

## Anorganische Nanoröhren

Wolfgang Tremel\*

Löcher machen nicht nur das Wesen des Schweizer Käses aus – in Mikro- und Nanomaßstab sind sie auch für viele interessante und nützliche Eigenschaften synthetischer Werkstoffe und natürlich auftretender Verbindungen verantwortlich. Klassische Vertreter poröser Verbindungen sind Zeolithe, bei denen dreidimensionale Gerüststrukturen mit wohldefinierten Porenweiten in der Größenordnung einiger Å mit Hilfe geeigneter Template einstellbar sind. Daher haben diese silicatischen oder aluminosilicatischen Festkörper dank ihrer porösen Struktur wichtige Anwendungen als Ionenaustauscher, Trocknungs- und Sorptionsmittel sowie in der Katalyse als saure Katalysatoren und Trägermaterialien gefunden. Besonders vorteilhaft ist dabei ihre große Temperaturstabilität. Darüber hinaus spielen bei der formselektiven Katalyse die durch die Porenstruktur des Silicatgerüsts auferlegten sterischen Restriktionen eine dominierende Rolle.

Trotz der enormen Anwendungsmöglichkeiten können mikroporöse oxidische Phasen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur manche Dinge nicht leisten: Als Silicate sind sie Nichtleiter, die erzielten Porenweiten waren lange Zeit auf Größen bis ca. 13 Å beschränkt, und die bekannten Vertreter sind nahezu ausnahmslos nicht redoxaktiv. Darüber hinaus ist die Formgebungsproblematik, d. h. die Herstellung von Materialien mit definierten Strukturen im nanoskopischen Bereich, ungelöst. So lassen sich mit Leichtigkeit zweidimensionale Strukturen im (sub)mikroskopischen Bereich unter Verwendung lithographischer Techniken erzeugen, der Schritt zu dreidimensionalen und nanoskopischen Strukturen ist jedoch ungleich schwieriger. Dabei sind gerade nanostrukturierte Materialien (z. B. invers zu den Formen der in Zeolithen auftretenden Porenstrukturen) aufgrund von Größenquantisierungseffekten – extensive Meßgrößen folgen nicht mehr einfachen Proportionalitätsgesetzen – besonders interessant. Aus technischer Sicht bedeutet Miniaturisierung von Komponenten zugleich auch: schneller, effizienter und billiger. Daher ist die Entwicklung von Verfahren, welche den Einzug in die Welt der molekularen Maschinen<sup>[1]</sup> ermöglichen, ein wissenschaftliches Kernproblem des kommenden Jahrzehnts.

[\*] Prof. Dr. W. Tremel

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität  
Duesbergweg, D-55099 Mainz  
Fax: (+49) 6131-39-3922  
E-mail: tremel@indigotrem1.chemie.uni-mainz.de

Einen ersten großen Schritt in Richtung metallischer nanoporöser Strukturen machte 1991 Iijima, der im Rahmen des weltweiten „Buckyball-Fiebers“ graphitartige zylinderförmige Nanostrukturen („nanotubes“) entdeckte, die sich auf der Elektrodenoberfläche im Bereich des Lichtbogens unter katalytischer Beteiligung von Metallen der Eisengruppe spontan bildeten.<sup>[2]</sup> Im Prinzip sind diese Nanoröhrchen nichts anderes als aufgerollte Schichten von „Graphit-Maschendraht“ (die aus mehreren Lagen bestehen können), wobei die Enden der Röhren durch halbkugelförmige oder polyedrische Graphitkuppeln geschlossen sind. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Graphitschichten zu einem Zylinder zusammenzurollen, z. B. indem man gegenüberliegende Graphitsechsecken an ihren lateralen Kanten oder zueinander versetzt zu regulären oder helixartig verdrillten Röhren zusammenfügt (Abbildung 1). Die meisten Nanoröhren bilden Faserbündel

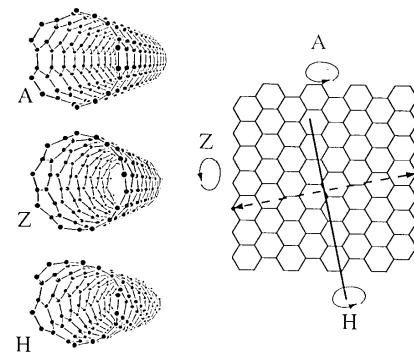


Abbildung 1. Eine Graphitschicht lässt sich auf unterschiedliche Weise zu einem Nanoröhrchen zusammenfalten: zur „Armchair“-Struktur (A), zu einer Zickzack-Röhre (Z) und zu einer helixartig verdrillten Röhre (H).

