

ZE: IFW-Dresden

Förderkennzeichen: 01 DK13010

Vorhabenbezeichnung: Nanomotoren aus Titandioxid -Nanoröhrchen für Bio-Anwendungen (TiNaTEng)

Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2013-30.09.2015

Schlüsselwörter: Nanotechnologie, Titandioxid (TiO_2) Nanostrukturen, Nanoröhren, katalytische Motoren, Nanomotoren.

I. Kurzdarstellung

Ursprüngliches Arbeitsvorhaben

Das Ziel des Projektes war die Bündelung der Kompetenzen beider Forschungsgruppen zur kontrollierten Herstellung und Charakterisierung von röhrenförmigen Nanostrukturen vorgegebener Größe aus einer definierten Kristallphase. Mit dem Know-how von Mikromotoren, sollen so wohldefinierte Nanomotoren erschaffen werden, die in der Lage sind autonome Bewegungen auszuführen.

Projektübersicht und implementierte Aufgaben (Analyse der Erfüllung des ursprünglich genehmigten Arbeitsvorhabens)

- Methoden und Technologien zur Steuerung des inneren und äußeren Durchmessers der TiO_2 -Nanoröhren wurden entwickelt.
- Es wurden konische TiO_2 -Nanoröhren mit von einem zum anderen Ende steigenden Innendurchmesser erschaffen. Sätze von Bündeln aus TiO_2 Nanoröhren (Arrays) mit Innendurchmessern im Bereich von jeweils 40 nm bis 150 nm und Längen von 900 nm bis 30 μm wurden hergestellt.
- TiO_2 -Nanoröhren mit Anatas-, Rutil- sowie gemischter Kristallstruktur, als auch amorphe und mit katalytischer (Au, Ag, Pt) Nanopartikel-Beschichtung, wurden hergestellt. Es wurden die optimalen Parameter bestimmt, um Nanostrukturen von Nickel in nanostrukturierten TiO_2 -Röhrchenbündeln zu erhalten.
- Es wurden Mikromotoren basierend auf quasi-geordneten mikroskopischen Bündeln von TiO_2 Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von 120 nm hergestellt.
- Röhrenförmige TiO_2 -Strukturen wurden mit Nanopartikeln funktionalisiert oder mit Verunreinigungen dotiert, um ihre photokatalytischen Eigenschaften zu verbessern.
- Sätze von konischen TiO_2 -Nanoröhren wurden mit Nanodrähten oder Nanoröhren aus Au, Ag, Pt, Fe oder Ni gefüllt. Ihr Verhalten im Wasser oder in verschiedenen Lösungen aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Wasser wurde untersucht.
- Die gerichtete Bewegung von Mikrobündeln aus konischen TiO_2 -Nanoröhren wurde beobachtet, sobald die entsprechenden Nanoröhren in einem vertikal begrenzten Wasservolumen, sowohl mit als auch ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid (H_2O_2), dem UV-Licht ausgesetzt wurden.
- Die deterministische Bewegung eines Mikrobündels von TiO_2 -Nanoröhren wurde aufgezeichnet. Sie werden vermutlich durch eine Kombination aus katalytischer Gasblasenbildung und Diffusiophorese unter UV-Bestrahlung angetrieben.

Erreichte Ziele

Während der Durchführung dieses Projekts wurden alle geplanten wissenschaftlichen Ziele erreicht. Dieses Projekt fördert die multidisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Forschern aus Deutschland und der Republik Moldau mit Zukunftsperspektive. Die etablierten Kontakte von Wissenschaftlern aus der Republik Moldau und dem IIN/IFW Dresden werden im Rahmen zukünftiger Projekte (z. B. Horizon-2020) fortgeführt.

Ein weiteres Ziel des Projekts war es, junge Wissenschaftler in die Forschung an der Schnittstelle verschiedener wissenschaftlicher Disziplinen einzubeziehen und Nachwuchsforschern aus der Republik Moldau die leistungsfähige Forschungsinfrastruktur des IFW Dresden auf dem Gebiet der Nanotechnologie, Nanoelektronik, Photonik, Optofluidik, Biophysik und Mikromotorik zur Verfügung zu stellen. Auch dieses Ziel wurde erfolgreich umgesetzt. Darüber hinaus wurden eine Reihe von gegenseitigen Besuchen von Mitarbeitern der beteiligten Forschungseinrichtungen organisiert und durchgeführt und die gegenseitige Zusammenarbeit zu koordinieren und zu stärken.

Elemente, die im Vergleich zu den ursprünglich genehmigten Arbeitsvorhaben hinzugefügt wurden

Da Galliumnitrid ein biokompatibles Material ist, wurde beschlossen, die Forschungsbemühungen im Rahmen des Projekts zu erweitern um auch dieses Material zu studieren. Alternative Strukturen auf Basis von GaN mit neuartigen konischen und tetrapoden Geometrien wurden unter sichtbarem Licht untersucht, um den Abbau von Methylenblau-Farbstoff durchzuführen und das umfangreiche Protokoll zur Reinigung derer Oberflächen zu erarbeiten, mit dem Ziel die photokatalytischen Eigenschaften zu verbessern. Auch ein neues Verfahren zur Herstellung von röhrenförmigen Strukturen aus GaN wurde entwickelt.

Alle Arbeiten wurden in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Kosten- und Zeitplanung des Projekts umgesetzt.

II. Eingehende Darstellung

Einleitung

Das anodische Oxidationsverfahren von Titan (Ti) in verschiedenen Elektrolyten wurde wegen der Möglichkeit, Titandioxid (TiO₂) Nanostrukturen zu erhalten, mehrere Jahre untersucht. Dieses Material ist von großem Interesse für viele Anwendungen, z.B. in der Photokatalyse,^[1,2,3,4] bei der Umwandlung von Sonnenenergie – Photovoltaik,^[5,6,7] als Katalysator bei der elektrochemischen Wasserzersetzung – Photoelektrolyse,^[8,9,10] als aktives Material für Gassensoren^[11,12] und für biomedizinische Technologien.^[13,14] Ein Schlüsselfaktor für viele dieser Anwendungen steht in Verbindung mit der Fähigkeit, nanostrukturierte Materialien mit röhrenförmigen, porösen oder sphärischen Geometrien zu erhalten. Diese Strukturen enthalten eine enorme aktive Oberfläche, die in einem kleinen Volumen konzentriert wird und zur Verstärkung vieler physikalischer Oberflächeneigenschaften beiträgt. Daher gilt das nanostrukturierte TiO₂ als eines der effizientesten, kostengünstigsten und hochstabilen Photokatalysatoren. Die wichtigsten Nachteile dieses Materials sind jedoch seine große elektronische Bandlücke und die hohe Rekombinationsrate von Ladungsträgern. Eine Möglichkeit diese Mängel zu überwinden ist es diese porösen TiO₂-Nanostrukturen mit katalytischen Metallen dotiert herzustellen, was deren photokatalytische Eigenschaften verbessern würde.

Heute beobachten wir ein stetig wachsendes Interesse an Nano- und Mikromotoren aufgrund ihrer Möglichkeiten sowohl in der Biomedizin als auch für Umweltsanierungen. In den letzten Jahren^[15], berichtete die Gemeinschaft nicht nur von einfachen Proof-of-Concept Verwirklichungen, sondern auch von den ersten *in-vivo*-Anwendungen^[16] und Studien von multifunktionalen Mikromotoren für eine effiziente Wasserversäuerung.^[17] Die Energie für solche selbst angetriebenen Nano- und Mikrostrukturen können entweder durch eine Brennstoffquelle oder von externen physikalischen Anregungen bereitgestellt werden. Im Falle von Umweltsanierungen, abgesehen von Ausnahmefällen in denen die Kraftstoffquelle aus der gleichen Lösung kommt in der die Motoren dispergiert sind (z.B. Meerwasser), ist es wünschenswert, äußere physikalische Energiequellen zu verwenden, die in einer kontrollierten und homogenen Weise angewendet werden könnten. Darunter ist das Licht die bevorzugte Energieform, um eine komplexe Radikalreaktion zu induzieren, die fast ohne Erzeugung von Nebenprodukten zu einem wirksamen und schnellen Abbau von Schadstoffen führt. Nano- und Mikromotoren stellen eine große Vielfalt von Formen und Kompositionen dar, die weitestgehend von ihrer Anwendung und ihrem Größenbereich abhängen, jedoch mit der Asymmetrie ihrer Zusammensetzung oder Form auch ein gemeinsames Merkmal besitzen. Dies ist besonders bemerkenswert im Falle von röhrenförmigen katalytischen Mikromotoren, wobei die innere katalytische Oberfläche der konischen Mikroröhren dort eine kontrollierte und andauernde Erzeugung von Gasblasen fördert. Der zugehörige Blasenrücklaufmechanismus ist einer der vielversprechendsten Fortbewegungsmethoden für Nano- und Mikromotoren, die für die Umweltsanierung und den biologischen Abbau verschiedener Schadstoffe angewendet werden.^[18]

In den letzten Jahrzehnten, zog TiO₂ ein zunehmendes Interesse aufgrund seiner faszinierenden optischen, elektrischen, chemischen und katalytischen Eigenschaften auf sich. Es ist bekannt, dass dieses Material biokompatibel, chemisch inert, photokatalytisch und photostabil ist. Außerdem, besitzt TiO₂ hervorragende Ladungstransporteigenschaften, eine hohe photokatalytische Effizienz und niedrige Produktionskosten im Vergleich zu anderen photokatalytischen Materialien. Es ist ein weit verbreitetes Material in Gassensoren,^[19,20] Photovoltaik,^[21] Photoelektrolyse,^[22] Lithium-Ionen-Batterien,^[23] Wasserspaltung,^[24] Selbstreinigung,^[25] und Biomedizin.^[26] Alle diese Eigenschaften machen TiO₂ zu einem sehr

interessanten Kandidaten zur Herstellung von Mikro- und Nanomotoren, vor allem in der Biologie und für fortschrittliche Drug-Delivery-Systeme. TiO_2 wurde als potenzielles photoaktives Element in zukünftigen Plattformen für den grünen Abbau von Schadstoffen implementiert: (i) durch die gezielte Erzeugung und Freilassung lokaler mechanischer Verspannungen im Materialsystem (Strain-Engineering), um gerollte Mikroröhren^[27] herzustellen, oder (ii) als äußere Schicht in $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{Mg}$ autonom angetriebenen Mikrosphären^[28]. Die elektrochemische Anodisierung von Titan stellt ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung hochgeordneter TiO_2 -Nanoröhren, die als ein Bündel von Nanomotoren auftreten können, dar und bringt dadurch ein neuartiges nanostrukturiertes Material ins Spiel.

Selbstorganisation ist ein komplexer Prozess, der von vielen experimentellen Faktoren, beispielsweise der Lösungsmittelkonzentration, Temperatur oder das angelegte elektrische Potential während der Anodisierung abhängig ist. Durch die Verwendung von anodischer Oxidation zeigen wir in diesem Projekt die Möglichkeit, Mikrobündel von TiO_2 -Nanomotoren mit konstanter Dichte und fixiertem Außendurchmesser der Röhren herzustellen, während der Innendurchmesser entlang der Rohrlänge variiert und damit die gewünschte Asymmetrie bereitstellt. Zwei Bewegungsmuster sind nachgewiesen und interpretiert, einhergehend mit den entsprechenden Antriebsmechanismen.

Ergebnisse

Ti Folien (Sigma Aldrich, 99,7% Reinheit, 0,25 mm Dicke, $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ Oberfläche) wurden im Ultraschallbad in Aceton gereinigt, dann in deionisiertem (DI) Wasser gespült und in einem Stickstoffstrom vor den elektrochemischen Experimenten getrocknet. Für die Anodisierung wurde eine konstante Spannungsquelle (Keithley 4200) mit Pt als Gegenelektrode verwendet, um ein Potential von 120 V für 2 Stunden anzulegen. Der Abstand von Gegen- zu Arbeitselektrode betrug 1 cm. Der Elektrolyt wurde mit 100 ml Ethylenglykol, 10 ml H_3PO_4 und 1 ml HF hergestellt. Die Versuche wurden mit einer Temperatur des Elektrolyten von 20°C durchgeführt. Basierend auf diesem Verfahren wurden die amorphen Proben erhalten. In unseren Studien wurden verschiedene Arten von Proben verwendet, nämlich nicht-dotierte, dotierte und Proben, die mit katalytischen Metallen beschichtet sind. Die Verfahren für den Erhalt dotierter mit katalytischen Metallen bedeckter Strukturen, sind jeweils in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt.

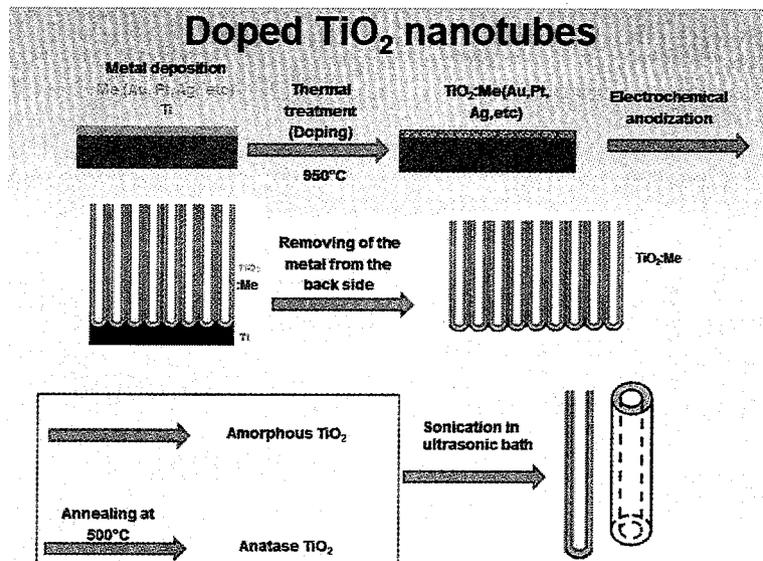


Abb. 1 . Verfahren für die Herstellung dotierter TiO₂-Nanoröhren .

