemischten Fällen können die Effekte sogar von den zugesetzten TiO₂-Nanopartikeln dominiert sein. Bei reinen TiO₂-Nanoröhrenschichten liegt der Rekord für den Wirkungsgrad derzeit bei 5.2 %^[402] und für Mischungen mit Nanopartikeln bei 7 %.^[404] Kürzlich wurden einige kritische Faktoren diskutiert und untersucht.^[35,280]

Eine sehr interessante Studie zeigt, dass mit Nanoröhren eine sehr viel höhere Elektronendiffusionslänge erreicht werden kann als mit Nanopartikeln.^[403] So wurde aus kombinierten Messungen der Elektronenlebensdauer und der Diffusion geschlossen, dass Elektronendiffusionslängen von 100 µm (Abbildung 19c) erreichbar sein sollten. Im Experiment zeigen allerdings 15–20 µm lange Nanoröhren den maximalen Solarzellenwirkungsgrad (siehe auch Abbildung 19b), was im Wesentlichen einem Verlust an Oberflächenhaftung bei längeren Röhrenschichten oder mit längerer Anodisierungsdauer zunehmend ungeordneteren Röhrenspitzen zugeschrieben wird (siehe Abschnitt 2.7).^[402]

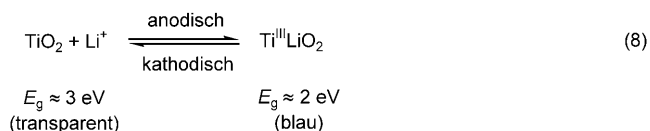
Zwischen 350 und 450 °C an Luft getemperte Nanoröhrenschichten bilden Anataseröhren, die sich als effizienter als die Rutilphase erwiesen, da der Elektronentransport in Anatas-TiO₂ schneller als in Rutil erfolgt.^[227,280] Berichten zufolge ist eine Temperatur von 450 °C mit vollständiger Anatasumwandlung die optimale Temperaturbedingung zum Erreichen von hocheffizienten Solarzellen.^[35,280]

Wie mehrfach diskutiert wurde,^[179,280,322,403] ist der Gesamtwirkungsgrad von Solarzellen auf Basis von TiO₂-Nanoröhren durch die spezifische Farbstoffbeladung limitiert, d. h., die spezifische Oberfläche der Röhren (BET $\approx 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist beträchtlich geringer als die von vergleichbaren Nanopartikelschichten (BET $\approx 80\text{--}100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sodass mehrere Strategien zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche in Röhrensystemen untersucht wurden, wie z. B. die oben erwähnte Behandlung mit TiCl₄^[322,404–406] oder die Modifizierung der Röhrenwände durch Erzeugung von bambusartigen Strukturen oder doppelwandigen Nanoröhren.^[179,280] Ganz wesentlich ist die Geometrie der Röhrenspitzen (siehe z. B. Lit. [402]), und es wurde über mehrere Ansätze zum Entfernen von Inhomogenitäten (Oberflächenanogras) von den Röhrenspitzen berichtet.^[119,184,402] Um den Wirkungsgrad weiter zu erhöhen, führten Tsuchiya et al.^[327] erst vor kurzem ein neues Konzept ein, indem sie zeigten, dass durch die Verwendung von Ag-dekorierten TiO₂-Nanoröhren eine Verbesserung des Wirkungsgrades von DSSCs erreicht werden kann. Dieser Effekt kann entweder auf eine Plasmonenverstärkung oder einen Hetero-Übergang zurückgeführt werden. Einige Varianten von TiO₂-Nanoröhren, z. B. eine Bildung durch RBA-Anodisierung, zeigen vielversprechende Verbesserungen der Photoumwandlungseffizienz.^[75,79] Erst kürzlich wurde über ein anodisches selbstorganisiertes System bestehend aus einer Schicht aus TiO₂-Mesoarchitekturen und Nanokanälen berichtet, das eine signifikant höhere spezifische Oberfläche bietet als Röhrenschichten und in der Lage zu sein scheint, Nanoröhrenschichten bei TiO₂-basierten Solarzellen und anderen Anwendungen an Leistung zu übertreffen.^[80–82]

6.3. Elektrochrome Funktionseinheiten

Verschiedene Übergangsmetalloxide wie MnO₂, WO₃, Nb₂O₅, MoO₃ und TiO₂ bieten ausgezeichnete Wirtgitter für Ioneninterkalationssysteme, z. B. für Lithiumbatterien oder elektrochrome Funktionseinheiten.^[29,65,407,408] In diesen Systemen ist eine reversible Aufnahme (bei Anlegen oder Abschalten eines elektrischen Feldes) von kleinen Ionen wie H⁺ oder Li⁺ in Zwischengitterplätze des Metalloxyd erforderlich.

Bei Übergangsmetalloxiden geht die Ionenaufnahme oder Abgabe häufig mit einer Veränderung des Redoxzustands des Materials einher, und daraus resultierend mit einer Veränderung der elektronischen und optischen Eigenschaften des Materials. Zum Beispiel verschiebt die Interkalation von Lithiumionen in TiO₂ (einhergehend mit der Reduktion von Ti⁴⁺ im Gitter zu Ti³⁺) die effektive Bandlücke des Materials vom UV- in den sichtbaren Bereich (mit $E_g \approx 2.2 \text{ eV}$, siehe auch Abbildung 15), was zu einer Blaufärbung des Materials führt [Gl. (8)].^[273,409]



Das derzeit aktivste elektrochrome Material ist WO_3 . Als Nanopartikelschicht zeigt es die geringste Schwellenspannung für Interkalation und Farbwechsel und den höchsten Farbkontrast. Es kann in kommerziellen elektrochromen Modulen über 1000 Zyklen bei einer vergleichsweise geringen Verschlechterung des Effekts durchlaufen. In wässrigen Umgebungen (und bis zu pH-Werten von 12–13) ist H^+ aufgrund des sehr viel geringeren Radius des solvatisierten Ions die dominierende Interkalationsspezies, und zwar selbst in Gegenwart von hohen Li^+ -Konzentrationen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für eine Ioneninterkalation ist ein Festkörperdiffusions-/Migrationsprozess des kleinen Ions in das Wirtsgitter, und daher ist die Schaltkinetik vergleichsweise langsam (Sekunden). Um kurze Diffusionswege zu erreichen, sind nanoskalige Materialien sehr interessant, und die meisten kommerziellen Module bestehen aus Schichten von verdichteten Nanopartikeln. Eine kompakte Schicht kann bei akzeptablen Spannungen (1–2 V) und in mittleren Zeiträumen (Sekunden) typischerweise bis in eine Tiefe von etwa 5–10 nm interkaliert werden. Dies ist eine ideale Längenskala für ein Eindringen in TiO_2 -Nanoröhrenwände (mit Wanddicken im Bereich von 5–30 nm). Darüber hinaus macht die vertikale Ausrichtung die Nanoröhrengometrie ideal für eine Maximierung des optischen Kontrasts (Abbildung 20a).