mit einer kabelähnlichen Filamentstruktur, monodisperse Fraktionen lassen sich mit Ionenausschluß-Chromatographie isolieren.<sup>[3]</sup> Der röhrenartige Aufbau spiegelt sich auch in der Anisotropie der elektrischen Eigenschaften wieder: Je nach Durchmesser und Helizität können die Nanoröhren Isolatoren, Halbleiter oder auch metallische Leiter sein.<sup>[4]</sup> Die Idee, hieraus eindimensionale Quantendrähte herzustellen, übt eine große Faszination im Bereich der Nanochemie und -physik aus.<sup>[5]</sup> Es gelang sogar, das Innere der Mikrotubuli mit Metallen (z. B. Pb, Ru) zu füllen,<sup>[6, 7]</sup> so daß eine neue Art metallischer und magnetischer Materialien denkbar wird.

In der allgemeinen Euphorie wurde bisher nur am Rande vermerkt, daß auch andere Verbindungen Eigenschaften

aufweisen, die denen der prominenten Kohlenstoffverbindungen sehr nahe kommen. Prinzipiell sollten alle Verbindungen mit graphitanalogen Schichtstrukturen Nanoröhren oder fullerenartige Strukturen bilden können. So lassen sich Röhren aus amorphem Bornitrid durch Umsetzung von Caesium und *B,B,B*-Trichlorborazin bei 1100 °C herstellen.<sup>[8]</sup> Das Pendant zu Graphit und C<sub>60</sub> in der Kohlenstoffchemie bilden MoS<sub>2</sub> und seine Analoga bei den Übergangsmetall-chalcogeniden. Diese Ähnlichkeit ist auf der Grundlage der Kristallstruktur leicht verständlich. Wie Graphit sind auch die Chalcogenide der Gruppe-6-Metalle Schichtverbindungen mit hexagonaler Symmetrie und weisen ebenfalls die typische Wabenstruktur des Graphits auf. Wie sich kürzlich zeigte, sind auch Verbindungen vom Typ MQ<sub>2</sub> (M = Mo, W; Q = S, Se) in der Lage, geschlossene Fullerenstrukturen,<sup>[9]</sup> Nano- und Mikroröhren<sup>[10]</sup> sowie Zwiebelschalenstrukturen<sup>[11]</sup> zu bilden. Sie haben ebenfalls die Struktur konzentrisch verschachtelter Fullerenzyylinder, wobei die WS<sub>2</sub>-Röhren eine weniger reguläre Struktur als die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen aufweisen, wie sich an unterschiedlichen Wanddicken und amorphem Material zeigt, das an ihrer Außenseite abgeschieden wird. Die defektarmen WS<sub>2</sub>-Nanoröhren sind aufgrund ihrer Struktur starr und können nicht plastisch verformt werden. Trifft daher eine Röhre während des Wachstums auf eine zweite Röhre oder einen WS<sub>2</sub>-Kristall, bricht die gesamte Hohlraumstruktur zusammen, und es bildet sich ein WS<sub>2</sub>-Band, das entlang seiner Längsachse verdrillt sein kann und auch Stapelfehler aufweist (Abbildung 2). Schließlich können

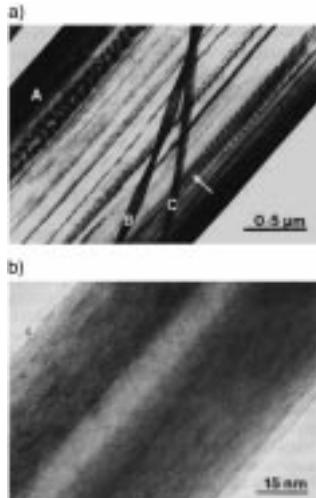


Abbildung 2. a) WS<sub>2</sub>-Mikroröhre (A) mit einem Durchmesser von 2 μm, verdrilltes Band (B) mit einer Breite von 0.1 μm und Seilstruktur (C), die aus mindestens zwei Nanoröhren besteht. Der Pfeil markiert eine WS<sub>2</sub>-Nanoröhre mit einem Durchmesser von weniger als 20 nm, die auf einer WS<sub>2</sub>-Nanoröhre liegt; b) Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie(HR-TEM)-Bild einer WS<sub>2</sub>-Nanoröhre mit 73 nm Durchmesser und einigen Stapelfehlern.

