

Multikomponentelle Assemblierungen aus Halbleiter- und Edelmetallnanopartikeln

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

genehmigte Dissertation
von

Marina Rosebrock, M. Sc.

2024

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Nadja Carola Bigall
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese
Weiterer Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Tobias Beck
Tag der Promotion: 22.01.2024

für Emily und Martin Rosebrock

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	VII
Kurzzusammenfassung	XI
Abstract	XIII
Vorwort	XV
1 Motivation und Ziel der Arbeit	1
2 Grundlagen	5
2.1 Materialklassen	6
2.2 Nanopartikel	8
2.2.1 Halbleiternanopartikel	10
2.2.2 Metallische Nanopartikel	15
2.2.3 Halbleiter-Metall Kontakte	17
2.3 Nanopartikelsynthese	19
2.4 Nanopartikelassemblierungen (Gelierung)	24
2.4.1 Halbleiter-Metall Kontakte in Assemblierungen	27
2.5 Aerogele	30
2.5.1 Überkritische Trocknung	30
3 Literaturverzeichnis	33
4 Strukturkontrolle anisotroper Nanostäbchen in Gelnetzwerken	41
5 Ionisch Gelierte Halbleiter-Metall Nanopartikelnetzwerke	65
6 Fluoreszenzauslöschung in gemischten Halbleiter-Metall Nanopartikel-Gelnetzwerken	103
7 Interpenetrierte Halbleiter-Metall Netzwerke	131
8 Zusammenfassung	157
9 Ausblick	159
10 Lebenslauf	163
11 Wissenschaftliche Veröffentlichungen	165

DANKSAGUNG

Zuallererst möchte ich der wichtigsten Person für diese Arbeit danken, die mir zum einen einen sehr guten und einfachen Start in der Arbeitsgruppe ermöglicht hat. Zum anderen immer mit Ideen, Rat und Tat zur Seite stand. Die Kommunikation auf Augenhöhe war sehr angenehm und motivierend. Danke Nadja, dass du mich in deine Arbeitsgruppe aufgenommen hast und mir immer vollstes Vertrauen in meine selbstständige Arbeit entgegengebracht hast. Danke, dass ich diese Herausforderungen in deiner Gruppe meistern durfte. Und danke für deine Projektideen und dein Durchhaltevermögen bei Projektanträgen, die uns Doktoranden die Arbeit an spannenden Themen erst ermöglichen.

Ich danke den Gutachtern Prof. Dr. Nadja C. Bigall, Prof. Dr. Ulrich Giese und Prof. Dr. Tobias Beck, dass sie sich die Zeit genommen haben, meine Arbeit zu beurteilen. Ebenso danke ich Prof. Dr. Nadja C. Bigall, Prof. Dr. Ulrich Giese und Prof. Dr. Dr. h. c. Franz Renz, dass sie die Prüferfunktion am Tag der Disputation übernommen haben.

An dieser Stelle möchte ich auch allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Bigall, Dorfs und Lauth danken, die dazu beigetragen haben, dass ein sehr gutes Miteinander sowohl im Labor- und Büroumfeld, als auch bei anderen gemeinsamen Aktionen gelebt wurde. Danke Denis Pluta, Patrick Bessel, Daniel Kranz, Max Niemeyer, Björn Schremmer und Astita Dubey für die vielen Gespräche auch Abseits von Wissenschaft. Danke Denis Pluta, Sven Getschmann und Martin Rosebrock für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich möchte Dirk Dorfs für seine konstruktive und unterstützende Art danken, die er immer wieder im Rahmen von Ergebnisdiskussionen eingebracht hat. Seine Ideen haben Themen stets in gute Richtungen gelenkt und das Teilen seiner Expertise konnte viele Unklarheiten beseitigen.

Danke an Dániel Zábó: Thank you for your great supervision and support! You are master in the publishing process. You accelerated lab work like no one else. Your input and part in the manuscripts made average things become outstanding. You always provide nice ideas and inputs.

Des Weiteren möchte ich den Studierenden danken, die im Rahmen von Bachelorarbeiten (Jeffrey Appiah und Nadhir Fauzananto), Forschungspraktika (Katharina Kruppa, Natalie Borgartz, Jörn Baumgarten und Hannah Christmann) oder Masterarbeiten (Hannah Christmann) an meiner Forschung mitgewirkt haben. Mit Hilfe eurer Experimente konnten wir gemeinsam Themen auf ihre Tauglichkeit prüfen oder Prozesse optimieren. Danke für eure Zeit und euer Vertrauen in meine Betreuungskompetenz.

Ich danke Armin Feldhoff, Jan Miethe, Anja Schlosser, Pascal Rusch, Rebecca Graf, Patrick Bessel und Daniel Kranz für ihre TEM Messungen meiner Proben. Frank Steinbach danke ich für die Unterweisung für das REM-Gerät und seine Messungen meiner Proben sowie dem kompetenten Rat bei Fragestellungen und Problemen. Danke an Karen Hindrichs und Adrian Hannebauer für die Anfertigung von BET-Messungen. Danke Katharina Petrovič für die Messung meiner Proben mittels TGA. Danke an Hannah Bronner für die Porosimetriemessungen.

Im Rahmen der XPS-Nutzung und Wissensgenerierung danke ich Dirk Dorfs, Jannika Lauth, Andreas Schaate, Hadir Borg und Jannik Koch für die zielführenden Diskussionen und den gemeinsamen Lernprozess in Bezug auf die Messtechnik. Danke an Denis Pluta, Rebecca Graf und Dániel Zábó für den konstruktiven Austausch über Messwertdiskussionen.

Danke an Suraj Naskar, Dominik Hindrichs, Pascal Rusch, Rasmus Himstedt, Franziska Lübkemann-Warwas und Jan Miethe für den fachlichen Austausch bezüglich der optischen Spektroskopie und das Teilen eurer Expertise. Danke an Jakob Schlenkrich für die Messungen und Unterweisung am photoelektrochemischen Aufbau.

Ebenso möchte ich mich bei den Mitarbeitern Peter Mühr, Markus Köhler und Jan Kuckuck der institutseigenen Werkstatt für die Hilfe bedanken. Danke für eure Arbeiten und Konstruktionen, die die Laborarbeit erleichtert und bereichert haben.

Danke an unsere technischen leitenden und Verwaltungsangestellten Yvonne Gabbey-Uebe (PCI), Kerstin Janze (PCI), Kerstin Battermann (PCI), Fritz Schulze-Wischeler (LNQE), Oliver Kerker (LNQE), Christine Sabisch (LNQE) und Andrea Lissel (LNQE) für eure Arbeit, welche uns Doktoranden sehr viel Last abnimmt und viele Dinge erst möglich macht.

Auch gilt mein Dank allen meinen Wegbegleitern während Bachelor- und Masterstudium, ohne die ich nicht heute an diesem Punkt wäre. Ganz speziell Alexandra Seemann, Win Ying Tsang, Sinem Schmiel, Dennis Kliem, Josefine Hundt, Florian Böttcher, Max Niemeyer, Lailah Helmich und Tassilo Wanieck. Tassilo, dir ganz besonders. Unsere sehr effiziente zwei-Personen Lern- und Motivationsgemeinschaft war mir im Masterstudium ein sehr großer Dienst.

Felicitas Busch, dir danke ich für deine herzliche und offene Art. Für all die Gespräche, durch die wir uns immer wieder austauschen und entwickeln konnten. Ich bin sehr dankbar dafür, welchen Tiefsinn unsere Freundschaft über die Jahre entwickelt hat. Danke für deine Begleitung und Unterstützung während dieser fordernden Zeit.

Danke an Livia Maria DiCesare für unsere jahrelange Freundschaft und Laufgemeinschaft, die uns auch bei den widrigsten Wetterbedingungen zum Sport motiviert hat, um dem stressigen Studienalltag zu entfliehen. Fabian Friese, dir danke ich für deinen konstruktiven Austausch, der mir immer wieder positive Impulse geliefert hat. Danke für deine antreibende Art beim Joggen, die mir die nötige Motivation gibt, schneller zu laufen. Und Paul Haase, danke für deine professionelle Unterstützung bei

der Umsetzung von Covern für Fachzeitschriften. Danke an meine Freunde Theresa Ottmers, Nicole Klose, Tom Koerner, Daniela Palsbröcker und Sarah Eggers für eure Unterstützung.

Meiner Familie gilt ebenso ein großer Dank. Für die ununterbrochene Unterstützung auf meinem gesamten Weg hierher. Danke Mama, Papa und danke an meine Geschwister Anni, Domi, Nati und Menti! Ihr habt mich finanziell unterstützt, euch um Emily gekümmert, fachliche Fragestellungen diskutiert, wart immer da, wenn ich euch brauchte und/oder vieles mehr. Schön, dass es jeden einzelnen von euch gibt.

Der größte Dank gilt meiner Tochter Emily und meinem Mann Martin. Für eure Geduld, wenn es im Labor (mal wieder...) länger gedauert hat. Für euer Verständnis, wenn ich mich trotz Wochenende doch nochmal um Proben oder Messungen kümmern musste. Oder wenn ich so viel Zeit mit Forschung zu Hause am Computer oder auf Konferenzen und Tagungen verbracht habe. Danke für eure Unterstützung! Und dir Martin ganz besonderer Dank für dein Verständnis und die Übernahme sehr vieler meiner Aufgaben in stressigen Zeiten. Die letzten Jahre waren für uns beide eine enorme Weiterentwicklung. Ich bin dir dankbar, dass wir immer wieder einen gemeinsamen Nenner finden konnten und uns so zwar individuell, aber doch gemeinsam weiterentwickelt haben.

Diese Dissertation ist keine Arbeit einer Einzelnen. Sie ist vielmehr das Resultat von sehr gelungenem Teamwork auf vielen Ebenen.

Danke!

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die folgende Arbeit handelt von Nanopartikeln verschiedener Materialien und deren Assemblierung (Gelierung) mit Hilfe verschiedener Techniken. Konkret werden multi-komponentelle Systeme bestehend aus CdSe/CdS (Kern-Schale) Nanostäbchen und Au bzw. Pt Nanopartikeln und -kabeln (im Falle von Au) verwendet und als Modellsysteme zur Untersuchung der Eigenschaften der Netzwerkstrukturen genutzt. Hierbei finden verschiedene Gelierungsmethoden Anwendung, die einen direkten Einfluss auf die Partikel-Konnektivität und deren elektronischen Ladungsaustausch nehmen. Konkret handelt es sich zum einen um oxidative Assemblierungsprozesse mittels Wasserstoffperoxid und zum anderen um Gelierungsmethoden mittels Ionen (Ba^{2+} , Ca^{2+} , S^{2-} , Y^{3+} und Yb^{3+}). Es wird zunächst untersucht, welchen Einfluss diese verschiedenen Gelierungsmittel auf die resultierende Anordnung anisotroper CdSe/CdS Nanostäbchen innerhalb eines Netzwerkes nehmen (siehe Kapitel 4). Desweiteren werden kolloidale Mischungen von halbleitenden CdSe/CdS Nanostäbchen und Au Nanopartikeln in unterschiedlichen Partikelverhältnissen durch verschiedene Kationen (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} und Yb^{3+}) geliert. Die Mischgele werden hinsichtlich der Struktur im resultierenden Netzwerk untersucht (Kapitel 5). In diesem Zusammenhang werden die spektroskopischen Eigenschaften der Systeme umfangreich analysiert. Unter Anwendung von Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) werden die Bindungszustände auf den Oberflächen der gemischten Systeme genauer untersucht, um Rückschlüsse auf die möglichen Gelierungsmechanismen zu erhalten. Um den Ladungsträgertransport in halbleitenden CdSe/CdS Nanostäbchen-Netzwerken mit einer experimentellen Methode nachzuvollziehen, werden gemischte CdSe/CdS:Au Gele mit unterschiedlichen Nanostäbchen zu Nanopartikel-Verhältnissen durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid hergestellt und spektroskopisch charakterisiert. Durch die Variation des Au-Nanopartikelanteils werden im System statistisch verteilt Bausteine zum Auslösen des Ladungsträgertransfers eingebaut. Diese werden abschließend dazu genutzt, um die Distanz, die ein photonisch generierter Ladungsträger in Form eines Elektrons im Verbund der Halbleiternanostäbchen zurücklegen kann, zu quantifizieren. Siehe hierzu Kapitel 6. Kapitel 7 umfasst die Arbeiten an Strukturen, die als interpenetrierte Netzwerke bezeichnet werden können. Hierbei werden Au-Nanodrähte mit CdSe/CdS-Nanostäbchen kombiniert und so ein durchwachsenes Netzwerk erhalten. Die strukturellen Unterschiede werden mit Hilfe von Elektronenmikroskopie (TEM und REM) untersucht. Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der interpenetrierten Netzwerke werden Photoelektrochemische Messungen verwendet.

Schlagnworte: Nanopartikel, Gelierung, Multikomponentell, Halbleiter, Edelmetall

ABSTRACT

The following work is about nanoparticles of different materials and their assembly (gelation) using different techniques. Specifically, multicomponent systems consisting of CdSe/CdS (core-shell) nanorods and Au or Pt nanoparticles and nanowires (in case of Au) are used as model systems to investigate the properties of the network structures. Various gelation methods are applied here, which have a direct influence on the particle connectivity and their electronic charge exchange. Specifically, these are oxidative assembly processes using hydrogen peroxide on the one hand and gelation methods using ions (Ba^{2+} , Ca^{2+} , S^{2-} , Y^{3+} and Yb^{3+}) on the other. The influence of these different gelling agents on the resulting arrangement of anisotropic CdSe/CdS nanorods within a network is first investigated (see chapter 4). In the further course, the effect of spherical metal nanoparticles on the gelation with semiconducting CdSe/CdS nanorods by means of cations (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} and Yb^{3+}) is investigated (chapter 5). In this context, the spectroscopic properties of the systems are extensively analysed. By means of X-ray photon spectroscopy (XPS), the binding states of the mixed systems are investigated in more detail in order to draw conclusions about the possible gelation mechanisms. In order to analyze the charge carrier transport in semiconducting CdSe/CdS nanorod networks with an experimental method, mixed CdSe/CdS: Au gels with different nanorod:nanoparticle ratios are prepared using hydrogen peroxide and spectroscopically characterised. By varying the Au nanoparticle fraction, building blocks are incorporated into the system in a statistically distributed manner to quench charge carrier transfer. Finally, these are used to quantify the distance that a photonicly generated charge carrier in the form of an electron can travel in the backbone of semiconductor nanorod networks, see chapter 6. Chapter 7 covers work on structures that can be described as interpenetrated networks. Here, Au nanowires are combined with CdSe/CdS nanorods to obtain a interpenetrated networks. The structural differences are intensively investigated by electron microscopy (TEM and SEM). Photo-electrochemical measurements are used to characterize the electronic properties of the interpenetrated networks.

Keywords: Nanoparticles, Gelation, Multicomponent, Semiconductors, Noble Metal

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Oktober 2017 und Mai 2023 in der Forschungsgruppe Funktionale Nanostrukturen von Prof. Nadja C. Bigall und zeitweise von apl. Prof. Dirk Dorfs und Dr. Dániel Zábó am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover betreut. Die Arbeit wird kumulativ angefertigt und setzt sich aus vier Publikationen mit Erstautorenschaften zusammen, welche in renomierten wissenschaftlichen Fachzeitschriften publiziert wurden. Weitere Publikationen, an denen ich mitgewirkt habe, befinden sich in der vollständigen Publikationsliste im Anhang.

Die Mitwirkung der Autoren in den vorliegenden Publikationen setzt sich wie folgt zusammen:

„Controlled Morphological Arrangement of Anisotropic Nanoparticles *via* Oxidation of Ionic Crosslinking“: *SMALL STRUCTURES*, **2023**, DOI: 10.1002/sstr.202300186

M. Rosebrock	Planung, Synthese, Spektroskopie (Messung und Auswertung), REM (Messung und Auswertung), TEM (Auswertung), Verarbeitung der experimentellen Daten, Ergebnisdiskussion, Verfassen der schriftlichen Arbeit
R. T. Graf	TEM (Messung)
D. Kranz	TEM (Messung)
H. Christmann	Synthese, Vorversuche
H. Bronner	Hg-Porosimetriemessungen, Ergebnisdiskussion
A. Hannebauer	BET-Messungen, Ergebnisdiskussion
D. Zábó	Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit, Ergebnisdiskussion
D. Dorfs	Ergebnisdiskussion
N. C. Bigall	Betreuung, Anleitung, Planung, Ergebnisdiskussion, Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit

„Morphological Control Over Gel Structures of Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks with Multivalent Cations“: *SMALL*, **2023**, DOI: 10.1002/sml.202206818

M. Rosebrock	Planung, Synthese, Spektroskopie (Messung und Auswertung), REM (Messung und Auswertung), TEM (Auswertung), XPS (Messung und Auswertung), Verarbeitung der experimentellen Daten, Ergebnisdiskussion, Verfassen der schriftlichen Arbeit
D. Zámbo	Ergebnisdiskussion, Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit
P. Rusch	TEM (Messung)
R. T. Graf	TEM (Messung)
D. Pluta	ICP-OES (Messung), Ergebnisdiskussion
H. Borg	Ergebnisdiskussion
D. Dorfs	Ergebnisdiskussion
N. C. Bigall	Betreuung, Anleitung, Planung, Ergebnisdiskussion, Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit

„Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks“: *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, **2021**, DOI: 10.1002/adfm.202101628

M. Rosebrock	Planung, Synthese, Spektroskopie (Messung und Auswertung), REM (Messung und Auswertung), TEM (Auswertung), Verarbeitung der experimentellen Daten, Ergebnisdiskussion, Verfassen der schriftlichen Arbeit
D. Zámbo	Ergebnisdiskussion, Verfassen der schriftlichen Arbeit
P. Rusch	TEM (Messung)
D. Pluta	ICP-OES (Messung)
F. Steinbach	REM (Messung)
P. Bessel	XRD (Messung)
A. Schlosser	TEM (Messung)
A. Feldhoff	STEM, TEM-EDXS (Messung)
K. D. Hindricks	BET (Messung und Auswertung)
P. Behrens	Ergebnisdiskussion
D. Dorfs	Ergebnisdiskussion, Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit
N. C. Bigall	Betreuung, Anleitung, Planung, Ergebnisdiskussion, Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit

M. Rosebrock	Planung, Synthese, Spektroskopie (Messung und Auswertung), REM (Messung und Auswertung), TEM (Auswertung), Verarbeitung der experimentellen Daten, Ergebnisdiskussion, Verfassen der schriftlichen Arbeit
J. Schlenkrich	(Photo-)Elektrochemische Messung und Auswertung
H. Christmann	Synthese
R. T. Graf	TEM (Messung)
P. Bessel	TEM (Messung)
D. Dorfs	Ergebnisdiskussion
D. Zámbo	Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit, Ergebnisdiskussion
N. C. Bigall	Betreuung, Anleitung, Planung, Ergebnisdiskussion, Korrektur und Ergänzung der schriftlichen Arbeit

KAPITEL 1

MOTIVATION UND ZIEL DER ARBEIT

Von Menschen hergestellte Nanopartikel finden schon seit mehreren hundert Jahren Anwendungen in vielfältigen Bereichen, wie z. B. plasmonische Gold-Nanopartikel in gefärbten Gläsern von Kirchenfenstern. Diese waren eher ein zufälliges Produkt, ohne dass die Anwender über fundierte Kenntnisse der Theorie hinter der Nanochemie verfügten. Durch wissenschaftlichen Fortschritt und die Motivation der Menschheit, Phänomene fachlich fundiert zu beschreiben und zu erklären, haben sich Themengebiete immer weiter spezialisiert und weiterentwickelt. Durch die Erfindung und Nutzung von sensiblen Messtechniken und einer immer effizienteren Kommunikation von Forschungsergebnissen haben sich Nanopartikel und ihre Forschung zu einem sehr breiten Feld entwickelt. Durch den Vortrag des Physikers RICHARD P. FEYNMAN "*There's Plenty of Room at the Bottom*" im Jahr 1959 wurde das Interesse an Nanopartikeln weiter verbreitet.^[1] Die Rate der Publikationen unter dem Stichwort „Nano“ unterliegt einer stetigen Zunahme. Waren es zwischen den Jahren 1957 und 1990 im Schnitt deutlich unter 100 Publikationen pro Jahr, ist diese Zahl bis Mitte der 90er Jahre in den Bereich mehrerer Hundert Publikationen, über die 00er Jahre hin zu Tausenden zu letztendlich über 50.000 Publikationen im Jahr 2022 herangewachsen.^[2] Die Felder sind hierbei sehr vielfältig in den Bereichen von Medizin und Pharmazeutika, Sensorik und Elektrochemie, Katalyse, Energiegewinnung und -speicherung, Kosmetik, Farben und Lacke, Lebensmitteln und vielen weiteren zu finden.^[3] Allein diese breite Fächerung zeigt, dass Nanopartikel und die daraus resultierenden Produkte längst Einzug in das alltägliche Leben gefunden haben. Hochtechnisierte Produkte, wie beispielsweise kleinste elektronische Bauteile, wären ohne Kenntnisse über die zugrundeliegenden Mechanismen in der Nanochemie nicht in diesem Maße und in der Qualität herstellbar. Daher ist und bleibt es ein zentrales Bestreben, durch geeignete Grundlagenforschung neue Erkenntnisse zu gewinnen und diese im Rahmen des wissenschaftlichen Diskurses einer möglichst breiten Leserschaft zur Verfügung zu stellen.

Im Hinblick auf ihre Anwendungen bietet sich eine hohe Vielfältigkeit aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, die sich vom makroskopischen Material deutlich unterscheiden und im späteren Kapitel 2.2 näher beschrieben werden. Im Forschungsfeld der Nanopartikel gibt es eine große Bandbreite an Analysemethoden, welche ebenso von der Nanomaterialforschung profitiert und sich so stetig selbst verbessert. Durch die Möglichkeit

immer kleiner werdender Bauteile und deren präziser Fertigung (beispielsweise lokaler Speichermedien, Akkumulatoren, LED-Technik, nanostrukturierte Oberflächen und vielem mehr) sind Nanomaterialien ein wichtiger Faktor für den technologischen Fortschritt. Es gibt Bestrebungen, die Toxizität dieser kleinen Strukturen zu reduzieren, da sie aufgrund ihrer Größe ein Gefahrenpotenzial für Umwelt und Lebewesen darstellen können.^[4] In Abhängigkeit der Dosis besitzt prinzipiell jede Substanz eine Toxizität. Persistenz gegen biologische Abbaumechanismen, Lungengängigkeit und die prinzipielle Fähigkeit der Partikel über die Haut in Körper von Lebewesen einzudringen sind Problemstellungen, die besonderer Aufmerksamkeit bedürfen. Mit dem bloßen Auge sind Nanopartikel nicht sichtbar und die entsprechenden Nanopartikelmaterialien nur als Ensemble wahrnehmbar (beispielsweise farbige Kolloide oder Beschichtungen), andere wiederum sind gänzlich unsichtbar (z. B. transparente UV Absorber wie TiO₂ oder ZnO). Daher beschäftigt sich ein nicht unerheblicher Teil der Nanomaterialforschung mit eben diesen Herausforderungen, um einen möglichst sicheren und umweltschonenden Einsatz von Nanomaterialien zu gewährleisten.^[5,6] Es bieten sich daher neuen Chancen, wenn Nanopartikelbausteine durch kontrollierte Assemblierungen zu größeren Struktureinheiten zusammengeschlossen werden, wodurch sich ihre Handhabung verbessern kann. Es findet so eine Verbrückung nanoskopischer Eigenschaften in makroskopischen Materialien statt. Ebenso entstehen gänzlich neue Eigenschaften durch den Nanopartikelverbund, die weder in kolloidalen Lösungen, noch im makroskopischen Festkörper beobachtet werden können.^[7,8,9,10,11] Speziell Assemblierungen von Nanopartikeln weisen ein großes Oberflächen zu Volumen-Verhältnis auf, wodurch besonders wichtig ist, die hergestellten Materialien mit den nötigen Sicherheitsvorkehrungen zu handhaben. Diese können aufgrund ihrer Struktur in die Raumluft und somit in die Atemwege von Lebewesen gelangen.