Dieser erste Bericht über elektrochromes Schalten unter Verwendung von TiO_2 -Nanoröhren^[410] löste in der Folge eine intensive Erforschung diverser Arten von Oxidnanoröhren/porösen Oxiden und von dotierten (gemischten) TiO_2 -Nanoröhren aus, um Kontrast, Schaltzeit, Schwellenspannung und die Stabilität unter zyklischer Belastung zu verbessern.^[224,308,321,355,371,378] Gemischte TiW-, TiMo- und TiNb-Oxidnanoröhren erwiesen sich dabei als äußerst effizient (siehe Abbildung 20b). Interessant ist, dass bei den meisten Nanoröhrensystemen ein optimierter Zustand des zweiten Elements existiert, bei dem ein optimaler Effekt erreicht werden kann. Am reizvollsten sind TiNb-Oxidnanoröhren,^[188,308] für die nachgewiesen werden konnte, dass die Zugabe von Nb zu TiO_2 zu einer Aufweitung des Anatasgitters führt.^[308] Dies beschleunigt zum einen die Ioneninterkalation drastisch und senkt zum anderen die Schwellenspannung und macht das Material in wiederholten Schaltexperimenten zudem viel widerstandsfähiger. Es ermöglicht auch eine reversible Interkalation der sehr viel größeren Na^+ -Ionen (die gewöhnlich bei geringer Spannung und unter Raumtemperaturbedingungen nicht in Anatas interkalieren). Weitere Arbeiten zeigten, dass TiO_2 -Nanoröhrenschichten vom metallischen Ti-Substrat

abgelöst und auf ein leitfähiges Glas überführt werden können^[411] und dass durch vollständige Anodisierung von Ti-Schichten auf leitfähigem Glas^[412] transparente effiziente elektrochrome Funktionseinheiten herstellbar sind (Abbildung 20a).

6.4. Wechselwirkung mit Zellen und biomedizinische Beschichtungen

Eine sehr wichtige Anwendung von Ti-Oberflächenmodifizierungen sind biomedizinische Anwendungen. Etwa 40 % der heutigen biomedizinischen Implantatmaterialien basieren auf Ti oder Ti-Legierungen.^[39] TiO_2 -Nanoröhrenoberflächen sind für die Untersuchung und Anwendung von Größeneffekten auf lebende Materie oder biorelevante Spezies ideal. Zum einen lässt sich der Durchmesser der Röhrenoberflächen auf nahezu jeden beliebigen Wert zwischen 10 und 250 nm exakt einstellen,^[132] zum anderen können sogar komplexe geformte Oberflächen wie Schrauben für Zahn- oder Hüftimplantate ohne Weiteres mit solchen Nanoröhrenschichten bedeckt werden.^[413]

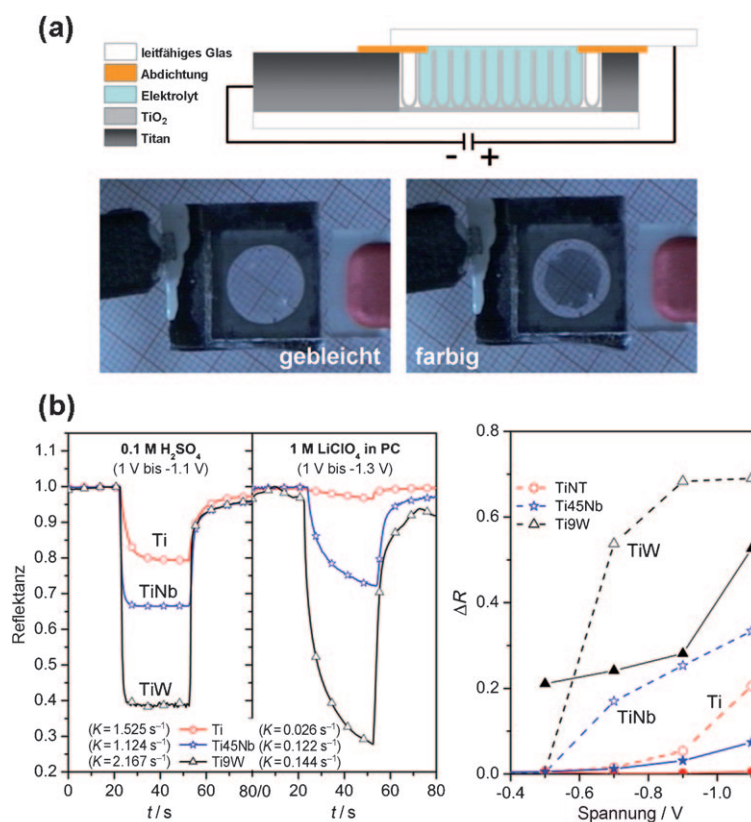


Abbildung 20. a) Elektrochrome Funktionseinheit auf der Basis von TiO_2 -Nanoröhren, die durch vollständige Anodisierung einer gesputterten dünnen Ti-Schicht (transparent) auf leitfähigem Glas hergestellt wurde (mit Genehmigung nach Lit. [405]). b) Links: Vergleich der Farbschalttransienten bei Interkalation mit H^+ und Li^+ ; rechts: Spannungsabhängigkeit des Kontrasts (ΔR) und der Schwellenspannung U_T der verschiedenen Nanoröhrenschichten; offene Symbole: 0.1 M H_2SO_4 , volle Symbole: 1 M LiClO_4 in Propylencarbonat (PC).

Eine erste Arbeit zur Größenabhängigkeit der Wechselwirkung mit Zellen aus dem Jahr 2007^[122] zeigte, dass mesenchymale Stammzellen auf sehr ausgeprägte Weise auf den Durchmesser der Nanoröhren reagieren. Durchmesser von ca. 15 nm begünstigen die Zelladhäsion, Proliferation und Differenzierung deutlich, während Röhrendurchmesser um 100 nm sich als schädlich erwiesen und programmierten Zelltod (Apoptose) induzierten.

Diese Arbeit führte zu weiteren Untersuchungen^[414] mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen, und es ergaben sich eine Reihe von Fragen z.B. nach der Rolle der Kristallinität von TiO₂ und der verbliebenen Fluoridkonzentration oder der Rolle von Zelltyp und Oberflächenbehandlung. Spätere Studien^[415–419] zeigten dann eindeutig, dass der Größeneffekt – d.h. ein zellstimulierender Einfluss von Röhrenschichten mit Durchmesser 15 nm – von nahezu universellem Charakter ist (Abbildung 21). So zeigen nicht nur mesenchymale Stammzellen, sondern auch hämatopoetische Stammzellen, Endothelzellen sowie Osteoblasten und Osteoklasten diese gröbenselektive Reaktion. Tatsächlich ist der Größeneffekt der dominierende Faktor – noch vor der Kristallstruktur der

Röhren (amorph, Anatas, Rutil), dem Fluoridgehalt und insbesondere den Benetzungseigenschaften.^[415–417,419] Aus anderen Ventilmaterialien wie ZrO₂ hergestellte Röhren zeigten ähnliche Größeneffekte.^[415] Die naheliegendste Erklärung für den Effekt ist, dass die Clusterung von Integrin in der Zellmembran zu einem fokussierten Adhäsionskomplex mit einem Durchmesser von ca. 10 nm führt und dieser Komplex geometrisch ausgezeichnet auf/in die Röhrenöffnungen von ca. 15 nm passt.^[122]

Um ein rasches Einwachsen von biomedizinischen Implantaten in den Knochen zu gewährleisten, ist eine schnelle Kinetik der Hydroxyapatit(HAp)-Bildung aus Körperflüssigkeit auf Implantatoberflächen wichtig. Mehrere Studien^[420–423] zeigten, dass die HAp-Bildung auf TiO₂-Nanoröhrenoberflächen deutlich schneller ist als auf flachen TiO₂-Oberflächen und auch in diesem Fall ein starker Größeneffekt beobachtbar ist.^[420] Darüber hinaus ist die 3D-Struktur ideal, um Vorstufenmaterialien für HAp einzubetten.^[421] In-vivo-Experimente mit Hausschweinen (adult domestic pigs) zeigten, dass Nanoröhrenoberflächen tatsächlich die Expression von Collagen Typ I und BMP-2^[413] verstärken können und dass ein festerer Kontakt zwischen Implantat und Knochen resultiert, wenn die Implantate mit einer Nanoröhrenschicht beschichtet werden.^[413] Ferner kann auch die apoptotische Wirkung von Nanoröhren für biomedizinische Oberflächen ausgenutzt werden, wenn z.B. eine Zellproliferation verhindert werden soll.^[39]