auch mehrere WS<sub>2</sub>-Nanoröhren durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zu einer Art Seilstruktur verdrillt sein. Von besonderem Interesse sollten die chemischen und physikalischen Eigenschaften der neuartigen Modifikationen dieser altbekannten Dichalcogenide sein. So hat das fullerenartige WS<sub>2</sub> besondere tribologische Eigenschaften,<sup>[9]</sup> während MoS<sub>2</sub>

mit Zwiebelschalenstruktur eine besonders hohe chemische Reaktivität z. B. in Einlagerungsreaktionen aufweist.<sup>[11]</sup>

Gekrümmte Strukturen sind nicht allein auf die Beispiele Kohlenstoff und Molybdän- sowie Wolframsulfid beschränkt, die vielleicht bekanntesten Beispiele für röhrenartige Strukturen mit Durchmessern im Nanometerbereich bilden Asbestmineralien (z. B. Chrysotil), deren faserigen Eigenschaften unmittelbar durch die Röhrenstrukturen von verknüpften Tetraeder- und Oktaederschichten bestimmt werden.

Zur Bildung von Nanoröhren sind jedoch nicht einmal Schichtverbindungen erforderlich, auch cyclische Verbindungen lassen sich bei geschickter Nutzung von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zu vielseitig varierbaren Röhren stapeln. So bilden cyclische Octapeptide, die an zwei gegenüberliegenden Positionen Glutamatbausteine enthalten, Molekülstapel, die durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden (Abbildung 3).<sup>[12]</sup> Diese Molekülstapelung führt dazu,

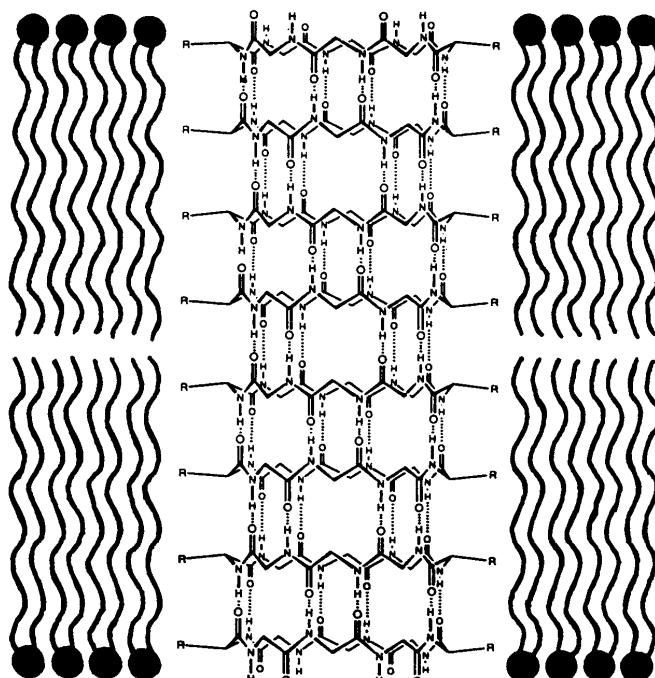


Abbildung 3. Ein Stapel aus acht cyclischen Octapeptiden bildet einen synthetischen Ionenkanal. Die gepunktet eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH- und den CO-Gruppen entsprechen dem Bindungsmuster in einer  $\beta$ -Faltblattstruktur. Statt als Stapel von Ringen könnte man daher die Röhre auch als ein aufgerolltes  $\beta$ -Faltblatt beschreiben.

dass sich auch makroskopisch nadelförmige Kristalle bilden, die aus parallel ausgerichteten Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von ca. 0.8 nm und einer Länge von einigen hundert Nanometern bestehen. Die „Funktionstauglichkeit“ dieser Nanoröhren wird dadurch bestätigt, daß in Membranen eingelagerte Röhren einen Tunnel bilden, dessen Ionenfluß etwa dreimal so hoch wie der eines natürlichen Ionenkanals ist.