Um Proben mit Anatas-Kristallstruktur zu erhalten, ist es nötig, die amorphen Proben in Stickstoffatmosphäre zu tempern. Die Rate der Temperaturerhöhung beträgt 10°C pro Minute, danach erfolgte das Tempern für 1 Stunde bei 500°C.

Wie in Abb.1 gezeigt wird, wurde die Ti-Folie von Metallen (Au, Ag, Pt) bedeckt. Danach wurde eine Wärmebehandlung bei 950°C durchgeführt. Als Ergebnis liegt eine Ti-Legierung auf der Oberseite der Ti-Folie vor. Anschließend wird eine elektrochemische Anodisierung der Folie zur Bildung einer Schicht aus dotierten TiO₂ Nanoröhren mit amorpher Struktur durchgeführt. Nach einer thermischen Behandlung bei 500° C wurde eine aus Metall-dotierten TiO₂-Nanoröhren bestehende Membran erzeugt. Eine Ultraschallbehandlung ermöglicht es, alle Röhren für die folgenden Experimente zu vereinzeln.

Nach fast dem gleichen Verfahren wurden die mit katalytischen Metallpartikeln bedeckten TiO₂-Nanoröhren hergestellt. Das Verfahren zur Erlangung von mit katalytischen Metallen bedeckten TiO₂-Nanoröhren ist in Abb. 2 dargestellt.

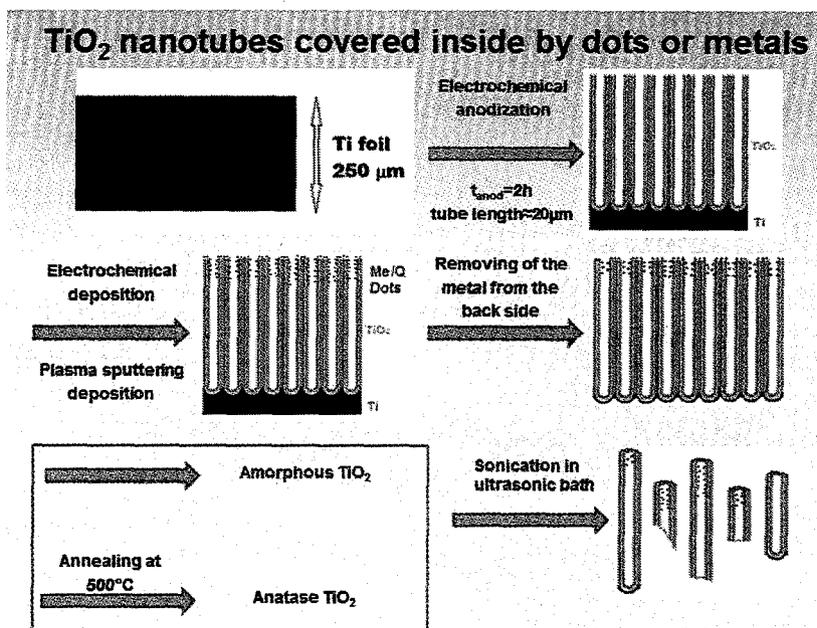


Abb. 2 . Verfahren zur Herstellung von TiO₂-Nanoröhren, die mit katalytischen Metallen bedeckt sind.

Die untersuchten Proben mit ihren wichtigsten Herstellungsparametern sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst.

TiO ₂	undoped	Pt	Ag	Au
Anatase		t _{dep} =100s	t _{dep} =100s	t _{dep} =100s
		I _{dep} =40ms	I _{dep} =40ms	I _{dep} =40ms
	t _{anod} =2h	T _a =950°C	T _a =950°C	T _a =950°C
	tube length≈20μm	t _{anod} =2h	t _{anod} =2h	t _{anod} =2h
	T _f =500°C	length≈10μm	length≈10μm	length≈10μm
Amorphous		t _{dep} =100s	t _{dep} =100s	t _{dep} =100s
		I _{dep} =40ms	I _{dep} =40ms	I _{dep} =40ms
	t _{anod} =2h	T _a =950°C	T _a =950°C	T _a =950°C
	tube length≈20μm	t _{anod} =2h	t _{anod} =2h	t _{anod} =2h
		length≈10μm	length≈10μm	length≈10μm

Tabelle 1. Nichtdotierte und mit Pt, Ag, Au dotierte TiO₂-Nanoröhren.

	amorphous	anatase	amorphous	anatase	amorphous	anatase
TiO ₂ +Pt dot (for anatase phase)	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =5s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =5s T _f =500°C	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =10s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =10s T _f =500°C	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =20s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =20s T _f =500°C
TiO ₂ +Ag dot (for anatase phase)	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =5s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =5s T _f =500°C	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =10s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =10s T _f =500°C	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =20s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =20s T _f =500°C
TiO ₂ +Au dot (for anatase phase)	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =5s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =5s T _f =500°C	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =10s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =10s T _f =500°C	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =20s	t _{anod} =2h tube length≈20μm t _{dep} =20s T _f =500°C

Tabelle 2. Mit Pt, Ag, Au- Nanopunkten abgedeckte TiO₂-Nanoröhren.

SEM-Aufnahmen von den dotierten TiO₂ -Nanoröhren sind in Abb. 3 dargestellt. Es ist notwendig zu erwähnen, dass die Morphologie der dotierten Röhren ähnlich der der nicht-dotierten Röhren ist. Die Morphologie ändert sich während des Temprens nicht.

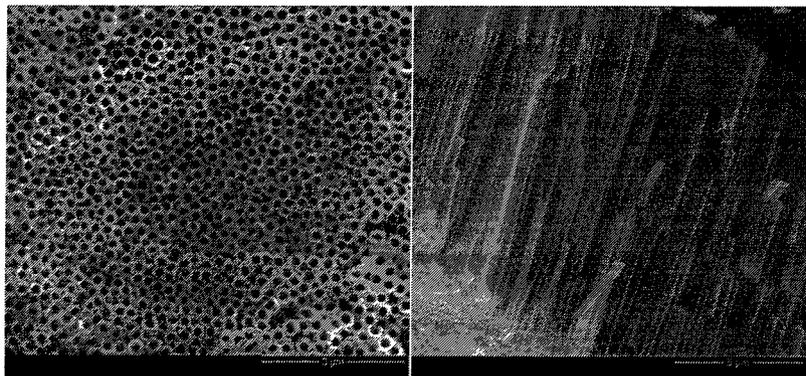


Abb. 3. SEM-Aufnahmen von TiO₂-Nanoröhren .

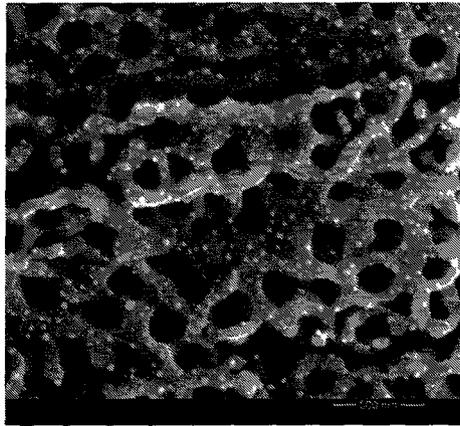


Abb. 4. SEM-Aufnahmen von mit metallischen Nanopunkten bedeckten TiO₂-Nanoröhren.

In Abb. 4 ist eine SEM-Aufnahme von mit metallischen Nanopunkten bedeckten TiO₂-Nanoröhren gezeigt. Die metallische Nanopunkte wurden mittels Sputterbeschichtung und anschließendem Tempern bei 500°C erzeugt.

Um die potentielle Anwendung von TiO₂-Nanoröhren als Nanomotoren zu bestimmen, wurde zuerst die photokatalytische Aktivität der Proben aus Tabelle 1 und Tabelle 2 untersucht. Eine Menge von 0,1 mg von jeder Sorte wurde in Rhodamin Lösung eingetaucht. Die Konzentration der Rhodamin-Lösung betrug 10⁻⁶ mol. Die Proben wurden, wie in Abb. 5 (links) dargestellt, in einem Kasten gelagert. Diese Mischung aus TiO₂-Nanoröhren (*Nanomotoren der Zukunft*) und Rhodamin-Lösung wurde mit UV-Licht Bestrahlt.

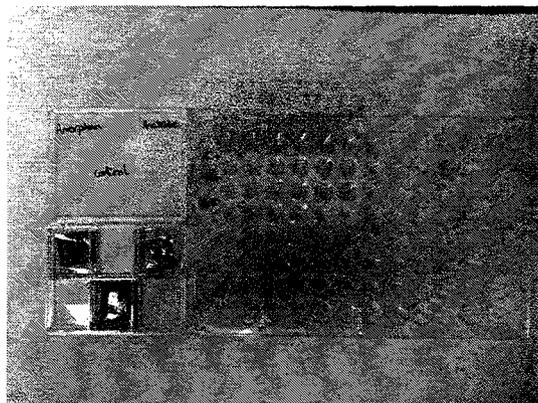


Abb. 5. Bild des Kästchens mit der Mischung aus TiO₂-Nanoröhren und Rhodamin nach 5 Stunden UV-Bestrahlung (links) und Untersuchung in der Mikrotiterplatte (rechts).

Zu Beginn wurden die Proben mit amorpher und Anatas-Struktur untersucht. Sie wurden mit Kontrollproben ohne TiO₂-Nanoröhren verglichen. Nach 5 Stunden der UV-Bestrahlung kann

eine Änderung der Farbe der Lösung für verschiedene Arten von Proben deutlich beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 zusammengefasst. Hier ist deutlich zu sehen, dass es keinen Unterschied zwischen Kontrollproben und amorphen Proben gibt und nur die Anatas-Phase einen Einfluss der UV-Belichtung auf die photokatalytische Aktivität besitzt.

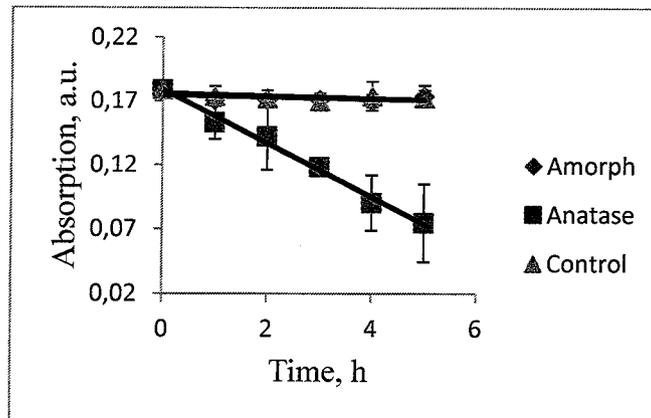


Abb. 6. Der Photoabbau von Rhodamin in Gegenwart von TiO_2 -Nanoröhren mit amorpher und Anatas-Phase sowie für Lösungen ohne TiO_2 -Nanoröhren als Referenz.

Die nächsten Anstrengungen wurden daher auf die Untersuchung von TiO_2 -Nanoröhren basierend auf der Anatas-Kristallstruktur konzentriert. Die Ergebnisse des photokatalytischen Rhodaminabbaus für die verschiedenen Arten sind in Abb. 7 dargestellt. Die Erhöhung der Rhodamin-Konzentration in den Kontrollproben (mit schwarz gezeichnet) könnte durch die Verdampfung des Wassers aus der Probe erklärt werden. Die besten Ergebnisse wurden für reine Anatas-Proben und von mit Ag-Nanopartikeln bedeckten Anatas-Proben erhalten.

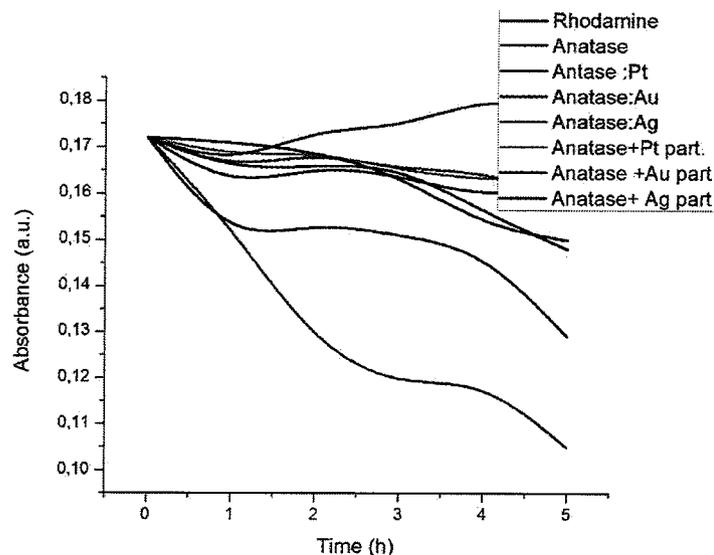


Abb.7. Der Photoabbau von Rhodamin in Gegenwart von mit katalytischen Metallen abgedeckten oder dotierten TiO_2 -Nanoröhren mit Anatas-Phase über 5 Stunden UV-Bestrahlung.

Nach dem photokatalytischen Abbau des Rhodamins wurde der Bewegungsvorgang für alle in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellten Proben untersucht. In Abb. 8, ist ein Bild, das mit einem optischen Mikroskop aufgenommen ist, dargestellt. Man kann die Blasenbildung, die zu einer Bewegung der Nanoröhren (Nanomotoren) in verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung führt deutlich erkennen. Die Bewegung wurde nur für die Röhren mit Anatas und amorpher Phase, die von Pt -Nanopunkten bedeckt sind beobachtet.