Materialwissenschaftler haben neben der Funktionalität der Nanomaterialien ebenso den Anspruch, dass diese im Sinne großtechnischer Anwendung gut prozessierbar und wirtschaftlich einsetzbar sind.^[12] Während bei Nanopartikeln ihre großtechnische Synthese, Charakterisierung und Nutzung in Form der individuellen Bausteine bereits industriell eingesetzt werden, sind speziellere Techniken wie die Assemblierung zu Netzwerken primär Bestandteil der Grundlagenforschung.^[13] Durch geeignete Assemblierungsmethoden bleiben die Eigenschaften der Nanopartikel zum großen Teil erhalten und neue Eigenschaften werden generiert. Die Art der Konnektivität der Partikel spielt hierbei eine zentrale Rolle. Durch die Bildung der Nanopartikelnetzwerke wird zusätzliche eine Brücke für weitere Anwendungen geschlagen, welche nicht durch Einsatz kolloidaler Nanopartikellösungen realisierbar sind. Ebenso sind mit Hilfe der Assemblierung neue Kombinationen von Materialien möglich, die sonst nur schwer synthetisch in Form von Heteropartikeln zugänglich sind.

Die vorliegende Arbeit siedelt sich im Bereich der Grundlagenforschung an. Sie umfasst zunächst die Synthese von Nanopartikeln, welche sich maßgeblich an der gängigen Literatur orientiert. Hierzu gehört ebenso die Methode des Phasentransfers, mit deren Hilfe sich Nanopartikel durch geeignete Syntheseparameter in einem gewünschten Medium (beispielsweise der Wechsel von unpolarem Lösungsmittel ins wässrige Medium) dispergieren lassen. Im Rahmen der Arbeit werden multikomponentelle Nanopartikelnetzwerke hergestellt. Diese werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften intensiv spektroskopisch und strukturellchemisch analysiert. Es wird untersucht, wie sich die Kombina-

tion aus Halbleiter und Metall im Netzwerk verhält. Durch den Einsatz verschiedener Assemblierungsmethoden (oxidativ oder ionisch induziert, siehe Kapitel 2.4) wird untersucht, welchen Einfluss diese auf die resultierende Struktur der entstandenen Gelnetzwerke haben. Mit Hilfe von Gold-Nanodrähten werden interpenetrierte Halbleiter-Metall-Assemblierungen hergestellt, welche eine neuartige nanostrukturierte Art von Partikelnetzwerken darstellen.

Die zentrale Fragestellung der Arbeit beschäftigt sich mit der Art und Weise der Partikelverknüpfung innerhalb des Nanopartikelnetzwerkes. Die Anordnung der Bausteine zueinander lässt sich durch die Wahl des Gelierungsmittels maßgeblich beeinflussen (siehe hierzu Kapitel 4). Speziell wird die Anordnung anisotroper CdSe/CdS Nanostäbchen untersucht. Hierbei gibt es zwei grundlegend strukturelle Unterschiede in der Anordnung untereinander: 1) Seite-an-Seite und 2) Spitze-an-Spitze Anordnungen. Durch den Eintrag von Metallpartikeln in das Netzwerk und die unterschiedliche Art der Anbindung dieser ergeben sich neue Eigenschaften der Materialien (siehe Kapitel 5). Es wird zusätzlich untersucht, wie sich optisch angeregte Ladungsträger innerhalb des Netzwerkes verhalten (Kapitel 6). Ziel der Arbeit ist ebenso, eine völlig neue Art von Material herzustellen, welches als interpenetriertes Gelnetzwerk bezeichnet werden kann (siehe Kapitel 7). Hierbei sind zwei Arten der Materialien als Netzwerke ineinander verwoben, wobei durch das autarke CdSe/CdS Netzwerk eine selbsttragende Struktur generiert wird. Konkret handelt es sich um CdSe/CdS Halbleiter-Nanostäbchen und Gold-Nanodrähte. Neben der Synthese dieser Strukturen ist ein weiteres Bestreben, die Mechanismen der jeweiligen Gelierungen zu beschreiben.

Die Vorteile dieser Materialien bestehen explizit darin, dass sie durch Mischung verschiedener Partikelarten hergestellt werden können. Somit ist eine sehr simple Einstellung des Halbleiter:Metall-Verhältnisses möglich, wodurch maßgeblicher Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften genommen werden kann. Zwar können Heteropartikel aus Halbleitern und Metallen auch direkt synthetisiert werden, allerdings ist das Halbleiter:Metall-Verhältnis dann für alle Partikel gleich, sodass dieses im Nachgang nicht mehr geändert werden kann. Durch die Mischung von verschiedenen Partikeln können beispielsweise größere Metallomänen in das Netzwerk eingebracht werden, ohne jedoch größere Edelmetallmengen auf jeden einzelnen Partikel aufwachsen zu müssen. Desweiteren bieten die verschiedenen Gelierungstechniken einen zusätzlichen Parameter zur Einstellung der Eigenschaften, indem die Verknüpfung der Partikel im Netzwerk gesteuert werden kann. Die Verwendung von Ionen zur Herstellung der resultierenden Netzwerkstrukturen bietet neben der Verknüpfungskontrolle (nach Auswahl des geeigneten Ions) eine sehr milde Gelierungsalternative zur gängigen Gelierung mit Oxidationsmitteln wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, welches sich nicht für alle Arten von Nanopartikeln eignet. Auf der anderen Seite ist die Oxidation der Liganden mit Wasserstoffperoxid im Falle von Edelmetallnanopartikeln zu schwach, sodass eine Netzwerkbildung mehrere Tage in Anspruch nehmen kann. Die Verknüpfung reiner Edelmetallnanopartikel mit Hilfe von Ionen ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen, sodass hier eine deutlich schnellere Prozessierung möglich ist.

Halbleiter-Metall Kontakte stellen eine interessante Kombination dar, wenn Ladungsträger - die beispielsweise optisch im Halbleiter angeregt werden - innerhalb der Struktur

separiert werden sollen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Strukturen bieten daher ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der Photokatalyse und sollen als Grundlage für die Gelierung anderer Materialien, wie beispielsweise die Verknüpfung Cadmium-freier Halbleiter mit Metallnanopartikeln, dienen.

KAPITEL 2

GRUNDLAGEN

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis der verwendeten Systeme benötigt werden. Dies umfasst eine Einordnung der verwendeten Materialien innerhalb der gängigen Materialklassen. Es findet eine Beschreibung der besonderen Effekte statt, durch die sich Nanomaterialien auszeichnen. Der Größenquantisierungseffekt in Halbleitermaterialien sowie Metallpartikel und Halbleiter-Metall-Kontakte werden näher beschrieben. Des Weiteren werden in diesem Kapitel die theoretischen Hintergründe für Nanopartikelsynthesen erklärt. Zuletzt wird das Augenmerk auf die Nanopartikelassemblierung, die sogenannte Gelierung, gelegt und die daraus resultierenden Strukturen sowie die Wechselwirkungen der Nanopartikel in diesen Anordnungen beschrieben.

Kapitelübersicht:

2.1	Materialklassen	6
2.2	Nanopartikel	8
2.2.1	Halbleiternanopartikel	10
2.2.2	Metallische Nanopartikel	15
2.2.3	Halbleiter-Metall Kontakte	17
2.3	Nanopartikelsynthese	19
2.4	Nanopartikelassemblierungen (Gelierung)	24
2.4.1	Halbleiter-Metall Kontakte in Assemblierungen	27
2.5	Aerogele	30
2.5.1	Überkritische Trocknung	30

2.1 Materialklassen

In der Materialchemie gibt es eine Vielzahl wichtiger Materialklassen, welche sich im Wesentlichen neben ihrer Bindungsart (ionische -, intermetallische - oder kovalent gebundene Verbindungen) durch ihre Kristallstruktur unterscheiden. Als prominentes Beispiel sei hier Kohlenstoff genannt. Er kann als Kristallstruktur sehr stabil und abriebstark in Form von Diamant oder als hexagonales Graphit auftreten. Letzteres weist zwar innerhalb der Schichten stärkere Bindungen als in Diamant auf. Durch die Schichtstruktur und deren schwache VAN DER WAALS-Wechselwirkung untereinander besitzt es aber dennoch Schmiermitteleigenschaften und unterscheidet sich so signifikant von Diamant.^[14] Nicht nur die Kristallstruktur, sondern speziell auch die Größe der Strukturen ist ein zentraler Einflussfaktor in Bezug auf die Eigenschaften eines Materials. So sind halbleitende Materialien unterhalb einer materialabhängigen Grenzgröße variabel in ihrer Energie der Bandlücke (siehe Kapitel 2.2.1) und metallisches Material bildet sogenannte lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen (Kapitel 2.2.2) aus, sobald eine bestimmte Größe der Bausteine unterschritten wird. Zunächst findet eine generelle Einteilung von Materialien in Metalle, Halbleiter und Isolatoren statt, da Erstere in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle einnehmen. Metalle, Halbleiter und Isolatoren unterscheiden sich in erster Linie durch ihre elektronischen Strukturen, welche anhand des Bändermodelles anschaulich erklärt werden können.

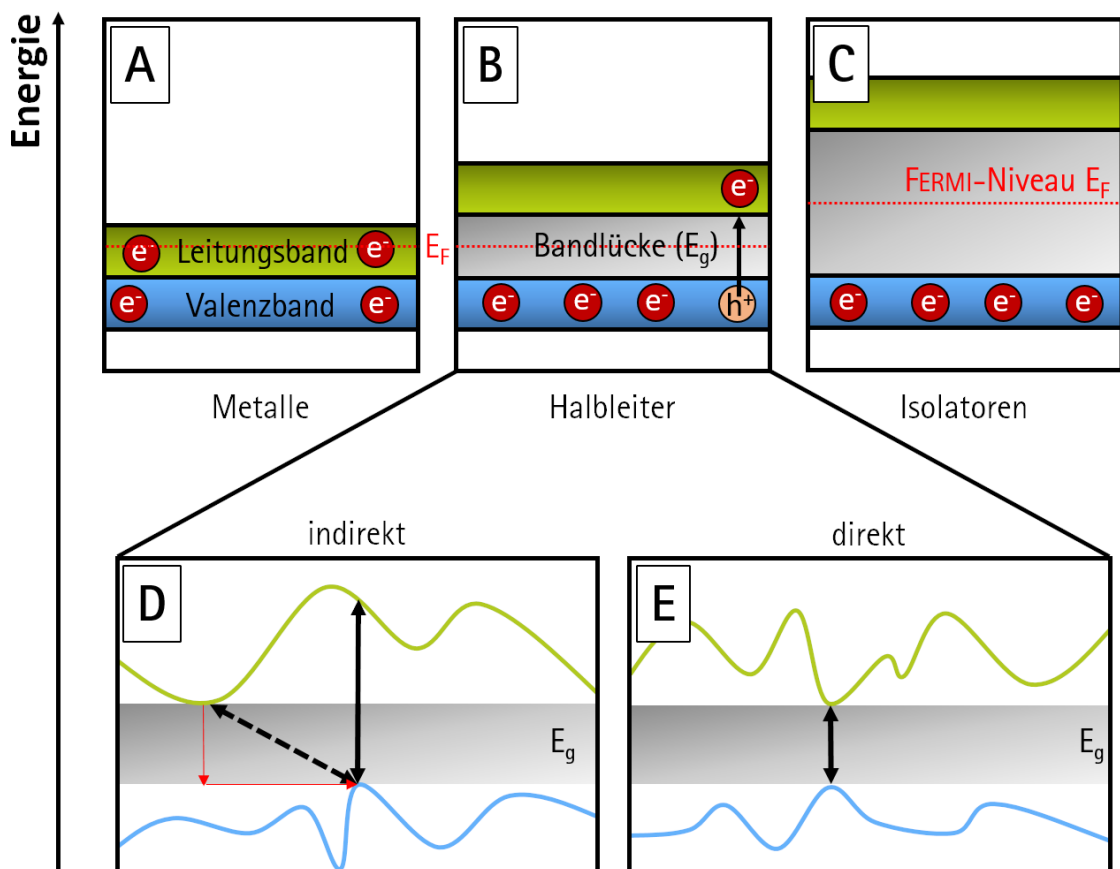


Abbildung 2.1: Illustration der verschiedenen Bandlücken anhand des Bändermodelles.

Das Bändermodell ist eine theoretische Betrachtungsweise der Anordnung von Ladungsträgern innerhalb von Feststoffen. Hierbei handelt es sich um eine quantenmechanische Betrachtung, die die Elektronenzustände im periodischen Gitter fest angeordneter Atomrümpfe beschreibt. Anhand der Bandstruktur und der Füllung der Bänder lassen sich Isolatoren, Halbleiter und Metalle unterscheiden, welche sich durch die Größe der jeweiligen Bandlücke sowie der Lage des FERMI-Niveaus voneinander abgrenzen.^[15] Abbildung 2.1 illustriert sehr stark vereinfacht die verschiedenen Arten der Bandlücken anhand des Bändermodelles. Die Bandlücken beschreiben den energetischen Abstand zwischen dem Valenz- und Leitungsband, dessen Wert mit E_g bezeichnet wird. Die sogenannten Bänder ergeben sich aus Energieflächen als periodische Funktion im reziproken Raum, welche sich durch die Gesamtheit der Energieflächen als elektronisches Bänderschema bilden.^[15] Die Bandlücke beinhaltet Energiewerte, bei denen keine elektrischen Zustände vorliegen und wird als verbotene Zone bezeichnet. Elektronen als Ladungsträger befinden sich in den jeweiligen Valenzbändern und verlassen diese nur, wenn von außen Energie für den Prozess der Anregung zugeführt wird. Diese kann, abhängig von der zu überwindenden Energie für die Bandlücke, thermisch oder optisch zugeführt werden. Zusätzlich wird bei Halbleitern zwischen direkten und indirekten Halbleitern unterschieden. Indirekte Halbleiter benötigen zur Anregung von Elektron zusätzlich eine Gitterschwingung (Abbildung 2.1D), das sogenannte Phonon, um in den angeregten Zustand überzugehen. Der Grund hierfür liegt im Photonenimpuls, der praktisch null ist.^[15] Bei direkten Halbleitern (Abbildung 2.1E) findet der Übergang des Elektrons ins Leitungsband senkrecht in der Bandstruktur statt. Dies wird als Prozess erster Ordnung bezeichnet und tritt statistisch sehr viel häufiger auf als Übergänge, die nicht senkrecht sind.^[15] Die energetischen Bänder sind im Material soweit ausgedehnt, wie der physikalische Raum dies zulässt. Daher unterscheiden Nanomaterialien sich signifikant vom korrespondierenden makroskopischen Feststoff. Im folgenden Kapitel 2.2 werden die Eigenschaften von Nanopartikeln näher betrachtet.

2.2 Nanopartikel

Als Nanopartikel werden unverbundene Feststoffpartikel bezeichnet, welche mindestens in einer Dimension eine Ausdehnung im Größenbereich von $1 - 100 \cdot 10^{-9}$ m (entsprechend 1 bis 100 nm) aufweisen.^[14] Die Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheiden sich stark vom makroskopischen Festkörper, welche als nanoskopische Effekte bezeichnet werden. Hierbei wirken sich sowohl die Größe (Größenquantisierungseffekt)^[16] als auch die Form der Partikel (0D, 1D, 2D oder 3D)^[16] auf die Wechselwirkung der Materie mit äußeren Einflüssen aus. Aufgrund des sehr großen Oberflächen zu Volumen Verhältnisses von Nanomaterialien weisen diese spezielle Oberflächeneffekte auf. Bei einem Nanopartikeldurchmesser von etwa 10 nm befinden sich ca. 15 % der Atome auf der Oberfläche (vgl. $< 1\%$ im makroskopischen Feststoff). Im Vergleich zum makroskopischen Feststoff finden sich beispielsweise niedrigere Schmelzpunkte für Nanomaterialien (Au 300 K für Nanocluster, 1338 K im makroskopischen Feststoff^[14]), welche mit dem Teilchenradius abnehmen.

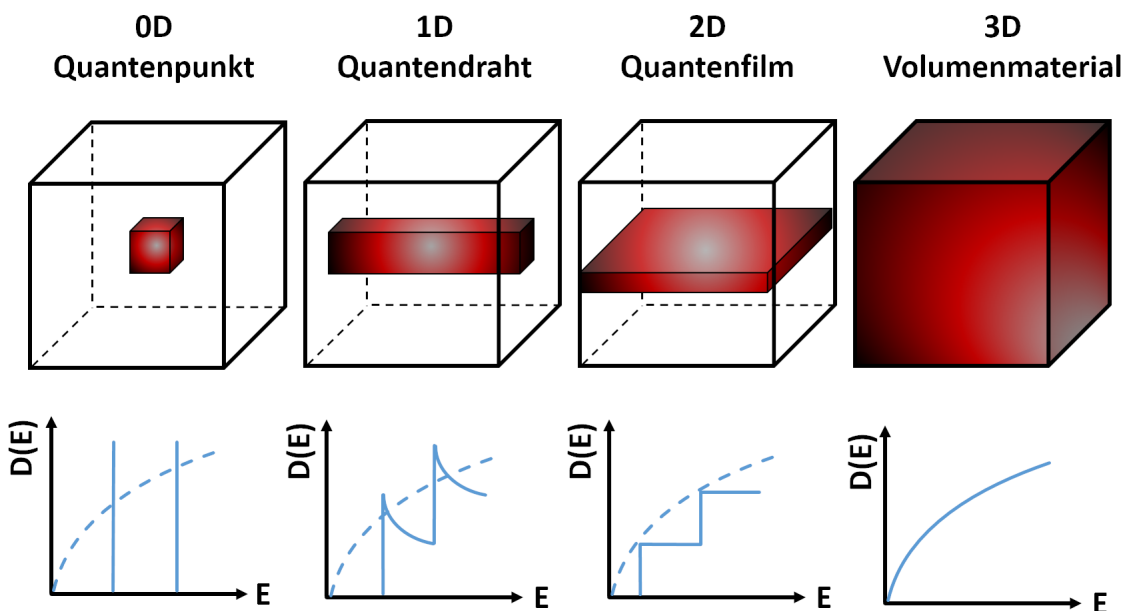


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Dimensionalität von Nanopartikeln mit der korrespondierenden Zustandsdichte. Eigene Darstellung nach AKKERMAN et al.^[16]

Abbildung 2.2 zeigt exemplarisch halbleitende Partikel unterschiedlicher Formen und deren Zuordnung zur jeweiligen Dimensionalität. Durch die Vergrößerung eines sogenannten Quantenpunktes (0D) in einer (1D, Nanostäbchen oder -drähte), zwei (2D, dünne Schichten, Filme) oder drei (3D, nanoporöse Materialien) physikalischen Dimensionen tritt eine Veränderung der elektronischen Struktur und damit einhergehend der räumlichen Ausdehnung von Wellenfunktionen auf. Neben den eindimensionalen Systemen finden sich auch Systeme mit gemischter Dimensionalität, wie es beispielsweise CdSe/CdS Kern/Schale Nanostäbchen sind. Hierbei befindet sich ein 0D-Kern innerhalb der elongierten 1D-CdS Schale.^[17] Diese Strukturen sind über keimvermitteltes Wachstum erhältlich^[17] und sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Synthese bereits gut erforscht^[18,19]. Im unteren Abschnitt der Abbildung 2.2 ist die Zustandsdichte als

Funktion der Energie aufgetragen.

Diese Wellenfunktionen können entweder einem Elektron, einem Loch oder beidem in Form eines Exzitons zugeordnet werden. Bei Exzitonen handelt es sich um Elektronen-Loch-Paare, welche durch äußere Anregung in Halbleitermaterialien generiert werden. Die Wellenfunktion beschreibt ein Kontinuum von Zuständen, welche sich entsprechend der Dimensionalität frei in einem Festkörper ausdehnen können. Durch die Beschränkung auf einzelne Partikel ergeben sich eine Vielzahl von Grenzen in Form von Oberflächen. Wenn das Partikel kleiner ist als der Exziton-BOHR-Radius, kommt es zur Diskretisierung elektronischer Zustände im Material. Der Exziton-BOHR-Radius wird als Abstand zwischen Elektron und Loch bezeichnet. Im Falle eines nulldimensionalen Quantenpunktes sind für die Zustandsdichte nur diskrete Energiewerte erlaubt. Dies wird dadurch hervorgerufen, dass die Elektronen sich nicht frei bewegen können und so diskreten Energien zugeordnet werden.^[20,16] Das Exziton ist in allen drei Raumrichtungen beschränkt. In eindimensionalen Quantendrähten ist die Ausdehnung nur innerhalb einer Raumrichtung möglich. Im Falle zweidimensionaler Plättchen oder Filme liegt nur für eine der drei Raumrichtungen eine Beschränkung vor. Die Zustandsdichte nimmt hierbei eine Stufenform an. Im Volumenmaterial sind hingegen alle Zustände unterhalb der Funktion einnehmbar.

Vereinfacht lässt sich sagen, dass Nanopartikel in ihren Eigenschaften sowohl von ihrer Größe als auch von ihrer Form abhängig sind. Hierdurch ergibt sich eine Eigenschaftens-Bandbreite innerhalb des selben Materials. Diese Eigenschaften hängen vor allem von den verwendeten Materialien ab, welche sich in folgenden Kapiteln auf die in der Arbeit verwendeten Arten von halbleitenden (Kapitel 2.2.1), plasmonischen (Kapitel 2.2.2) Nanopartikeln und die Kombination aus Halbleiter und Metall (Kapitel 2.2.3) beschränken. In der Arbeit werden keine heterostrukturierten Halbleiter-Metall-Partikel verwendet, jedoch werden Strukturen aus dieser Materialkombination mittels multi-komponenteller Gelierung generiert. Dadurch werden Halbleiter- und Metallpartikel so in Kontakt gebracht, dass ein Ladungsaustausch stattfinden kann.