Die Synthese zeolithartiger Verbindungen mit einer wohldefinierten Porenstruktur im mesoskopischen Bereich wurde durch die Arbeiten von Beck und Kresge<sup>[13]</sup> eingeführt, bei denen das strukturdirezierende Templat nicht mehr ein

einzelnes, solvatisiertes organisches Molekül, sondern eine durch Selbstorganisation entstandene regelmäßige flüssigkristalline Anordnung von Tensidmolekülen ist. Die Größe der Templatmoleküle bestimmt dabei die Porenweite der gebildeten oxidischen Phasen und erlaubt innerhalb gewisser Grenzen ein Maßschneidern mesoporöser Feststoffe.<sup>[14]</sup> Die mit Tensiden einstellbaren Porenweiten liegen im Bereich bis ca. 10 nm. Durch Verwendung von amphiphilen Triblock-Copolymeren lassen sich in Abwandlung dieser Strategie sogar Silicaphasen mit Porenweiten bis zu ca. 30 nm erreichen.<sup>[15]</sup> In der Folge wurden neben  $\text{SiO}_2$  auch andere oxidische Verbindungen, z.B. Silicoalumumphosphate,<sup>[16]</sup> Aluminoborate,<sup>[17]</sup> Titansilicalite<sup>[18]</sup> oder Zirkoniumoxide<sup>[19]</sup> synthetisiert, wobei sich die Eigenschaften dieser Materialien je nach Verwendungszweck so gezielt einstellen lassen, daß das Anwendungsspektrum von optischen Fasern<sup>[20]</sup> bis zu Trägern für die Polymerisationskatalyse reicht.<sup>[21]</sup>

Im Unterschied zur Synthese poröser Verbindungen ist die Herstellung freier Nanoröhren erheblich schwieriger. Als „Spin-off“-Produkt bei der Synthese sphärischer Silicapartikel<sup>[22]</sup> konnten Silica-Nanoröhren zunächst durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in einer Mischung aus Wasser, Ammoniak, Ethanol und D,L-Weinsäure erhalten werden. Ein entscheidender Schritt im Hinblick auf die gezielte TemplatSynthese keramischer Nanoröhren gelang erst kürzlich der Gruppe von C. N. R. Rao in Bangalore:<sup>[23]</sup> Da „Self-assembly“-Reaktionen (eine Art moderner Alchimie) im Hinblick auf das gewünschte Produkt und speziell seine Formgebung<sup>[24]</sup> wenig zielgerichtet sind, benutzte sie Kohlenstoffnanoröhren als Template, auf denen technisch relevante Oxide wie  $\text{ZrO}_2$  durch Hydrolyse von  $\text{ZrOCl}_2$  aufgebracht wurden. Das Kohlenstofftemplat läßt sich in einem anschließenden Calcinierungsschritt vollständig entfernen. Die  $\text{ZrO}_2$ -Nanoröhren bestehen dabei aus einer 1:1-Mischung aus monoklinem und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ . Die Synthese phasenreiner tetragonaler  $\text{ZrO}_2$ -Nanoröhren gelingt wegen des Phasenübergangs von der monoklinen in die tetragonale Form von  $\text{ZrO}_2$  nicht, man kann jedoch temperaturstabile Nanoröhren auf der Basis der entsprechenden  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisierten tetragonalen Phase erhalten.

Auch diese Phase – obwohl hochtemperaturbeständig und in gezielter Weise zugänglich – beseitigt nicht ein zentrales chemisches Defizit der meisten porösen oxidischen Materialien: Es ist weder redoxaktiv noch halbleitend oder metallisch. Ansätze zur Lösung dieses Problems können eigentlich nur von Verbindungen der redoxaktiven Metalle der Gruppen 5–8 ausgehen. Suib und Mitarbeiter beschrieben vor einigen Jahren erstmals die Synthese von Molekularsieben mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren. Diese redoxaktiven mikroporösen Manganoxide mit Todorokit-<sup>[25]</sup> und Kryptomelanstruktur<sup>[26]</sup> lassen sich über Sol-Gel-Verfahren sowie auf hydrothermalem Wege herstellen. Auch hier gelingt aufgrund komplementärer elektrostatischer Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen dem organischen Templat und der oxidischen anorganischen Komponente die Synthese redoxaktiver mesoporöser Manganoxide unter Verwendung amphiphiler Template.<sup>[27]</sup> Auf ähnlichem Wege gelang kürzlich Nesper und Mitarbeitern<sup>[28]</sup> die Synthese von Vanadiumoxid-nanoröhren der Zusammensetzung  $\text{V}_2\text{O}_{4.8}(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2)_{0.68}$ , die

in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren offene oder geschlossene Röhrenenden aufweisen können (Abbildung 4). Dieser Befund ist von praktischer Bedeutung, da die kontrollierte Synthese offener Kohlenstoffnanoröhren<sup>[29]</sup> ursprünglich Schwierigkeiten bereitete. Die Vanadiumoxidröhren sind