6.5. Transport von Wirkstoffen und anderen Beladungen

Eine naheliegende Anwendung von TiO₂-Nanoröhren ist die Verwendung als Wirkstofftransportkapseln. Hierfür gibt es zwei Ansätze, entweder als separierte Nanoröhrenschichten oder als wirkstofffreisetzende Beschichtung auf biomedizinischen Implantatmaterialien. Der mögliche Aufbau einer solchen Kapsel ist in Abbildung 21 c dargestellt. Man nutzt hierbei den Umstand, dass lange, an der TiO₂-Oberfläche gebundene Moleküle photokatalytisch freigesetzt werden können. Shrestha et al.^[324] haben gezeigt, dass TiO₂-Nanoröhren mit magnetischen Fe₃O₄-Partikeln befüllt und mithilfe eines Magneten zu gewünschten Stellen transportiert werden können. Solche Röhren können dann einfach mit Wirkstoffen (die über geeignete Linkermoleküle gebunden werden) beschichtet werden. Die Wirkstofffreisetzung beschränkt sich nicht auf UV-Reaktionen, sondern kann auch elektrisch (spannungsinduzierte Katalyse)^[138] oder, in diesem Zusammenhang wichtiger, mittels Röntgenstrahlung ausgelöst werden,^[344] was eine In-vivo-Behandlung durch lebendes Gewebe hindurch ermöglicht. Solche magnetischen TiO₂-Nanoröhren können direkt für photokatalytische Reaktionen an Zellen oder an Gewebe verwendet werden, z.B. für die ortsspezifische Abtötung von Krebszellen.^[324]

Ein komplexeres System wurde von Song et al. eingeführt,^[144,177] die amphiphile Röhrenschichten erzeugten, indem sie die Röhren mit einer hydrophoben Monolage („Deckel“) bedeckten, die ein Eindringen von Wasser (Körperflüssigkeit) in die Röhren verhindert. Die hydrophobe Schicht kann bei Bedarf durch eine photokatalytische

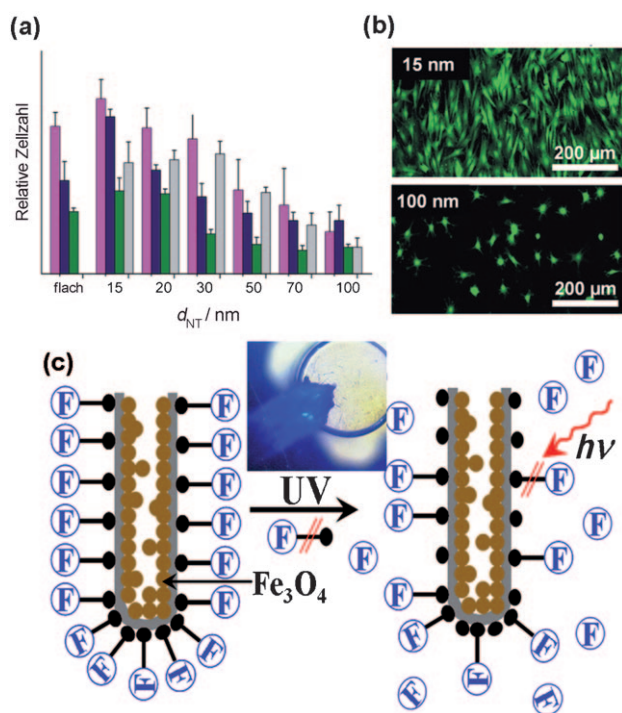


Abbildung 21. a, b) Einfluss des TiO₂-Nanoröhrendurchmessers d_{NT} auf die Aktivität von Zellen: a) Vergleich der Zellaktivität von mesenchymalen Stammzellen (rosa), primären humanen Osteoblasten (blau), Osteoklasten (grün) und Endothelzellen (grau) bei verschiedenen TiO₂-Nanoröhrendurchmessern; dargestellt sind relative Zellzahlen 3 Tage nach dem Aussäen. b) Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von GFP-markierten mesenchymalen Stammzellen auf TiO₂-Nanoröhrenoberflächen mit Durchmessern von 15 nm bzw. 100 nm (auf den Röhren mit Durchmesser 15 nm zeigt sich eine deutlich höhere Population). c) Magnetisch beladene TiO₂-Nanoröhren mit gebundenem Wirkstoff (F). Die Freisetzung des Wirkstoffs wird durch eine photokatalytische Kettenspaltung unter UV-Licht ausgelöst. Der Einschub zeigt die Freisetzung eines blau fluoreszierenden Moleküls aus magnetisch aktuierten Nanoröhren (mit Genehmigung nach Lit. [324]).

Wechselwirkung entfernt werden, sodass nun Körperflüssigkeiten eindringen und hydrophile, in den Röhren geladene Wirkstoffe auswaschen können.

Die Literatur über wirkstofffreisetzende Beschichtungen ist zum Teil sehr widersprüchlich. Einige Berichte geben Elutionszeiten im Bereich von Wochen für Beladungen mit Paclitaxel, Sirolimus und BSA an, die ganz offensichtlich auf Probenahmefehlern beruhen.^[424] In anderen Fällen konnten Ergebnisse nicht bestätigt werden; so ergab eine Wiederholung von Experimenten von Peng et al.^[424] mit den gleichen Röhren und Wirkstoffen Elutionszeiten im Bereich von Minuten^[425–427] anstelle von Tagen oder gar Wochen. Neueste Arbeiten zeigen, dass für eine langsame Freisetzung ein Verschließen des wirkstoffbeladenen Röhren- oder Porensystems mit einem Biopolymer wie Polymilchsäure erforderlich ist. Mit dieser Modifizierung können Röhren- oder noch besser mesoporöse anodische Schichten auf Ti-basierten Implantaten oder Stents wirksame und vielversprechende Wirkstofffreisetzungssysteme darstellen.^[426] Ein beträchtlicher Nachteil bei der Anwendung auf Stents ist die eingeschränkte mechanische Flexibilität der Nanoröhrenschichten verglichen mit anderen mesoporösen Oxidschichten.^[80,81,426] Eine Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften der Röhrensysteme zu verbessern, ist die Modifizierung zu stabileren Titanoxycarbid-Nanoröhrenschichten.^[212,213]

Beladungsfreisetzungs-systeme sind nicht auf In-vivo-Anwendungen beschränkt, sondern können sich auch für MEMS- oder Lab-on-a-Chip-Anwendungen als äußerst wertvoll erweisen, bei denen die Freisetzung von Reaktanten durch optische (photokatalytische Kettenspaltung) oder elektrische Impulse (spannungsinduziert) ausgelöst werden kann.

6.6. Sonstige Anwendungen

Für mögliche Anwendungen in der Gassensorik haben sich TiO₂-Schichten als hochempfindlich für CO, H₂ und NO_x erwiesen, insbesondere in Form von Nanopartikelfilmen.^[428–430] Dies wurde auch für TiO₂-Nanoröhrenschichten demonstriert.^[283,431] Was Sensorikanwendungen in Lösung betrifft, wurde für Au-Nanopartikel auf TiO₂-Nanoröhrenschichten eine stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit mit O₂ in wässriger Lösung gezeigt,^[274] was für Sauerstoffsensoren von höchstem Interesse ist. Ein beträchtlicher Einfluss des Trägermaterials wurde auch bei der Methanoloxidation beobachtet, und zwar für Pt/Pd auf TiO₂-Nanoröhren^[275] und, noch stärker ausgeprägt, für „halbmimetallische“ Röhren, die eine Effizienzsteigerung von 700 % zeigten.^[212] Diese Ergebnisse sind für Anwendungen in Methanolfuelzellen (als Ersatz für kohlenstoffbasierte Trägermaterialien) sehr vielversprechend.