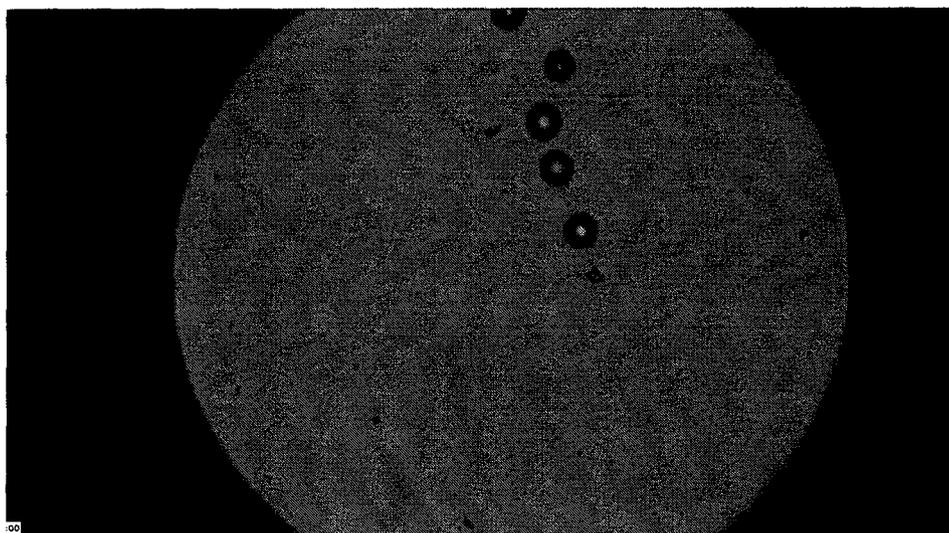


Abb. 8. Die Blasenbildung und Bewegung von TiO_2 -Nanoröhren in verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung .

Die photokatalytischen Eigenschaften der hergestellten TiO_2 Proben wurden durch die Untersuchung des Abbaus von Rhodamin B unter UV-Licht in Gegenwart von 1 mg TiO_2 Nanoröhren bewertet. Die anfängliche Konzentration von Rhodamin B war $6 \cdot 10^{-6}$ M. Die verwendete Lichtquelle war eine LAX-Cute Xenon Light Source 100 W UV-Lampe. Von jeder Probe wurde jede Stunde ein festes Volumen der Lösung entnommen und analysiert, um die Kinetik des Photoabbaus von Rhodamin B durch spektrophotometrische Studien (Messung der Absorption bei 550 nm) zu aufzunehmen.

Nur im Falle der nanostrukturierten TiO_2 Probe mit einer Anatas-Kristallphase ist der Photoabbau von Rhodamin B, der aus der Abnahme der optischen Absorption beurteilt wird, beträchtlich. Im Gegensatz dazu, ändern sich die Absorptionswerte im Fall der nicht-nanostrukturierten TiO_2 Kontrollproben oder der amorphen nanostrukturierten TiO_2 Probe, auch während einer 5 Stunden andauernden UV-Belichtung, kaum. Die charakteristische rosa Farbe von Rhodamin B blieb in beiden Fällen erhalten. Die Probe mit einer Anatas-Kristallstruktur zeigte nach dieser Belichtungszeit einen vollständigen Abbau von Rhodamin B, was zu einer nahezu transparenten Lösung führte.

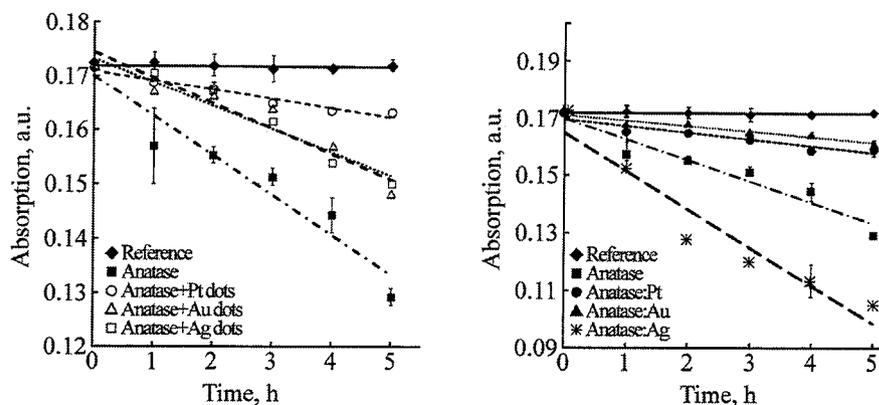


Abb. 9. Rhodamin B Absorption unter UV-Belichtung für TiO₂ Proben, die mit metallischen Nanopunkten überzogen wurden (a); und in Anwesenheit des Anatas-Struktur TiO₂, die mit Au, Ag oder Pt dotiert wird (b).

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Wirksamkeit des Abbaus von Rhodamin B für TiO₂-Röhrenbündel, die mit katalytischen Metallen dotiert oder mit Nanopartikeln überzogen werden, sind in Abb. 9 gezeigt. Die Daten werden mit denen der Kontrollproben (rautenförmige Symbole), sowie mit denen der nicht-dotierten TiO₂ Proben (gefüllte quadratische Symbole) verglichen. Ein Abbau von Farbstoff sowohl in dotierten als auch in mit Nanopunkten überzogenen Proben findet statt. Jedoch wird eine effektive Erhöhung photokatalytischen Aktivität bezüglich des Abbaus von Rhodamin B nur für TiO₂ Nanoröhrenanordnungen, die mit Ag dotiert werden, beobachtet, während eine Dotierung mit Au und Pt, sowie das Überziehen von Proben mit verschiedenen Nanopartikeln (Ag, Au oder Pt) eher zu einer Abnahme der photokatalytischen Aktivität führt.

Es ist bekannt, dass eine Dotierung oder Beschichtung von TiO₂ Proben mit Edelmetallen ihre photokatalytische Aktivität beeinflusst. Von besonderer Bedeutung sind die Fotoreaktionsbedingungen während des Tests, ebenso wie die Verfahren und Bedingungen der Probenherstellung²⁹. Die Wirkung der Dotierung auf die photokatalytischen Eigenschaften tritt aufgrund folgender Effekte ein: (i) eine Verbesserung der Elektron-Loch Trennung durch die Wirkung als Elektronenfallen und die Verbesserung der Ladungsübertragung, (ii) eine Erweiterung der Lichtabsorption hin zum sichtbaren Bereich und eine Verbesserung der Oberflächenelektronenanregung aufgrund von Plasmonenresonanzen, (iii) eine Modifikation der Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators, (iv) die Blockierung von Reaktionsstellen auf der TiO₂-Oberfläche sowie (v) die Passivierung der Photokatalysatoroberfläche. Während die ersten zwei Effekte die photokatalytische Aktivität verbessern sollten, führen die letzten drei zu einer deutlichen Verringerung. Daher kann festgestellt, dass in unseren Proben, die mit Ag dotiert werden, die ersten zwei Effekte überwiegen, während die negativen Wirkungen in allen anderen Proben dominant sind. Es wird jedoch nicht ausgeschlossen, dass eine Optimierung anderer technologischer Bedingungen zu einem positiven Ergebnis für alle Proben führen kann.

Die im Berichtszeitraum erzielten Ergebnisse zeigen, dass die thermische Behandlung einer Anordnung von TiO₂-Nanoröhren, die durch anodische Oxidation von Titanfolien bei 500°C hergestellt werden, zur Umwandlung der amorphen Nanoröhrenstruktur zu einer kristallinen Anatas-Phase führt, was eine Verstärkung der photokatalytischen Aktivität bezüglich des Abbaus des Rhodamin B-Farbstoffes verursacht. Die Dotierung von Anatas-TiO₂-Nanoröhren mit Ag verbessert die photokatalytischen Eigenschaften, während eine Dotierung mit Pt oder Au sowie ein Überziehen mit metallischen Nanopunkten einen negativen Einfluss auf die Effektivität des photokatalytischen Abbaus von Rhodamin B hat. Durch eine Optimierung der technologischen Bedingungen könnten positive Ergebnisse wahrscheinlich auch für die Dotierung von TiO₂-Nanostrukturen mit anderen Edelmetallen erreicht werden. Zusätzlich wurde eine hohe photokatalytische Aktivität von den im Berichtszeitraum entwickelten Anatas-Kristallstrukturen gezeigt. Dieses Ergebnis impliziert ihre mögliche biologische Anwendung als Mikromotoren, die mit Hilfe von UV-Licht angetrieben werden können, sowie deren Einsatz als Sensoren oder für nützliche Instrumente für die Umweltsanierung.

Eine Untersuchung von TiO₂-Membranen mit Pt-Nanodrähten innerhalb der Röhren wurde unter Verwendung der SEM-Ausrüstung durchgeführt. Einige der gewonnenen Bilder, in denen das Wachstum des Pt-Nanodrahts im Inneren der TiO₂-Nanoröhre ersichtlich dargestellt wird, sind in Abb. 10 gezeigt.

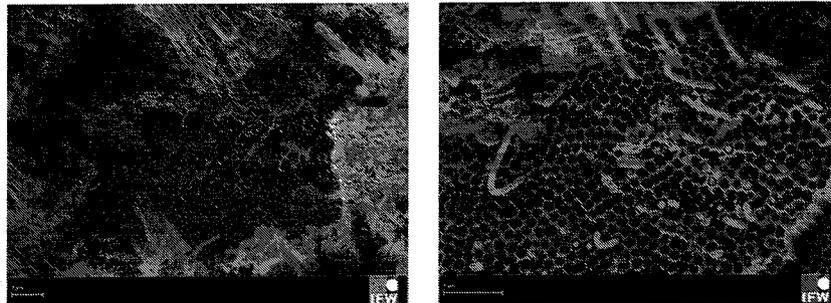


Abb. 10. SEM-Bild von einer Anordnung von TiO₂ Nanoröhren mit einem Pt-Draht innerhalb der Röhre.

Darüber hinaus wurde die Forschung im Rahmen des Projekts nicht nur an TiO₂-Nanoröhren, sondern auch an GaN-Nanoröhren durchgeführt. Diese sind bekannt für ihre Biokompatibilität³⁰, ihre photokatalytische Aktivität im Bereich des sichtbaren Lichts und weitere Eigenschaften, die für zukünftige Anwendungen³¹ interessant sein können. Einige Bilder von GaN-Proben, die während der Projektphase hergestellt und untersucht wurden, werden in Abb. 11 gezeigt.

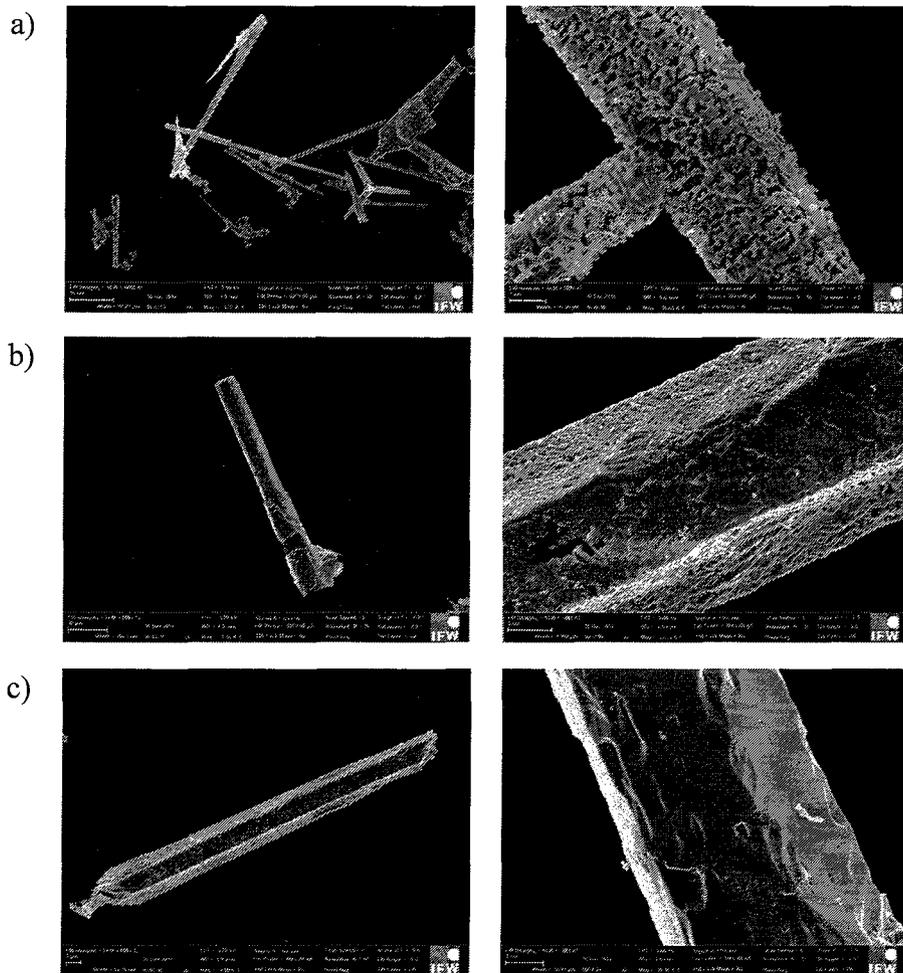


Abb. 11. SEM-Bilder von GaN Nanoröhren nach der Herstellung (a), nach der Reinigung in einer Mischung aus H_2SO_4 und H_2O_2 -Lösung (b) und nach der Wärmebehandlung in einer N_2 -Atmosphäre (c).

Es wurde festgestellt, dass nach der Reinigung der GaN-Nanoröhren in einem Gemisch aus H_2SO_4 und H_2O_2 -Lösung und weiterer Wärmebehandlung in einer N_2 -Atmosphäre, die photokatalytischen Eigenschaften der GaN-Nanoröhren wesentlich verbessert sind. Ihre photokatalytische Aktivität unter sichtbarem und UV-Licht wurde auch für den Abbau von Methylenblau bewertet (siehe Abb. 12).