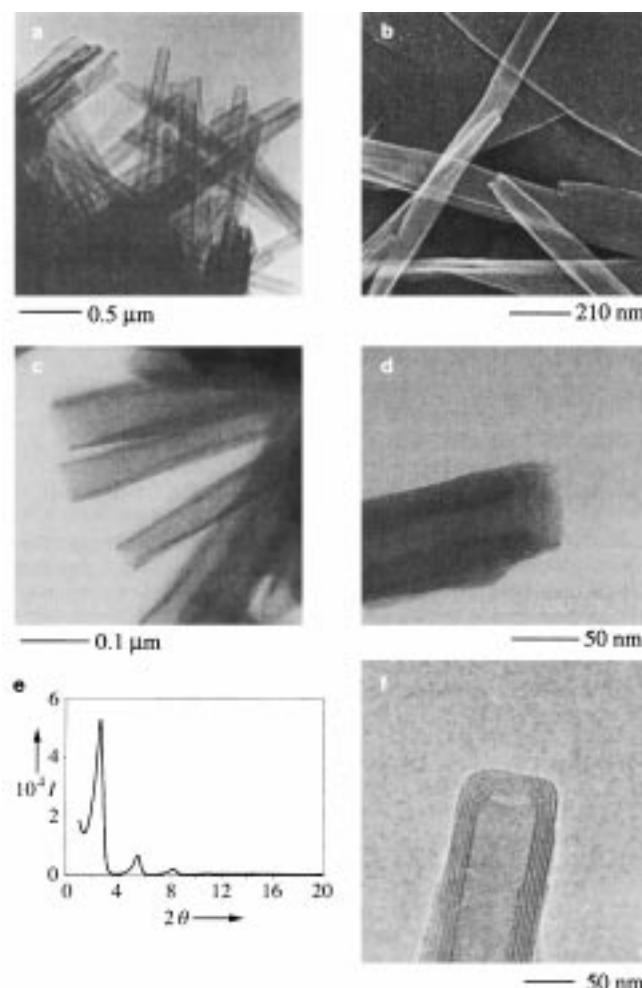


Abbildung 4. a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme offener Vanadiumoxidnanoröhren mit einer Länge von bis zu 2000 nm. b) Die TEM-Aufnahme bei geringer Auflösung zeigt, daß isolierte oder verwachsene Röhren als Hauptprodukt nach der Fällung entstehen. c),d) In den hochaufgelösten TEM-Aufnahmen wird der Mehrschichtencharakter der Wände deutlich. Die freien Durchmesser der Röhren liegen zwischen 25 und 35 nm und die Außendurchmesser zwischen 50 und 70 nm. e) Röntgenbeugungsdiagramm einer Pulverprobe. Der Reflex höchster Intensität hat einen  $d$ -Wert von ca. 3.3 nm, was mit dem Abstand der Vanadiumoxidschichten in Einklang ist. f) Nanoröhren mit verschlossenem Ende.

im Unterschied zu den Zirconiaröhren nicht temperaturstabil und daher nicht calcinierbar, das Templat läßt sich jedoch durch Ionenaustausch entfernen. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der Durchmesser der Röhren mit ca. 50 nm ungewöhnlich groß ist, so daß auch ein anderer Bildungsmechanismus als der bei den mesoporösen Silicatphasen diskutierte möglich ist. Die charakteristische Eigenschaft der Vanadiumoxidröhren ist die gemischte Valenz und damit das redoxaktive Verhalten, das sich bereits optisch an der schwarzen Farbe und an ihrem paramagnetischen Verhalten andeutet.