Ein anderer Ansatz, der auf ideale Weise die Nanoröhrengeometrie ausnutzt, sind Nano-Reagenzgläser.^[384] So können z.B. Farbreaktionen in dem extrem kleinen Röhrenvolumen von 4×10^{-14} mL durchgeführt werden, wobei durch das sehr hohe Aspektverhältnis eine äußerst hohe Detektionsempfindlichkeit resultiert. Eine solche photometrische Nanoküvette bietet eine hohe Beobachtungslänge und damit

einen hochspezifischen Lichtabsorptionsweg. Ein besonderer Vorteil von TiO₂ ist dessen Transparenz in einem breiten Wellenlängenbereich und noch mehr seine selbstreinigenden Eigenschaften bei der Verwendung in statischen Funktionseinheiten (MEMS oder Lab-on-a-Chip).

In Reflexionsspektren auftretende Streifenmuster können für die Entwicklung von gas- oder flüssigkeitsbasierte Sensoren genutzt werden, die gegebenenfalls über die Rauigkeit der Röhrenseitenwände maßgeschneidert und optimiert werden können.^[144] TiO₂-Nanoröhren, die mit Meerrettichperoxidase (HRP) und Thioninchlorid dekoriert waren, reagieren auf Veränderungen der H₂O₂-Konzentration und ließen sich ebenfalls als Biosensoren einsetzen.^[432]

Fast unerforscht sind die Befunde, dass Ag-beladene TiO₂-Nanoröhren beträchtliche photochrome Effekte zeigen^[325] und dass Oxidröhrenschichten zu metallischen Nanostrukturen reduziert werden können.^[172] Hinsichtlich der Röhrenwachstumsmechanismen sind jüngste metallurgische Studien^[187] und Untersuchungen zum Nanoröhrenwachstum in ionischen Flüssigkeiten^[111] interessant.

Neuartige geordnete Strukturen könnten durch weitere Modifizierung des metallischen Substrats erhalten werden. Neben der Einführung von Netzstrukturen oder Metallgittern zur Vergrößerung der Oberfläche^[433] gibt es völlig neue Konzepte wie die Verwendung walzplattierter Substrate. Tsuchiya et al.^[187] zeigten eine Strategie zur Erzeugung von TiAl-Streifen, die selektiv in Poren- oder Röhrenstrukturen überführt werden können. Die Größenlimitierung dieses Verfahrens zur Herstellung alternierender Poren- und Röhrenschichten liegt im Bereich von 1–100 µm. Anzumerken ist auch, dass Studien zur Bildung von geordneten Oberflächenvertiefungen^[113–115] unmittelbar mit Studien zur Nanoröhrenbildung zusammenhängen (siehe Abschnitt 2.7.4). Ebenfalls sehr spektakulär sind Konzepte zur Erzeugung von nanoskaligen Modulationen der Oxidzusammensetzung in Röhrenwänden, die z. B. zu definierten Übergängen und 3D-Übergittern führen können.^[246]

Ein Aspekt, der unbedingt behandelt werden sollte, bisher aber nur wenig untersucht wurde, betrifft die mechanische Stabilität der Röhrenschichten.^[213] Auch wenn im Allgemeinen über eine gute Adhäsion der Nanoröhrenschichten berichtet wird, hat das Vorhandensein der fluoridreichen Schicht einen negativen Einfluss, etwa beim Biegen des Substrats.^[80,81] Die Adhäsion kann durch Carbonisierung der Röhren^[213] oder aber durch die Verwendung von TiO₂-Mesoarchitekturen^[80,81] oder Nanokanalschichten^[83] verbessert werden.

Während ständig Fortschritte bei Nanoröhren und Nanoporen auf Ti, Legierungen und anderen Ventilmaterialien erzielt werden und laufend über neue bemerkenswerte Ergebnisse berichtet wird, gibt es noch eine weitere, in vielerlei Hinsicht sehr vielversprechende Form von selbstorganisiertem anodischem TiO₂, nämlich eine Mesoarchitektur,^[80,81] die bis zu einer Dicke von > 100 µm wachsen kann und als wesentliche Vorteile eine sehr viel höhere spezifische Oberfläche als TiO₂-Nanoröhren und eine signifikant stärkere Adhäsion am Metallsubstrat aufweist.

Die Autoren danken der DFG für finanzielle Unterstützung sowie Prof. Dr. S. Virtanen, S. P. Albu, W. Wei, C. Das, I. Paramasivam, H. Jha, S. Bauer, H. Hilderbrand, R. Hahn, N. Shrestha, H. Tsuchiya und K. Yasuda für ihre Beiträge.

Eingegangen am 8. März 2010

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] C. M. Lieber, *Solid State Commun.* **1998**, 107, 607.
- [3] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**.
- [4] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [5] C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.* **2003**, 1.
- [6] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, 267, 222.
- [7] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, 360, 444.
- [8] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353.
- [9] H. Nakamura, Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2651.
- [10] P. Hoyer, *Langmuir* **1996**, 12, 1411.
- [11] L. Pu, X. Bao, J. Zou, D. Feng, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1490.
- [12] M. Remškar, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1497.
- [13] J. L. G. Fierro, *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC, Boca Raton, **2006**.
- [14] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* **1998**, 14, 3160.
- [15] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2807.
- [16] P. Schmuki, S. Virtanen, *Electrochemistry at the Nanoscale*, Springer, New York, **2009**.
- [17] F. Krumeich, H. J. Muhr, M. Niedeberger, F. Briere, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8324.
- [18] C. R. Sides, N. Li, C. J. Patrissi, B. Scrosati, C. R. Martin, *MRS Bull.* **2002**, 27, 604.
- [19] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, 1, 1.
- [20] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253.
- [21] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Roja, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8677.
- [22] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [23] H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsen-Ges.* **1968**, 72, 437.
- [24] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, R. D. Wrigth, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, 70, 285.
- [25] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- [26] M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- [27] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, *Sens. Actuators B* **1993**, 16, 245.
- [28] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- [29] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, L142.
- [30] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, 388, 431.
- [31] K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara, T. Takeuchi, *Sens. Actuators B* **1994**, 20, 111.
- [32] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 1277.
- [33] M. Wagemaker, D. Lutzenkirchen-Hecht, A. A. van Well, R. Frahm, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12456.
- [34] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 862.
- [35] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, *Nanoscale* **2010**, 2, 45.
- [36] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.* **2009**, 2791.
- [37] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, 11, 3.
- [38] I. Paramasivam, H. Jha, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] S. Bauer, P. Schmuki, J. Park, K. von der Mark, C. von Wilmsowsky, K. A. Schlegel, F. W. Neukam, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53.
- [41] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [42] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 108, 1.
- [43] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209.
- [44] M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2052.
- [45] G. L. Li, G. H. Wang, *Nanostruct. Mater.* **1999**, 11, 663.
- [46] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3677.
- [47] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1307.
- [48] a) G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3702; b) Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 982.
- [49] M. Adachi, Y. Murata, S. Yoshikawa, *Chem. Lett.* **2000**, 29, 942.
- [50] a) M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, G488.
- [51] H. H. Ou, S. L. Lo, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 58, 179.
- [52] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 857.
- [53] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2971.
- [54] S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, M. Shirai, *Electrochemistry* **2002**, 70, 418.
- [55] K. S. Raja, M. Misra, K. Paramguru, *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 154.
- [56] Y. Nakato, H. Akanuma, J. Shimizu, Y. Magori, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 396, 35.
- [57] T. Sugiura, T. Yoshida, H. Minoura, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, 1, 175.
- [58] T. Kisumi, A. Tsujiko, K. Murakoshi, Y. Nakato, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 545, 99.
- [59] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 167.
- [60] H. Shin, D. K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, J. Kim, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1197.
- [61] M. Knez, K. Nielsch, L. Niinistö, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3425.
- [62] Lit. [44].
- [63] M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5548.
- [64] J. Bisquert in *Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials* (Hrsg.: J. A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia), Wiley, New York, **2007**, S. 451.
- [65] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366.
- [66] S. K. Deb, *Philos. Mag.* **1973**, 27, 801.
- [67] M. A. B. Gomes, L. O. D. S. Bulhões, S. C. De Castro, A. J. Damiao, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 3067.
- [68] S. K. Deb, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 245.
- [69] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, P. M. Heyman, *RCA Rev.* **1975**, 36, 177.
- [70] B. Reichman, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 241.
- [71] P. Jun, L. Duren, *Chem. Senses* **1998**, 565.
- [72] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, A. C. Dillon, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 763.