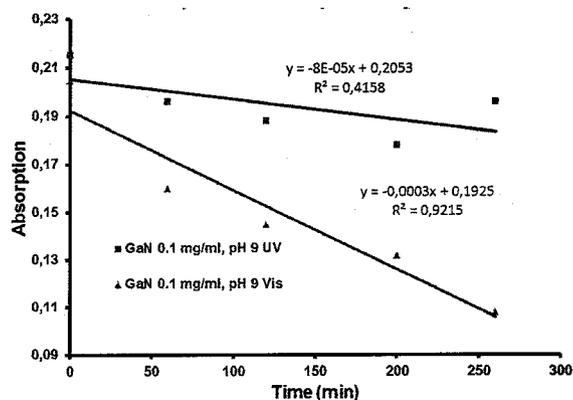


Abb. 12. Photokatalytische Aktivität der nicht-modifizierten GaN-Strukturen bezüglich des Photoabbaus von Methylenblau.

Um ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften zu bestimmen, wurden EDX, XRD und XPS-Analysen der GaN-Nanoröhrchen im Berichtszeitraum durchgeführt. Einige der Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb. 13 dargestellt. Die XPS-Analyse ist ein leistungsfähiges Werkzeug, das die Oberfläche des Materials, einschließlich aller auf der Oberfläche entstehenden Bindungen, charakterisiert.

Tabelle 3. Atomkonzentration in verschiedenen Proben der GaN-Nanoröhren

Probe in Abb. 3	C1s	N1s	O1s	Na1s	Si2p	S2s	Ti2p	Zn2p3	Ga2p3
a)	43.69	2.98	31.13	0.05	19.57	0.01	2.00	0.00	0.56
b)	26.06	2.63	41.25	0.69	23.86	1.63	3.47	0.00	0.40
c)	25.66	2.35	40.50	0.60	24.74	2.00	3.93	0.00	0.22

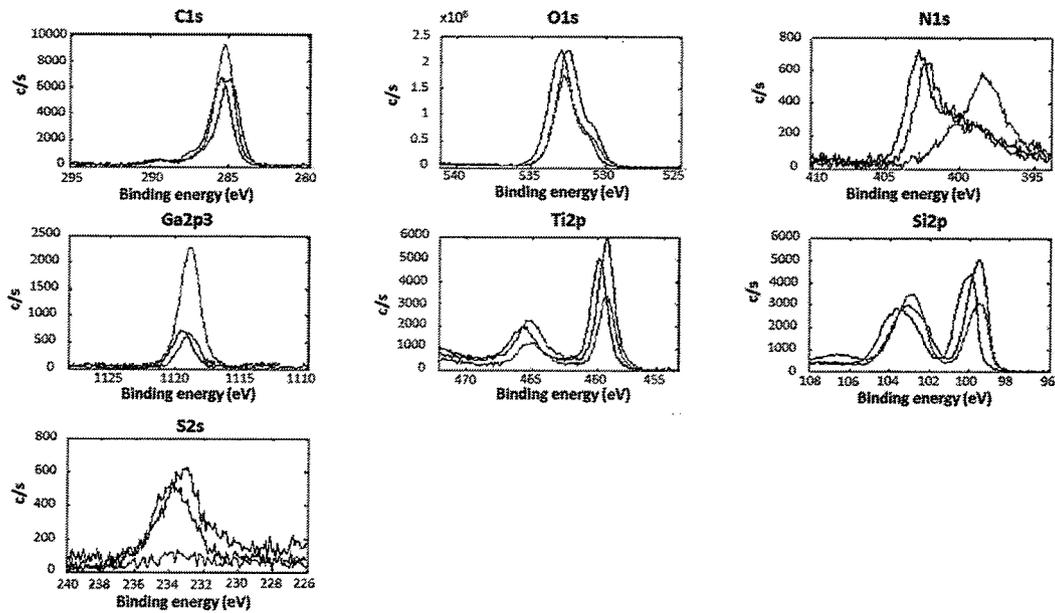
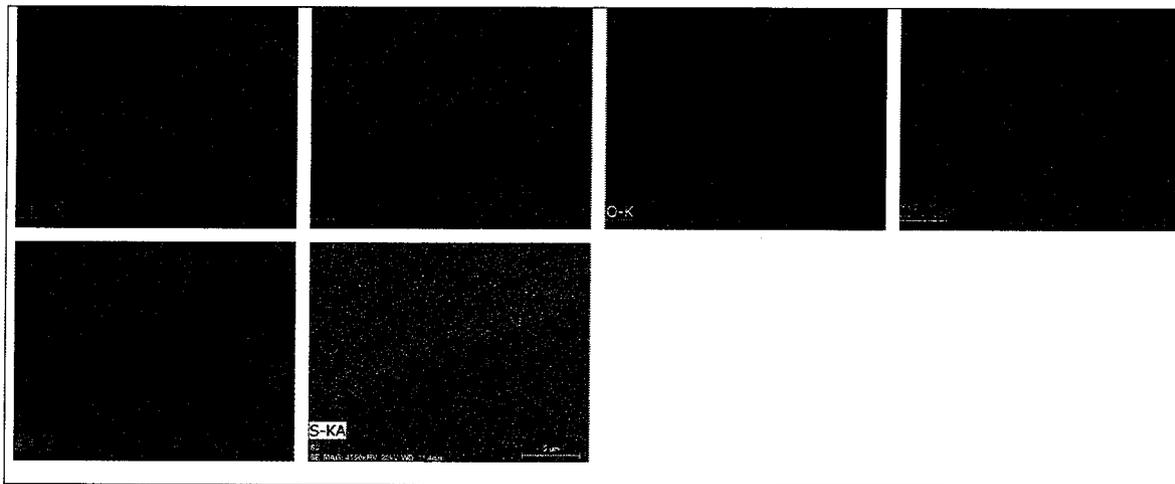


Abb. 13. XPS-Analyse von verschiedenen Proben der GaN-Nanoröhren auf einem Substrat aus Si. Rot, blau und grün entsprechen jeweils den Proben a), b) und c) in Abb. 11.

Die EDX-Analyse der wärmebehandelten GaN Nanoröhren beweist die Existenz von GaN und die Koexistenz von anderen Verunreinigungen, wie z. B. Zn, O und S. Diese Ergebnisse sind in Abb. 14 gezeigt.



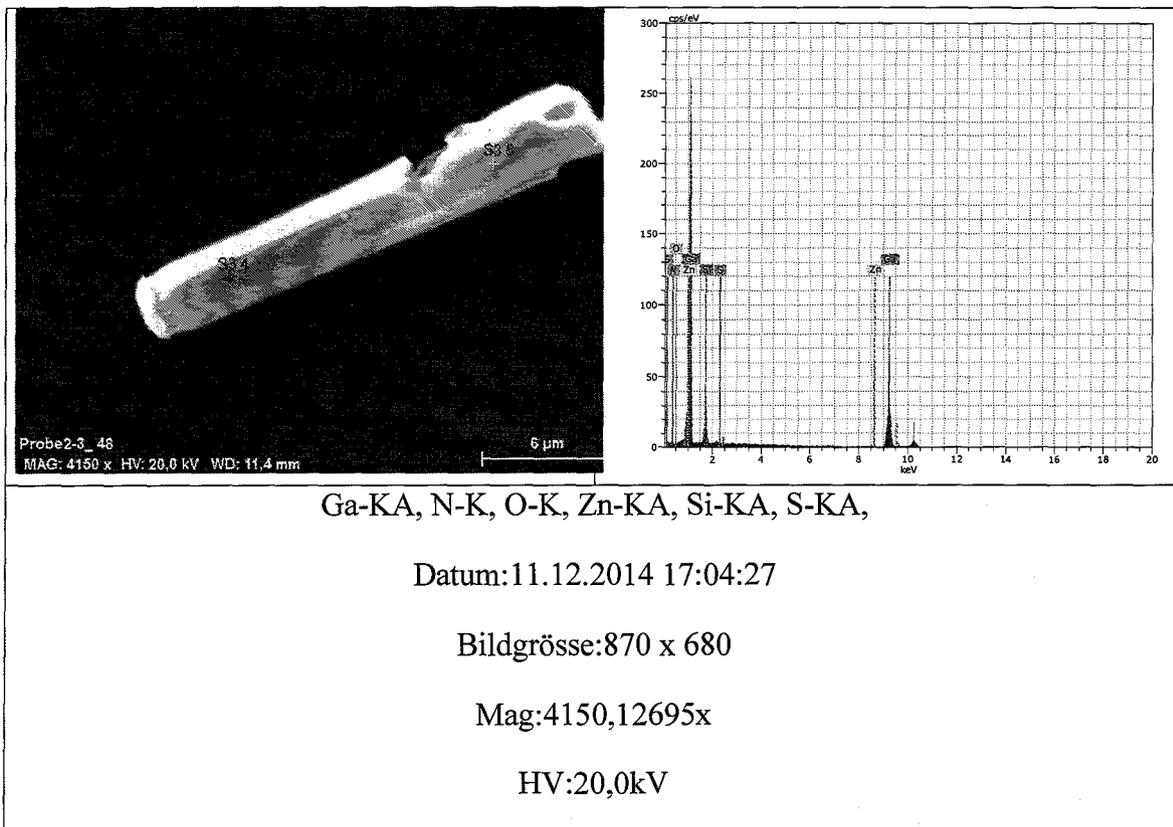


Abb. 14. EDX-Analyse eines wärmebehandelten GaN Nanoröhrens.

TiO₂-Nanomotoren wurden mittels elektrochemischer Anodisierung hergestellt [20,32]. Durch den Einsatz dieser kostengünstigen Technik auf einer Ti-Folie war es möglich, Millionen von Nanomotoren pro 1 cm² Material zu erhalten. In Abb. 15a ist ein Schema der untersuchten Struktur dargestellt. Ein solches Bündel von TiO₂-Nanoröhren, wirkt als eine einzelne aktive Mikrostruktur, sobald sie in einer wässrigen Lösung dem UV-Licht ausgesetzt wird. Diese Strukturen wurden in einem vertikal begrenzten Flüssigkeitsvolumen untersucht, in dem die Flusseffekte irrelevant sind. Dies ermöglichte eine genauere Betrachtung ihrer Bewegung und Beschreibung der damit verbundenen Mechanismen. Die Proben wurden vollständig charakterisiert und zeigen röhrenförmige Einzelstrukturen mit einem Außendurchmesser von 200 nm und einem variablen Innendurchmesser, der von einem Ende der Nanoröhre zum Anderen allmählich abnimmt, von 150 nm am breiten Ende bis 50 nm am schmalen Ende. Sowohl die Länge der Röhren als auch die Dicke des Mikrobündels können einfach von 1 μm bis 250 μm durch Einstellen der Anodisierungszeit definiert werden. Während unserer Forschung wurden Mikrobündel von TiO₂-Nanoröhren mit einer Fläche von 8 bis 10 μm² und einer Höhe von 30 μm als potentielle lichtangetriebene Nanomotoren untersucht.

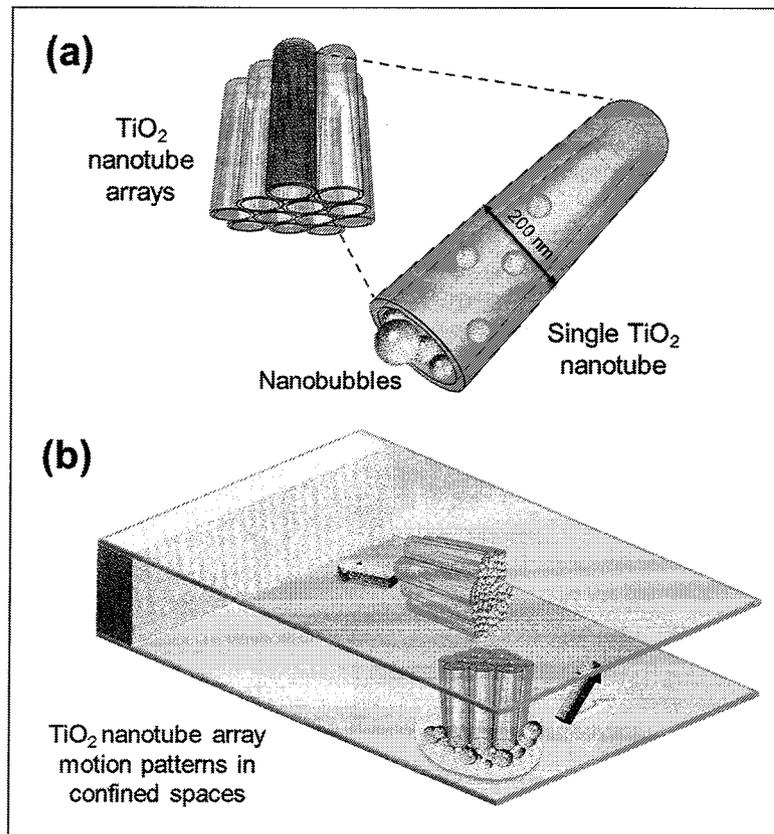


Abb. 15. (a) Schema eines Nanoröhrenbündels, das ein Schlüsselobjekt dieser Arbeit ist. (b) Zwei Bewegungsmuster für Nanoröhrenbündel in einem vertikal begrenzten Flüssigkeitsvolumen (parallel zu den Platten vs. vertikal).

In unserem speziellen Fall wurde eine 15 Gew-% H_2O_2 wässrige Lösung mit 5 Gew-% Triton-X100 als anfängliche Treibstofflösung für die Vorstudien verwendet, wobei unser Hauptaugenmerk auf die Bestimmung der Bewegungsmechanismen lag. Die zu testenden Nanomotoren wurden zwischen zwei begrenzende Folien (Parafilm) in die Flüssigkeit eingebracht, um ihre vertikale Bewegung zu beschränken (siehe Abb. 15b). Verschiedene Kristallstrukturen wurden untersucht, die unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten aufweisen und zu unterschiedlichen Blasenerzeugungsraten führen. Zwei Hauptbewegungsmuster für die Mikrobündel von TiO_2 -Nanoröhren unterschieden sich: (1) wenn die Röhren parallel zu den beschränkenden Wänden ausgerichtet waren bewegte sich das Mikrobündel lateral in der Ebene, sobald es dem UV-Licht ausgesetzt wurde; (2) sobald das Mikroarray von TiO_2 -Nanoröhren senkrecht oder nahezu senkrecht zu den Grenzebenen angeordnet wurde, zeigte es eine Auf- und Ab-Bewegung.