Die Arbeiten der Gruppen um Remškar, Rao und Nesper demonstrieren die erfolgreiche Anwendung unterschiedlicher Synthesemethoden zur Herstellung nanostrukturierter binärer anorganischer Verbindungen. Verschiedene interessante Frage bleiben jedoch unbeantwortet und lassen Raum für Spekulationen und weiterführende Untersuchungen. Immerhin träumt die wissenschaftliche Community bereits seit der Entdeckung der Kohlenstoff-„Nanotubes“ von molekularen Drähten, Nanoreaktoren, nanoskopischen Biosensoren oder Möglichkeiten zur Trennung biologischer Verbindungen durch Größenausschluß. Einige dieser Träume sind ansatzweise verwirklicht: So lassen sich bereits mit MoO<sub>2</sub> metallische Oxide<sup>[30]</sup> sowie verschiedene Metalloproteine wie Metallothioneine, Cytochrome oder Lactamase<sup>[31]</sup> in Kohlenstoffnanoröhren einbringen. Interessante Fragestellungen im Fall von WS<sub>2</sub> betreffen die Bandlücke in Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser oder die Reaktivität in Einlagerungsreaktionen, da Schichtchalcogenide geeignete Kathodenmaterialien in Li-Sekundärbatterien sind. Beispielsweise ist semiporöses MoS<sub>2</sub> um Größenordnungen reaktiver als kristallines 2H-MoS<sub>2</sub>,<sup>[11]</sup> und mikrotubuläre TiS<sub>2</sub>-Bauelemente, die mit CVD-Verfahren auf nanoskopische Au-Template aufgebracht wurden, weisen signifikant höhere Entladekapazitäten auf als konventionelle TiS<sub>2</sub>-Elektroden.<sup>[32]</sup> Im Falle von (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem) ZrO<sub>2</sub> ist neben der Temperaturstabilität und der Ionenleitfähigkeit die mechanische Festigkeit besonders relevant, da man weiß, daß der Young-Modul von Kohlenstoffnanoröhren um einen Faktor 2 größer ist als der von Siliciumcarbidfasern.<sup>[33]</sup> Die herausragende Eigenschaft der Vanadiumoxidröhren ist mit Sicherheit ihre Redoxaktivität; hier ist einerseits die Größenabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften (z.B. elektronische Leitfähigkeit) sowie das katalytische Verhalten von speziellem Interesse.

Ein weitere Frage betrifft die gezielte Herstellung nicht auf Kohlenstoff basierender nanostrukturierter Materialien. Es gibt bisher wenig schlüssige Ideen für allgemein anwendbare Herstellungsverfahren oder auch nur Verstellungen von Materialien, die einer Nanostrukturierung mit einfachen Methoden zugänglich sind.<sup>[34]</sup> Daher sind die Erfolge bei der Entwicklung funktioneller Einheiten („Nanodevices“) noch häufig Einzelfälle; eine systematische Materialentwicklung findet nur im beschränktem Umfang statt. Ein erfolgversprechendes Grundmaterial für die Entwicklung von röhrenartiger Elemente scheinen Schichtverbindungen zu sein; weiterhin sind offensichtlich Materialien, die sich durch Sol-Gel-Verfahren in Form dünner Filme aufbringen lassen, geeignete Kandidaten.

Eine wirkliche synthetische Herausforderung ist die Formgebung der keramischen Bauelemente. Sieht man einmal von Kohlenstoff- und Wolframdiselenidröhren ab, bei deren Herstellung klassische Hochtemperaturverfahren der Festkörperchemie Anwendung finden, sind zur Synthese nanostrukturierter Oxide, wie sie zum Teil auch in mineralisierten Biostrukturen gefunden werden, templatgestützte Hydrothermal- oder Sol-Gel-Verfahren die Methode der Wahl. Um praktikable Lösungsmöglichkeiten für das Formgebungsproblem zu finden, wird die Forschung in den kommenden Jahren geeignete Modelle erarbeiten müssen, um Ansätze für eine Strukturierung auf molekularer Ebene zu finden. Die Bildung einer

festen Phase wird durch die Keimbildung initiiert. Die Aktivierungsenergie für die Keimbildung kann sehr hoch sein; jeder hat sicherlich einmal das Phänomen beobachtet, daß die Auffällung in thermodynamisch instabilen, übersättigten Lösungen eines Salzes monatelang ausbleibt. Der entscheidende Faktor für diese Barriere ist die Energie für die Bildung einer neuen Phasengrenze. Nur wenn die Gitterenergie bei der Bildung einer neuen Phase die Oberflächenenergie bei der Bildung eines Kristallkeims überkompeniert, kann eine neue Phase gebildet werden. Von besonderer Bedeutung ist daher zunächst die Simulation der Vorgänge an der organisch-anorganischen Grenzfläche, da man davon ausgeht, daß die Bildung thermodynamisch stabiler Kristallkeime entweder homogen, d.h. durch eine Konzentrationsanreicherung und lokale Übersättigung der abzuscheidenden Ionen, oder heterogen, d.h. epitaktisch, durch Vorgabe einer Templatoberfläche über wohldefinierte strukturelle Übereinstimmungen induziert wird. Dabei binden die betreffenden Ionen bevorzugt an bestimmten Positionen der organischen Grenzfläche; dies führt durch elektrostatische Wechselwirkungen zu einer Absenkung der Keimbildungsenergie. Das resultierende Wachstumsmuster folgt dem des Templaats: Der Festkörper weist also eine Form auf, die über die organische Matrix vorgegeben wird. Ein weiteres Ziel dieser biomimetischen Synthesen ist der Aufbau hierarchischer Strukturen, mit deren Hilfe die heterogene Keimbildung und schließlich der gezielte Aufbau nanoskopischer Strukturen gezielt beeinflußt werden kann.