- [73] K. Nakayama et al. in *208th ECS Meeting*, California, Abstracts No. 819 and 843, **2005**.
- [74] R. Hahn, J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 947.
- [75] R. Hahn, T. Stergiopoulos, J. M. Macak, D. Tsoukleris, A. G. Kontos, S. P. Albu, D. Kim, A. Ghicov, J. Kunze, P. Falaras, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2007**, *1*, 135.
- [76] H. Jha, R. Hahn, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [77] H. Jha, R. Hahn, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8883.
- [78] N. F. Fahim, T. Sekino, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1967.
- [79] K. I. Ishibashi, R. T. Yamaguchi, Y. Kimura, M. Niwano, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, K10.
- [80] D. Kim, K. Lee, P. Roy, B. I. Birajdar, E. Spiecker, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9326.
- [81] K. Lee, D. Kim, P. Roy, I. Paramasivam, B. I. Birajdar, E. Spiecker, P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1478.
- [82] D. Kim, P. Roy, K. Lee, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 574.
- [83] P. Roy, T. Dey, K. Lee, D. Kim, B. Fabry, P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7893.
- [84] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411.
- [85] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1970**, *317*, 511.
- [86] G. Thompson, G. C. Wood, *Anodic Films on Aluminum. Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 23, Academic Press, New York, **1983**.
- [87] K. Uosaki, K. Okazaki, H. Kita, H. Takahashi, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 652.
- [88] C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961.
- [89] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, *268*, 1466.
- [90] K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, U. Gösele, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 582.
- [91] M. Steinhardt, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **2002**, *296*, 1997.
- [92] D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 4421.
- [93] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 387.
- [94] J. F. Vanhumbeeck, J. Proost, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6165.
- [95] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1970**, *317*, 511.
- [96] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173.
- [97] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, B21.
- [98] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B473.
- [99] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 629.
- [100] V. Zwillling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 921.
- [101] J. J. Kelly, *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 1273.
- [102] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331.
- [103] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, B12.
- [104] J. M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3679.
- [105] J. M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2100.
- [106] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7463.
- [107] a) O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor, C. A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1158; b) M. Paulose, K. Shankar, O. K. Varghese, G. K. Mor, B. Hardin, C. A. Grimes, *Nanotechnol.* **2010**, *21*, 389801; c) M. Paulose, G. K. Mor, O. K. Varghese, K. Shankar, C. A. Grimes, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2010**, *215*, 229.
- [108] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2007**, *1*, R65.
- [109] H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1996**, *35*, L126.
- [110] J. M. Macak, S. P. Albu, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2007**, *1*, 181.
- [111] I. Paramasivam, J. M. Macak, T. Selvam, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 643.
- [112] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaure, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 576.
- [113] H. El-Sayed, S. Singh, M. T. Greiner, P. Kruse, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2995.
- [114] a) V. Vignal, J. C. Roux, S. Flandrois, A. Fevrier, *Corros. Sci.* **2000**, *42*, 1041; b) H. Tsuchiya, T. Suzumura, S. Fujimoto, 218th Meeting of the Electrochemical Society.
- [115] S. Singh, W. R. T. Barden, P. Kruse, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2453.
- [116] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2770.
- [117] L. V. Taveira, J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B405.
- [118] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergerova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak, P. Schmuki, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4135.
- [119] D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1835.
- [120] Y. Y. Song, R. Lynch, D. Kim, P. Roy, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, C17.
- [121] S. P. Albu, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2010**, *4*, 151.
- [122] J. Park, S. Bauer, K. Von Der Mark, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1686.
- [123] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1286.
- [124] K. Yasuda, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4053.
- [125] D. Kim, F. Schmidt-Stein, R. Hahn, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1082.
- [126] K. Yasuda, J. M. Macak, S. Berger, A. Ghicov, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, C472.
- [127] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, D. LeClere, A. Valota, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5942.
- [128] Y. V. Bhargava, Q. A. S. Nguyen, T. M. Devine, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, E62.
- [129] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 254.
- [130] S. P. Albu, A. Ghicov, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [131] J. M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, R67.
- [132] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1321.
- [133] D. J. LeClere, A. Velota, P. Skeldon, G. E. Thompson, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, H. Habazaki, S. Nagata, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C487.
- [134] K. Lee, J. Lee, H. Kim, Y. Lee, D. Kim, P. Schmuki, Y. Tak, *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *54*, 1027.
- [135] A. Valota, D. J. LeClere, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. E. Thompson, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 355701.
- [136] J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1258.
- [137] S. P. Albu, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2010**, *4*, 215.
- [138] Y. Y. Song, P. Roy, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 351.
- [139] S. P. Albu, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [140] J. Kunze, A. Ghicov, H. Hildebrand, J. M. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, *Z. Phys. Chem.* **2005**, *219*, 1561.