Die SEM-Aufnahme in Abb. 16a zeigt die räumliche Anordnung von Nanoröhren in Bündeln, die durch Verwendung des anodischen Ätzverfahrens hergestellt wurden. Nach der Anodisierung wurden die Proben einem Glühen bei verschiedenen Temperaturen unterworfen, um Nanoröhren mit verschiedenen Kristallstrukturen, wie Anatas, Anatas/Rutil-Mischphase oder Rutil zu erhalten. Vier verschiedene Typen von Bündeln aus Titandioxid-Nanoröhren wurden für 2 Stunden in Sauerstoffumgebung (wärmebehandelt und anschließend weiter in Mikrostrukturen fragmentiert. Dies ergibt die gewünschten Mikrobündel von TiO_2 -Nanoröhren. Die vier untersuchten Proben wurden nach dem angewendeten Glühen genannt: nicht-behandelt, bei 450°C , 650°C und bei 850°C geblüht. Alle Proben wurden durch Raman-Spektroskopie (Abb. 16b) charakterisiert. Nicht-behandelte Proben (schwarze Kurve) zeigen ein breites Band ohne erkennbare Spitzen, was darauf schließen lässt, dass die hergestellten TiO_2 -Nanoröhren amorph sind. Die bei 450°C geblühten Proben zeigen die Anatas (An)-

Kristallstruktur (grüne Kurve), die eindeutig durch die Signale bei 399, 514 und 639 cm^{-1} identifiziert sind.^[33] Ergänzend zu diesen drei Spitzen, wurden für die bei 650° C geglähten Proben zwei zusätzliche Spitzen bei 612 und 447 cm^{-1} im Raman-Spektrum beobachtet (blaue Kurve), die der Rutil (Ru)-Kristallphase des TiO_2 entsprechen.^[34] Im Fall der bei 850° C geglähten Proben, sind die Ru-Phasen typischen Signale deutlicher ausgeprägt, obwohl auch hier die An-Phase noch beobachtet werden kann. Es ist bemerkenswert, dass die An-Phase die photokatalytisch aktivste ist, während die Ru-Phase im Allgemeinen als die thermodynamisch stabilste Phase von TiO_2 betrachtet wird.^[20,33,34]

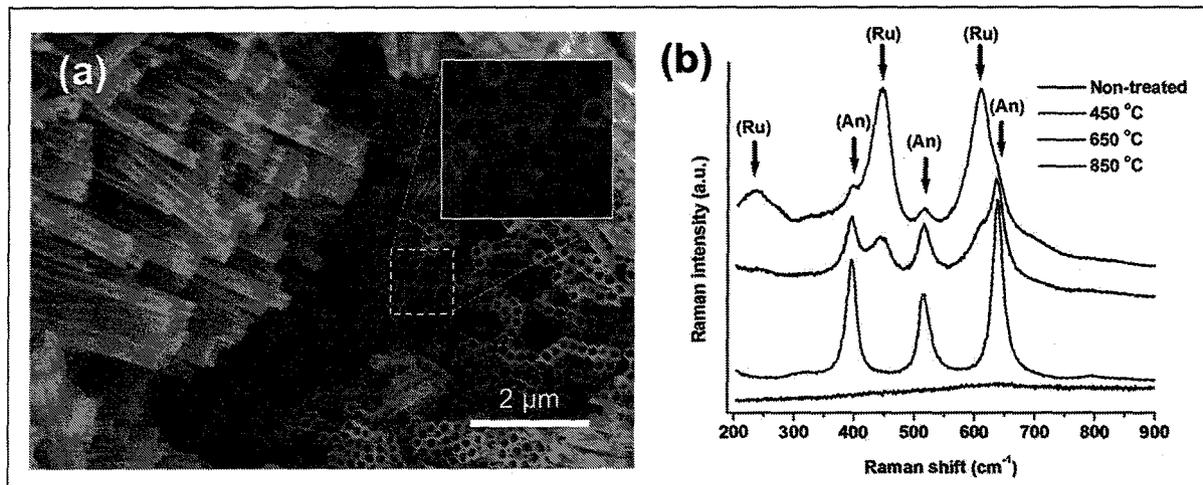


Abb. 16. (a) SEM-Aufnahme mit der räumlichen Anordnung von TiO_2 -Nanoröhren in Bündeln. (B) Raman-Streuungsspektren von einem Bündel von TiO_2 -Nanoröhren mit unterschiedlichen Kristallstrukturen.

Die deterministische Bewegung eines Mikrobündels von TiO_2 -Nanoröhren ist vermutlich mit zwei Mechanismen, blasenunterstützten Antrieb und Diffusiophorese, verknüpft. **Der erste Mechanismus** steht im Zusammenhang mit der Blasenenerzeugung aufgrund der photokatalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid, die durch die unter der UV-Bestrahlung erzeugten Elektron-Loch-Paare stimuliert wird^[35]. Der Mechanismus ist besonders ausgeprägt in An- und Ru-Strukturen. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Lichtenergie 3,0 eV im Falle von Rutil und 3,2 eV im Falle von Anatas (Fig. 17) überschreitet. Der Antrieb des Mikroarrays kann dann in einer Reihe möglicher Szenarien auftreten, zum Beispiel: (i) Blausausstoß aus dem Inneren der Nanoröhren^{36,37]}, (ii) Blasenwachstum aus den Nanoröhren,^[38] (iii) Entwicklung einer Kapillarkraft, die dazu neigt, eine Blase in Richtung der größeren Öffnung einer konischen Röhre zu treiben verbunden mit einer Impulsübertragung auf das Fluid^[39]. Die Ursache **des zweiten Mechanismus** hängt vermutlich in den induzierten Ladungen auf der TiO_2 -Oberfläche zusammen, im Zusammenhang mit den elektronischen Anregungen von TiO_2 als halbleitender Photokatalysator.

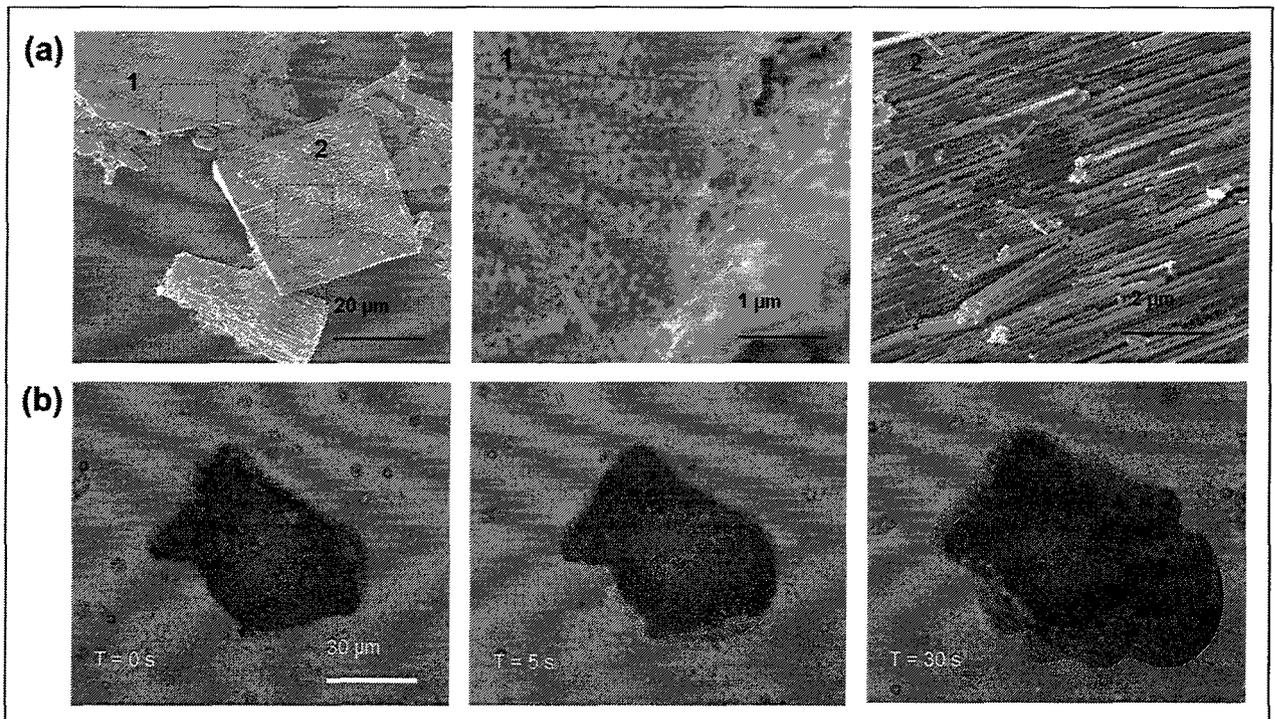


Abb. 17. (a) Die Blasenbildung in Fragmenten von Nanoröhrenbündel mit unterschiedlichen Richtungen der Anordnung. (b) die Blasenansammlung wächst deutlich mit der Zeit.

Wie bereits erwähnt, kann ein Mikrobündel von TiO_2 -Nanoröhren senkrecht oder parallel zu der Grenzebene innerhalb der Parafilm-Folien ausgerichtet sein. Diese Ausrichtung wird das Bewegungsmuster bestimmen. Dies kann durch Beobachtung des Mikrobündels nachgewiesen werden, siehe Abb. 17a, die SEM-Aufnahmen der verschiedenen Konformationen zwischen der Grenzebene und den Kanten des Mikrobündels zeigt. Insbesondere für die Struktur, die sich senkrecht zur Grenzebene befindet, wurde ein „auf und ab“-Bewegungsmuster beobachtet, wenn sich eine Bläschenansammlung in der Nähe der Mikrostruktur bildet (Abb. 17b).

Sobald das UV-Licht anlag, begann die Blasenenerzeugung mit einer höheren Intensität an den offenen Enden der Röhren. Wie typisch für alle röhrenförmigen Mikromotoren, dient das schmale offene Ende der Röhre als Absorptionsöffnung, während das weite offene Ende als Austrittsdüse fungiert. Durch die schmale Öffnung gelangt der Treibstoff (die Peroxid-Lösung) ins Innere der Röhren, wo er in einem begrenzten Volumen und unter der UV-Bestrahlung in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird. Solche begrenzte Hohlräume sind für die Blasenbildung und Blasenansammlung von Vorteil. Schließlich werden die Blasen durch das weit offene Ende ausgestoßen.^[39] Die Blasenenerzeugung ist auch auf der Außenfläche der Röhren möglich, wo verschiedene strukturelle Defekte (besonders ausgeprägte in den bei hoher Temperatur geglühten Proben) als Nukleationskeime wirken. Das Fehlen eines begrenzten Volumens führt jedoch zur Reabsorption der Sauerstoffmoleküle in der Lösung, wodurch die Blasenbildung gehemmt wird.^[40] Nur im Falle von relativ großen Strukturen wurde eine Blasenansammlung auch um das Mikrobündel herum beobachtet; die Blasen haben sich schließlich zu einer einzigen Blase vereinigt, die das Mikrobündel (Abb. 17b) umgab. Solche Ereignisse wurden in Mikrobündeln mit einer Fläche größer als $100 \mu\text{m}^2$ beobachtet.

Der zweite Mechanismus wurde auf die Diffusiophorese zurückgeführt. Er kann direkt auf den Gradienten der Ionenkonzentration während der photokatalytischen Reaktion bezogen werden. Solche Gradienten der Ionenkonzentration induzieren ein transientes elektrisches Feld und somit ein zugehöriges chemisches Druckfeld. Die chemischen Druckfelder tragen aktiv zur Bewegung der Mikrobündel bei.

Eine auf Diffusiophorese basierte Bewegung der Mikrobündel kann auch durch eine Variation der UV-Lichtintensität eingestellt werden. Die lichtmikroskopischen Bilder in Abb. 18 veranschaulichen das Verhalten des bei 650° C geglühten Mikrobündels. Die Bilder (a), (b), (c) gehören zu den Punkten (a), (b), (c) im rechten unteren Graphen, der den Effekt der Lichtintensität auf die Durchschnittsgeschwindigkeit der Mikrobündel darstellt. Die Beleuchtung des Mikroskops wurde jeweils auf Werte von 0,02, 0,15 und 0,3 mW/cm² in den Bildern (a), (b) und (c), eingestellt. Wie im Diagramm gezeigt, erhöht sich die Durchschnittsgeschwindigkeit der Nanomotoren linear mit zunehmender Lichtintensität. In diesem Fall scheint die Bewegung des Mikrobündels im Wesentlichen aufgrund der Diffusiophorese zu entstehen. Während der Experimente waren negativ geladene SiO₂-Teilchen (-70 bis -30 mV) mit einem Durchmesser von $d = 2,34 \mu\text{m}$ als Referenzteilchen verwendet.^[40] Es wurde beobachtet, dass bei fehlendem UV-Licht, die Position der SiO₂-Teilchen quasistabil war, mit kleinen Schwingungen, die durch die inhärente Brownsche Bewegung hervorgerufen wurden. Bevor unsere Proben dem UV-Licht ausgesetzt wurden, waren alle SiO₂-Teilchen negativ geladen und die TiO₂-Mikrobündel neutral. Sobald sie dem UV-Licht ausgesetzt wurden, erwarben die TiO₂-Mikrobündel eine positive Ladung, während ein Gradient der Ionenkonzentration in der Nähe der Mikrobündel aufgrund des photokatalytischen Abbaus von H₂O₂ erscheint. Die beiden Effekte tragen zur Bewegung des Mikrobündels bei.