Während die Natur mit unglaublicher Leichtigkeit filigrane Strukturen wie die der Coccolithensphäre von *E. huxlei* (Abbildung 5) hervorbringt, tut sich die präparative Chemie

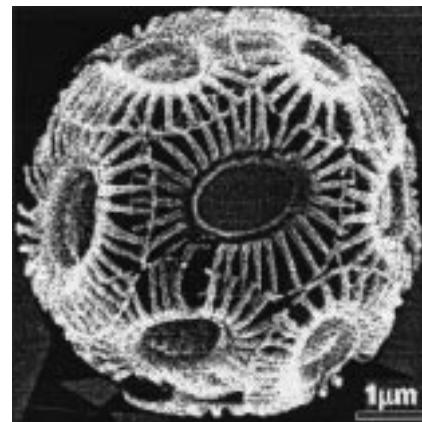


Abbildung 5. Intakte Coccospäre von *E. huxlei*, welche den Aufbau der einzelnen Coccolithen vor der Zellwand zeigt (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme).

noch außerordentlich schwer damit, auch nur einfachste Strukturen zu erzeugen. Lediglich zweidimensionale Muster sind mit lithographischen Techniken gezielt herstellbar. Aus materialwissenschaftlicher Perspektive ist daher die Morphogenese solcher Strukturelemente eine Leistung, für die es bisher auf Seiten der Synthesechemie keine Entsprechung gibt. Während die lebende Zelle aufgrund ihres Baukastenprinzips Strukturen hervorbringt, die komplizierte Funktionen in regelbarer Weise ausführen, tun sich Naturwissenschaftler schwer damit, dies von der Natur zu lernen. Das mag

damit zusammenhängen, daß die Zellmaschinerie im Schubladensystem der Wissenschaftsdisziplinen zwischen allen Stühlen sitzt. Biologen sind meist zu sehr damit beschäftigt, die Zelfunktionen zu verstehen, als daß sie über mögliche Alternativen nachdenken möchten. Für den „Bottom-up“-Ansatz der Chemiker sind die Systeme zu groß und schwer zu handhaben, da sie nicht nur über kovalente Bindungen, sondern hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Physiker schließlich benutzen eher einen „Top-down“-Ansatz, indem sie mit lithographischen Verfahren Strukturen in Materialien ätzen; ihre Vorgehensweise wird daher durch die technischen Möglichkeiten der Miniaturisierung begrenzt.

Ein Möglichkeit zur Lösung der Formgebungsproblematik wäre beispielweise die Verwendung zellulärer Strukturen als Matrices für die biomimetische Strukturierung von Materialien. Die Verlangsamung molekularer Transportprozesse durch biologische Zellwandmembranen sowie deren stereochemischer Einfluß auf die Struktur der sich bildenden Phase limitiert jedoch die erreichbaren Wachstumsgeschwindigkeiten so sehr, daß eine Synthese von Materialien bereits im Labormaßstab kaum noch realisierbar ist. Man könnte aber einen ausreichend hohen Stoffdurchsatz erreichen, wenn offenporige zelluläre Strukturen (z.B. Hanf) als Formgebungsmarices verwendet werden, also nicht mehr pflanzliche Inhaltsstoffe, sondern die werkstofftechnische Umsetzung biogener Bauprinzipien im Vordergrund stehen. Denkt man weiterhin an die Möglichkeit, Nanopartikel durch Selbstorganisationsprozesse in komplexen Überstrukturen einzuordnen, so erkennt man unmittelbar die Vielschichtigkeit und Tragweite der Nanochemie in der modernen Materialforschung.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2175–2179