- [141] J. Lausmaa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1996**, 81, 343.
- [142] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, J. Kunze, A. Seyeux, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, C5.
- [143] K. von der Mark, J. Park, S. Bauer, P. Schmuki, *Cell Tissue Res.* **2010**, 339, 131.
- [144] Y. Y. Song, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 579.
- [145] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. T. Valota, D. J. Leclerc, P. Skeldon, G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, C18.
- [146] L. V. Taveira, J. M. Macak, K. Sirotna, L. F. P. Dick, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, B137.
- [147] W. Chanmanee, A. Watcharenwong, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 965.
- [148] S. Banerjee, S. K. Mohapatra, M. Misra, I. B. Mishra, *Nanotechnology* **2009**, 20, 075502.
- [149] N. B. Pilling, R. E. Bedworth, *J. Inst. Met.* **1923**, 29, 529.
- [150] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon, G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, B263.
- [151] P. Skeldon, G. E. Thompson, S. J. Garcia-Vergara, L. Iglesias-Rubianes, C. E. Blanco-Pinzon, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, B47.
- [152] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 681.
- [153] K. R. Hebert, J. E. Houser, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, C275.
- [154] J. E. Houser, K. R. Hebert, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 415.
- [155] S. Berger, J. M. Macak, J. Kunze, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, C37.
- [156] Q. A. S. Nguyena, Y. V. Bhargava, V. R. Radmilovic, T. M. Devine, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4340.
- [157] A. Valota, D. J. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, G. E. Thompson, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 4321.
- [158] H. Tsuchiya, S. Berger, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 2397.
- [159] S. Berger, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3245.
- [160] R. Blachnik, J. D'Ans, E. Lax, C. Synowietz, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band 3, Springer, Berlin, **1998**.
- [161] W. Wei, S. Berger, N. Shrestha, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [162] S. P. Albu, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [163] S. Berger, F. Jakubka, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, K45.
- [164] S. Berger, F. Jakubka, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1916.
- [165] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, L. Taveira, P. Schmuki, *Corros. Sci.* **2005**, 47, 3324.
- [166] H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 49.
- [167] M. Kawasaki, H. Nawafune, *Farthest Advances in Surface Finishing of Aluminum Visualized by Electron Microscopy Observation*, The Surface Finishing Society of Japan, Tokyo, **2000**, S. 99–100 (in Japanisch).
- [168] D. J. Arrowsmith, A. W. Clifford, D. A. Moth, *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, 5, 921.
- [169] S. Ono, K. Takeda, N. Masuko, 2nd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, ASST **2000**, UMIST, Manchester.
- [170] S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2115.
- [171] W. Wei, S. Berger, C. Hauser, K. Mayer, M. Yang, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1184.
- [172] K. Yasuda, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 615.
- [173] a) J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1186; b) B. A. Hernandez, K. S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 480.
- [174] a) K. G. Singh, A. A. Golovin, I. S. Aranson, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 205422; b) L. G. Stanton, A. A. Golovin, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 035414.
- [175] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochim. Acta* **2005**, 51, 827.
- [176] Q. Van Overmeere, F. Blaffart, J. Proost, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1174.
- [177] Y. Y. Song, F. Schmidt-Stein, S. Bauer, P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4230.
- [178] S. P. Albu, D. Kim, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1916.
- [179] D. Kim, A. Ghicov, S. P. Albu, P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16454.
- [180] J. Kunze, A. Seyeux, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, K11.
- [181] P. Roy, T. Dey, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, E11.
- [182] H. Asoh, S. Ono in *Electrocrystallization in Nanotechnology* (Hrsg.: G. T. Staikov), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 138.
- [183] Y.-C. Nah, N. K. Shrestha, D. Kim, S. P. Albu, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, 13, K73.
- [184] K. Zhu, T. B. Vinzant, N. R. Neale, A. J. Frank, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3739.
- [185] J. H. Lim, J. Choi, *Small* **2007**, 3, 1504.
- [186] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, *Small* **2006**, 2, 888.
- [187] H. Tsuchiya, T. Akaki, D. Terada, N. Tsuji, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 5155.
- [188] A. Ghicov, S. Aldabergenova, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6993.
- [189] K. Yasuda, P. Schmuki, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1757.
- [190] H. Tsuchiya, T. Akaki, J. Nakata, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koi-zumi, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, *Corros. Sci.* **2009**, 51, 1528.
- [191] X. J. Feng, J. M. Macak, S. P. Albu, P. Schmuki, *Acta Biomater.* **2008**, 4, 318.
- [192] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2005**, 75, 928.
- [193] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Berger, H. Jha, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 1352.
- [194] C. J. Lin, W. Y. Yu, Y. T. Lu, S. H. Chien, *Chem. Commun.* **2008**, 6031.
- [195] K. Kant, D. Losic, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, 3, 139.
- [196] J. Wang, Z. Lin, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1257.
- [197] T. L. Thompson, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4428.
- [198] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- [199] R. Marchand, L. Broham, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 1129.
- [200] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 224112.
- [201] S. Bauer, H. Tsuchiya, A. Pittrof, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [202] M. Lazzari, A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 155409.
- [203] W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Kolypin, A. Gedanken, *Chem. Commun.* **2000**, 1415.
- [204] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, A. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yangida, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1694.
- [205] S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2388.
- [206] T. Ohtsuka, J. Guo, N. Sato, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 2473.
- [207] A. Aladjem, D. Brandon, J. Yahalom, J. Zahavi, *Electrochim. Acta* **1970**, 15, 663.
- [208] T. Ohtsuka, T. Otsuki, *Corros. Sci.* **2003**, 45, 1793.
- [209] S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.* **1961**, 108, 302.
- [210] J. R. Smith, F. C. Walsh, R. L. Clarke, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 1021.

- [211] M. Zweynert, H. Doring, J. Garche, K. Enghardt, K. Wiesener, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, 7, 827.
- [212] R. Hahn, F. Schmidt-Stein, J. Salonen, S. Thiemann, Y. Y. Song, J. Kunze, V. P. Lehto, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7236.
- [213] F. Schmidt-Stein, S. Thiemann, S. Berger, R. Hahn, P. Schmuki, *Acta Mater.* **2010**, 58, 6317.
- [214] S. P. Albu, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, P. Schmuki, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2010**, 27, 4351.
- [215] J. C. Marchennoir, J. P. Loup, J. Masson, *Thin Solid Films* **1980**, 66, 357.
- [216] J.-L. Delplancke, A. Garnier, Y. Massiani, R. Winand, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1281.
- [217] J. C. Marchennoir, J. Gautron, J. P. L. Metaux, *Corrosion-Industrie* **1977**, 83.
- [218] J. Arbiol, J. Cerda, G. Dezaneeu, A. Cicera, F. Peiro, A. Cornet, J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 853.
- [219] V. Guidi, M. C. Carotta, M. Ferroni, G. Martinelli, M. Sacerdoti, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 120.
- [220] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, E. Bontempi, A. Marino, M. Zocchi, *J. Cryst. Growth* **1999**, 198, 516.
- [221] L. E. Depero, A. Marino, B. Allieri, E. Bontempi, L. Sangaletti, C. Casale, M. Notaro, *J. Mater. Res.* **2000**, 15, 2080.
- [222] V. Likodimos, T. Stergiopoulos, P. Falaras, J. Kunze, P. Schmuki, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12687.
- [223] S. B. Aldabergenova, A. Ghicov, S. Albu, J. M. Macak, P. Schmuki, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 2190.
- [224] Y. C. Nah, A. Ghicov, D. Kim, S. Berger, P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16154.
- [225] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 7459.
- [226] Z. Y. Wu, G. Ouvrard, P. Gressier, C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 10382.
- [227] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.
- [228] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 5606.
- [229] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G. B. Marin, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 148.
- [230] V. M. Naik, D. Haddad, R. Naik, J. Benci, G. W. Auner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 755, 413.
- [231] A. K. Ghosh, F. G. Wakim, P. R. Addiss, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, 22–23, 979.
- [232] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Levy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 633.
- [233] R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 243114.
- [234] A. G. Munoz, Q. Chen, P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.* **2007**, 11, 1077.
- [235] R. P. Lynch, A. Ghicov, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, G76.
- [236] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, New York, **1980**, S. 401.
- [237] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, A. S. Räder, L. Taveira, P. Schmuki, *Corros. Sci.* **2007**, 49, 203.
- [238] L. V. Taveira, A. A. Sagués, J. M. Macak, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, C293.
- [239] W. W. Gartner, *Phys. Rev.* **1959**, 116, 84.
- [240] U. Diebold, T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 2327.
- [241] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Aufl., CRC, Boca Raton, **2003**.
- [242] V. V. Sergentu, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, M. Enachi, S. P. Albu, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, 2, 242.
- [243] B. J. Aronson, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2842.
- [244] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1457.
- [245] B. T. Holland, C. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, 281, 538.
- [246] W. Wei, H. Jha, G. Yang, R. Hahn, I. Paramasivam, S. Berger, E. Spiecker, P. Schmuki, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4770.
- [247] A. Tighineanu, T. Ruff, S. P. Albu, R. Hahn, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 494, 260.
- [248] M. Kunat, U. Burghaus, *Surf. Sci.* **2003**, 544, 170.
- [249] S. Funk, U. Burghaus, *Catal. Lett.* **2007**, 118, 118.
- [250] V. I. Părvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* **1998**, 46, 233.
- [251] S. Funk, B. Hokkanen, U. Burghaus, A. Ghicov, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1091.
- [252] M. Kunat, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4203.
- [253] B. Hokkanen, S. Funk, U. Burghaus, A. Ghicov, P. Schmuki, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 4620.
- [254] K. E. Smith, V. E. Henrich, *Phys. Rev. B* **1986**, 32, 5384.
- [255] K. E. Smith, J. L. Mackay, V. E. Henrich, *Phys. Rev. E* **1987**, 35, 582.
- [256] A. Kienemann, H. Idriss, R. Kieffer, P. Chaumette, D. Durand, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1130.
- [257] W. Gopel, G. Rocker, R. Feierabend, *Phys. Rev. E* **1983**, 28, 3427.
- [258] J. Robertson, P. W. Peacock, *Thin Solid Films* **2003**, 445, 155.
- [259] P. W. Peacock, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2025.
- [260] H. Kobayashi, M. Yamaguchi, *Surf. Sci.* **1989**, 214, 466.
- [261] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11733.
- [262] K. E. Smith, V. E. Henrich, *Surf. Sci.* **1989**, 217, 445.
- [263] K. S. Kim, M. A. Barteau, W. E. Farneth, *Langmuir* **1988**, 4, 533.
- [264] K. S. Kim, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **1989**, 233, 13.
- [265] J. M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 2470.
- [266] R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, E. Roman, J. L. de Segovia, *Surf. Sci.* **1989**, 218, 178.
- [267] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi A* **2006**, 203, R28.
- [268] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2499.
- [269] L. Kavan, M. Graetzel, S. E. Gilbert, C. Klemen, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6716.
- [270] J. P. Randin, *J. Electron. Mater.* **1978**, 7, 47.
- [271] I. F. Chang, Nonemissive Electrooptic Disp. [Proc. Brown Boveri Symp.], 4th, **1976**, S. 155–196.
- [272] T. Oi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, 16, 185.
- [273] D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **1952**, 87, 876.
- [274] J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1783.
- [275] J. M. Macak, P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, M. Z. Nowakowska, A. Ghicov, M. Chojak, S. Bauer, S. Virtanen, P. J. Kulesza, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 1417.
- [276] J. Qu, X. Zhang, Y. Wang, C. Xie, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 3576.
- [277] M. Wang, D.-J. Guo, H.-L. Li, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1996.
- [278] F. Hu, F. Ding, S. Song, P. K. Shen, *J. Power Sources* **2006**, 163, 415.
- [279] I. Tanahashi, H. Iwagishi, G. Chang, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 2714.
- [280] A. Ghicov, S. P. Albu, R. Hahn, D. Kim, T. Stergiopoulos, J. Kunze, C.-A. Schiller, P. Falaras, P. Schmuki, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 520.
- [281] Y. Y. Song, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Surf. Sci.* **2010**, 604, 346.
- [282] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [283] M. Anpo, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, 1, 169.
- [284] S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 123, 126.
- [285] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, 293, 269.