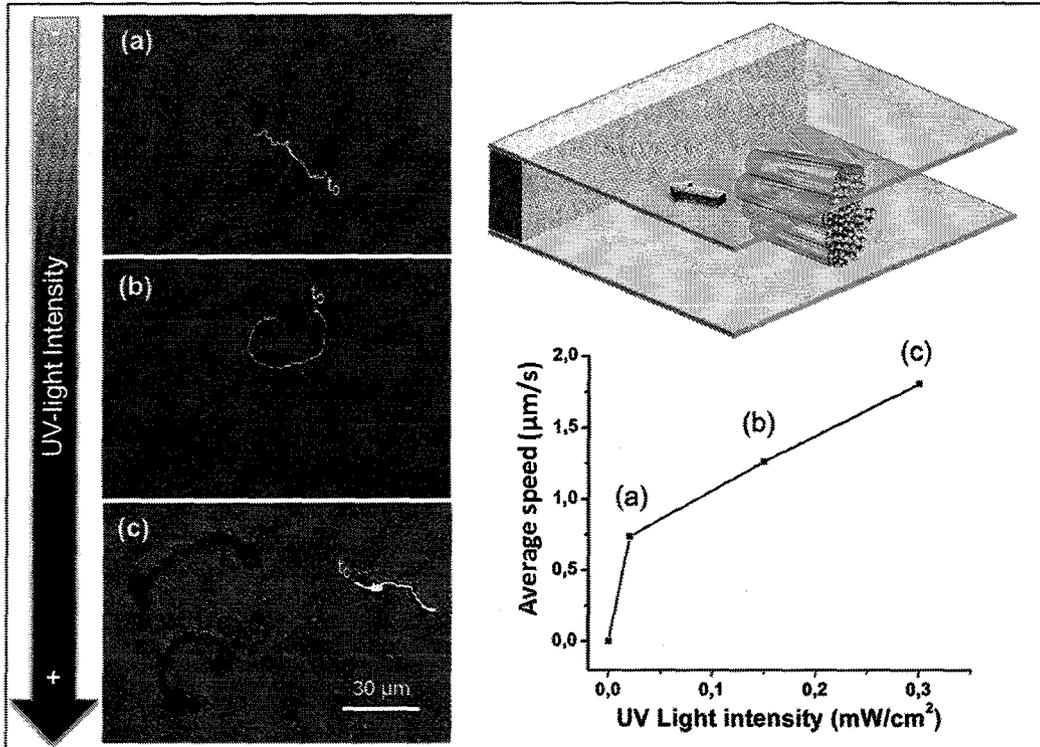


Abb. 18. (Links, (a), (b), (c)) Unter UV-Beleuchtung folgen Nanoröhrenbündel unterschiedlichen Wegen des ersten Bewegungsmusters (rechts oben) aufgrund der

photokatalytischen Reaktionen. Diese Wege werden von verschiedenen Durchschnittsgeschwindigkeiten (rechts unten) gekennzeichnet. t_0 bezeichnet die Startposition.

Interessanterweise steigt die photokatalytische Aktivität in Gegenwart von Ru- und An-Mischphasen, die in den bei 650° C und 850° C geglühten Proben entstehen weiter an.^[20] Die photokatalytische Aktivität bei den heißer geglühten Bündel ist schwächer, was auf die Zerstörung und den Zusammenbruch der Röhren zurückzuführen ist.^[41] Daher werden die nanostrukturierten TiO₂-Bündel mit Ru-Phase in unseren zukünftigen experimentellen Studien zur Bewegung der Nanomotoren für die Wasserspaltung in Sauerstoff und Wasserstoff verwendet, ähnlich wie bei den Prozessen der Zersetzung von Wasserstoffperoxid, die unter UV-Bestrahlung stattfinden.^[42] Laut einer Studie an TiO₂ in einer Mischung aus An- und Ru-Phasen von Scanlons *et al.*^[43], ist die Elektronenaffinität der An-Phase höher als die der Ru-Phase und es werden sich die photogenerierten Leitungselektronen von der Ru-Struktur zur An-Struktur bewegen. Die effektive Bandlücke einer gemischten Struktur ist deutlich niedriger als die Bandlücke einer reinen An- oder Ru-Struktur; dies erleichtert die Elektron-Loch Trennung. Die Ausrichtung der Kristallphasen ist der Grund, warum die An-Ru-Verbundmaterialien eine erhöhte Photoaktivität im Vergleich zu den individuellen An- oder Ru-Strukturen aufweisen.^[43]

Darüber hinaus zeigen solche Mikrostrukturen potenzielle Transportfähigkeiten, die bereits in einzelnen Mikroröhren benutzt werden, um Zellen zu erfassen.^[44] Unserer Meinung nach stellt das Mikrobündel von TiO₂-Nanoröhren einen speziellen Fall dar, bei dem die Diffusiophorese als dominanter Bewegungsmechanismus für einzelne Mikro- oder Nanopartikel in einen für die Mikroröhren typischen Mechanismus des Blasenrückstoßes als charakteristische Bewegungsform übergeht. Die Diffusiophorese wird durch die Wanderung von im Inneren erzeugten O₂-Molekülen bestimmt, die nach der Agglomeration danach streben, die O₂-Blasen zu bilden, wodurch der Blasenrückstoß-Mechanismus der Bewegung entstand. Da die Wanderungen von O₂-Molekülen innerhalb einer Nanoröhre auch zur „Saugwirkung“ beitragen, sind sie auch für die Haltung eines Mikrokügelchens an einem Ende des Mikrobündels verantwortlich. Es ist notwendig zu erwähnen, dass keine Ladungsübertragung bei einer einzelnen TiO₂-Nanoröhre beobachtet wurde. Dies könnte, auf der einen Seite, dadurch erklärt werden, dass die Abmessung der Mikrokügelchen viel größer als die Abmessung der TiO₂-Nanoröhre war und auf der anderen Seite, durch die Tatsache, dass die möglichen Wanderungen von O₂-Molekülen und Treibstoff (Peroxidlösung) in der TiO₂-Nanoröhre durch das Mikrokügelchen beeinträchtigt waren. Das Mikrokügelchen blockiert den Zugang des Treibstoffs im Inneren der TiO₂-Nanoröhre. In einem Mikroarray wurden nur wenige Nanoröhren durch die Mikrokügelchen bedeckt; die meisten Nanoröhren blieben an beiden Enden geöffnet, so dass der Kraftstoff das Mikrobündel passieren konnte. In diesem Falle entstand die Möglichkeit, das Mikrobündel durch die Flüssigkeit zu treiben. Sobald das UV-Licht ausgeschaltet war, gab es kein Diffusiophorese-Effekt und auch keine Blasenenerzeugung, die zur Ladungsübertragung führt. Da unsere Struktur aus vielen an einander befestigten Nanoröhren bestand und der Kraftstoff an einem Ende aufgenommen und aus dem anderen Ende ausgestoßen wurde, wurde eine Zone mit orientiertem Fluss vor den Röhren gebildet. Unter der UV-Strahlung absorbierte das Mikrobündel ein Teilchen und bewegte sich in eine bestimmte Richtung. Diese Möglichkeit ist in Abb. 19 veranschaulicht.

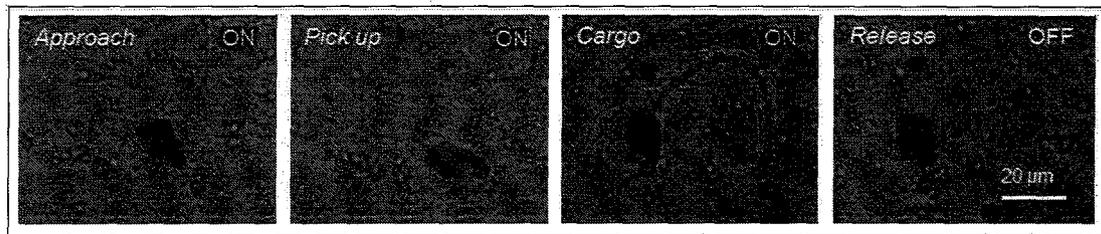


Abb. 19. Nanoröhrenbündel demonstrieren den definierten Transport von mikroskopischen Frachtgut.

Ein weiterer interessanter Effekt wurde in den bei 850°C geglühten TiO₂-Mikrobündeln (Abb. 20) beobachtet. Zu Beginn waren alle SiO₂-Teilchen in der Lösung dispergiert (Abb. 20a). Dies bestätigt, dass die SiO₂-Teilchen in Abwesenheit der UV-Bestrahlung aufgeladen wurden. Mit der UV-Bestrahlung begann die photokatalytische Zersetzung von H₂O₂ (Abb. 20b). Durch die Blasenbildung wurden die SiO₂-Partikel von TiO₂-Mikrobündeln abgestoßen (Fig. 20b). Sobald die TiO₂-Mikroarrays dem UV-Licht ausgesetzt wurden, erfassten sie eine positive Ladung. Dies wurde aus der Anziehung der negativ geladenen SiO₂-Teilchen (Abb. 20c, d, e) geschlossen, was zur Bildung eines Konvektionseffekts in der Nähe des Mikrobündels führte. Außerdem stapelten sich die negativ geladenen SiO₂-Teilchen aufeinander, vermutlich aufgrund der Dipole, die durch das elektrische Feld induziert wurden, welches vom positiv geladenen TiO₂-Mikrobündel unter der UV-Bestrahlung erschaffen wurde. Schließlich wurden alle SiO₂-Teilchen miteinander und mit dem TiO₂-Mikrobündel gestapelt (Abb. 20e). Nach dem Abschalten der UV-Bestrahlung, wurde das TiO₂-Mikrobündel wieder neutral, und die SiO₂-Teilchen freigegeben (Abb. 20f).

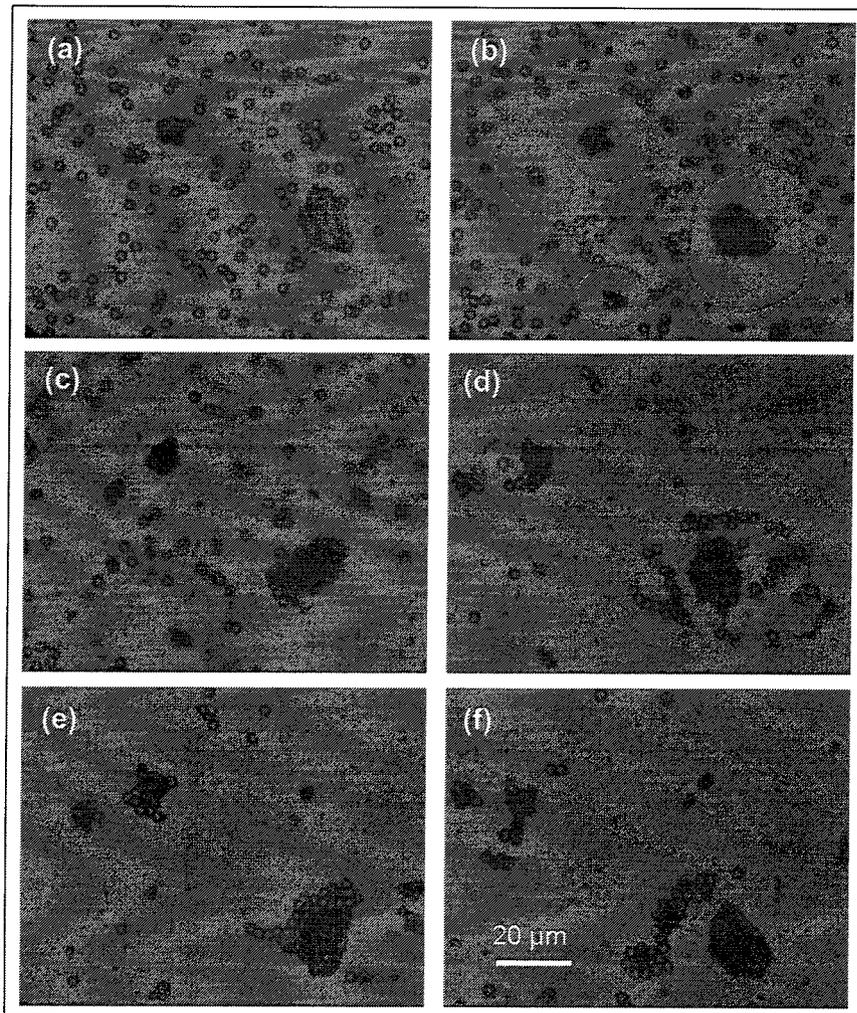


Abb. 20. Nanoröhrenbündel induzieren ein „Mikrofeuerwerk“ der in der Flüssigkeit verteilten SiO₂-Mikrosphären. (a) SiO₂-Teilchen sind in der Lösung dispergiert, (b) der Beginn der photokatalytischen Zersetzung von H₂O₂, (c) Anziehung der negativ geladenen SiO₂-Partikel, (d) Konvektionseffekt in der Nähe der Mikroarrays von TiO₂-Nanoröhren, (e) die SiO₂-Partikel werden auf dem TiO₂-Mikrobündeln gestapelt, (f) Lösen der SiO₂-Partikel aus TiO₂ Nanoröhren.

Der Diffusiophorese-Effekt wurde nicht nur in Lösungen die Wasserstoffperoxid enthalten, sondern auch in reinem Wasser beobachtet (siehe Abb. 21). Es ist bekannt, dass das ζ Potential (ein Maß für die Größe der elektrostatischen Abstoßung/Anziehung zwischen den geladenen Teilchen, das die Stabilität des Systems beeinflusst) von TiO₂ für verschiedene Lösungsmittel sowohl positive als auch negative Werte aufweisen kann.^[40,45] Im Fall vom Wasser, im Gegensatz zum Wasserstoffperoxid, ändert TiO₂ seinen Ladungszustand unter der UV-Bestrahlung von positiv zu negativ. Diese Veränderungen tragen zur Abstoßung der negativ geladenen SiO₂-Teilchen von den TiO₂-Mikrobündeln bei (Abb. 21).