2.2.1 Halbleiternanopartikel

Die Anwendungen von Halbleitern sind vielfältig. Sie werden beispielsweise in der Halbleitertechnik in Form von elektronischen Bauteilen als Dioden, Photodetektoren, in der Photovoltaik, chemischen Sensoren oder Katalysatoren verwendet. Speziell in optischen Anwendungen wird eine Besonderheit der halbleitenden Nanopartikel genutzt: der Größenquantisierungseffekt. Dieser Effekt kommt zum Tragen, wenn die Größe des Materials sehr klein wird und die Energieniveaus einen diskreten Zustand bekommen.^[21] Durch die Verkleinerung des Partikels nimmt der Abstand der Bandlücke des Halbleiters zu, wodurch die benötigte Energie für einen angeregten Zustand steigt.^[21] Der Größenquantisierungseffekt ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Hier findet ein Vergleich des makroskopischen Halbleiters mit dem Halbleiter in Nano-Größe bis hin zum Molekül statt. Die hierbei immer größer werdende Bandlücke trennt die diskreten Energieniveaus des Valenzbandes vom Leitungsband. Es entsteht der sogenannten *Quanten-confinement* Effekt (aus dem englischen *Einschluss, Begrenzung*), wenn das Partikel in seiner Ausdehnung maximal so groß ist wie die Größenordnung der Wellenlänge der elektronischen Wellenfunktion.^[22]

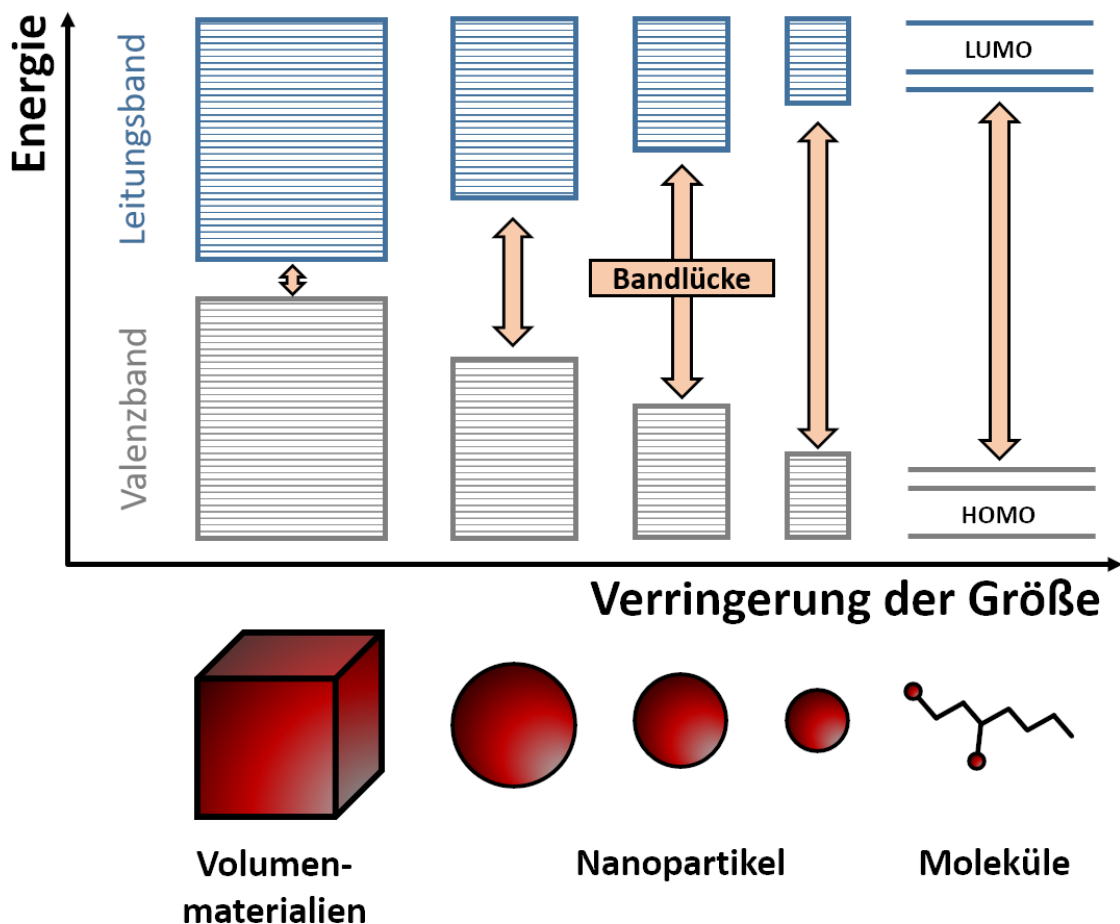


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Größenquantisierungseffektes anhand des Vergleichs von makroskopischem Feststoff mit Nanopartikeln unterschiedlicher Größe bis hin zum Molekül. Eigene Darstellung nach AKKERMANN et al.^[16]

Durch die partikelgrößenabhängige Bandlücke werden durch den Rekombinationspro-

zess von Elektron und Loch verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Lichtes emittiert. Diese können, je nach Material, den gesamten spektralen Bereich des sichtbaren Lichtes abdecken und so jede beliebige Farbe emittieren. Halbleiter als Fluorophore bieten gegenüber fluoreszierenden organischen Molekülen den Vorteil, dass hier eine sehr präzise Einstellung der Farbe erfolgt. Sie besitzen außerdem schmalere Emissionslinien und sind besser gegen optisches Ausbleichen geschützt.^[23,24]

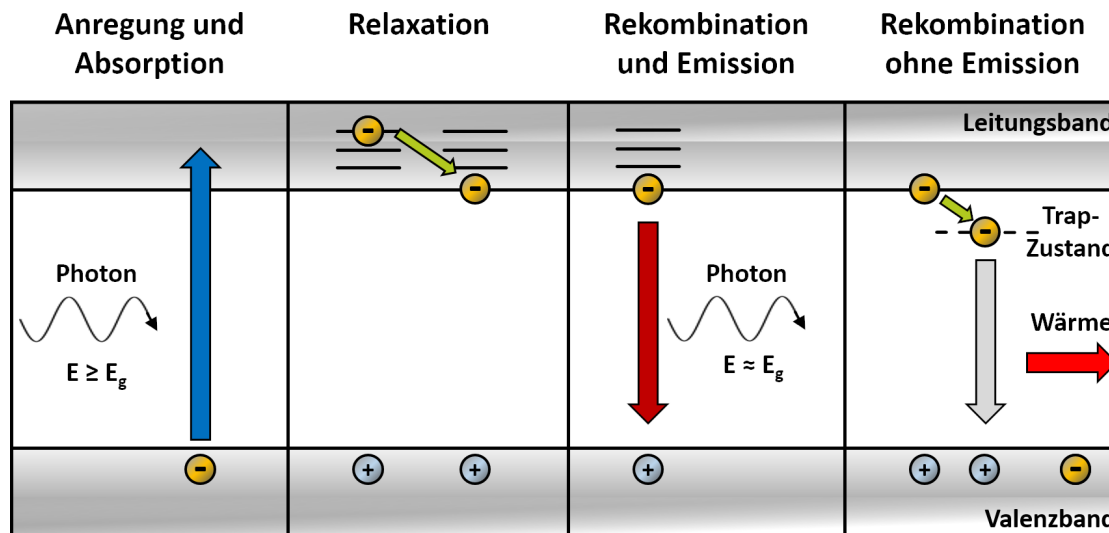


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen eines Halbleiters mit Licht. Die Energie des einfallenden Lichtes ist mindestens so groß wie die zu überwindende Bandlückenenergie. Eigene Darstellung nach AK-KERMAN et al.^[16]

Abbildung 2.4 zeigt die möglichen Wechselwirkungen eines direkten Halbleiters mit elektromagnetischer Strahlung, welche eine ausreichend hohe Energie zur Überwindung der Bandlücke besitzt. Hierbei werden nur Prozesse betrachtet, die nach vorheriger Absorption stattfinden. Darüber hinaus kann Licht von der Materie ebenso Reflektiert oder gestreut werden. Kommt es zu einer Anregung und Absorption des Photons, wird ein Elektron aus dem Valenzband in ein passendes Leitungsband angeregt. Welches Leitungsband involviert ist, hängt vorwiegend von der Höhe der Energie des eingestrahlteten Photons ab. Ist die Energie sehr viel höher als die Bandlückenenergie, befindet sich das Elektron in einem höher angeregten Zustand. Es kommt zu Relaxationsprozessen innerhalb des Leitungsbandes, bis sich das Elektron nahe der Bandkante im Leitungsband befindet.^[16] Vom Zustand der niedrigsten Energie im Leitungsband kann das Elektron einen der zwei möglichen Prozesse durchlaufen. I) Unter Emission von Licht rekombinieren und somit den Anregungsprozess umkehren. Hierbei fällt das angeregte Elektron vom Leitungsband zurück in das Valenzband und sendet hierbei Energie in Form von Photonen aus. Diese Energie entspricht etwa der Bandlückenenergie und ist üblicherweise kleiner, als die Energie des anregenden Lichtes. Dieser Prozess ist für die Fluoreszenzerscheinungen in halbleitendem Material verantwortlich und kann spektroskopisch in Form von Fluoreszenz-Quantenausbeute (PLQY) Messungen quantifiziert werden. Ebenso kann die Dauer des Prozesses mit Hilfe der Fluoreszenzlebenszeit (FLT) bestimmt werden. Dieser Prozess ist für indirekte Halbleiter sehr unwahrscheinlich, da

diese ein zusätzliches Phonon benötigen und wird daher vor allem in direkten Halbleitern beobachtet.^[16] II) Die Rekombination erfolgt strahlungslos. Hierbei gelangt das Elektron in einen sogenannten Fallenzustand, welcher vor allem durch Gitterdefekte hervorgerufen wird. Gitterdefekte entstehen durch die Einlagerung von Verunreinigungen, Fehlstellen oder auch falsch angeordnete Atome^[16] und können teilweise durch Temperaturbehandlung ausgeheilt werden. Durch die Fallen-Zustände werden innerhalb der Bandlücke weitere elektronische Zustände generiert, innerhalb welcher das Elektron mit dem Loch rekombinieren kann. Die Energie wird als Phonon (Gitterschwingung) in Form von Wärme abgeführt und es erfolgt keine Emission eines Photons.^[16] Ein weiterer Defekt in Halbleitermaterialien ist die Oberfläche an sich. Da Nanomaterialien verglichen mit ihrem Volumen einen sehr großen Oberflächenanteil besitzen, kommt dieser Effekt besonders zum Tragen.^[16]

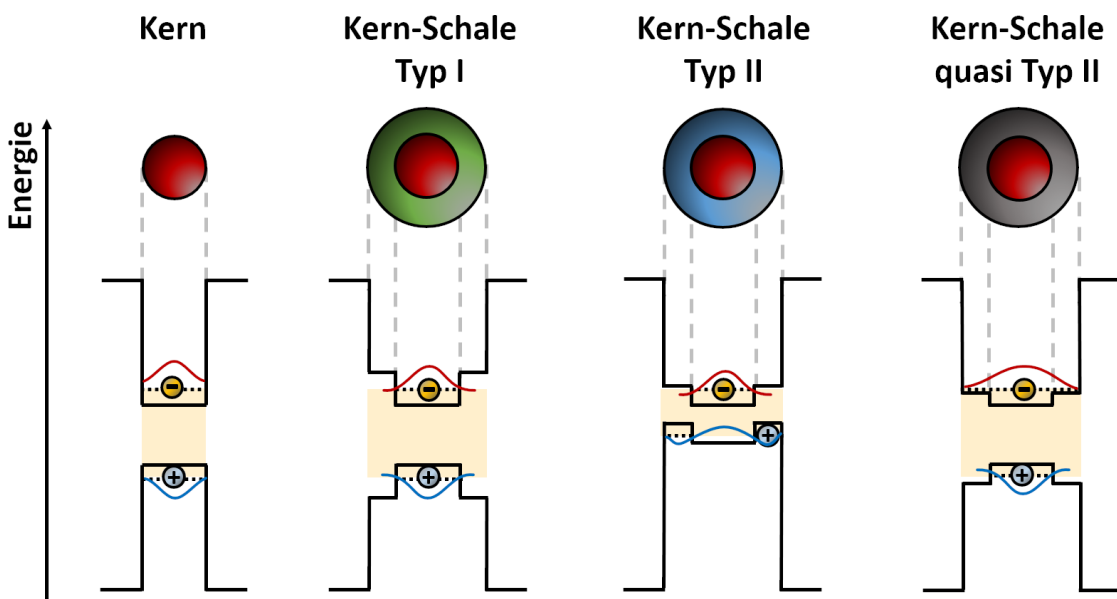


Abbildung 2.5: Typisierung von heterostrukturierten Halbleitern. Schematische Darstellung der verschiedenen Bandstrukturen und dazugehöriger Wellenfunktion eines Kerns sowie von Kern-Schale Partikeln unterschiedlichen Types. Eigene Darstellung nach PANFIL et al.^[17]

Bandstrukturen von halbleitenden Nanopartikeln können anhand verschiedener Typisierungen eingeordnet werden. Abbildung 2.5 zeigt eine solche Übersicht durch Darstellung der schematischen Bandstrukturen von Kern-Schale Nanopartikeln im Vergleich zum reinen Kern-Material. Hierbei sind Materialien im Heteropartikel streng voneinander getrennt. Durch die äußere Schale findet eine Passivierung des Kerns statt, welche ihn von externen Einflüssen abschirmt, die sich negativ auf die Fluoreszenz auswirken können.^[17] Kern-Schale Systeme des Typ I (beispielsweise CdSe/ZnS^[25,26,27]) zeichnen sich dadurch aus, dass sich sowohl Elektron als auch Loch im Kern befinden. Da sich viele Fallen-Zustände auf der Oberfläche von Nanopartikeln befinden^[16], schützt die Schale die im Kern sitzenden Ladungsträger vor einer Reaktion innerhalb dieser elektronischen Zustände. Durch diese Kombination von Kern und Schale werden höhere PLQY erzielt.^[17] In Typ II Halbleitern (wie beispielsweise CdSe/ZnSe^[28], CdS-nO₃^[29] CdS/Cu_{2-x}S^[30], ZnO/CuS^[31]) sind die Bandstrukturen von Kern und Schale

versetzt.^[17] Dieser Versatz führt dazu, dass Elektron und Loch sich in getrennten Bereichen befinden. Im Vergleich zu den jeweiligen reinen Halbleitern sind die Übergänge zu geringeren Energien verschoben^[17]. Das Elektron befindet sich in diesem speziellen Fall im Kern, wohingegen das Loch in der Schale lokalisiert ist. Durch die strukturelle Trennung von Elektron und Loch ist eine Rekombination unwahrscheinlicher. Daher eignen sich solche Strukturen vor allem für photokatalytische Prozesse^[30,31,17] und Photovoltaik^[30]. Eine anisotrope Schale bietet gegenüber sphärischen Schalen den Vorteil, dass die Ladungsträger räumlich stärker voneinander getrennt werden können.^[30] Innerhalb von quasi Typ II Kern-Schale Systemen liegt eine Delokalisierung des Elektrons vor. Dieses kann sich sowohl im Kern als auch in der Schale aufhalten. Das Loch hingegen ist im Kern der Struktur lokalisiert. Einige Beispiele für dieses System sind PbSe/CdSe^[32], InP/CdS^[33], Ag₂S/AgInS₂^[34] und CdSe/CdS^[35]. Durch die Delokalisierung des Elektrons innerhalb der Schale eignen sich quasi Typ II Halbleiter vor allem für die Energiegewinnung aus sichtbarem Licht. Die effektive Trennung von Elektron und Loch kann ebenso genutzt werden, um Oxidations- oder Reduktionsreaktionen an der Partikeloberfläche durchzuführen. Die im Rahmen der Arbeit verwendeten CdSe/CdS Nanostäbchen besitzen eine quasi Typ II Bandstruktur, welche sich durch die Netzwerkbildung zu Gelen durch eine größere Separation von Elektron und Loch auszeichnet (siehe Kapitel 2.4).

II-VI-Verbindungshalbleiter

Die in der Arbeit verwendeten Halbleiter beschränken sich auf CdSe und CdS, welche zu den II-VI-Verbindungshalbleitern zählen. Cadmium gehört den Elementen der Gruppe 12 an, Schwefel den Elementen der Chalkogene und somit der 6. Hauptgruppe. Abbildung 2.6 zeigt die Kristallstruktur von CdSe und CdS der hexagonalen Form. Diese wird als Wurtzit-Struktur bezeichnet. In der Wurtzit-Struktur sind die Sulfid- (bzw. Selenid-)Ionen in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp aus dem engl. *hexagonal closed packing*) angeordnet. Die tetraedrischen Zwischenräume sind alternierend mit Cadmium-Ionen besetzt. Jedes Cadmium-Ion ist so tetrahedral von vier Sulfiden (bzw. Seleniden) koordiniert.^[14] Durch die hexagonale Struktur des CdSe-Kerns ist es möglich, die CdS Schale ebenfalls mit hexagonaler Kristallstruktur aufzuwachsen. Mit dieser Kristallstruktur ist es möglich, elongierte CdSe/CdS Kern/Schale-Strukturen zu wachsen, welche nach der Synthese eine Stäbchenform besitzen.

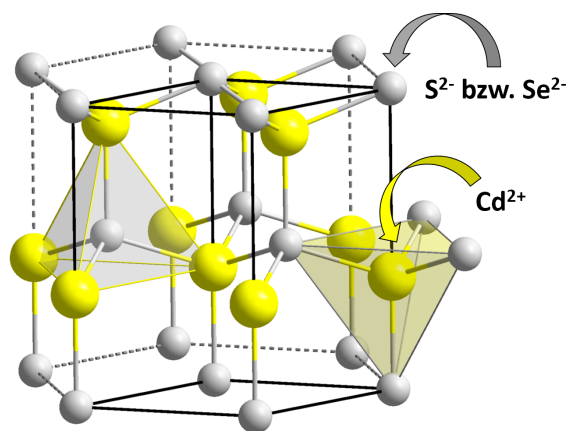


Abbildung 2.6: Kristallstruktur von CdSe bzw. CdS in der Wurtzit-Struktur. Bearbeitete Vorlage aus Wikimedia Commons.^[36]

2.2.2 Metallische Nanopartikel

Metallische Festkörper zeichnen sich durch einen starren Verbund von Atomrümpfen im Gitter aus, welche durch thermische Schwingungen in Bewegung sind. Die Atome sind dabei über Metallbindungen verbunden. Die Elektronen können sich im Festkörper frei bewegen und werden als delokalisiert bezeichnet. Von außen einfallendes Licht kann mit den Elektronen wechselwirken und es finden Intradbandübergänge statt, wobei Elektronen aus dem Valenzband über das FERMI-Niveau hinaus angeregt werden, zurückfallen und dadurch die typische metallische Farbe emittieren.^[37] So erscheint beispielsweise ein großer Festkörper aus Gold in einem gelblichem Glanz. Die freien Elektronen des Festkörpers schwingen im Kollektiv. Diese kollektiven Schwingungen werden als Plasmonen bezeichnet. Wird nun die Größe des Festkörpers auf den nanoskaligen Bereich verkleinert, können die Oberflächenplasmonen sich nur noch über einen kleinen und auf das jeweilige Partikel beschränkten Bereich ausbreiten.

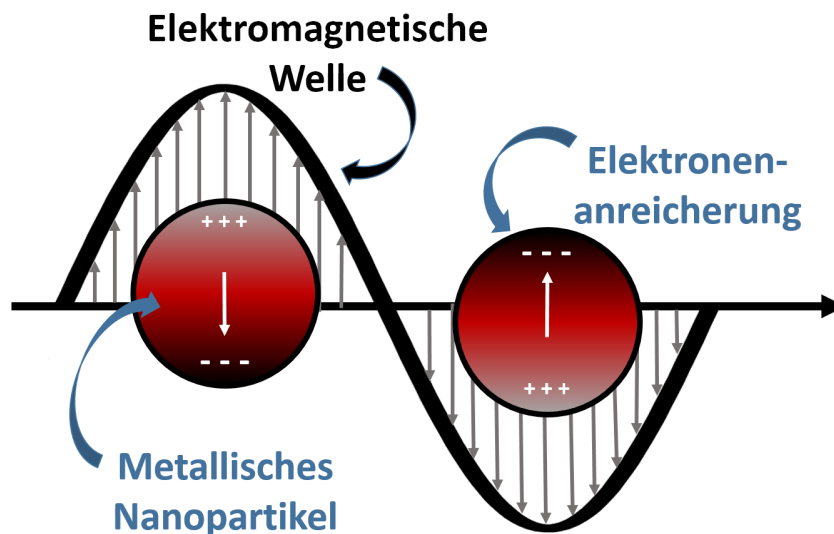


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Metallnanopartikeln in einem elektromagnetischen Feld. Eigene Darstellung nach KELLY et al.^[38]

Das Plasmon ist nun lokalisiert und die Wechselwirkung mit sichtbarem Licht kann durch den Effekt der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (aus dem englischen *localized surface plasmon resonance*, kurz: LSPR) beschrieben werden. Anregung mit sichtbarem Licht führt in diesem Fall zu einer stärkeren Absorption eines Teils des Lichtes. Dies ist für die charakteristischen Farben kolloidaler Metallpartikellösungen verantwortlich. Die LSPR ist nicht nur abhängig von Form und Größe des Partikels, sondern auch vom umgebenden Medium der Partikel in kolloidaler Lösung^[39,40]. Abbildung 2.7 zeigt schematisch zwei Metallnanopartikel im elektromagnetischen Feld. Durch die Anregung entsteht eine Ladungsträgerdichteoszillation innerhalb des jeweiligen Partikels. Dies führt zu einer Auslenkung der Ladungen im Feld, wodurch sich ein Elektronenüberschuss an der Oberfläche des Nanopartikels bildet. Durch COULOMB-Wechselwirkungen mit der positiven Ladung auf der gegenüberliegenden Seite des Partikels wirkt sich eine Rückstellkraft auf die ausgelenkten Elektronen aus und es entsteht eine Schwingung. Durch wiederholte Anregung und Auslenkung wird das Elektronenensemble mit einer durch die elektromagnetische Strahlung induzierte Frequenz in Schwingung versetzt, was bei bestimmten Wellenlängen zu Resonanzen führt.

Diese Resonanzfrequenzen hängen maßgeblich vom Material, der Umgebung und der Größe des Partikels ab.