- [286] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 330.
- [287] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 364.
- [288] J. C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K. Wong, J. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1175.
- [289] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4908.
- [290] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 454.
- [291] A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 363.
- [292] A. K. Ghosh, H. P. Maruska, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1516.
- [293] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1787.
- [294] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 148, 257.
- [295] X. Chen, C. Burda, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15446.
- [296] S. M. Prokes, J. L. Gole, X. Chen, C. Burda, W. E. Carlos, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 161.
- [297] X. Qiu, C. Burda, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 1.
- [298] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2006**, 6, 24.
- [299] R. Hahn, A. Ghicov, J. Salonen, V.-P. Lehto, P. Schmuki, *Nanotechnology* **2007**, 18, 105604.
- [300] E. Barborini, A. M. Conti, I. Kholmanov, P. Piseri, A. Podesta, P. Milani, C. Cepek, O. Sakho, R. Macovez, M. Sancrotti, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1842.
- [301] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, L561.
- [302] A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1080.
- [303] A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, S. Kleber, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 419, 426.
- [304] D. Kim, S. Fujimoto, P. Schmuki, H. Tsuchiya, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 910.
- [305] A. Ghicov, B. Schmidt, J. Kunze, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 433, 323.
- [306] R. P. Vitiello, J. M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 544.
- [307] R. Beraneka, J. M. Macak, M. Gärtner, K. Meyer, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 2640.
- [308] A. Ghicov, M. Yamamoto, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7934.
- [309] O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, 9, 731.
- [310] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, MacMillan, New York, **1976**.
- [311] S. Euphrasie, S. Daviero-Minaud, P. Pernod, *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, 104, 180.
- [312] Y. Hu, H. Gu, J. You, K. Zheng, J. Wang, *Key Eng. Mater.* **2007**, 2157, 336.
- [313] Y. Mao, S. Banerjee, S. S. Wong, *Chem. Commun.* **2003**, 408.
- [314] N. P. Padture, X. Wei, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 2215.
- [315] X. Wei, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 2140.
- [316] Y. Xin, J. Jiang, K. Huo, T. Hu, P. K. Chu, *ACS Nano* **2009**, 3, 3228.
- [317] J. M. Macak, C. Zollfrank, B. J. Rodriguez, H. Tsuchiya, M. Alexe, P. Greil, P. Schmuki, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3121.
- [318] Y. Yang, X. Wang, C. Zhong, C. Sun, L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 122907.
- [319] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 587.
- [320] J. M. Macak, B. G. Gong, M. Hueppe, P. Schmuki, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3027.
- [321] A. Benoit, I. Paramasivam, Y. C. Nah, P. Roy, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 728.
- [322] P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1001.
- [323] N. K. Shrestha, M. Yang, Y. C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 254.
- [324] N. K. Shrestha, J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, R. Hahn, C. T. Mierke, B. Fabry, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 969.
- [325] I. Paramasivam, J. M. Macak, A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 445, 233.
- [326] I. Paramasivam, J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 71.
- [327] H. Tsuchiya, N. Tokuda, S. Honda, Y. Shinkai, Y. Shimizu, S. Fujimoto, *J. Phys. Conf. Series* **2009**, 165, 012037.
- [328] I. Paramasivam, A. Avhale, A. Inayat, A. Bosmann, P. Schmuki, W. Schwieger, *Nanotechnology* **2009**, 20, 225607.
- [329] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4007.
- [330] W. T. Sun, Y. Yu, H. Y. Pan, X. F. Gao, Q. Chen, L.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1124.
- [331] H. Gerischer, M. Luebke, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 204, 225.
- [332] R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, U. Bach, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7578.
- [333] R. Helmy, A. Y. Fadeev, *Langmuir* **2002**, 18, 8924.
- [334] B. M. Silverman, K. A. Wieghaus, J. Schwartz, *Langmuir* **2005**, 21, 225.
- [335] E. Balaur, J. M. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 1066.
- [336] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474.
- [337] W. Lu, G. Wang, Y. Jin, X. Yao, J. Hu, J. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 263902.
- [338] A. Nanci, J. D. Wuest, L. Peru, P. Brunet, V. Sharma, S. Zalzal, M. D. McKee, *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, 40, 324.
- [339] X. Liu, P. K. Chub, C. Dinga, *Mater. Sci. Eng.* **2004**, 47, 49.
- [340] B. D. Ratner in *Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavour* (Hrsg.: B. D. Ratner, A. S. Hoffmann, F. J. Schoen, J. E. Lemons), Academic Press, San Diego, **1996**, S. 37–130.
- [341] M. Morra, *Cells Mater.* **2006**, 12, 1.
- [342] J. M. White, J. Szanyi, M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9029.
- [343] E. Balaur, J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4488.
- [344] F. Schmidt-Stein, R. Hahn, J. F. Gnichwitz, Y. Y. Song, N. K. Shrestha, A. Hirsch, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 2077.
- [345] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546.
- [346] D. Kim, J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, P. Schmuki, *Nanotechnology* **2008**, 19, 305710.
- [347] F. Schmidt-Stein, J. F. Gnichwitz, J. Salonen, R. Hahn, A. Hirsch, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 2000.
- [348] S. Berger, J. Faltenbacher, S. Bauer, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, 2, 102.
- [349] H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1131.
- [350] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 410, 188.
- [351] W. J. Lee, W. H. Smyrl, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, B7.
- [352] Y. Shin, S. Lee, *Nanotechnology* **2009**, 20, 105301.
- [353] H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 295.
- [354] N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, G. Yogeewaran, A. Watcharenwong, R. S. de Zoysa, N. A. Basit, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25347.
- [355] M. Yang, N. K. Shrestha, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1908.
- [356] A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, P. Kajitvichyanukul, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 612, 112.