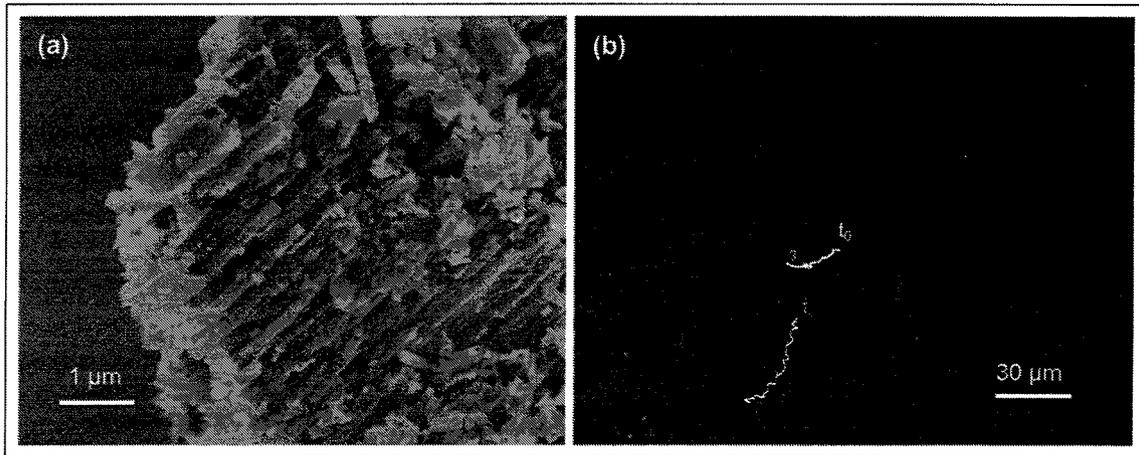


Abb. 21. Diffusiophorese in H_2O . (a) SEM-Aufnahme vom TiO_2 Röhrenbündel bei $850^\circ C$ getempert, (b) Optische Mikroskopie zu Beginn (t_0) und zum Ende der UV-Bestrahlung.

Schlussfolgerungen

TiO_2 nanotubuläre Proben mit verschiedenen Kristallstrukturen (Anatas, Rutil, gemischte Kristallformen und amorphe), beschichtet mit katalytischen Nanopartikeln aus verschiedenen Metallen (Au, Ag, Pt) wurden hergestellt. Die optimalen Prozessparameter für die Einbringung von Nanostrukturen aus Ni in nanostrukturierten TiO_2 -Röhrenbündeln wurden bestimmt.

Ein Testprotokoll der katalytischen Eigenschaften von Nanoröhren in Bezug auf die chemische Zersetzungsreaktion von H_2O_2 Kraftstoff und anderer Brennstoffe wurde vorgeschlagen. Die Ergebnisse zeigen, dass die nichtdotierten nanostrukturierten TiO_2 -Röhrenbündel mit einer kristallinen Struktur von Anatase und die mit Ag dotierten Proben wesentlich zur Zersetzung von Rhodamin B in wässriger Lösung unter UV-Bestrahlung beitragen. Die aufgezeichneten Fotobilder zeigen, dass der Farbstoff nicht nur gebleicht, sondern nahezu vollständig zersetzt wird. Im Gegensatz zu unseren Erwartungen, hat die Abdeckung von TiO_2 -Nanoröhren mit katalytischen Metallen die Eigenschaften der Rhodamin B Zersetzung nicht verbessert.

Ein neuer Ansatz zur Herstellung nanostrukturierter lichtbetriebener Titandioxid Mikromotoren mit verbesserter Leistung wurde entwickelt. Die Mikromotoren beruhen auf quasi geordneten mikrometrischen Bündeln von TiO_2 -Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von 120 nm (die kleinsten rohrförmigen katalytischen Mikromotoren, die bisher gemeldet wurden). Sie wurden unter Verwendung einer elektrochemischen Ätztechnik erzeugt, die zu einer gesteuerten räumlichen Anordnung von Nanoröhren und nach abschließender Wärmebehandlung einer gut definierten kristallinen Struktur führt. Mikrobündel von konischen TiO_2 Nanoröhren zeigen eine gerichtete Bewegung sobald sie in einer wässrigen Lösung mit und ohne H_2O_2 dem UV-Licht ausgesetzt sind. Zwei verschiedene Bewegungsmuster wurden beobachtet, bezogen auf (i) die Generation der lokalisierten Nanobläschen an einer Seite der Struktur und (ii) die Aufladungseffekte aufgrund der photokatalytischen Zersetzung von H_2O_2 . Genaue morphologische und kristallstrukturelle Studien von Mikromotoren basierend auf der Anordnung von TiO_2 -Nanoröhren zusammen mit ihrer Bewegungseffizienz unter verschiedenen UV-Lichtintensitäten wurden durchgeführt, um die optimalen Versuchsbedingungen zu bestimmen und die damit verbundenen Bewegungsmechanismen zu definieren. Eine quasi-

geordnete Anordnung von TiO_2 -Nanoröhren führte zu verbesserten Mikromotoren mit potentielltem Potenzial für Umwelt- und biomedizinische Anwendungen, nicht nur aufgrund ihrer kostengünstigen Herstellungstechniken und leicht kontrollierbarer Kristallphase, sondern auch aufgrund des Blasenbildungsphänomens und des plausiblen hiermit beobachteten Bewegungsmechanismus. Nach unserem besten Wissen und Gewissen, gibt es keine Berichte über Mikrobündel aus Nanoröhren zusammengesetzt, die Transportfähigkeiten aufweisen. Wir berichten zum ersten Mal den effektive Frachttransport durch ein Mikrobündel von TiO_2 -Nanoröhren unter UV-Bestrahlung.

Die Analyse der erzielten Ergebnisse legt die Idee nahe, andere Materialien zu suchen, die ähnliche Antriebseigenschaften aufweisen können, insbesondere biokompatible Materialien, wie GaN. Proben von GaN Mikro- und Nanostrukturen beschichtete mit Ni Filmen von 5, 10 und 15 nm Dicke, wurden hergestellt. Die photokatalytischen Prozesse, die in GaN Mikro- und Nanostrukturen auftreten, wurden auch durch die Überwachung des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau bei Beleuchtung mit sichtbarem und UV-Licht untersucht.

III. Erfolgskontrollbericht

1. Der Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

Das im Rahmen der Vereinbarung zur Wissenschafts- und Technologiekooperation zwischen Deutschland und der Republik Moldau geförderte Forschungsprojekt adressierte maßgeblich die im März 2008 vereinbarten zentralen Absichten. Die wissenschaftliche Zusammenarbeit und der Ausbau der Beziehungen zwischen dem IFW Dresden und der Technischen Universität von Moldawien wurde nachhaltig gestärkt, so dass auch über die Förderperiode hinaus gemeinsame Forschungsinitiativen an der Schnittstelle von Physik, Materialwissenschaften, Chemie und Biologie in enger Kooperation vorangetrieben werden. Der Austausch von wissenschaftlichem Nachwuchs- und Fachpersonal war eine entscheidende Komponente, die zum Erfolg des Vorhabens beitrug. Wissenschaftler aus der Republik Moldau verbrachten insgesamt 19 Wochen am IFW Dresden, um entscheidende Charakterisierungen an den entwickelten TiO₂ Nanomotoren durchzuführen. Im Gegenzug gab es Gastaufenthalte von in Dresden beschäftigten Wissenschaftlern in Chisinau von insgesamt etwa 4 Wochen Länge. Hier wurden vor Allem die Ergebnisse kommuniziert, evaluiert und weitere Schritte sowie wissenschaftliche Anschlussmöglichkeiten erörtert.

Mit der Erforschung und erfolgreichen Erprobung von biokompatiblen und ferngetriebenen Nanomotoren, die sowohl in der Biomedizinischen Technik als auch für die Umweltreinigung und den biologischen Abbau verschiedener Schadstoffe angewendet werden können, stellte sich das geförderte Forschungsvorhaben den gesellschaftlichen Herausforderungen der Zukunft und erarbeitete die Grundlagen für produktübergreifende Schlüsseltechnologien, im Einklang mit den spezifischen Forschungsschwerpunkten des BMBF und der Akademie der Wissenschaften der Republik Moldau. Durch die Demonstration der effektiven Massenproduktion von Nanomotoren durch elektrochemische Anodisierung wurde der Grundstein für einen innovativen Technologietransfer gelegt.

2. Das wissenschaftlich-technisch Ergebnis des Vorhabens

Die wesentlichen Ergebnisse der zweiten Projektphase waren: Entwicklung und Optimierung einer massentauglichen Herstellungsprozesses für konische TiO₂-Nanoröhren mit definierten und durchstimmbaren Innen- und Außendurchmessern sowie einer vorbestimmten Kristallstruktur. Entwicklung einer Technologie zur Funktionalisierung dieser Nanoröhren mit katalytischen Nanopartikeln und zur Dotierung mit bestimmten Metallen um ihre photokatalytischen Eigenschaften zu verbessern sowie zum Befüllen mit metallischen Nanodrähten. Verwendung von in wässriger Lösung dispergierten Bündel dieser Nanoröhren als Nanomotoren und die detaillierte Untersuchung ihrer Bewegung unter UV-Bestrahlung in Verbindung mit der Beschreibung der entsprechenden Bewegungsmechanismen. Über die ursprüngliche Zielstellung hinaus wurden auch GaN-basierte Nanoröhren hergestellt die als Nanomotoren auch unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht verwendet werden können. Eine detaillierte Beschreibung der erzielten Ergebnisse in den einzelnen Arbeitspaketen ist dem Schlussbericht zu entnehmen.

Die mögliche Verwendung der beschriebenen Strukturen, bzgl. ihrer photokatalytischen Eigenschaften zum Schadstoffabbau, zusätzlich zu ihrer Röhrenform, machen sie zu perfekten Kandidaten für zukünftige "Mix & Destroy" Systeme. Sowohl Titandioxid-Strukturen als auch Galliumnitrid-Strukturen zeigen genau die asymmetrische Form, die für Mikromotoren passend ist, so dass ihre Bewegung eine Mikrovermischung im System induzieren und somit die Schadstoffabbaurate deutlich verbessern würde^[46].

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

Für die im Rahmen des Projektes erzielten Forschungsergebnisse wurden bereits zur Antragstellung, aber auch während der Laufzeit zahlreiche Anwendungsszenarien definiert. Diese sind im Abschlussbericht noch einmal zusammengefasst. Vor Allem der massentaugliche Herstellungsprozess der TiO₂ Nanomotoren und der mögliche Betrieb in physiologisch relevanten Flüssigkeitsmedien bezeichnen einen enormen Schritt im Innovationsprozess und stellen eine rasche Transferierung dieser Technologieplattform in wirtschaftlich verwertbare Prozesse in Aussicht. Da es sich bei dem geförderten Projekt, trotz des deutlichen Bezuges zu konkreten Anwendungsszenarien, um eine Grundlagenforschung handelt, kann eine chronologische Prognose der wirtschaftlichen Erfolgsaussichten in der derzeitigen Phase jedoch nicht erfolgen.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse, die im Rahmen des Projekts erhalten wurden, werden als Hintergrund für zukünftige Projekte dienen. Die Bearbeitung dieser zukünftigen Projekte wird auch mehr und mehr mit Beteiligung industrieller Partner, vor Allem aus der Umgebung der beiden beteiligten Projektteilnehmer, erfolgen um das hohe Anwendungspotenzial und die wirtschaftliche Anschlussfähigkeit der hier entwickelten Technologien auszuschöpfen. Außerdem werden sie die multidisziplinäre Zusammenarbeit zwischen den Forschern aus Deutschland und der Republik Moldau auch in Zukunft stärken um z.B. die gemeinsame Teilnahme an europäischen Förderprogrammen (z.B. Horizon-2020) zu ermöglichen. Hierfür gibt es bereits konkrete Vorbereitungen.

Die in Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse führten zu einigen Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und sind somit der internationalen wissenschaftlichen Gemeinde für weiterführende Forschungsvorhaben zugänglich. Eine Aufzählung der entstandenen Veröffentlichungen ist dem Abschlussbericht anhänglich. Zum Abschluss des Projektes wurden die finalen Ergebnisse auf der „3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering“ in Chisinau einem fokussierten Fachpublikum vorgestellt. Dazu diente ein eingeladener Vortrag von Prof. V. Fomin (IIN IFW Dresden) sowie ein weiterer Vortrag von Prof. I. Tiginyanu (TU Moldau). Darüber hinaus gab es im April 2015 auch eine öffentliche Vorlesung von Prof. I. Tiginyanu, in der die wissenschaftlichen Ergebnisse sowie das Gesamtkonzept der entwickelten Nanomotoren und deren Anwendungspotenziale der breiten Öffentlichkeit vorgestellt wurden. Von beiden Veranstaltungen gab es jeweils eine umfangreiche Fernsehreportage eines moldawischen Senders, in der die Projektarbeit nochmals öffentlichkeitswirksam hervorgehoben wurde. All diese Maßnahmen trugen entscheidend zu einer erhöhten Sichtbarkeit des Forschungsvorhabens und Attraktivität der wissenschaftlichen Landschaft in der Region der beteiligten Partner bei.

Auch der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses und der Qualifizierung von spezialisierten Fachkräften wurde im Laufe des Projektes Rechnung getragen. So konnte der auf Moldawischer Seite in diesem Projekt tätige Wissenschaftler, Mr. Mihai Enachi, im Juni 2015 seine Promotion zum Thema „Morphology and optical properties of nanocomposites based on semiconductor and dielectric matrices from InP, Al₂O₃ and TiO₂“ an der staatlichen Universität Moldau erfolgreich abschließen.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Es gab keine Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt hatten.

5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Wie im Punkt 3 beschrieben wurden die Möglichkeiten der Präsentation und Veröffentlichung der erzielten Ergebnisse in Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit genutzt. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es schwierig, bestimmte potenzielle Nutzer zu definieren um diese gezielt zu adressieren.

6. Die Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die Arbeit wurde in Übereinstimmung mit den Kosten- und Zeitplänen des Projekts umgesetzt.