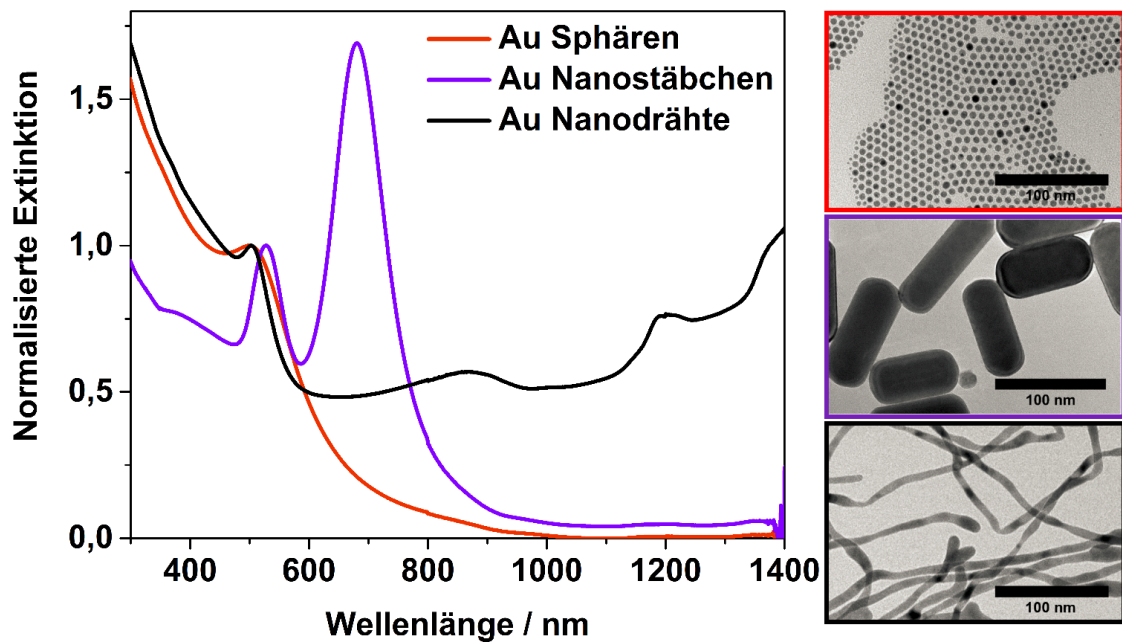


Abbildung 2.8: Extinktionsspektren von Gold Nanopartikeln mit verschiedenen Formen. Die Spektren sind im Bereich von 500 nm auf das Maximum normalisiert. Rechts in der Abbildung sind exemplarisch TEM Bilder (von oben nach unten) sphärischer Nanopartikel, Nanostäbchen und Nanodrähten aus eigener Goldsynthese gezeigt.

Im Extinktionsspektrum (Abbildung 2.8) von kolloidalen Goldnanopartikeln erscheint die Absorptionsbande in Abhängigkeit der Form und Größe. Die Breite und Position des Absorptionsmaximums enthält hierbei Informationen über die Größe der Partikel und die Größenverteilung.^[39,40,41] In Abhängigkeit der Partikelgröße verschiebt sich die Absorptionsbande zu höheren Wellenlängen mit steigendem Partikeldurchmesser (mit Ausnahme eines konstanten Bereiches um 529 nm für Partikeldurchmesser zwischen 7 nm und 13 nm).^[42] Sphärische Gold Nanopartikel unterscheiden sich in der Form der Absorptionskurve signifikant von anisotropen Partikeln und zeigen eine Absorptionsbande um 520 nm. Im Falle von Gold Metallnanostäbchen kann eine longitudinale und eine transversale Absorptionsbande beobachtet werden. Diese resultieren aus den beiden Ausdehnungen des Metallnanostäbchens, wobei die längere Ausdehnung zur Resonanzfrequenz bei größeren Wellenlängen gehört. Eine Verschiebung der longitudinalen Absorptionsbande zu höheren Wellenlängen resultiert dabei aus einem wachsenden Aspektverhältnis.^[43] Werden Nanodrähte mit diesen Strukturen verglichen, entsteht zusätzlich zur Absorption im Bereich um 520 nm (dem Durchmesser der Drähte zuzuordnen) eine weitläufige Absorptionsbande durch die lange Ausdehnung des Nanodrahtes.

Neben der beschriebenen Absorptionsfähigkeit der Metall-Nanopartikel von sichtbarem Licht ist vor allem die Eigenschaft Elektronen aufzunehmen ein zentraler Aspekt. In der vorliegenden Arbeit werden die Metall-Bestandteile innerhalb eines Halbleiternetzwerkes verwendet, sodass diese sich gezielt im Kontakt oder in geringer Distanz

zum Netzwerk befinden. Das nachfolgende Kapitel beschreibt näher, welche neuen Eigenschaften und Veränderungen sich durch den Halbleiter-Metall Kontakt ergeben.

2.2.3 Halbleiter-Metall Kontakte

Es gibt unzählige Arten von Hybridnanopartikeln wie beispielsweise Kern-Schale-Partikel, Heterodimere, Janus-Partikel oder verzweigte Partikel.^[44] Diese Partikel vereinen verschiedene Eigenschaften innerhalb eines Partikels, welche dadurch gänzlich neue Eigenschaften zeigen. Im Folgenden soll es ausschließlich um die Materialkombination von Halbleitern und Metallen gehen, welche in Kombination einen effektiven Ladungsträgertransfer aufweisen.^[45] Durch diese Änderung der elektronischen Struktur im Vergleich zum reinen Halbleiter stehen Anwendungen im Fokus, welche von beispielsweise lichtinduzierter Ladungsträgertrennung profitieren. Dies sind vor allem katalytische Prozesse sowie Anwendungen aus dem Bereich der Energiegewinnung aus dem elektromagnetischen Spektrum.

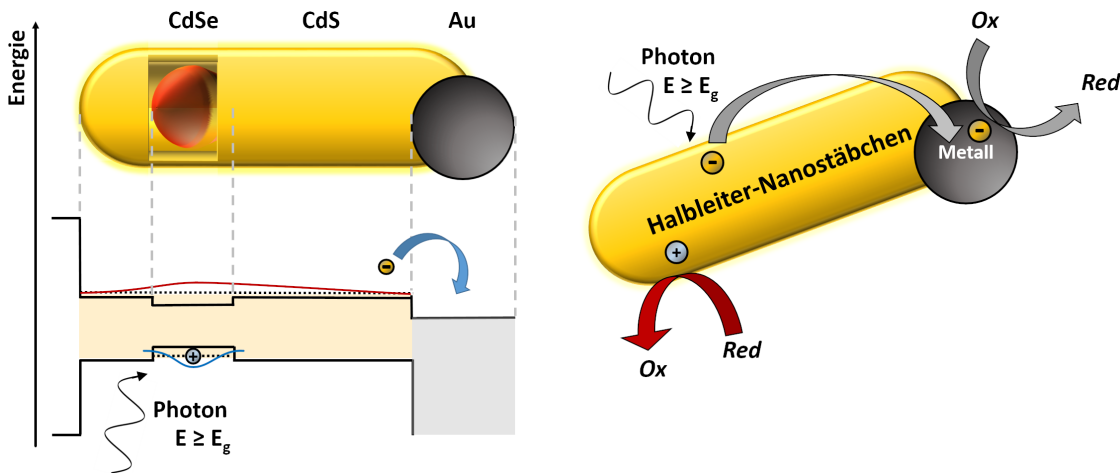


Abbildung 2.9: Links: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Halbleiter-Metall Kontaktes. Rechts: Halbleiter Nanostäbchen mit Metall Nanopartikel, welches an der Spitze des Halbleiters aufgewachsen wird. Eigene Darstellung nach WU et al.^[46] (Bandstruktur) und BANIN et al.^[47]

Abbildung 2.9 zeigt schematisch die Bandstruktur der verwendeten CdSe/CdS Nanostäbchen mit einem direkten Kontakt zu einem Metallpartikel. Das im Halbleiter angeregte Exziton wird aufgrund der quasi Typ II Struktur des CdSe/CdS getrennt. Das Loch verbleibt im CdSe Kern, wohingegen das Elektron über die CdS Schale delokalisiert ist. Durch den Kontakt zum Metall wandert das Elektron auf dessen Energieniveau, sodass das Elektron für eine strahlende Rekombination nicht mehr zur Verfügung steht. Im klassischen Halbleiter-Metall Kontakt kommt es zur Verzerrung der Bänder des Halbleiters zum Metall hin, sogenannte SCHOTTKY-Kontakte und daraus resultierende -Barrieren.^[48,49] Im Falle von Nanopartikeln wird nach aktuellem Stand der Wissenschaft diskutiert, ob hier ein SCHOTTKY-Kontakt vorliegen kann, da durch die limitierte Materialgröße möglicherweise nicht genügend Platz für eine Bandverzerrung

vorliegt.^[49] Die Gruppe um Smit zeigt, dass die SCHOTTKY-Barriere im Falle sehr kleiner Partikel Abhängig von sowohl Größe der Partikel, als auch der Art des Kontaktes ist.^[50] Für CdSe Nanostäbchen, auf welche Au auf die Spitzen aufgewachsen wurde, kann gezeigt werden, dass der SCHOTTKY-Kontakt im Nanomaterial eine deutlich niedrigere Energiebarriere aufweist als im makroskopischen Material (0,21 eV im Nanomaterial, 0,80 eV im Falle von makroskopischem Material).^[51] Die vorliegende Arbeit konzentriert sich in erster Linie auf die resultierenden optischen und elektrochemischen Eigenschaften der im Verlauf vorgestellten Halbleiter-Metall Mischgele. Daher wird eine vereinfachte Betrachtungsweise des Halbleiter-Metall Kontaktes vorgenommen, sodass hier im Schema von keiner sichtbaren Bandverzerrung ausgegangen wird.

Aufgrund der effizienteren Elektro-Loch-Trennung können die Ladungsträger für verschiedene Reaktionen genutzt werden. Der rechte Teil der Abbildung zeigt schematisch, dass am Metall eine Reduktion und am Halbleiter eine Oxidation stattfinden kann, nachdem das angeregte Elektron über das CdS-Gitter zum Metall gelangt. Beispielsweise kann hier Wasser zu Wasserstoff reduziert werden. Davon getrennt ist das Loch im Kern des CdSe lokalisiert und kann für andere Reaktionen genutzt werden. Hierbei wird eine chemische Spezies durch das Loch oxidiert. Wird die positive Ladung innerhalb des Prozesses nicht explizit für eine Reaktion genutzt, kann beispielsweise ein Lochfängersystem aus S^{2-}/SO_3^{2-} ^[46] verwendet werden, um den Halbleiter vor Selbstoxidation und somit vor Degradationsprozessen zu schützen. Die hohe Kontrolle über die Monodispersität von Hybridpartikeln ist bereits gut erforscht. Beispielsweise die Gruppe um U. BANIN hat auf diesem Gebiet bereits eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht. Es können Metalldomänen direkt auf Halbleiter-Nanopartikel aufgewachsen werden, wodurch ein guter Kontakt zwischen beiden Kristallstrukturen besteht.^[47] Synthesen dieser Art erfordern jedoch für jede individuelle Materialkombination eine erneute Optimierung der Syntheseparameter. Hierbei können Limitierungen bezüglich der Kompatibilität von Kristallstrukturen auftreten, weswegen nicht alle Materialkombinationen möglich sind. Ebenso ist die Steuerung der jeweiligen Domänengröße nicht in dem Maße beeinflussbar, wie dies im Fall von optimierten Einzelkomponenten-Partikeln der Fall ist. Im Falle der genutzten Gelierungsmethoden ist es nötig, dass die hergestellten Partikel in wässriger Lösung vorliegen. Ein Vorteil des späteren Mischens von verschiedenen Nanopartikelspezies liegt daher darin, dass diese als einzelne Bausteine unter Berücksichtigung der resultierenden Eigenschaften im Rahmen einer optimierten Synthese hergestellt werden können. Die Durchführung eines Phasentransfers oder Ligandenaustausches kann maßgeschneidert für das jeweilige System erfolgen. Durch anschließendes Mischen in spezifischen Partikelverhältnissen sind Eigenschaften des Netzwerkes für die geplanten Anwendungen anpassbar. Durch die Wahl der jeweiligen Liganden (vor allem im Bezug auf ihre Länge) und der Gelierungsmethode können die Abstände zwischen zwei Partikelspezies gesteuert werden. Desweiteren ist es möglich die Anordnung der Partikel zueinander durch Wahl eines geeigneten Gelierungsmittels im resultierenden Netzwerk einzustellen.

2.3 Nanopartikelsynthese

Das folgende Kapitel dient zur detaillierten Beschreibung, welche Mechanismen in der Nanopartikelsynthese zu Grunde liegen. Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Herangehensweisen in der Nanopartikelsynthese: Das „top down“ sowie das „bottom up“ Verfahren. Die „top down“ Methode beinhaltet physikalische und mechanische Verfahren. In physikalischen Verfahren wird beispielsweise durch Laser-Ablation von Volumenmaterialien^[52] eine Nanopartikelsuspension in flüssigem Medium erhalten. Mechanische Verfahren gehen von grobkörnigen Ausgangssubstanzen aus, welche durch Zerkleinern mechanochemisch zu Nanopartikeln hergestellt werden. Als Beispiele seien hier das Kugelmahlen^[53], die Schockwellensynthese und sonochemische Methoden^[54] genannt. Diese Synthesewege sind meist kostengünstig, beinhalten allerdings auch Nachteile, welche eine breite Partikelgrößenverteilung oder die Abwesenheit von Liganden an der Partikeloberfläche sind. Ebenso ist eine anisotrope Formkontrolle der resultierenden Partikel nicht möglich. Im Folgenden wird daher das „bottom up“ Verfahren näher betrachtet. Das „bottom up“ Verfahren wird großtechnisch mittels Flammenpyrolyse^[55] genutzt, um Präkursoren zu Nanopartikeln zu verbrennen. Nasschemisch ist es möglich eine Synthese monodisperser und hochkristalliner Nanopartikel durchzuführen. Diese werden als kolloidal stabile Partikel in flüssigem Medium hergestellt und können mit geeigneten Kristallisationskeimen und Oberflächenliganden formkontrolliert zu anisotropen Partikeln gewachsen werden.

Generell wird in diesem Kapitel der Arbeit zwischen Halbleitern und plasmonischen Nanopartikeln unterschieden, da diese sich in der Art und Weise der Syntheseparameter zum Teil deutlich voneinander abgrenzen. Im folgenden wird die Nanopartikelsynthese im Allgemeinen betrachtet und die Frage geklärt, durch welche Mechanismen und Triebkräfte sich molekulare Bestandteile zu Nanokristallen zusammenschließen. Die in der Arbeit verwendeten Nanopartikel werden ausnahmslos über die nasschemische Synthese hergestellt. Diese erfolgt zum Teil in organischen Lösungsmitteln, zum Teil in wässriger Lösung. Hierbei werden die entsprechenden Materialien in Form von Präkursoren vorgelegt und im Rahmen der Synthese zu größeren Struktureinheiten gewachsen bis letztendlich die gewünschte Partikelgröße und -form erhalten wird. Für die Nukleation von Molekülen zu Kristallen aus flüssiger Phase spielt die thermodynamische Löslichkeitsgrenze eine zentrale Rolle.

Abbildung 2.10 zeigt die Auftragung der Löslichkeit eines Salzes gegen die Temperatur. Die Grafik lässt sich in drei Bereiche unterteilen: I) Salz in Lösung in Form von solvatisierten Ionen, II) dem OSTWALD-MIERS-Bereich und III) dem Bereich, in dem eine übersättigte Lösung vorliegt, wobei es zu spontaner Kristallisation kommen kann. Der OSTWALD-MIERS-Bereich wird durch die Grenzlinie spontaner Kristallisation von der übersättigten Lösung abgetrennt und stellt eine metastabile Zone dar. In diesem Bereich ist eine Kristallisation nur mit Hilfe von Impfkristallen oder durch Unterkühlung möglich, da hier ansonsten eine hohe kinetische Hinderung für die homogene Nukleation vorliegt. Die verwendeten Präkursoren liegen in Lösung als Salze oder Komplexe vor.

Für die Nukleation molekularer Bestandteile zu wachstumsfähigen Kristalliten ist eine Überwindung kinetischer Hinderung nötig. Abbildung 2.11 zeigt die Freie GIBBS-

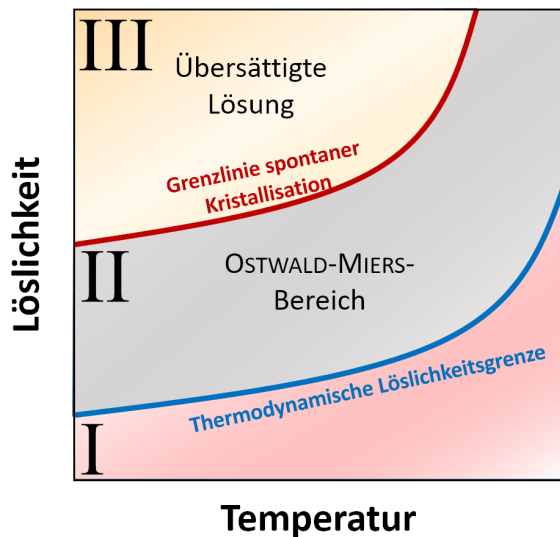


Abbildung 2.10: Grafische Darstellung einer Löslichkeits-Temperatur-Kurve zur Erklärung der spontanen Kristallisation (eigene Darstellung nach^[56]).

Energie ΔG gegen den Kristallkeimradius r als Diagramm.

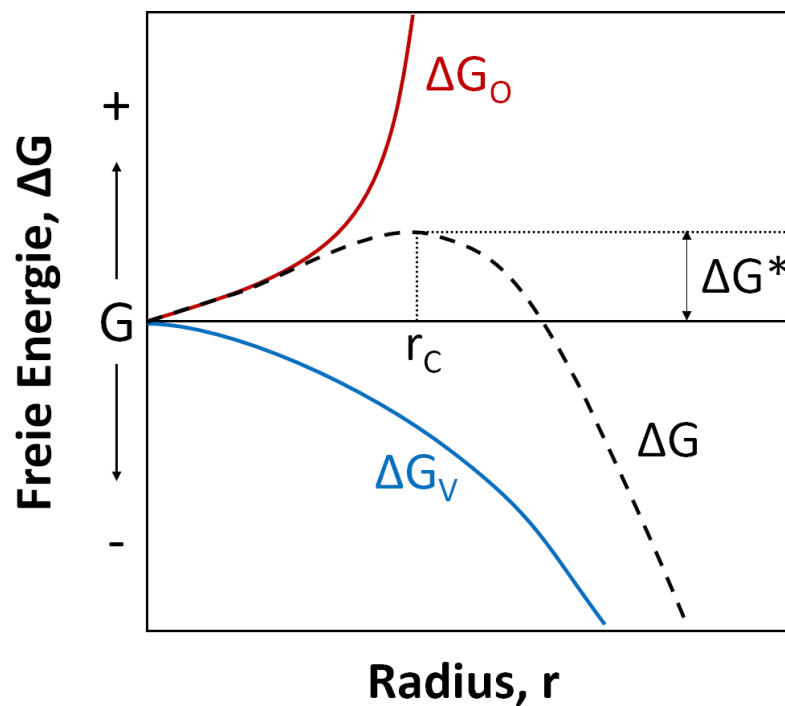


Abbildung 2.11: Grafische Darstellung des Diagramms der Freien GIBBS-Energie ΔG zur Erklärung der kinetische Hinderung für die Bildung von Kristallkeimen (eigene Darstellung nach^[57,58]).

Der kritische Kristallkeimradius r^* muss überwunden werden, damit sich Kristalle in Lösung bilden können. Ist der Radius kleiner als r^* , lösen sich Kristallite entweder auf oder wachsen weiter. Der Energieaufwand des Systems setzt sich hierbei aus zwei Mechanismen additiv zusammen: 1) Aus dem Oberflächenbeitrag ΔG_0 , welcher mit einem

positiven Vorzeichen in die Summe einfließt. Die Grenzflächen werden größer, was mit einem größeren Energieaufwand verbunden ist, da hier die Oberflächenspannung aufgewendet werden muss. Das System muss diesen Oberflächenbeitrag kompensieren, um eine Kristallbildung zu erfahren. Der Oberflächenbeitrag geht mit dem Quadrat des Kristallradius in die dazugehörige Gleichung 2.1 ein. II) Aus dem Volumenbeitrag ΔG_V ergibt sich für das System ein Energiegewinn, welcher auf Bindungsenergien beruht. Gleichung 2.2 zeigt den formalen Zusammenhang, womit der Volumenbeitrag proportional zu r^3 in die Rechnung einfließt. Bis der kritische Kristallkeimradius r^* erreicht ist, ist der Prozess im wesentlichen durch den Oberflächenbeitrag dominiert. Für Radien $r < r^*$ gilt Kristallkeimbildung (Energieaufwand für die Oberflächengeneration), für Radien $r > r^*$ gewinnt das System Energie durch Kristallwachstum. ΔG^* ist formal die Aktivierungsenergie, welche für die Bildung der Kristallkeime überwunden werden muss.^[57,58] Hierbei ist r der Radius, γ die Oberflächenspannung und Δg die freie Enthalpie bei Kristallbildung.

$$\Delta G_O = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

$$\Delta G_V = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g \quad (2.2)$$

Der Vorgang des Wachstums vom molekularen Baustein bis hin zum kristallinen Partikel unterliegt Bedingungen, die sich anhand des LAMER-Modelles beschreiben lassen. Abbildung 2.12 zeigt den zeitlichen Verlauf einer Reaktion gegen die Konzentration der molekularen Bestandteile der Wachstumslösung.

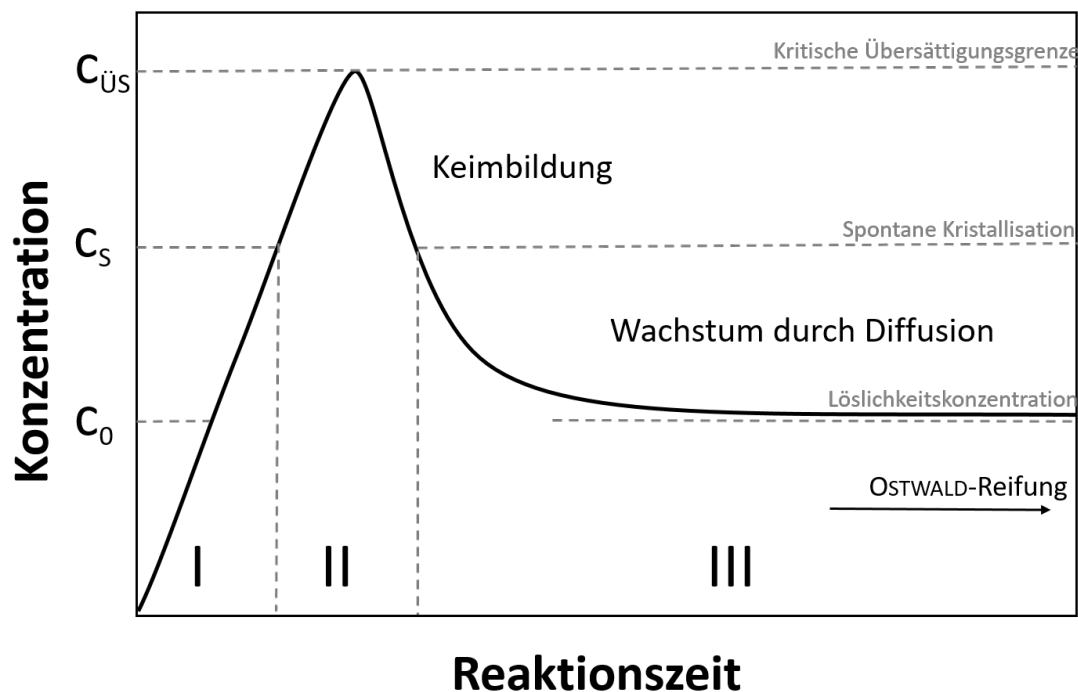


Abbildung 2.12: Synthese von Nanopartikeln schematisch erklärt anhand des LAMER-Modelles, eigene Darstellung nach^[59].