- [357] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 97.
- [358] S. Ono, T. Nagasaka, H. Shimazaki, H. Asoh, *Electrochem. Soc. Interface* **2006**, 123, 2004.
- [359] I. Sieber, B. Kannan, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, J10.
- [360] I. V. Sieber, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, C639.
- [361] W. Wei, J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 428.
- [362] W. Wei, J. M. Macak, N. K. Shrestha, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, K104.
- [363] H. A. El-Sayed, V. I. Birss, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1350.
- [364] S. P. Albu, A. Ghicov, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2009**, 3, 64.
- [365] T. D. Burleigh, P. Schmuki, S. Virtanen, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, C45.
- [366] S. K. Mohapatra, S. E. John, S. Banerjee, M. Misra, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3048.
- [367] C. M. Turhan, R. Lynch, H. Jha, P. Schmuki, S. Virtanen, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 796.
- [368] S. Berger, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 203119.
- [369] H. D. Zheng, A. Z. Sadek, K. Latham, K. Kalantar-Zadeh, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 768.
- [370] A. Z. Sadek, H. D. Zheng, M. Breedon, *Langmuir* **2009**, 25, 9545.
- [371] Y. C. Nah, A. Ghicov, D. Kim, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1777.
- [372] S. Hotchandani, I. Bedja, R. Fessenden, P. Kamat, *Langmuir* **1994**, 10, 17.
- [373] M. Deepa, N. Sharma, P. Varshney, S. P. Varma, S. A. Agnihostry, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 5313.
- [374] W. Lee, D. Kim, K. Lee, P. Roy, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2010**, 56, 828.
- [375] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10639.
- [376] R. Hahn, S. Berger, P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14, 285.
- [377] H. Tsuchiya, J. Nakata, S. Fujimoto, S. Berger, P. Schmuki, *ECS Trans.* **2008**, 16, 359.
- [378] N. K. Shrestha, Y. C. Nah, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Chem. Commun.* **2009**, 15, 2008.
- [379] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, Y. C. Tang, S. Fujimoto, M. Niinomi, T. Noda, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 94.
- [380] S. H. Jang, H. C. Choe, Y. M. Ko, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 5038.
- [381] P. Agarwal, I. Paramasivam, N. K. Shrestha, P. Schmuki, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 66.
- [382] A. N. Kamkin, L. A. Fishgoit, A. D. Davydov, *Russ. J. Electrochem.* **2003**, 39, 665.
- [383] Y. Song, X. Zhu, X. Wang, J. Che, Y. Du, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 1273.
- [384] Y.-Y. Song, F. Schmidt-Stein, S. Berger, P. Schmuki, *Small* **2010**, 6, 1180.
- [385] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 515.
- [386] Y. Xie, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 3399.
- [387] Y. K. Lai, L. Sun, Y. C. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, D123.
- [388] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small* **2007**, 3, 300.
- [389] M. Zlamal, J. M. Macak, P. Schmuki, J. Kry'sa, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 2822.
- [390] I. Paramasivam, Y.-C. Nah, C. Das, N. K. Shrestha, P. Schmuki, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8993.
- [391] S. K. Mohapatra, M. Misra, V. K. Mahajan, K. S. Raja, *J. Catal.* **2007**, 246, 362.
- [392] C. J. Lin, Y. T. Lu, C. H. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 113102.
- [393] S. Banerjee, S. K. Mahapatra, M. Misra, *Chem. Commun.* **2009**, 7137.
- [394] C. Aprile, A. Corma, H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 769.
- [395] M. Kalbacova, J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, C. T. Mierke, P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, 2, 194.
- [396] P. Roy, R. Lynch, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1567.
- [397] P. Schmuki, L. E. Erickson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2985.
- [398] P. Schmuki, L. E. Erickson, D. J. Lockwood, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 4060.
- [399] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 145.
- [400] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841.
- [401] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 1133.
- [402] P. Roy, S. P. Albu, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 949.
- [403] J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, A. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13364.
- [404] J. H. Park, T.-W. Lee, M. G. Kang, *Chem. Commun.* **2008**, 2867.
- [405] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2006**, 6, 215.
- [406] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [407] T. Ohzuku, K. Sawai, T. Hirai, *J. Power Sources* **1987**, 19, 287.
- [408] C. R. Granqvist, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 89.
- [409] D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **1959**, 113, 1222.
- [410] A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J. M. Macak, A. G. Muñoz, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 528.
- [411] A. Ghicov, S. P. Albu, J. M. Macak, P. Schmuki, *Small* **2008**, 4, 1063.
- [412] S. Berger, A. Ghicov, Y. C. Nah, P. Schmuki, *Langmuir* **2009**, 25, 4841.
- [413] C. Von Wilmowsky, S. Bauer, R. Lutz, M. Meisel, F. W. Neukam, T. Toyoshima, P. Schmuki, E. Nkenke, K. A. Schlegel, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2009**, 89, 165.
- [414] S. Oh, K. S. Brammer, Y. S. J. Li, D. Teng, A. J. Engler, S. Chien, S. Jin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 2130.
- [415] S. Bauer, J. Park, J. Faltenbacher, S. Berger, K. von der Mark, P. Schmuki, *Integr. Biol.* **2009**, 1, 525.
- [416] J. Park, S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3157.
- [417] S. Bauer, J. Park, K. von der Mark, P. Schmuki, *Acta Biomater.* **2008**, 4, 1576.
- [418] K. von der Mark, S. Bauer, J. Park, P. Schmuki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, E60.
- [419] J. Park, S. Bauer, K. A. Schlegel, F. W. Neukam, K. von der Mark, P. Schmuki, *Small* **2009**, 5, 666.
- [420] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Müller, J. Kunze, F. Müller, P. Greil, S. Virtanen, P. Schmuki, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, 77, 534.
- [421] A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, *Acta Biomater.* **2009**, 5, 2322.
- [422] J. Kunze, L. Müller, J. M. Macak, P. Greil, P. Schmuki, F. A. Müller, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6995.
- [423] A. Kar, K. S. Raja, M. Misra, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, 3723.
- [424] L. Peng, A. D. Mendelsohn, T. J. LaTempa, S. Yoriya, C. A. Grimes, T. A. Desai, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1932.
- [425] K. C. Popat, M. Eltgroth, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, T. A. Desai, *Small* **2007**, 3, 1878.

- [426] T. Dey, P. Roy, B. Fabry, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [427] G. E. Aninwene II, C. Yao, T. J. Webster, *Int. J. Nanomed.* **2008**, *3*, 257.
- [428] I. D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, H. L. Tuller, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2009.
- [429] M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **2009**, *137*, 513.
- [430] M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, N. Yamazoe, K. Shimanoe, *Procedia Chem.* **2009**, *1*, 192.
- [431] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sens. Actuators B* **2003**, *93*, 338.
- [432] P. Xiao, B. B. Garcia, Q. Guo, D. Liu, G. Cao, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2441.
- [433] K. Y. Chun, B. W. Park, Y. M. Sung, D. J. Kwak, Y. T. Hyun, M. W. Park, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 4196.
-