## Stichwörter:

Nanostrukturen

- [1] K. E. Drexler, C. Peterson, G. Pergamit, *Experiment Zukunft: Die nanotechnologische Revolution*, Addison-Wesley, Bonn, **1994**.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [3] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Commun.* **1998**, 435–436.
- [4] a) J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631–4; b) N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579–1582; c) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204–2207.
- [5] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature* **1997**, *386*, 474–476.
- [6] P. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333–334.
- [7] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **1998**, 347–348.
- [8] E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann, H. O. Colijn, C. A. McDonald, S. G. Shore, *Science* **1993**, *260*, 659–661.
- [9] a) R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature*, **1992**, *360*, 444–446; b) Y. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5362–5367; c) Y. Feldman, E. Wasserman, D. L. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, *267*, 222–225.
- [10] a) M. Remskar, Z. Skroba, F. Cleton, R. Sanjines, F. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 351–354; b) M. Remskar, Z. Skroba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjines, F. Levy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 246–249.
- [11] a) A. Leist, S. Stauf, S. Löken, E. W. Finckh, S. Lüdtke, K. K. Unger, W. Assemacher, W. Mader, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 241–244; b) Zwiebelschalen-Fullerene: D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707–709.
- [12] M. R. Gadhiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324–327.
- [13] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [14] Allen Spekulationen zum Trotz sind alle bisher beschriebenen mikro- und mesoporösen Materialien oxidisch, die meisten in diesem Zusammenhang beschriebenen sulfidischen Phasen sind lediglich Schichtverbindungen, oder das Templat läßt sich wegen der thermischen Instabilität der gebildeten Verbindungen nicht durch Calcineren entfernen, d.h., diese Verbindungen sind lediglich Salze von Thioanionen (siehe hierzu z.B.: S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Science* **1992**, *258*, 1769–1772).
- [15] a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–550; b) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024–6036.
- [16] B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, S. Das, B. Viswanathan, *Chem. Commun.* **1997**, 911–912.
- [17] S. Ayyappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1997**, 575–576.
- [18] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 321–323.
- [19] a) A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Q. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.* **1997**, 161–162; b) Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *Chem. Commun.* **1997**, 1181–1182.
- [20] Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 974–978.
- [21] a) C. G. Wu, T. Bein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1109–1112; b) J. Tudor, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 603–604.
- [22] a) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69; b) N. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2651–2652; c) Sol-Gel-Ansatz: Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1998**, 1477–1478.
- [23] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1997**, 1581–1582.
- [24] Die Formgebungsproblematik bei der Synthese anorganischer Verbindungen ist eine zentrale Fragestellung auf dem Gebiet der Biomineralsation. Lösungsansätze erster Ordnung gehen ebenfalls von unterschiedlichen kolloidalen Systemen (Flüssigkristalle, Emulsionen, kolloidale Partikel) oder Biopolymeren als Zentren der Keimbildung oder des Kristallwachstums aus (siehe hierzu z.B.: S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313–318; J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3196–3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3044–3047).
- [25] Y. F. Chen, R. P. Zerger, R. N. De Guzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter, C. L. O'Young, *Science* **1993**, *260*, 511–515.
- [26] R. N. DeGuzman, Y. F. Shen, S. L. Suib, B. R. Shaw, C. L. O'Young, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1395–1400.
- [27] J. Luo, S. L. Suib, *Chem. Commun.* **1997**, 1031–1032.
- [28] M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, H.-U. Nissen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1339–1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1263–1265.
- [29] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1994**, *372*, 159–162.
- [30] Y. K. Chen, M. L. H. Green, S. C. Tsang, *Chem. Commun.* **1996**, 2489–2490.
- [31] S. C. Tsang, J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, J. C. Leung, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1803–1804.
- [32] a) V. M. Cepak, J. C. Hulteen, G. Che, K. B. Jirage, B. B. Lakshmi, E. R. Fischer, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1065–1067; b) C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739–1746.
- [33] M. M. I. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, *381*, 678–680.
- [34] Eine Ausnahme bilden lediglich Templatzsynthesen auf der Basis poröser Polymer-, Aluminium- oder Aluminiumoxidmembranen, die sich mit Metallen und Metalloxiden, Kohlenstoff oder Polymeren füllen lassen und so eine Basis für offene Nanoröhren oder kompakte Nanofasern bilden (siehe hierzu z.B.: C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 61–68).