Die Wachstumsphase kann hierbei in drei Abschnitte unterteilt werden: I) Keimbildung, II) Kristallwachstum und III) OSTWALD-Reifung. Diese Abschnitte werden im Folgenden genauer betrachtet.^[59] Zu Beginn der Reaktion (Phase I) ist ein steiler Konzentrationsanstieg zu beobachten, der in der Regel durch eine rasche Injektion molekularer Bestandteile in die Lösung verursacht wird. Sobald der Bereich der Löslichkeitskonzentration c_0 anfangs überschritten wird und den Bereich der Sättigungskonzentration c_s erreicht, findet eine Kristallkeimbildung - die sogenannte Nukleation - als Phase II statt. Diese vollzieht sich so lange, bis durch den Einbau der molekularen Bestandteile c_s unterschritten wird.

Es folgt eine Phase III des Kristallwachstums, in der sich weitere in Lösung befindliche molekulare Bestandteile an die vorhandenen Kristallkeime anlagern und diese wachsen lassen. Sobald sich alle freien Moleküle im Kristallverband befinden, tritt OSTWALD-Reifung ein. Diese findet unterhalb der Löslichkeitskonzentration c_0 statt und beschreibt den Effekt, dass kleine Partikel sich zu Gunsten großer Partikel auflösen und sich an diese anlagern. Es entsteht ein Größenausgleich hin zu größeren Partikeln und mehr Monodispersität der Partikellösung.

Im Allgemeinen werden monodisperse Nanopartikellösungen erhalten, indem der Bereich der Übersättigung möglichst kurz gehalten wird. Um die Nanoskaligkeit der herzustellenden Kristalle zu erreichen, sind hohe Übersättigungen und hohe Temperaturen zu bevorzugen, um eine schnelle Keimbildung zu begünstigen. Die Triebkraft dieser Reaktion sind VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen den molekularen Bausteinen. Ebenso strebt das System eine Minimierung der Grenzflächenenergie an, welches durch Partikelbildung erreicht wird. Zusätzlich liefert die Freisetzung von Lösungsmittel-Molekülen von der Oberfläche Entropie für das System, was eine weitere Triebkraft für die Bildung von Kristalliten darstellt.

Um kolloidal stabile Lösungen zu erhalten, werden während der Synthese Moleküle als sogenannte Oberflächenliganden zugesetzt. Diese sind in der Lage, sich an die Oberfläche zu binden und besitzen die Eigenschaft, Partikel entweder sterisch gegeneinander abzuschirmen oder durch Ladungen elektrostatisch abzustößen. Elektrostatische Ladungen der Partikeloberflächen werden als Zeta-Potential bezeichnet und lassen sich mittels spektroskopischer Methoden messen. Elektrostatisch stabile Nanopartikellösungen besitzen ein Zeta-Potential mit einem Betrag größer 30 mV^[60].

Das Kristallwachstum zu Nanopartikeln kann sowohl isometrisch (mit gleicher Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen) zu sphärischen Partikeln oder anisotrop (mit asymmetrischer Ausdehnung) erfolgen. Die Kristallmorphologie kann hierbei durch raue und unregelmäßige Oberflächen zu adhäsivem Wachstum führen, welches durch sehr hohe Übersättigungen erreicht wird. Daraus resultieren unter anderem dendridische Kristalle oder solche mit sehr langer Ausdehnung (Whiskar). Andererseits kann die Kristallmorphologie durch das Wachstum glatter Oberflächen Einfluss auf Größe, Habitus und Tracht des resultierenden Kristalles nehmen. Der Habitus beschreibt hier das Größenverhältnis von Flächen zueinander, die Tracht resultiert aus der Ausdehnung der äußeren Flächen. Hierbei wird die Tracht der Kristalle immer durch die am langsamsten wachsenden Flächen bestimmt, da die schnell wachsenden Flächen verschwinden. Welcher Wachstumsmechanismus dominiert, hängt in erster Linie von der Wachstums-

geschwindigkeit und der Übersättigung der Lösung als Triebkraft ab.^[61]

CdSe/CdS Nanopartikel werden als Kern/Schale System synthetisiert. Da CdSe Kristallkeime für das Schalenwachstum eingesetzt werden, ist die Energie für die weitere Anlagerung von Bausteinen herabgesetzt und es findet keine Nukleation des CdS statt, sondern ein CdS Schalenwachstum auf den Kernen. Die Kerne sind asymmetrisch (Position $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ von den Spitzen des Stäbchens entfernt) im Stäbchen einbettet.^[18,19] Das elongierte Wachstum ist durch das Blockieren der Kristallfacetten $\{100\}$ ^[62,19] mit speziellen Phosphonsäuren bevorzugt in z-Richtung, wodurch die resultierende Stäbchenform erhalten wird, welche schneller in eine Richtung wachsen.^[62,19,18] Damit Stäbchen und keine mehrarmigen CdSe/CdS-Strukturen wachsen, werden hexagonale CdSe Kerne eingesetzt (siehe Kapitel 2.2.1: II-VI-Verbindungshalbleiter).

2.4 Nanopartikelassemblierungen (Gelierung)

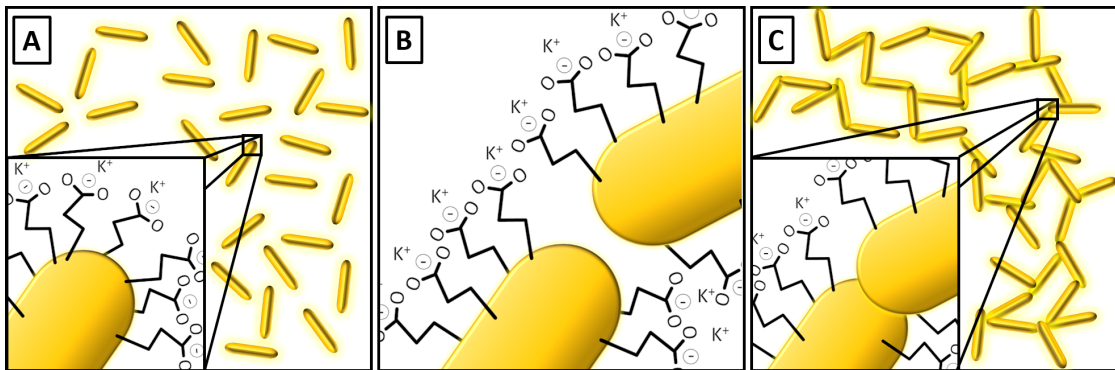


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Gelierung von kolloidalen CdSe/CdS Nanostäbchen (A) zu einem Netzwerk (C). Die Gelierung wird am Beispiel eines oxidativen Gelierungsmittels gezeigt, welches selektiv Liganden an der Oberfläche der jeweiligen Nanopartikel entfernt (B).

Bei Nanopartikelassemblierungen handelt es sich in der vorliegenden Arbeit um kontrollierte Synthese sogenannter Gele. Gele sind in diesem Fall selbsttragende Strukturen, die durch die Verknüpfung von Nanopartikeln zu makroskopisch großen Einheiten verbunden werden.^[63,64,65,66,67,7,68] Hierbei kommen verschiedene Gelierungsmethoden zum Einsatz, welche in der Lage sind, die Nanopartikel zu größeren Strukturen zusammenzubinden (siehe Seite 26). Die erhaltenen Strukturen zeichnen sich i. d. R. durch geringere mechanische Belastbarkeit als der makroskopische Feststoff aus.^[69] Dennoch überwiegen die Vorteile, welche mit dieser Art von Strukturen einhergehen. Zu nennen sind hier vor allem die sehr großen Oberflächen (bis zu $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10]), die sie vor allem für katalytische und andere oberflächenbasierte Prozesse attraktiv machen. Durch die Verwendung vorab hergestellter Bausteine und die Verknüpfung dieser zu größeren Strukturen entsteht ein offenporiges System. Dem gegenüber stehen geschlossporige Materialien, die durch die Verbindung oder Polymerisation molekularer Bestandteile entstehen können.^[68] Zu diesen Materialien gehören beispielsweise feste Schäume, welche das gasförmige Volumen in sich innerhalb von kleinen Poren einschließen. Diese Art von Materialien besitzt vor allem wärmeisolierende Eigenschaften^[70], bieten aber nicht die Möglichkeit, dass ein von außen zugeführter Stoff mit einer großen Materialoberfläche reagieren kann. Der Vorteil offenporiger Systeme liegt daher vor allem in der Nutzbarkeit der Oberfläche. Die Nutzung von Nanopartikeln kombiniert so nanoskopische Eigenschaften mit makroskopisch handhabbaren Strukturen, was sie sehr attraktiv für technische Anwendungen macht. Abbildung 2.13 zeigt schematisch, wie kolloidale Nanopartikel (Abbildung 2.13A) mit Hilfe eines Oxidationsmittels (wie beispielweise H_2O_2) zu Netzwerkstrukturen (Abbildung 2.13C) zusammengewachsen werden. Hierbei werden selektiv Liganden an den Partikelspitzen von CdSe/CdS Nanostäbchen oxidiert, sodass auf der Oberfläche des Partikels eine reaktive Vakanz entsteht (Abbildung 2.13B). Treffen sich nun ligandenfreie Oberflächen der Partikel in Lösung, können die Partikel aneinanderwachsen. Das entstandene Netzwerk besitzt im Vergleich zum reinen Kolloid zusätzliche Eigenschaften, wie beispielsweise den Ladungsträgertransport.^[64,7,8,10]

Diese Art der Strukturen kann Anwendung in Sensoren^[71,72,73,74], Gasphasenreinigung^[72], photokatalytischen^[75,76,77,78,11] oder elektrokatalytischen^[79,80,81,82,83] Bereichen finden. Durch den Austausch des porenfüllenden Mediums (Wasser, verschiedene Lösungsmittel, Elektrolyte oder Luft) können die Eigenschaften des resultierenden Netzwerkes verändert und somit für die jeweiligen Anwendungen angepasst werden.

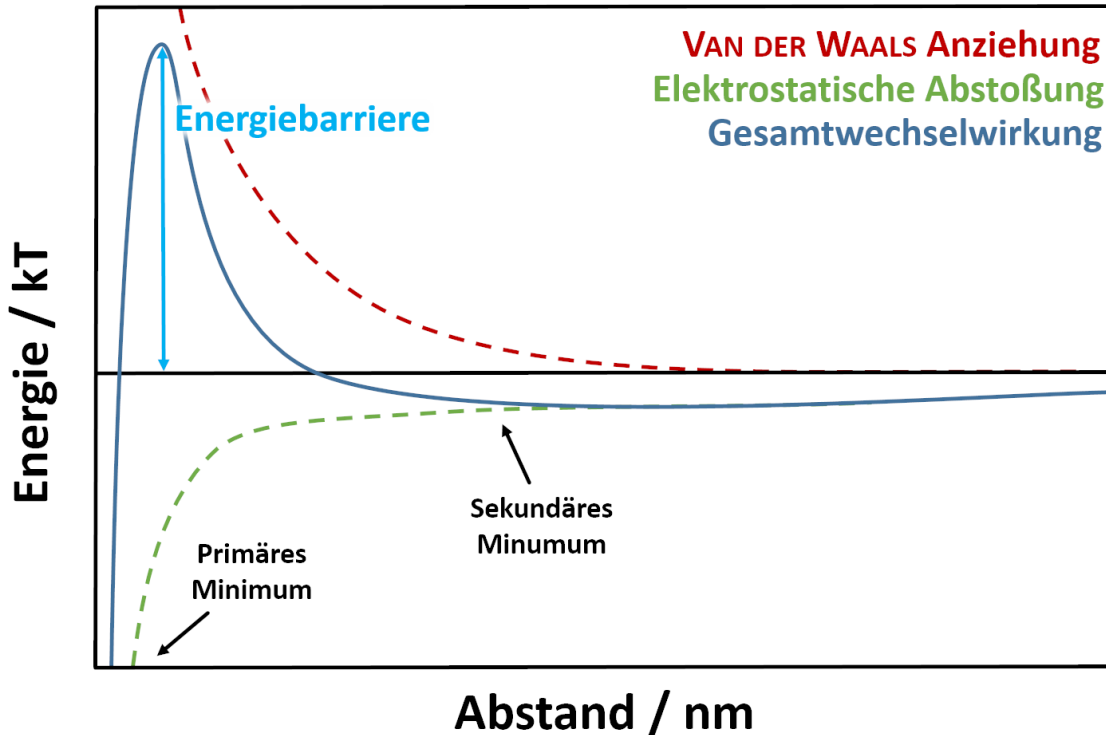


Abbildung 2.14: Eigene Darstellung der DLVO-Theorie nach NIEDERBERGER et al.^[84,85,86,68]

Mechanistisch liegt allen Gelierungen zunächst die DLVO-Theorie (benannt nach B. DERJAGUIN, L. D. LANDAU, E. VERWEY und T. OVERBEEK)^[84,85,86] zugrunde, welche die kolloidale Stabilität der Partikel in Lösung anhand des Abstandes zueinander beschreibt. Abbildung 2.14 zeigt den Zusammenhang zwischen Wechselwirkung der Teilchen in Form von Anziehung (VAN DER WAALS-Kräfte) und Abstoßung (elektrostatische Kräfte) gegen den Abstand. Es ist eine resultierende Gesamtkurve gezeigt, die sich aus der BORN- und Doppelschicht-Abstoßung sowie der VAN DER WAALS-Anziehung zusammensetzt. In der Gesamtkurve gibt es drei markante Bereiche: I) Das primäre Minimum, wo der Abstand der Teilchen zueinander so klein ist, dass eine Aggregation stattfindet. Diese liegt in einer tiefen Senke und ist daher als irreversibel anzusehen. II) Ein sekundäres Minimum, welches sich bei größeren Teilchenabständen ausbildet. Hier findet eine erste Annäherung der Teilchen zueinander statt. Ob eine Zusammenlagerung von Teilchen stattfindet oder diese sich wieder voneinander distanzieren hängt davon ab, wie ausgeprägt der dritte markante Bereich ausfällt. III) Die Energiebarriere wird in ihrer Höhe primär durch die Doppelschicht-Abstoßung der Teilchen bestimmt. Hierbei nehmen die Oberflächenliganden auf Nanopartikeln in Kombination mit dem Lösungsmittel einen sehr starken Einfluss auf die Doppelschicht. Liegen ladungsstabilisierte Partikel vor, müssen diese Ladungen zunächst ab-

gebaut werden, um eine kontrollierte Netzwerkbildung oder unkontrollierte Aggregation zu induzieren. Der Kontakt verschiedener Partikel, welcher in kolloidal stabilen Lösungen durch repulsive Kräfte zwischen Oberflächenladungen und -liganden weitestgehend verhindert wird, kann mittels geeigneter Art der Gelierung hergestellt werden. Die Gelierung zu Netzwerken ist auf vielfältigen Wegen erreichbar. Es können beispielsweise chemische Substanzen (Oxidationsmittel^[87,64,7,68], Ionen^[88,89,90,68,9,91,92]) oder Umgebungsänderungen (Temperaturänderungen^[93,94,95,82] oder Licht^[96,97,98,68]) als Initiator zum Einsatz kommen. Im Falle der oxidativen Gelierung werden die Liganden selektiv entfernt (siehe schematische Abbildung 2.13). Die so entstandenen Oberflächenvakanzan können sich nicht mehr von einander abstoßen und es findet eine stellenweise Aggregation statt. Da diese durch die Menge und die Stärke des Oxidationsmittels gesteuert werden kann, werden filigrane Netzwerke erhalten und es findet keine unkontrollierte Fällung der Partikel statt. Werden wiederum mehrwertige Ionen zur Gelierung verwendet, können diese aufgrund ihrer Ladungen vorab an die geladenen Liganden koordinieren und so die Abstoßung der Doppelschicht aushebeln. Durch die Verbrückung sind Nanopartikel in ausreichend kleinem Kontakt zueinander und es kann eine Reaktion an der Oberfläche stattfinden, welche die Partikel zu einem kontrollierten Netzwerk zusammenwächst. Die detaillierten vorgeschlagenen Mechanismen der jeweiligen Gelierungsarten, welche im Rahmen der Arbeit angewendet werden, sind den Kapiteln 6 und 5 zu entnehmen.

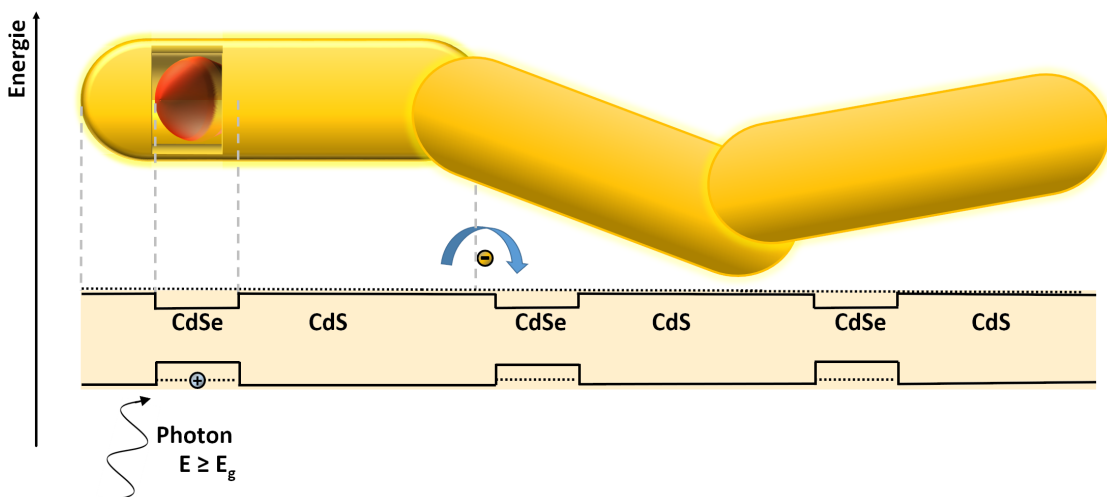


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung von drei Spitze-zu-Spritze verknüpften CdSe/CdS Nanostäbchen, wie sie innerhalb eines Netzwerkes auftreten können. Im unteren Bereich ist schematisch die Bandstruktur dargestellt. Ein Ladungstransfer auf andere Partikel wird durch den Kontakt ermöglicht.

Neben ihrer Methodik unterscheiden sich diese Arten der Gelierung vor allem in der Art der Struktur der Netzwerke. Diese Struktur resultiert daraus, wie die einzelnen Bausteine miteinander verknüpft werden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden beschränken sich auf oxidativ und mittels Ionen induzierte Gelierungen. Es besteht die Möglichkeit, multikomponentelle Netzwerke zu synthetisieren und in ihren Eigenschaften zu steuern. Die gezielte Kombination von quasi Typ II-Halbleitern und

Metallen trägt zu einer ausgeprägten Ladungsträgerseparation bei, sodass diese für verschiedene - z. B. katalytische - Prozesse nutzbar sind. Indem die Art und Weise wie Halbleiter und Metall miteinander verknüpft werden gesteuert werden kann, sind auch die Eigenschaften des Netzwerkes entsprechend der jeweiligen Anwendungen anpassbar.

Abbildung 2.15 zeigt schematisch die Verknüpfung von CdSe/CdS Nanostäbchen und die dazugehörige, schematische Bandsituation. Durch den entstandenen Kristallkontakt der Nanostäbchen gibt es einen physikalischen Übergang zwischen den einzelnen Partikeln, die vorher kolloidal getrennt voneinander vorliegen. Durch den Wegfall der Barriere über vorhandene Liganden und Lösungsmittelmoleküle zwischen den einzelnen Partikeln können optisch angeregte Elektronen von einem Partikel auf das Nächste übertragen werden. Dieser Ladungsträgertransfer kann experimentell über die Fluoreszenzlebenszeit beobachtet werden, da diese sich im Falle von Aerogelen im Vergleich zu den kolloidalen Bausteinen verlängert.^[7]

Nachdem die Netzwerke in Lösung hergestellt werden, ist ein Austausch des Mediums innerhalb der Porenstruktur möglich. Je nach Art der Anwendung können die Poren Wasser (hydro), andere Lösungsmittel (lyo) oder Luft (aero) enthalten. Abbildung 2.16 zeigt die verschiedenen Netzwerkstrukturen in Form von Hydro-, Lyo-, Xero- und Aerogelen. Bei Xerogelen handelt es sich um unter Normalbedingungen getrocknete Netzwerkstrukturen, die durch starke Schrumpfung aufgrund auftretender Kapillarkräfte nur noch ein sehr geringes Volumen aufweisen.

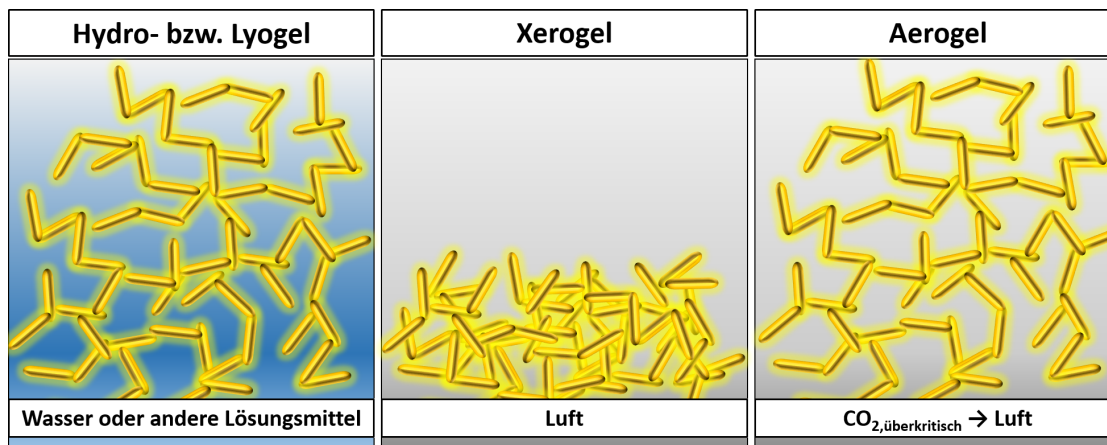


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der verschiedenen Netzwerktypen, welche sich im porenfüllenden Medium oder der Art der Trocknung unterscheiden.

Im späteren Kapitel 2.5 werden Aerogele genauer betrachtet, welche Luft innerhalb ihrer Poren beinhalten.