Projektleiter

Prof. Dr. O. G. Schmidt`



Dresden, den 18.03.2016

Referenzen

- ¹ M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, S. Yoshikawa. *Chem. Lett*, **2000**, 29, 942.
- ² S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu. *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 6586.
- ³ H. Zhang, H. Zhao, S. Zhang, X. Quan. *Chem. Phys. Chem.*, **2008**, 9, 117.
- ⁴ A.G. Kontos, A.I. Kontos, D. S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras. *Nanotechnology*, **2009**, 20, 045603.
- ⁵ S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, M. Shirai. *Electrochemistry*, **2002**, 70, 418.
- ⁶ M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S. Yoshikawa. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, G488.
- ⁷ A. J. Frank, N. Kopidakis, J. Legemaat. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1165.
- ⁸ G. K. Mor, K. Shankar, O.K. Varghese, C.A. Grimes. *J. Mater. Res.*, **2004**, 19, 2989.
- ⁹ N. Lakshminarasimhan, E. Bae, W. Choi. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 15244.
- ¹⁰ G. K. Mor, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, K. Shankar, C.A. Grimes. *Nano Lett.*, **2007**, 7, 2356.
- ¹¹ O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes. *Sens. Actuator. B-Chem.*, **2003**, 93, 338.
- ¹² D. Manno, G. Micocci, R. Rella, A. Serra, A. Tauino, A. Tepore. *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, 54.
- ¹³ S. H. Oh, R.R. Finones, C. Daraio, L.H. Chen, S. Jin. *Biomaterials*, **2005**, 26, 4938.
- ¹⁴ H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Muller, J. Kunze, F. Muller, P. Greil, S. Virtanean, P. Schmuki. *J. Biomed. Mater. Res. A.*, **2006**, 77A, 534.
- ¹⁵ M. Guix, C. C. Mayorga-Martinez, A. Merkoçi, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 6285.
- ¹⁶ W. Gao, R. Dong, S. Thamphiwatana, J. Li, W. Gao, L. Zhang, J. Wang, *ACS Nano* **2015**, 9, 117.
- ¹⁷ L. Soler, S. Sánchez, *Nanoscale* **2014**, 6, 7175.
- ¹⁸ V. Magdanz, M. Guix, O. G. Schmidt, *Robotics Biomim.* **2014**, 1, 11.
- ¹⁹ M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, K. G. Ong, *Nanotechnology* **2006**, 17, 398.
- ²⁰ M. Enachi, O. Lupan, T. Braniste, A. Sarua, L. Chow, Y. K. Mishra, D. Gedamu, R. Adelung, I. Tiginyanu, *Phys. Status Solidi RRL* **2015**, 9, 171.
- ²¹ K. Zhu, T. B. Vinzant, N. R. Neale, A. J. Frank, *Nano Letters* **2007**, 12, 3739.
- ²² N. Lakshminarasimhan, E. Bae, W. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15244.
- ²³ J. Li, Z. Tang, Z. Zhang. *Electrochem, Solid State Lett.* **2005**, 8, 316.
- ²⁴ M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2007**, 11, 401.
- ²⁵ R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, 388, 431.
- ²⁶ S. H. Oh, R. R. Finones, C. Daraio, L. H. Chen, S. Jin, *Biomaterials* **2005**, 26, 4938.
- ²⁷ S. Giudicatti, S. M. Marz, L. Soler, A. Madani, M. R. Jorgensen, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 5892.
- ²⁸ J. Li, V. V. Singh, S. Sattayasamitsathit, J. Orozco, K. Kaufmann, R. Dong, W. Gao, B. Jurado-Sanchez, Y. Fedorak, J. Wang, *ACS Nano* **2014**, 8, 11118.
- ²⁹ M. Anpo and P. V. Kamat, *Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials*. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Eds, Springer, 2010, 757p.
- ³⁰ S. A. Jewett, M. S. Makowski, B. Andrews, M. J. Manfra, A. Ivanisevic, *Acta Biomaterialia*, **2012**, 8, 728.
- ³¹ M. Hofstetter, J. Howgate, M. Schmid, S. Schoell, M. Sachsenhauser, D. Adiguzel, M. Stutzmann, I. D. Sharp, S. Thalhammer, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2012, 424, 348.

- ³² M. Enachi, I. Tiginyanu, V. Sprincean, V. Ursaki, *Phys. Status Solidi RRL* **2010**, *4*, 100.
- ³³ T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, *J. Raman Spectroscopy* **1978**, *7*, 321.
- ³⁴ S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, *Phys. Rev.* **1966**, *154*, 522.
- ³⁵ F. Mou, Y. Li, C. Chen, W. Li, Y. Yin, H. Ma, J. Guan, *Small* **2015**, *11*, 2564.
- ³⁶ A. A. Solovev, Y. F. Mei, E. B. Urena, G. S. Huang, and O. G. Schmidt, *Small*, **2009**, *5*, 1688.
- ³⁷ M. T. Manjare, B. Yang, and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 4657.
- ³⁸ J. Li, G. Huang, M. Ye, M. Li, R. Liu, and Y. Mei, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 5083.
- ³⁹ V. M. Fomin, M. Hippler, V. Magdanz, L. Soler, S. Sanchez, O.G. Schmidt, *IEEE Trans. Robot.* **2014**, *1*, 40.
- ⁴⁰ Y. Hong, M. Diaz, U. M. Cordova-Figueroa, A. Sen, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1568.
- ⁴¹ K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385.
- ⁴² Q. Sun, Y. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18911.
- ⁴³ D. O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nature Mater.* **2013**, *12*, 798.
- ⁴⁴ S. Sanchez, A. A. Solovev, S. Schulze, O. G. Schmidt, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 698.
- ⁴⁵ S. Lebrette, C. Pagnoux, P. Abelard. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280*, 400.
- ⁴⁶ L. Soler, V. Magdanz, V. M. Fomin, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 9611.

Tagungen

1. Enachi M., Postolachi V., Ursachi V., Tiginyanu I. TiO₂ nanotubes doped by Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots and their application as nanomotors. 2nd Regional Workshop "Health Technology Management". Chisinau, Republic of Moldova. 2014, p.66.
2. Enachi M. TiO₂ nanotubular structures, synthesis and different applications. Humboldt Kolleg, Chisinau, Republic of Moldova 2015. p.22
3. Fomin V. M. Theory of catalytic micro- and nanoengines: From self-propulsion mechanisms to remediation of polluted water. 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Chisinau, Republic of Moldova, 24.09.2015.

Veröffentlichungen

1. Enachi M., Guix M., Braniste T., Postolache V., Ciobanu V., Ursaki V., Schmidt O. G., Tiginyanu I. Photocatalytic properties of TiO₂ nanotubes doped with Ag, Au and Pt or covered by Ag, Au and Pt nanodots. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, Vol. 51 (2015), Issue 1, p. 3-8. ISSN 0013-5739
2. Enachi M., Lupan O., Braniste T., Sarua A., Chow L., Mishra Y.K., Gedamu D., Adelung R., Tiginyanu I. Integration of individual TiO₂ nanotube on the chip: Nanodevice for hydrogen sensing. In: *Physica Status Solidi RRL*, 2015, Vol.9, p171-174.
3. Fomin, V.M. Theory of catalytic micro- and nanoengines: From self-propulsion mechanisms to remediation of polluted water, in: V. Sontea, I. Tiginyanu (Ed.), 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Volume 55 of the series IFMBE Proceedings, pp 25-29 (Springer, Singapore, 2016), Print ISBN: 978-981-287-735-2, Online ISBN: 978-981-287-736-9.

Es gibt noch zwei Artikel in der Vorbereitung für internationale Zeitschriften.

1. ISBN or ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Abschlussbericht zum BMBF Projekt Nanomotoren aus Titandioxid -Nanoröhrchen für Bio-Anwendungen (TiNaTEng)		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] TUM: Enachi, Mihail; Braniste, Tudor; Ciobanu, Vladimir; Postolache, Vitalie Ursaki; Veaceslav Tiginyanu, Ion ; IIN: Guix Noguera, Maria; Fomin, Vladimir M.; Schmidt, Oliver G.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2015	6. Veröffentlichungsdatum 31.03.2016
	7. Form der Publikation Bericht	
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Integrative Nanowissenschaften IFW Dresden Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden; Technische Universität der Republik Moldau, Bd. Stefan cel Mare 168, Chisinau, Rep. Moldau	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) D-53170 Bonn	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 01 DK13010	
	11. Seitenzahl 28 + 2	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) D-53170 Bonn	13. Literaturangaben: 46	
	14. Tabellen: 3	
	15. Abbildungen: 21	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Technische Informationsbibliothek Hannover (TIB), Deutsche Forschungsberichte Postfach 6080; 30060 Hannover 31.03.2016		
18. Kurzfassung Methoden und Technologien zur Herstellung von TiO ₂ -Nanoröhren mit definierten inneren und äußeren Durchmessern wurden entwickelt. Es wurden konische TiO ₂ -Nanoröhren mit von einem zum anderen Ende steigenden Innendurchmesser erschaffen. Sätze von Bündeln aus TiO ₂ Nanoröhren (Arrays) mit Innendurchmessern im Bereich von jeweils 40 nm bis 150 nm und Längen von 900 nm bis 30 µm wurden hergestellt. TiO ₂ -Nanoröhren mit Anatas-, Rutil- sowie gemischter Kristallstruktur, als auch amorphe und mit katalytischer (Au, Ag, Pt) Nanopartikel-Beschichtung, wurden hergestellt. Es wurden die optimalen Parameter bestimmt, um Nanostrukturen von Nickel in nanostrukturierten TiO ₂ -Röhrchenbündeln zu erhalten. Es wurden Mikromotoren basierend auf quasi-geordneten mikroskopischen Bündeln von TiO ₂ Nanoröhren mit einem Innendurchmesser von 120 nm hergestellt. Röhrchenförmige TiO ₂ -Strukturen wurden mit Nanopartikeln funktionalisiert oder mit Verunreinigungen dotiert, um ihre photokatalytischen Eigenschaften zu verbessern. Sätze von konischen TiO ₂ -Nanoröhren wurden mit Nanodrähten oder Nanoröhren aus Au, Ag, Pt, Fe oder Ni gefüllt. Ihr Verhalten im Wasser oder in verschiedenen Lösungen aus Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) und Wasser wurde untersucht. Die gerichtete Bewegung von Mikrobündeln aus konischen TiO ₂ -Nanoröhren wurde beobachtet, sobald die entsprechenden Nanoröhren in einem vertikal begrenzten Wasservolumen, sowohl mit als auch ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂), dem UV-Licht ausgesetzt wurden. Die deterministische Bewegung eines Mikrobündels von TiO ₂ -Nanoröhren wurde aufgezeichnet. Sie werden vermutlich durch eine Kombination aus katalytischer Gasblasenbildung und Diffusiophorese unter UV-Bestrahlung angetrieben.		
19. Schlagwörter: Nanotechnologie, Titandioxid (TiO ₂) Nanostrukturen, Nanoröhren, katalytische Motoren, Nanomotoren.		
20. Verlag	21. Preis	

ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report	
3. Title Final report of the BMBF project NanoEngines on titania nanotubes for biological applications (TiNaTEng)		
4. author(s) (family name, first name(s)) TUM: Enachi, Mihail; Braniste, Tudor; Ciobanu, Vladimir; Postolache, Vitalie Ursaki; Veaceslav Tiginyanu, Ion ; IIN: Guix Noguera, Maria; Fomin, Vladimir M.; Schmidt, Oliver G.	5. end of project 30.09.2015	
	6. publication date 31.03.2016	
	7. form of publication Report	
8. performing organization(s) (name, address) Institute for Integrative Nanosciences IFW Dresden, Helmholtzstraße 20, D-01069 Dresden; Technical University of Moldova, Bd. Stefan cel Mare 168, Chisinau, Republic of Moldova	9. originator's report no.	
	10. reference no. 01 DK13010	
	11. no. of pages: 28 + 2	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) D-53170 Bonn	13. no. of references: 46	
	14. no. of tables: 3	
	15. no. of figures: 21	
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date) Technische Informationsbibliothek Hannover (TIB), Deutsche Forschungsberichte Postfach 6080; 30060 Hannover 31.03.2016		
18. abstract: Methods and technologies for fabrication of TiO ₂ nanotubes with controlled inner and outer diameter were developed. TiO ₂ nanotubes with inner diameter gradient directed towards the nanotube axis were obtained. Sets of TiO ₂ nanotube arrays with inner diameter ranging from 40 nm to 150 nm and length from 900 nm up to 30 µm were prepared. TiO ₂ nanotubular samples with Anatase, Rutile and mixt crystal forms, as well as amorphous, coated with catalytic nanoparticles of metals (Au, Ag, Pt) were obtained. The optimal parameters in order to obtain nanostructures of Ni in nanostructured TiO ₂ array were determined. The micromotors based on quasi-ordered micrometric arrays of TiO ₂ nanotubes with the inner diameter of 120 nm were realized. The TiO ₂ tubular structures were functionalized with nanoparticles or doped with impurities to enhance their photocatalytic properties. TiO ₂ nanotubes sets with Anatase, Rutile and mixed crystalline structure were prepared. Sets of TiO ₂ nanotubes with the inner diameter gradient directed in the axial direction of the nanotube were filled with nanowires or nanotubes of Au, Ag, Pt, Fe, Ni. Their behavior in water or different solutions consisting of hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) and water was investigated. A directed motion of microarrays from TiO ₂ conical nanotubes was obtained once the related nanotubes were exposed to the UV-light both with and without hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) in confined spaces. Deterministic motion of a microarray of TiO ₂ nanotubes was recorded and is presumably associated with bubble-assisted propulsion and diffusiophoresis under UV-irradiation.		
19. keywords: nanotechnology, titanium dioxide (TiO ₂) nanotemplates, nanotubes, catalytic engines, nanomotors.		
20. publisher	21. price	