2.4.1 Halbleiter-Metall Kontakte in Assemblierungen

Während die Assemblierung von Nanopartikeln als solche^[64,7,8], sowie Halbleiter-Metall Kontakte innerhalb individueller Partikel^[45,99,47], jeweils neue Eigenschaften hervor-

rufen, ist eine weitere Art der Wechselwirkung von Halbleiter und Metall innerhalb gemischter Netzwerke^[100,101] möglich. Hierbei spielt speziell die Anbindung des Metalls an den Halbleiter eine zentrale Rolle. Hierfür können entweder direkt Heteropartikel (wie beispielsweise CdSe/CdS/Au^[45,102,11]) für die Gelierung eingesetzt werden, oder Mischungen zweier Materialklassen als jeweils individuelle Partikel gemischt werden.^[103,101,10,91,104] In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Materialien als kolloidale Lösungen vor der Gelierung vermischt und besitzen somit jeweils ihre intakten Ligandenhüllen, welche erst im Rahmen des Gelierungsprozesses eine Änderung erfahren (siehe hierzu die späteren Kapitel 5, 6 und 7). Durch die Wahl des Liganden als Oberflächenmolekül auf den Partikeln in Kombination mit der Wahl des Gelierungsmittels können so die Wechselwirkungen von Metall und Halbleiter im Netzwerk gesteuert werden. Desweiteren können die Partikelverhältnisse aus Halbleiter zu Metall frei gewählt werden und für die jeweilige Anwendung angepasst werden. Es ergeben sich durch diese Vorgehensweise eine Vielzahl an Parametern, die für die gewünschte Nutzung des resultierenden Materials angepasst werden können. Die Kapitel 5, 6 und 7 umfassen Arbeiten, die sich mit der Kombination aus Halbleiter- und Metallnanobausteinen befassen. In allen verwendeten Systemen kann gezeigt werden, dass die Methode der multikomponentellen Gelierung reproduzierbar funktioniert. Die Metallnanobausteine werden statistisch verteilt (im Fall sphärischer Metallnanopartikel, Kapitel 5 und 6) oder als durchdringendes Netzwerk (Metallnanodrähte, Kapitel 7) in der Netzwerkstruktur eingebunden.

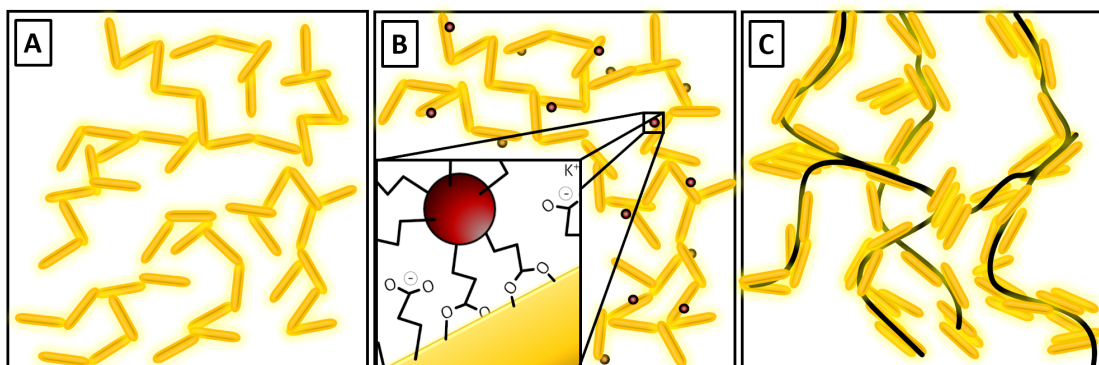


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der verschiedenen multikomponentellen Mischnetzwerke im Vergleich zu einem reinen CdSe/CdS Halbleiter Netzwerk (A). Gemischtes CdSe/CdS:Au Netzwerk mit Au Nanopartikeln (B) und Au Nanodrähten (C).

Abbildung 2.17 zeigt schematisch das reine CdSe/CdS Halbleiternetzwerk (Abbildung 2.17A) im Vergleich zu den multikomponentellen Netzwerken (Abbildung 2.17B und C). Zum einen sind Netzwerke mit sphärischen Metallnanopartikeln gezeigt, wie sie beispielsweise mit H_2O_2 oder der Zugabe von Ionen (bi- und trivalent) erhalten werden (Abbildung 2.17B), zum anderen die interpenetrierten Goldnanodraht Netzwerke (Abbildung 2.17C), wobei das CdSe/CdS Gerüst durch die Form des Goldnanodrahtes durchwachsen wird. Die späteren Kapitel behandeln ausführlich die resultierenden Eigenschaften dieser Strukturen. Kapitel 5 beinhaltet CdSe/CdS:Au gemischte Netzwerke, welche durch verschiedene Gelierungsmittel generiert werden. Durch die Anordnung der Partikel zueinander können die optischen Eigenschaften variiert werden. Wie bereits die

Gruppe um EYCHMÜLLER zeigen konnte, sinken die Photolumineszenz Quantenausbeuten mit stärkerer Verknüpfung der eingesetzten kolloidalen Goldpartikel mit simultan gelierten Halbleiternanopartikeln.^[101] Wie auch in Kapitel 5 beschrieben wird, lassen sich die Eigenschaften des hergestellten Mischnetzwerkes durch die Gelierungsparameter beeinflussen. Speziell werden sowohl bi- als auch trivalente Ionen genutzt, um die einzelnen Nanopartikelbausteine miteinander zu verknüpfen.^[9,91] Durch die Variation der Mischungsverhältnisse aus CdSe/CdS Halbleiternanopartikeln und Au Nanopartikeln lässt sich experimentell abschätzen, wie weit optisch generierte Ladungsträger sich im gemischten CdSe/CdS: Au Netzwerk ausbreiten können (siehe hierzu Kapitel 6). Dabei zeigt sich eindeutig, dass die optisch angeregten Elektronen innerhalb des Netzwerkes über mehrere CdSe/CdS Nanostäbchen hinweg transportiert werden können.^[10] Um die optisch generierten Ladungsträger effizienter an der Rekombination mit exzitonischen Löchern zu hindern, werden Strukturen generiert, welche aus CdSe/CdS Nanostäbchen und Goldnanodrähten entstehen.^[104] Die in Kapitel 7 beschriebenen Strukturen werden hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit charakterisiert, wodurch sich ein effizientes Ladungsträgertransportverhalten zeigt. Die ausführliche Diskussion der Eigenschaften sind dem späteren Kapitel 7 zu entnehmen.

Im Folgenden Kapitel wird beschrieben, wie Partikelnetzwerke im Allgemeinen in eine getrocknete Struktur, im Speziellen am Beispiel von Aerogelen, überführt werden können.

2.5 Aerogele

Bei Aerogelen handelt es sich um hoch poröse Materialien, welche eine sehr geringe Masse bei großem Volumen aufweisen. Als porös wird ein Material bezeichnet, welches Hohlräume oder Löcher besitzt, die tiefer als breit sind.^[105,106,63] Die Größe der Poren von Aerogelen ist im Nanometerbereich < 2 nm für Mikroporen, zwischen 2 - 50 nm für Mesoporen und > 50 nm für Makroporen. Der Feststoff ist hierbei von Luft (*aero* aus dem Griechischen für „Luft“) umgeben. Die ersten Aerogele wurden von KISTLER im Jahr 1931^[105,107] hergestellt und sind daher eine heute fast 100 Jahre alte Materialklasse. Wird das Volumen von Aerogelen betrachtet, können diese zu bis zu 95 % aus Luft bestehen.^[63] Aerogele werden aus Hydrogelen bzw. Lyogelen hergestellt, die entweder in einem Sol-Gel Prozess oder - wie in dieser Arbeit - mit Hilfe der Assemblierung von Nanopartikeln hergestellt und anschließend überkritisch in einem Autoklaven zu Aerogelen getrocknet. Die resultierenden Strukturen weisen eine Porosität zwischen 1 und 100 nm^[107] auf. Sie besitzen eine offenporige und schwammartige Struktur,^[107] was ihre Oberflächen zugänglich für Reaktionen an der Phasengrenze macht. Im Hinblick auf katalytische Anwendungen ist es daher von besonderer Relevanz, ausgewählte Nanopartikel mit angepassten Eigenschaften zu synthetisieren. Des Weiteren zeichnen sich Aerogele durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit aus.^[63] Die Besonderheit der Aerogeleigenschaften besteht darin, dass sie in Kombination in einem einzigen Material auftreten.^[63] Durch Nutzung von Nanopartikeln als Bausteine können die Eigenschaften von einer Vielzahl verschiedener Partikel kombiniert werden und so gänzlich neue Materialien für die Bereiche Katalyse, Energiegewinnung und Sensorik hergestellt werden. Wie oben bereits beschrieben, befindet sich innerhalb der Netzwerkporen Luft. Da die Netzwerkstrukturen in der Regel in flüssigem Medium hergestellt werden, ist ein anschließender Austausch der Flüssigkeit gegen Luft nötig. Diese Methode wird im Folgenden genauer betrachtet.

2.5.1 Überkritische Trocknung

Die überkritische Trocknung beschreibt eine spezielle Technik, getrocknete Strukturen zu erhalten, welche durch den Trocknungsprozess möglichst kein Volumen einbüßen. In der konventionellen Trocknung aus Lösungsmitteln in normalen Bedingungen wirken sich aufgrund der Oberflächenspannung von beispielsweise Wasser Kapillarkräfte auf die zu trocknende Struktur aus. Der Meniskus des Wassers zieht so die Porenwände aneinander und sorgt für eine Schrumpfung der Struktur. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diese Kapillarkräfte physikalisch zu umgehen und somit ein Kollabieren der Struktur zu verhindern. Neben der Gefriertrocknung ist die überkritische Trocknung ein solches Verfahren, auf das im Nachfolgenden genauer eingegangen wird. Der Mechanismus der Trocknung beruht darauf, dass das Lösungsmittel innerhalb der Poren gegen beispielsweise flüssiges CO_2 ausgetauscht wird.^[105] Die Wahl fällt hierbei auf flüssiges CO_2 , da die Temperaturbedingungen in der überkritischen Phase - im Vergleich zu z. B. Aceton oder Ethanol - moderat sind (31°C , 73,7 bar vs. Aceton: 235°C , 46,6 bar, Ethanol: 243°C , 63 bar), was die Methode deutlich kostengünstiger macht.^[108] Ebenso handelt es sich bei flüssigem CO_2 um eine nicht entflammare Flüssigkeit, was den Prozess zusätzlich sicherer macht. Da flüssiges CO_2 und Wasser nicht miteinander mischbar sind, wird das in den Poren vorhandene Wasser zunächst gegen trockenes Aceton aus-

getauscht. Dieses ist mit flüssigem CO_2 mischbar. Die Proben werden in einem mit Aceton gefüllten Transportboot in einen Autoklaven überführt. Dieser besitzt einen Einlass für flüssiges CO_2 , einen Gasauslass an der Oberseite und einen Flüssigkeitsauslass an der Unterseite, welche über die jeweiligen Ventile geöffnet und geschlossen werden können. Der Autoklav wird mit flüssigem CO_2 befüllt und das Aceton aus den Poren gespült. Zum Trocknen der Probe und zum Verhindern kapillarer Kräfte auf die Struktur wird CO_2 in überkritischer Phase benötigt. Hierzu wird das Volumen an flüssigem CO_2 innerhalb des Autoklaven um etwa 25 % abgesenkt und der Innenraum auf 31°C erwärmt, wodurch sich im Autoklav ein Druck von etwa 74 bar aufbaut. An diesem Punkt entsteht überkritisches CO_2 , was sich darin äußert, dass die Phasengrenze zwischen flüssigem und gasförmigem CO_2 zunächst verschwimmt und nach kürzester Zeit ganz verschwindet. Die zu trocknende Struktur befindet sich nun in überkritischem CO_2 , welches durch vorsichtiges Ablassen (siehe Abbildung 2.18) entfernt wird. Es werden Strukturen erhalten, welche Raumluft innerhalb der Poren aufweisen.

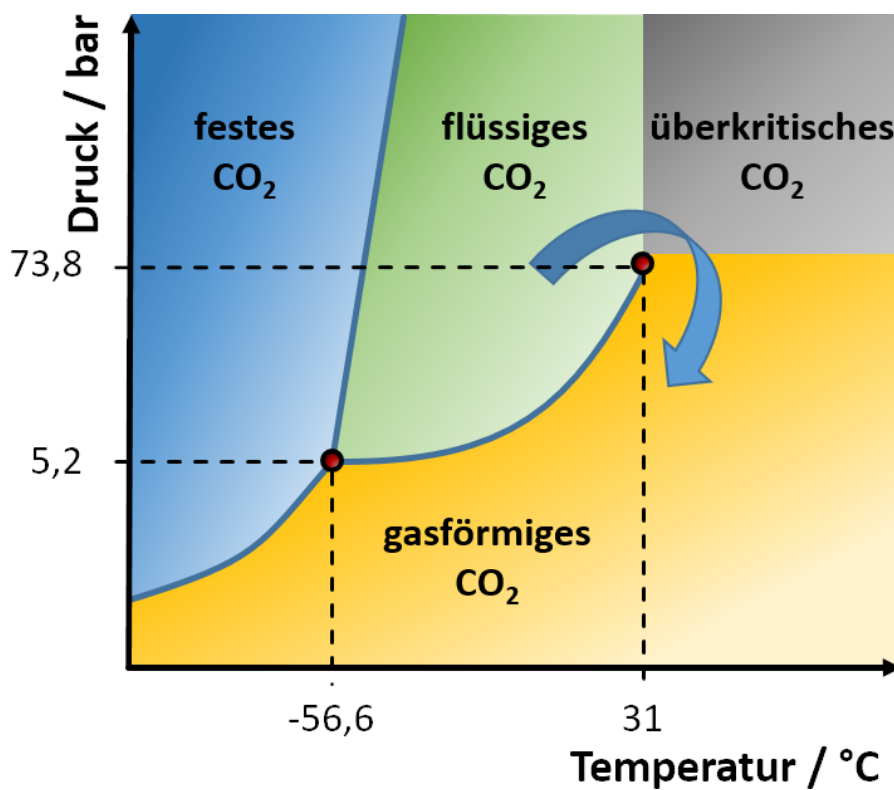


Abbildung 2.18: Phasendiagramm des CO_2 . Eigene Darstellung nach MARINI^[109].

KAPITEL 3

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. P. Feynman, volume 23:5, 22–36. Caltech Engineering and Science, **1960**.
- [2] Clarivate, Web of Science - basic search, **2022**.
- [3] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, *Interface Science and Technology* **2019**, 28 113.
- [4] P. C. Ray, H. Yu, P. P. Fu, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews* **2009**, 27, 1 1.
- [5] M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 8075.
- [6] W. Najahi-Missaoui, R. D. Arnold, B. S. Cummings, *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, 22, 1.
- [7] S. Sanchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Friebe, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Advanced Materials* **2015**, 27, 40 6152.
- [8] P. Rusch, B. Schremmer, C. Strelow, A. Mews, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, 10, 24 7804.
- [9] D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, F. Lübke, J. Koch, H. Pfnür, N. C. Bigall, *Small* **2020**, 16 1906934.
- [10] M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. D. J. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Advanced Functional Materials* **2021**, 31, 41 2101628.
- [11] J. Schlenkrich, D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, N. C. Bigall, *Advanced Optical Materials* **2022**, 10, 1 2101712.

-
- [12] O. D. Velev, S. Gupta, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 19 1897.
- [13] M. Niederberger, *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 47.
- [14] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition*, CRC Press, **2016**.
- [15] J. Smoliner, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, Springer Spektrum, **2020**.
- [16] Q. A. Akkerman, Ph.D. thesis, Istituto Italiano di Tecnologia, **2019**.
- [17] Y. E. Panfil, M. Oded, U. Banin, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 16 4354.
- [18] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Letters* **2007**, *7*, 10 2942.
- [19] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2007**, *7*, 10 2951.
- [20] F. T. Rabouw, C. de Mello Donega, *Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals*, Springer, **2017**.
- [21] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 5251 933.
- [22] M. Cahay, Electrochemical Society., *Quantum confinement VI : nanostructured materials and devices : proceedings of the international symposium*, The Electrochemical Society, **2001**.
- [23] W. C. Chan, S. Nie, *Science* **1998**, *281*, 5385 2016.
- [24] T. Kodanek, H. M. Banbela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall, D. Dorfs, *Nanoscale* **2015**, *7*, 45 19300.
- [25] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 2 468.
- [26] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 46 9463.
- [27] H. Zhu, N. Song, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 42 15038.
- [28] A. Nemchinov, M. Kirsanova, N. N. Hewa-Kasakarage, M. Zamkov, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 25 9301.
- [29] Y. F. Lin, Y. J. Hsu, *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *130-131* 93.
- [30] T. Teranishi, M. Sakamoto, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 17 2867.
- [31] M. Basu, N. Garg, A. K. Ganguli, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 20 7517.

- [32] C. M. Cirloganu, L. A. Padilha, Q. Lin, N. S. Makarov, K. A. Velizhanin, H. Luo, I. Robel, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, *Nature Communications* **2014**, 5.
- [33] K. Wu, N. Song, Z. Liu, H. Zhu, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117, 32 7561.
- [34] R. Bose, G. Manna, S. Jana, N. Pradhan, *Chemical Communications* **2014**, 50, 23 3074.
- [35] P. Maity, T. Debnath, H. N. Ghosh, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 46 26202.
- [36] User:SolidState, Crystal structure of ZnS (wurtzite) with coordination polyhedra, **2008**.
- [37] W. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [38] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 3 668.
- [39] S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, 10, 10 3427.
- [40] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 3 788.
- [41] X. Qu, Z. Peng, X. Jiang, S. Dong, *Langmuir* **2004**, 20, 7 2519.
- [42] D. Hinrichs, Ph.D. thesis, Leibniz Universität Hannover, **2019**.
- [43] E. Gergely-Fülöp, D. Zámbo, A. Deák, *Materials Chemistry and Physics* **2014**, 148, 3 909.
- [44] D. Ma, *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles: Fundamentals and Applications* **2018**, 3–6.
- [45] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, 304, 5678 1787.
- [46] K. Wu, Z. Chen, H. Lv, H. Zhu, C. L. Hill, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 21 7708.
- [47] U. Banin, Y. Ben-Shahar, K. Vinokurov, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 1 97.
- [48] R. T. Tung, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2001**, 35, 1-3 1.
- [49] L. Amirav, M. Wächtler, Nano schottky?, **2022**.
- [50] G. Smit, S. Rogge, T. Klapwijk, *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 20 3852.
- [51] M. T. Sheldon, P.-E. Trudeau, T. Mokari, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *Nano letters* **2009**, 9, 11 3676.
- [52] N. Chaudhary, *Investigation of Pulsed Laser Ablation of Microparticles in Nanoparticle Synthesis*, University of Texas at Austin, **1996**.

-
- [53] M. Sopicka-Lizer, *High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders*, Woodhead Publishing, **2010**.
- [54] R. van Eldik, C. D. Hubbard, *Chemistry Under Extreme and Non-Classical Conditions*, John Wiley & Sons Inc, **1996**.
- [55] H. K. Kammler, L. Mädler, S. E. Pratsinis, *Chemical Engineering and Technology* **2001**, *24*, 6 583.
- [56] A. Avdeef, E. Fuguet, A. Llinàs, C. Ràfols, E. Bosch, G. Völgyi, T. Verbic, E. Boldyreva, K. Takács-Novák, *ADMET and DMPK* **2016**, *4*, 2 117.
- [57] S. Kumar, T. Nann, *Small* **2006**, *2*, 3 316.
- [58] N. T. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 15 7610.
- [59] V. K. Lamer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**.
- [60] C. Jacobs, R. H. Müller, *Pharmaceutical Research* **2002**, *19*, 2 189.
- [61] J. Mullin, *Crystallization*, Elsevier, **2001**.
- [62] J. Li, L. W. Wang, *Nano Letters* **2003**, *3*, 10 1357.
- [63] N. Hüsing, U. Schubert, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1-2 22.
- [64] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 5708 397.
- [65] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7 1840.
- [66] M.-P. Pileni, *Accounts of chemical research* **2007**, *40*, 8 685.
- [67] Z. Nie, A. Petukhova, E. Kumacheva, *Nature nanotechnology* **2010**, *5*, 1 15.
- [68] F. Matter, A. L. Luna, M. Niederberger, *Nano Today* **2020**, *30* 100827.
- [69] P. Rusch, F. Niemeyer, D. Pluta, B. Schremmer, F. Lübkeermann, M. Rosebrock, M. Schäfer, M. Jahns, P. Behrens, N. C. Bigall, *Nanoscale* **2019**, *11*, 32 15270.
- [70] B. Petter Jelle, *Start-Up Creation: The Smart Eco-Efficient Built Environment* **2016**, 129–181.
- [71] M. K. Carroll, A. M. Anderson, *Aerogels as Platforms for Chemical Sensors*, Springer, **2011**.
- [72] J. E. Amonette, J. Matyáš, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *250* 100.
- [73] A. Schlosser, L. C. Meyer, F. Lübkeermann, J. F. Miethe, N. C. Bigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 18 9002.

- [74] L. Altenschmidt, S. Sánchez-Paradinas, F. Lübke, D. Zámbo, A. M. Abdelmonem, H. Bradtmüller, A. Masood, I. Morales, P. de la Presa, A. Knebel, M. A. G. García-Tuñón, B. Pelaz, K. D. Hindricks, P. Behrens, W. J. Parak, N. C. Bigall, *ACS Applied Nano Materials* **2021**, *4*, 7 6678.
- [75] W. Wan, R. Zhang, M. Ma, Y. Zhou, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 3 754.
- [76] H. Maleki, N. Hüsing, *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 221 530.
- [77] M. Schreck, M. Niederberger, *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 3 597.
- [78] D. Zámbo, A. Schlosser, R. T. Graf, P. Rusch, P. A. Kießling, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *Advanced Optical Materials* **2021**, *9*, 17.
- [79] W. Liu, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 2 154.
- [80] B. Cai, A. Dianat, R. Hübner, W. Liu, D. Wen, A. Benad, L. Sonntag, T. Gemming, G. Cuniberti, A. Eychmüller, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 11.
- [81] C. Ziegler, A. Wolf, W. Liu, A. K. Herrmann, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angewandte Chemie - International Edition* **2017**, *56*, 43 13200.
- [82] D. Müller, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2021**, *17*, 18.
- [83] D. Zámbo, A. Schlosser, R. T. Graf, P. Rusch, P. A. Kießling, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *under review* **2021**.
- [84] E. J. Verwey, J. T. G. Overbeek, *The Journal of physical and colloid chemistry* **1955**, *10*, 2 224.
- [85] B. Derjaguin, L. Landau, *Progress in Surface Science* **1993**, *43*, 1-4 30.
- [86] H. Ohshima, *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, Wiley, **2012**.
- [87] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 350 1.
- [88] K. G. Ranmohotti, X. Gao, I. U. Arachchige, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 17 3528.
- [89] D. Wen, A. K. Herrmann, L. Borchardt, F. Simon, W. Liu, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7 2727.
- [90] R. Du, Y. Hu, R. Hübner, J.-O. Joswig, X. Fan, K. Schneider, A. Eychmüller, *Science Advances* **2019**, *5*, 5 eaaw4590.
- [91] M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, R. T. Graf, D. Pluta, H. Borg, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2023**, *19*, 10 2206818.

-
- [92] M. Rosebrock, R. T. Graf, D. Kranz, H. Christmann, H. Bronner, A. Hannebauer, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small Structures* **2023**, n/a, n/a 2300186.
- [93] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 51 9731.
- [94] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angewandte Chemie - International Edition* **2016**, 55, 3 1200.
- [95] A. K. Herrmann, P. Formanek, L. Borchardt, M. Klose, L. Giebeler, J. Eckert, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 2 1074.
- [96] N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Advanced Materials* **2008**, 20, 22 4257.
- [97] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 15 1903.
- [98] B. Cai, V. Sayevich, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Advanced Materials* **2018**, 30, 33 1.
- [99] A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 50 25421.
- [100] V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 34 13413.
- [101] R. Wendt, B. Märker, A. Dubavik, A.-K. Herrmann, M. Wollgarten, Y. P. Rakovich, A. Eychmüller, K. Rademann, T. Hendel, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 39 10251.
- [102] M. T. Sheldon, P.-E. Trudeau, T. Mokari, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *Nano letters* **2009**, 9, 11 3676.
- [103] N. Gaponik, A.-K. Herrmann, A. Eychmüller, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, 1 8.
- [104] M. Rosebrock, J. Schlenkrich, H. Christmann, R. Graf, P. Bessel, D. Dorfs, D. Zámbo, N. C. Bigall, *Small Structures* **2023**, 2300225.
- [105] S. S. Kistler, *nature* **1931**, 127 741.
- [106] K. S. W. S. u. K. K. U. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66, 8 1739.
- [107] J. Fricke, A. Emmerling, *Journal of the American Ceramic Society* **1992**, 75, 8 2027.

- [108] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 11 4243.
- [109] L. Marini, *Geological Sequestration of Carbon Dioxide - Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling*, volume 11, University of Genova, **2006**.

KAPITEL 4

STRUKTURKONTROLLE ANISOTROPER NANOSTÄBCHEN IN GELNETZWERKEN

Zusammenfassung

In der modernen Materialwissenschaft haben Nanopartikel-Gelnetzwerke aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften und Anwendungen eine zunehmende Bedeutung erlangt. Eine der wichtigsten Herausforderungen bei der Herstellung solcher Materialien besteht darin, die Nanopartikel zu einem stabilen Netzwerk zu verbinden. Hierbei gibt es eine Vielzahl von Gelierungsmethoden (siehe Kapitel 2.4), die je nach Anwendungszweck und gewünschten Eigenschaften ausgewählt werden können. Aufgrund der Tatsache, dass nicht die eine, optimale Methode für alle Arten von Partikeln existiert, werden immer neue Techniken erprobt, um Nanopartikelnetzwerke zu realisieren. Im Falle der nasschemischen Nanopartikelassemblierung aus wässriger Lösung findet die erste Interaktion in der Reaktion zwischen Gelierungsmittel und Oberflächenligand statt. Diese Wechselwirkung hängt stark von den chemischen Eigenschaften des Gelierungsmittels ab. Beispielsweise wirkt H_2O_2 als Gelierungsmittel oxidativ, sodass die Oberflächenliganden selektiv entfernt werden und reaktive Vakanzen auf der Oberfläche des Partikels entstehen. Dieser Mechanismus ist nicht für alle Arten von Partikeln nutzbar, da sich zum einen nicht alle Liganden gleich gut von unterschiedlichen Materialoberflächen oxidieren lassen, zum anderen auch eine Empfindlichkeit der Nanopartikelmaterialien gegenüber oxidativen Prozessen vorliegen kann. Durch die Verbindung der Nanopartikel an sich entstehen zusätzliche nützliche Eigenschaften wie beispielsweise der Ladungsträgertransfer zwischen halbleitenden Nanopartikeln nach photonischer Anregung eines Excitons. Die Art und Weise des Partikelkontaktes, aber auch die durch die Gelierung hervorgerufene Änderung der Oberfläche der Bausteine nimmt Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften des Netzwerkes. Die nachfolgende Publikation umfasst die Untersuchung des Einflusses des Gelierungsmittels auf die Anordnung anisotroper CdSe/CdS Nanostäbchen innerhalb eines Gelnetzwerkes. Es wird eine vollkommen neue Gelierungsmethode mittels S^{2-} -Ionen vorgestellt. Die resultierenden Netzwerke weisen eine offene Porenstruktur auf, die durch Seite-an-Seite angelegte CdSe/CdS Nanostäbchen hervorgerufen wird. Die Gelierungsmethode wird mit weiteren Arten der Gelierung (durch H_2O_2 , BaCl_2 und YCl_3) hinsichtlich ihrer Struktur

und der spektroskopischen Eigenschaften verglichen. Hierbei werden strukturell zwei Gruppen der CdSe/CdS Nanostäbchen-Netzwerke unterschieden: A) Spitze-an-Spitze und B) Seite-an-Seite angeordnete Strukturen. Spitze-an-Spitze Anordnungen werden durch H_2O_2 und YCl_3 hervorgerufen, während BaCl_2 und Na_2S zu einer Seite-an-Seite Anlagerung der Nanostäbchen führen. Neben der Wahl eines geeigneten Gelierungsmittels ist die Modifikation der Partikeloberfläche von zentraler Bedeutung. Netzwerke, die aus der Behandlung mit H_2O_2 , BaCl_2 und YCl_3 resultieren, werden mit CdSe/CdS Nanostäbchen hergestellt, welche 3-Mercaptopropionsäure (MPA) als negativ geladenen Oberflächenliganden in basischer Lösung besitzen. Die neuartige Gelierung mittels Na_2S erfolgt an CdSe/CdS Nanostäbchen mit Dimethylaminoethanthiol (DMAET) Liganden auf der Oberfläche, welcher in ethanolischer Lösung eine positive Ladung aufweist und so im ersten Schritt des Mechanismus mittels negativer S^{2-} -Ionen verbrückt wird. Die optischen Eigenschaften der S^{2-} -gelierten Netzwerke entsprechen weitestgehend denen der kolloidalen Grundbausteine in Bezug auf die Photolumineszenzquantenausbeute bei einer Verlängerung der Fluoreszenzlebenszeit gegenüber dem Kolloid.

Kontrollierte morphologische Anordnung von anisotropen Nanopartikeln durch Oxidation oder ionische Vernetzung

Autoren: Marina Rosebrock, Rebecca T. Graf, Daniel Kranz, Hannah Christmann, Hannah Bronner, Adrian Hannebauer, Dániel Zámbo, Dirk Dorfs und Nadja C. Bigall

Publiziert in: Small Structures, **2023**, 2300186, Online Vorschau
DOI: 10.1002/sstr.202300186

© 2023 Die Autoren. Small Structures publiziert von Wiley-VCH GmbH

Controlled Morphological Arrangement of Anisotropic Nanoparticles via Oxidation or Ionic Cross-Linking

Marina Rosebrock, Rebecca T. Graf, Daniel Kranz, Hannah Christmann, Hannah Bronner, Adrian Hannebauer, Dániel Zámbo, Dirk Dorfs, and Nadja C. Bigall*

For a long time, researchers in nanochemistry have been exploring ways to create 3D structures using cross-linked nanoparticles, such as lyogels and aerogels. In the present work, how simple modifications to the nanoparticle surface can be used to influence the resulting structure in a targeted manner is demonstrated. Specifically, positively charged surface ligands containing amine groups are compared to negatively charged ligands typically used, containing carboxylic acid groups, to generate network structures using different gelation agents. By utilizing bridging through S^{2-} ions, a network structure of anisotropic CdSe/CdS nanorods is generated, packing them side by side at the nanoscopic level. The resulting structures exhibit improved fluorescence properties comparable to those of tip-to-tip connected networks but without harsh conditions for the nanoparticle surfaces. This innovative new method of gelation using S^{2-} ions can achieve adequate photoluminescence quantum yields as well as prolonged fluorescence lifetimes compared to other network structures.

1. Introduction

Self-supporting networks such as lyogels and aerogel have gained significant attention in the recent years due to their unique structural,^[1–6] optical,^[5,7–10] and electronic properties.^[8,9,11–19] Among these assemblies, semiconductor nanoparticle networks have been studied for their potential applications in various fields, including sensing.^[18,20] The gel formation of semiconductor nanoparticles involves the formation of 3D structures by connecting individual nanoparticles, which can be achieved via various methods such as ligand oxidation,^[3,5] cryogelation,^[21,22] light irradiation,^[6,23,24] or ion-induced assembly.^[10,25–28] The resulting assemblies exhibit unique properties, such as enhanced mechanical stability compared

to individual nanoparticles, spatial charge-carrier separation after photoexcitation,^[8,29–31] and high porosity. These properties are influenced by multiple factors, including the size and shape of the building blocks, the nature of ligands and therefore the surface chemistry, and the method of assembly. By choosing different gelation methods, properties such as fluorescence and thus the efficiency of the charge-carrier transfer can be tuned. Overall, the assembly of semiconductor nanoparticles offers a broad spectrum for the development of novel materials with unique properties and applications overcoming the limitation of solution-based nanocrystals.

This work compares three recently demonstrated gelation methods with a novel technique for linking anisotropic CdSe/CdS nanoparticles: the presented method enables surface ligands to connect nanorods in a side by side and still highly voluminous arrangement. To the best of our knowledge, this is the first time this method has been reported. The new technique is able to cross-link nanorods in this geometrical structure without negatively impacting fluorescence properties such as lowered photoluminescence quantum yields (PLQY), as was observed in, e.g., Ba^{2+} -ion-induced gelation.^[10]

In the present work, we give an insight into the importance of choosing the most suitable gelation agent for specific purposes requiring different gel morphologies. As recent studies have mostly dealt with ion-induced gelation,^[26,27,32] this work compares the influence of various gelation agents (demonstrating oxidative and non-oxidative gelation treatments) on the structure and property of the nanoparticle gel networks. The gelation of


M. Rosebrock, R. T. Graf, D. Kranz, H. Christmann, D. Dorfs, N. C. Bigall
Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany
E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

M. Rosebrock, D. Dorfs, N. C. Bigall
Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering –
Innovation Across Disciplines)
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

M. Rosebrock, R. T. Graf, D. Kranz, A. Hannebauer, D. Dorfs, N. C. Bigall
Laboratory for Nano and Quantum Engineering
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

H. Bronner, A. Hannebauer
Institute of Inorganic Chemistry
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

D. Zámbo
Institute of Technical Physics and Materials Science
Centre for Energy Research
1121 Budapest, Hungary

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/sstr.202300186>.

© 2023 The Authors. Small Structures published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/sstr.202300186

the building blocks is initiated in aqueous medium and external trigger, namely via the addition of H_2O_2 , YCl_3 , BaCl_2 , or Na_2S . The morphology of the resulting network structures is discussed in detail with regard to their optical properties.

The concept of gelation enables the synthesis of desired nanocrystals with tailored properties prior to their assembly into porous, functional gel structures. Since the connection between the building blocks plays a crucial role in the appearance and extent of synergistic properties, our aim is to support the selection of the destabilizing agent and to provide a low-cost and reproducible synthesis pathway toward nanoparticle assemblies.

We found that the selection of gelation agent (i.e., chemically etching the surface or bridging the ligands) drastically influences the nano- and microstructure of the prepared gel networks: while chemical etching (H_2O_2 , Y^{3+}) connects the particles leading to a preferential tip-to-tip connection of the elongated building blocks, bridging ions (Ba^{2+} within the mechanism, S^{2-} in the resulting structure) tend to form side-by-side arrangement within nanorod networks. The trend is actually demonstrated for bivalent ions such as Ba^{2+} , Ca^{2+} , and S^{2-} .^[10] While the application of other bivalent cations such as Cd^{2+} or Zn^{2+} might also lead to the network formation, the effect of these cations on the photophysical properties of the formed gel networks must be investigated in detail. In our previous publication,^[10] we proposed a possible gelation mechanism of bi- and trivalent ions. Briefly, based on the transmission electron microscopy (TEM) images of S^{2-} -gelled samples, in which a distance between the individual nanoparticle building blocks can be seen, we also assume here that the ligands are bridged by the ions. The detection of sulfur in the system between the ligands is however challenging, since sulfur is a component of both the CdS shell and the respective thiolated ligands.

2. Results and Discussion

Figure 1 gives an overview of the samples investigated. Figure 1A shows the samples in UV light from colloidal solutions in a

two-phase system to show the transfer from nonpolar to polar media by ligand exchange. The synthesis is performed in nonpolar solution, where particles are covered with trioctylphosphine oxide (TOPO) ligands. Two different ligands were used for phase transfer to aqueous media, namely 3-mercaptopropionic acid (MPA) and 2-dimethylaminoethanethiol (DMAET). MPA contains a thiol group, which is likely bound to the CdS surface of CdSe/CdS nanorods (NR), and a carboxylic acid group, which endows the particles with electrostatic stabilization by their deprotonation in basic conditions. The resulting charge of the carboxylic acid group prevents colloidal nanoparticles from aggregation due to repulsive forces between equal charges. The zeta potential of these colloids is -35.1 ± 1.9 mV. Another part of the same solution from nonpolar solvent is treated with DMAET ligands to obtain a functional diethylamino group instead of a carboxylic acid group. This amino group is positively charged in slight acidic solution and the nanorods have a zeta potential of $+44.8 \pm 1$ mV in these conditions, which also prevent particles from aggregation. The gelation to lyogels (Figure 1) is triggered by various gelation agents, namely H_2O_2 , YCl_3 , and BaCl_2 for MPA-coated NR samples, and Na_2S in case of DMAET-grafted colloidal solution. Lyogels are defined as nanoparticle networks with solvent inside the pore system. Samples with MPA ligands contain water within the pores after gelation and were called hydrogels, samples from DMAET contain ethanol inside the pore system and were called alcogels (both systems can be classified as lyogels). It is very important to mention for alcogels of CdSe/CdS from DMAET samples, that purification with water will induce reversible dissolution of the network structure to colloidal solutions. The mechanism of the reversibility has to be addressed in the future.

Figure 2 shows the structure of the obtained aerogels measured by scanning electron microscopy (SEM). The open porosity of the samples, which is created by the hyperbranched arrangement of CdSe/CdS nanorods, is clearly visible. The SEM images reveal significant differences between the samples. It should be noted that all network structures are produced from the same batch of CdSe/CdS nanorods. Therefore, the building blocks

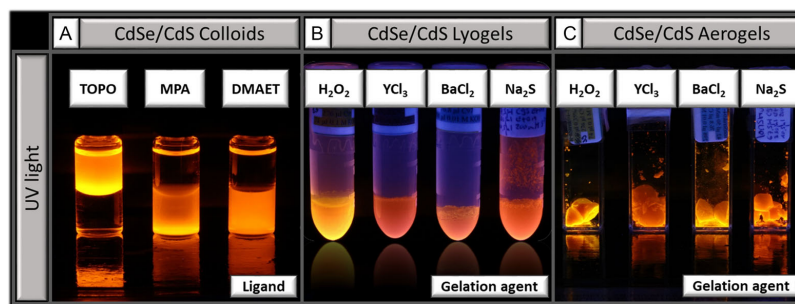


Figure 1. Overview of the discussed samples. Photographs with UV light irradiation of CdSe/CdS nanorods, A) the colloidal solutions (left) before, and (middle and right) after water transfer with mercaptopropionic acid (MPA) and 2-dimethylaminoethanethiol (DMAET), the predominant ligands being indicated in the label above the sample. Colloidal solutions are in a two-phase system: upper part represents the unpolar phase containing toluene, the lower part contains aqueous solution (basic conditions for MPA and slight acidic conditions for DMAET ligands). B) Lyogels, which are filled with water in case of H_2O_2 , YCl_3 , and BaCl_2 ; Na_2S sample is filled with ethanol and C) aerogels of the samples investigated. The respective gelling agent is mentioned earlier in each sample. H_2O_2 , YCl_3 , and BaCl_2 for the MPA sample, Na_2S is applied in case of the DMAET sample.

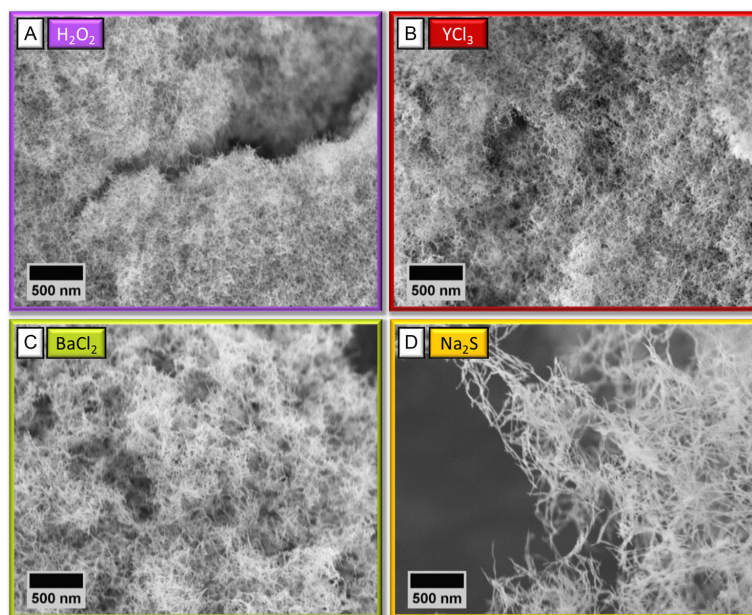


Figure 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of aerogels from CdSe/CdS (MPA) with A) H_2O_2 , B) YCl_3 , C) BaCl_2 , and CdSe/CdS (DMAET) with D) Na_2S .

are identical in shape and size according to their size distribution (see Figure S2, Supporting Information). The resulting structure is influenced by the choice of ligand and appropriate gelation agent. The network formation with H_2O_2 (Figure 2A) leads to sponge-like structures that exhibit visual homogeneity with SEM. Larger cracks in the structure are probably caused by the handling of the samples during preparation prior to the SEM measurement. Networks produced with YCl_3 (Figure 2B) have a similar, branched structure to those synthesized with H_2O_2 . Here, a filigree cross-linked morphology of the material is recognizable. In comparison, gels formed with BaCl_2 (Figure 2C) have a slightly more compact arrangement of building blocks, although strong similarities exist at the microscale. In contrast to the images shown in Figure 2A–C, the differences in the arrangement of CdSe/CdS in this network can be seen when using Na_2S (Figure 2D) for gelation. The individual nanorods exhibit greater parallelism in their alignment to each other, resulting in areas with a larger pore volume. The structure can be described as significantly more open and filigree. Images obtained by TEM in Figure 3 allow for a more detailed examination of the connection points between the nanoparticles (for TEM of pristine colloidal nanoparticles see Figure S2, Supporting Information). It can also be seen that the gelling agent has a significant influence on the way the particles are arranged into the network. TEM images also reveal only slight differences between H_2O_2 - and YCl_3 -gelled networks (Figure 3A,B). The structure is dominated by tip-to-tip

arrangements of the CdSe/CdS nanorods. It can be observed that the overall network is very disordered, but parallel arrangements of the nanorods to each other are also present. Despite the 2D projection of the 3D samples in the TEM images, the open pore structure of the networks can be observed. In comparison, the network samples gelled with BaCl_2 or Na_2S exhibit distinct differences in the arrangement of the particles. These exhibit predominantly a side-by-side arrangement, although they are still assembled into a highly porous and highly voluminous structure. In the case of the BaCl_2 -gelled network (Figure 3C), the rods are randomly arranged mainly in parallel. The Na_2S -gelled samples (Figure 3D) exhibit the highest degree of order among all samples. It is clear that the nanorods preferentially arrange along their side regions having larger contact area, and this structure is visible throughout the sample. TEM micrographs of aerogels can be seen in Figure S3, Supporting Information. The overall structure is not influenced by the supercritical drying process from lyogels to aerogels. Junction points are similar to those of the hydrogel samples. There is no difference in the overall arrangement of the nanoparticles within the structure upon supercritical drying.

Figure 4 depicts the results from optical spectroscopy measurements performed on colloidal solutions, lyogels, and aerogels. Absorption spectra can be found in Figure S1, Supporting Information. The experimental decay curves (Figure 4A) for fluorescence lifetimes (FLT) of all corresponding samples were fit

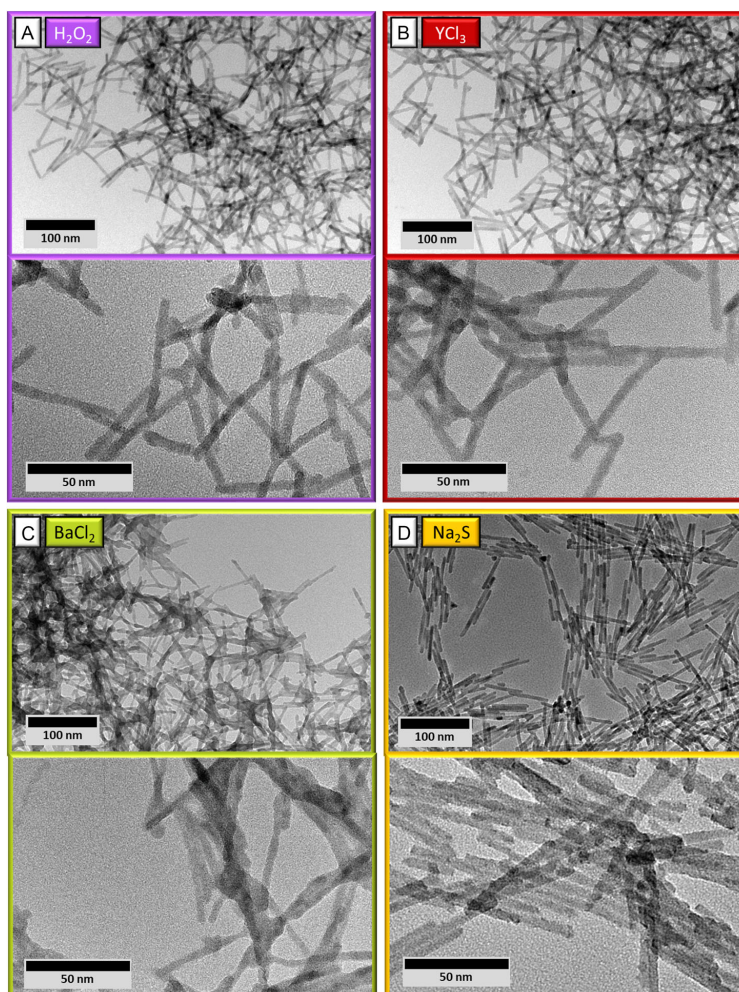


Figure 3. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs of lyogels obtained from CdSe/CdS (MPA) with A) H_2O_2 , B) YCl_3 , C) BaCl_2 , and CdSe/CdS(DMAET) with D) Na_2S .

monoexponentially (values are given in the text and in Table S1, Supporting Information). These curves were collected at the emission maximum of the corresponding sample and irradiated with a 445.1 nm pulsed light emitting diode (LED) laser. The colloidal solutions, which underwent phase transfer with DMAET or MPA, exhibit a relatively constant lifetime at 26.5 ± 0.1 ns. However, the lyogels differed with respect to their gelation agent. As the result of network formation, gels from H_2O_2 and BaCl_2 exhibit faster recombination compared to the initial colloid. In contrast, for the YCl_3 gel, the opposite was observed, while in case of Na_2S gels, only a minor change compared to the initial colloid can be observed. For aerogels, except for the Na_2S gel,

which showed an increase in FLT, the FLT values remained more or less at the level of the initial colloidal solution for the samples gelled with H_2O_2 , YCl_3 , and BaCl_2 . The PLQY values in Figure 4B were measured in an integrating sphere in absolute mode and a 445 nm irradiation wavelength. The phase transfer to aqueous media and ligand exchange result in decreasing PLQY values in both cases (MPA and DMAET result in around 21% and 19% compared to the colloidal solution in unpolar media (TOPO with around 31%). The lyogel formation leads to an additional decrease, where the yield depends on the type of gelling agent used. Upon drying the lyogels, most of them show an increase in PLQY, except from YCl_3 -gelled networks, which

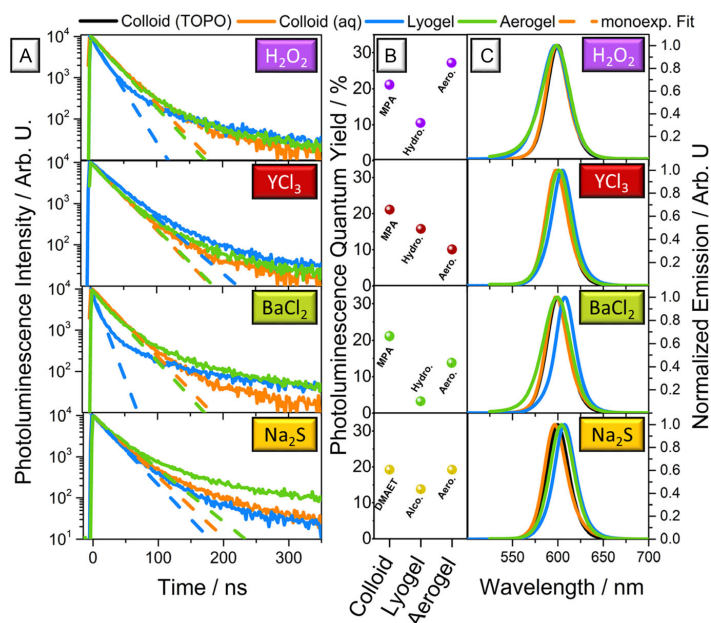


Figure 4. Results from optical spectroscopy measurements. A) Decay curves of all corresponding samples from CdSe/CdS(MPA) with H_2O_2 , YCl_3 , and BaCl_2 ; CdSe/CdS (DMAET) with Na_2S . B) The values for photoluminescence quantum yield (PLQY) to illustrate the trend from colloid to lyogel to aerogel. C) Normalized fluorescence emission spectra.

decrease relatively by 30%. Samples from H_2O_2 network formation increase by a factor of around 3 due to supercritical drying. Figure 4C shows normalized emission spectra of the corresponding samples. Exact values for emission maxima and full width at half maximum can be found in Supporting Information (see Table S1, Supporting Information). The peak positions stay mostly constant with slight shifts due to network formation, which can be attributed to Förster resonance energy transfer mechanism of the CdSe/CdS,^[33] when nanoparticles get in contact and the distance is reduced due to network connection.

These results can be explained as follows. Ligand exchange is always accompanied by surface modification. When the surface is modified in case of the phase transfer from hydrophobic media to aqueous solution, ligands and defects are able to generate new electronic states within the bandgap of the semiconducting material.^[34–36] Trap states generated by this treatment can force non-radiative pathways through excited electrons and holes within the excited structure.^[37] In addition, the surface ligands themselves can be either acceptors or donors of charge carriers.^[33,38] For all measured colloidal samples in aqueous solution (namely CdSe/CdS (MPA) and CdSe/CdS (DMAET) nanorods), the PLQY is decreasing compared to the initial colloid in hydrophobic solution (toluene) due to the aforementioned relationships. In case of FLT, the values are higher for both the CdSe/CdS (MPA) and CdSe/CdS (DMAET) nanorods compared to the original CdSe/CdS (TOPO) sample. Excited electrons can be trapped by the new electronic states within the

ligands, leading to extinction of fluorescence as mentioned earlier, but also to conditions where the electrons take longer until they recombine radiatively or non-radiatively.

Performing gelation in aqueous media, nanoparticle surfaces were differently involved into the process, depending on the interaction of the gelling agent and the surface. In case of H_2O_2 and YCl_3 , surface ligands were oxidized by this treatment and ligands were ripped off preferentially at the tips of the anisotropic CdSe/CdS nanorods.^[5,8,9] While H_2O_2 is decomposed by oxidizing the surface ligands and possibly the CdS surface itself, YCl_3 residues can be found in the resulting network structures, as we showed in our former publications.^[9,10] For side-by-side arranged nanoparticle networks, the PLQY is decreasing as well. The strongest decrease in PLQY can be observed for BaCl_2 -induced hydrogel formation. This can partially be explained by the dense structure of the resulting network, which is able to reabsorb emitted light from the semiconductor network due to shadowing effects from the side-by-side arrangement of the nanoparticles, i.e., larger apparent particle concentration in the excited volume. The FLT of lyogel samples decreases as a result of network formation when there are no components present that were not originally part of the structure. Specifically, in such samples, the decomposition of H_2O_2 and the washing out of BaCl_2 ^[10] from the hydrogel network contribute to the absence of foreign components. Additionally, the presence of Na_2S in the form of S^{2-} is not considered as foreign component for the particles. The reason behind this is mainly the contact between the

particle surface and the solvent, which quenches the fluorescence by non-radiative processes homogeneously. As a result, only radiative recombination processes take place within the particle, which occur within a very short period of time, visible in the shortened FLT. Post-aging processes in the YCl_3 -treated samples lead to additional etching of the CdSe/CdS surface,^[9,10] which leads to loss of surface ligands.^[9] Charge carriers have longer diffusion rates in the material due to the presence of the surface defects before recombining with emissive light radiation.^[39]

Lyogels were dried in a specific way to obtain aerogels. For this, the solvent in the pores of the network is gradually exchanged by acetone, and later on dried acetone, to ensure complete miscibility with liquid CO_2 . Using liquid CO_2 as the inner pore solvent is a crucial step to overcome capillary forces against the network structure by raising temperature and pressure within an autoclave to the critical CO_2 phase. After the release of the critical CO_2 phase, highly porous network structures of the as-prepared gels were obtained. The resulting structures were spectroscopically characterized as before for colloids and lyogels.

Aerogels without residual components from gelation agents (H_2O_2 , $BaCl_2$, and Na_2S , see previous section) show increasing PLQY in comparison to lyogels. The main cause of this is likely the absence of solvent molecules, which are effective in quenching the radiative processes. Due to that reason, the PLQY increases compared to the corresponding lyogels. This effect is discussed in detail in our former publication.^[5] However, in case of H_2O_2 -gelled networks, the PLQY is obtained with values near the initial colloid in hydrophobic solution, which was already observed in our former publication^[8] and is different to the observations of Sanchez-Paradinas et al.^[5] The differences originate from different treatment of the phase-transferred colloidal solution. While excess of organic molecules is reduced by an additional washing step with chloroform (see Experimental Section) in this and the former work,^[8] Sanchez-Paradinas et al. have refrained from further washing. As a result, oxidation of particles without excess organic components in solution is much more pronounced to the particle surface, which leads to an PLQY value similar to the initial colloidal solution.^[5] In addition to the PLQY, the FLT are also increasing at the same time. The extension of FLT in aerogels compared to initial colloidal solutions has previously been discussed to be caused by the particle contacts, which enable the electron transfer through the CdS shell of CdSe/CdS nanorod particles.^[5,7,8] In contrast, PLQY of YCl_3 -gelled networks decrease relatively upon supercritical drying by around 30%. One possible cause may be the nature of the Y component in the system, which has been shown to remain in the structure even through it is washed several times with water and subjected to the drying process.^[10,27] The generation of more trap states can lead to higher quenching rates, however, this can be suppressed *via* using reduced amount of YCl_3 in the gelation process. However, the absence of solvent outside the network appears to change the environment for electrons such that non-radiative recombination processes become more favorable. Furthermore, the FLT decreases as well, so that a homogeneous quenching process can be assumed. In summary, the S^{2-} system represents a significant advancement for nanoparticle gelation, as it allows for gentle gelation conditions that prevent nanoparticle etching. This results in advantageous photophysical properties that are unique to side-by-side arranged nanorod gels.

3. Conclusion

The nature and type of the substance used to cause gelation play a crucial role in affecting the properties and organization of the resulting nanoparticle network. The electric charge of the molecules that attach to the nanoparticles, along with the appropriate gelation substance, greatly affects the arrangement of the nanoparticles in the network. This study demonstrates that the bridging mechanism essentially governs the particle arrangement. By using negatively charged ligands (MPA) along with H_2O_2 , or positively charged Y^{3+} ions, the particles are able to link tip-to-tip with a preference. Conversely, using Ba^{2+} ions results in a preference for side-by-side arrangement. However, when negatively charged S^{2-} ions are mixed with particles that have positively charged DMAET ligands, the resulting network has also side-by-side arrangement with improved properties compared to the Ba^{2+} system in terms of fluorescence emission and lifetimes. As an aerogel, it shows particularly long FLT compared to the other aerogel systems (from H_2O_2 , YCl_3 , and $BaCl_2$). Also, the PLQY are high in this side-by-side nanorod arrangement compared to the same arrangement within the $BaCl_2$ gelled systems. In addition to improved optical properties, samples consisting of CdSe/CdS (DMAET) in combination with S^{2-} ions form a more open-pored structure compared to all other samples. This will lead to a greater accessibility of the individual building blocks for solvent or gas molecules. These structural differences in the resulting network can easily be controlled and adapted for various potential applications. In a certain way, the sample gelled with S^{2-} stands out for side-by-side arranged particle networks. The work thus demonstrates a simple way to arrange nanorods in a controlled manner to form highly porous structures that exhibit particular fluorescence properties. These results can be applied in future work to other systems that require a chemically mild gelation method.

4. Experimental Section

Chemicals: TOPO (99%), sulfur (S, 99.98%), 1-octadecene (ODE, 90%), MPA (99%), yttrium (III) chloride hexahydrate (Y^{3+} , 99.9%), barium chloride dihydrate (Ba^{2+} , 99%), potassium hydroxide (KOH, 85%), ethanol absolute (99.8%), acetone (99.5%), and methanol (99.8%) were purchased from Sigma Aldrich. Tri-*n*-octylphosphine (TOP, 97%) was purchased from ABCR. Cadmium oxide (CdO) and selenium (Se, 99.99%) were purchased from Alfa Aesar. Hexylphosphonic acid (HPA, 99%) and octadecylphosphonic acid (ODPA, 99%) were purchased from PCI Synthesis. Toluene (99.9%) was purchased from Merck Millipore. Acetone extra dry (99.8%) and DMAET hydrochloride (DMAET-HCl, 95%) were purchased from Acros. Sodium sulfide (Na_2S , >99.7%) was purchased from Fisher Scientific. All chemicals were used as purchased and without further purification.

Synthesis of CdSe Seeds: CdSe seeds were prepared following the procedure described by Carbone et al.^[40] In a typical synthesis, a mixture of CdO (0.06 g, 0.47 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol), and TOPO (3.0 g, 7.76 mmol) was heated under vacuum at 150 °C. After 1 h, the atmosphere was changed to argon and the mixture was heated to 300 °C to dissolve the CdO, resulting in a clear solution. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) was then added, and the mixture was heated to 380 °C. At this temperature, a mixture of TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) and Se (0.058 g, 0.73 mmol) was injected into the flask. The reaction was quenched after 4 min by injecting ODE (4 mL) and removing the heating mantle. The flask was cooled down to 90 °C and toluene (5 mL) was added. The particles were then

precipitated with methanol (8 mL), centrifuged (10 min, 8000 rcf), and redissolved in hexane (8 mL) for purification. This step was repeated twice, and the particles were finally stored in toluene (2 mL). The concentration of the seeds was determined from the absorption spectrum.^[41]

CdSe/CdS Dot-In-Rod Particles: This synthesis followed the seeded-growth method.^[40] CdO (0.36 g, 2.82 mmol), HPA (0.48 g, 2.88 mmol), ODPa (1.68 g, 5.04 mmol), and TOPO (18 g, 46.56 mmol) were combined in a flask and heated under vacuum at 150 °C for 1 h. After degassing, the atmosphere was switched to argon and the reaction solution was heated to 300 °C until a clear solution was obtained. TOP (3.6 mL, 8.08 mmol) was injected into the flask, and the synthesis solution was heated to 350 °C. The prepared CdSe nanoparticles (0.48 μmol) in hexane were dried under an ambient air flow and then redissolved in a mixture of TOP and sulfur (11 mL, 24.24 mmol TOP and 0.72 g, 24.30 mmol S) under an inert atmosphere. This mixture was quickly injected into the flask at 350 °C, causing the temperature to drop to 285 °C. After holding the temperature at 350 °C for 8 min, the reaction was air-cooled to 90 °C, and toluene (10 mL) was added.

Purification was performed by alternately precipitating the NRs with methanol (32 mL), centrifuging at 3773 rcf for 5 min, and redispersing in toluene (32 mL) at least three times. The final NR solution was stored in toluene (70 mL). The NR size and shape were measured by TEM. For this purpose, a droplet of the sample in organic solution, preferably chloroform, was deposited on a carbon-coated copper grid and dried in air.

Phase Transfer of CdSe/CdS Nanorods with MPA: The CdSe/CdS nanorods dissolved in toluene were transferred to an aqueous solution using ligand exchange.^[36,42] To achieve phase transfer, six times 4.5 mL of the nanoparticle solution was precipitated in 30 mL of a phase-transfer solution (containing methanol [100 mL], MPA [2.6 mL, 29.84 mmol], and KOH [1.14 g, 20.32 mmol]), and the mixture was shaken for 2 h at room temperature in centrifugation vials. After centrifugation (10 min, 8500 rcf), the precipitate was redispersed in 0.1 M aqueous KOH solution (27 mL) which is slightly turbid. And, 1 mL of HCCl₃ was added to the aqueous solution (to remove excess ligands and organics) and well shaken. This mixture was again centrifuged for 5 min at 8500 rcf to separate in two phases (HCCl₃ at the bottom). Between upper- and lower-phase turbid, yellowish excess of ligands and other organics was accumulated. The upper clear part was very carefully pipetted to another vial for storage. The concentration was determined by atomic absorption spectroscopic (AAS) measurements. The zeta potential of this sample is -35.1 ± 1.9 mV measured by Malvern Zetasizer Nano.

Phase Transfer of CdSe/CdS Nanorods with DMAET: To cover the surface of CdSe/CdS nanorods with DMAET HCl ligands, 25 mL of the previously prepared solution of nanoparticles in toluene was precipitated with methanol and redispersed in chloroform.^[36] The solution was mixed with 20 mL of 0.6 M DMAET-HCl solution (20 mL methanol and 1.771 g, 12.50 mmol DMAET-HCl) and shaken. Then, 10 mL of distilled water was added to the two-phase mixture and the mixture was shaken for about 30 min so that all particles were in the aqueous phase. The mixture was centrifuged for 10 min at 3773 rcf. Subsequently, the particles were redispersed in 5 mL of distilled water without further purification for storage. The zeta potential of this sample was $+44.8 \pm 1$ mV.

Preparation of Hydrogels with H₂O₂: Network formation of CdSe/CdS with MPA ligands triggered by oxidation was carried out with the addition of 39 μL 0.35% H₂O₂ solution to 1.5 mg Cd (Cd concentration of 3.6 mg mL⁻¹ determined by AAS; total solvent volume of 416.7 μL in 0.1 M KOH) within 2 mL Eppendorf reaction tubes.^[5] The mixture was well shaken and placed at 80 °C for 1 min in an oven. After around 1 h, the network formation was already visible. The samples were kept for 24 h to form the network structures. To remove byproducts and KOH content, the samples were washed 10 times with ultrapure water. The washing procedure involved careful exchanging the supernatant above the network structure with ultrapure water for 10 cycles. The supernatant was removed using a pipette above the hydrogel surface, and the Eppendorf reaction tube was carefully refilled with ultrapure water. There was a minimum of 1 h between two washing steps to allow the solvent to access the pores from the network. The purified samples were measured in polystyrene cuvettes for spectroscopic investigations.

Preparation of Hydrogels with BaCl₂·2H₂O or YCl₃·6H₂O: The CdSe/CdS nanorods with MPA ligands in colloidal solution were gelled by adding 42 μL of 50 mM BaCl₂·2H₂O (or YCl₃·6H₂O) aqueous solution to 1.5 mg Cd (Cd concentration of 3.6 mg mL⁻¹ determined by AAS; total solvent volume of 416.7 μL) nanoparticles in 0.01 M KOH solution within 2 mL Eppendorf reaction tubes.^[8,27] To initiate the gelation process homogeneously to the whole sample, the droplet of salt solution (YCl₃ or BaCl₂) was placed at the wall of the tube above the solution. After closing the tube, it was vigorously shaken and kept at room temperature for 24 h. Network formation was visible within few seconds, as the solution got turbid. To remove byproducts and KOH content, the samples were washed 10 times with ultrapure water. The washing procedure and further handling is described in the section of hydrogel preparation with H₂O₂.

Preparation of Alcogels with Na₂S: Colloidal solutions of CdSe/CdS nanorods with DMAET ligands had a positively charged ligand shell and can be cross-linked by S²⁻ ions. For a typical alcogel preparation, for each gel, 67.5 μL of the as-prepared DMAET-coated NR solution in water was precipitated with acetone within an Eppendorf reaction tube and centrifuged for 5 min at 14 100 rcf. The particles were redispersed in 5 μL ultrapure water and diluted with 410 μL ethanol to obtain a clear solution. To trigger the network formation homogeneously, the process was similar to Ba- and Y-gelation. And, 10.5 μL of a 200 mM Na₂S aqueous solution was placed at the wall of the Eppendorf reaction tube and vigorously shaken after closing the tube. The solution got turbid immediately, which indicated the network formation. The samples were kept for 24 h. To remove byproducts, the samples were washed 10 times with ethanol. The washing procedure and further handling was described in the section of hydrogel preparation with H₂O₂ but with ethanol instead of ultrapure water. Using ethanol was an important step, due to reversible dissolving of the nanoparticle network in water, which could be attributed to the initial bridging via S²⁻ between DMAET ligands.

Preparation of Aerogels: After being washed 10 times with water or ethanol (see hydrogel and alcogel preparation), the solvents of the gel samples were replaced with acetone until no more streaks were visible in the solvent. This was followed by exchanging the solvent to extra dry acetone five times using the same washing procedure (see hydrogels). The resulting acetogel samples were subjected to supercritical drying with liquid CO₂ using a critical point dryer (SPI-DRY). To carry out this procedure, the Eppendorf reaction tubes containing the samples were cut above the sample and placed in a transfer vessel from the critical point dryer filled with dried acetone. The liquid acetone was then exchanged with liquid CO₂ and flushed for 4–5 min. The sample was left in the autoclave overnight and flushed again with liquid CO₂ the following day for 5 min. For the drying process, liquid CO₂ was heated to around 36 °C, which was above the critical point at 31 °C and 74 bar. After reaching, the critical phase was slightly released from the autoclave and exchanged to normal air. The resulting aerogel samples were removed from the autoclave and stored under inert gas conditions prior to measurement.

TEM: The samples were dropcasted on carbon-coated copper grids (300 mesh, Quantifoil). Nanoparticle solutions were drop-casted onto the grid from nonpolar solvents (preferably from CHCl₃). Gel network structures were prepared from lyogels and aerogels. For lyogels, fragments of the network structures were deposited on the grid by drop-casting. For aerogels, the copper grids were gently pressed against the gel to collect fragments. An FEI Tecnai G2 F20 TMP microscope was used to perform the measurements, which was operated at 200 kV.

SEM: Aerogels were glued on carbon-infiltrated conductive polymer from Plano. SEM images were taken with a JEOL JSM-6700F operated at 2 kV using secondary electron signal and in-lens detector.

Optical Spectroscopy: FLT measurements (time-correlated single-photon counting) were carried out with an Edinburgh FLS 1000 spectrofluorometer irradiated with a 445.1 nm laser LED (2 ms repetition rate) and measured at the maximum emission wavelength of the samples. Decay curves were fitted with monoexponential fit. Emission spectra and PLQYs in absolute mode were measured in an integrating sphere attached to an Horriba DualFL with an excitation wavelength of 445.1 nm.

AAS: To determine the particle concentrations, AAS was performed with a VARIAN AA140 in acetylene/air flame at element specific

wavelength which was 228.8 nm for Cd. Calibration solution concentrations were set to 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5 mg L⁻¹ Cd.

Zeta Potential: All measurements were done in a Malvern Zetasizer Nano. To obtain values from aqueous colloidal solutions for zeta potential, 20 µL of the aqueous solution was diluted in 900 µL corresponding solution (0.1 M KOH for MPA ligand particles or HCl at pH 5 for particles with DMAET) and filled in a DTS1070 folded capillary cell. Zetapotential was measured three times for each sample at 25 °C. Colloidal solutions were stable during measurements without aggregation. Standard derivation was calculated from mean value of the three measurements.

Physisorption: Argon physisorption measurements were performed at 87 K on a 3Flex instrument from micromeritics. The samples (4–12 mg) were activated at mild conditions (25 °C under secondary vacuum for 20 h. For the analysis of the data, the associated software 3Flex Version 5.02 was used. Brunauer–Emmett–Teller (BET)-surface areas were determined by the BET–auto function of the software and total pore volumes were calculated with single-point method at a relative pressure of 0.95 in the adsorption branch. Mercury intrusion measurements were performed on an auto-pore IV instrument from micromeritics using the model 9500. Measurements were taken up to 282 MPa. For the analysis of the data, the associated software micro active 5.0 was used.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

This work received funding from the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) under Germany's excellence strategy within the cluster of excellence PhoenixD (EXC 2122, project ID 390833453) and the grant BI 1708/4-3. The authors acknowledge the cMATCH providing the equipment for the Hg porosimetry and argon physisorption measurements. D. D. would like to acknowledge the support by the German Research Foundation (DFG research Grant DO 1580/5-1). D.K. would like to thank the Konrad-Adenauer-Stiftung (KAS) for financial support. D.Z. acknowledges the project no. FK-142148 financed by the Hungarian Scientific Research Fund (NRDI Fund) as well as the project no. TKP-2021-NKTA-05 implemented with the support provided by the Ministry of Innovation and Technology of Hungary from the National Research, Development and Innovation Fund, financed under the TKP2021 funding scheme. R.T.G. and A.H. would like to thank the Hannover School for Nanotechnology for funding. The authors would like to thank A. Feldhoff for the SEM facilities. The authors would like to thank the Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) for TEM facilities.

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

aerogels, fluorescence enhancements, ionic gels, nanoparticles, semiconductors

Received: May 26, 2023

Revised: August 4, 2023

Published online:

- [1] J. Wang, *Anal. Chim. Acta* **2003**, *500*, 247.
- [2] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 1.
- [3] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397.
- [4] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1840.
- [5] S. Sanchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Friebe, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6152.
- [6] B. Cai, V. Sayevich, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707518.
- [7] P. Rusch, B. Schremmer, C. Strelow, A. Mews, D. Dorfs, N. C. Bigall, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7804.
- [8] M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. D. J. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101628.
- [9] D. Zámbo, A. Schlosser, R. T. Graf, P. Rusch, P. A. Kißling, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100291.
- [10] M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, R. T. Graf, D. Pluta, H. Borg, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2023**, *19*, 2206818.
- [11] A. Figuerola, I. R. Franchini, A. Fiore, R. Mastria, A. Falqui, G. Bertoni, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. Kudera, R. Cingolani, L. Manna, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 550.
- [12] S. K. Gill, L. J. Hope-Weeks, *Chem. Commun.* **2009**, *29*, 4384.
- [13] S. K. Gill, P. Brown, L. J. Hope-Weeks, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 68.
- [14] P. Li, A. Lappas, R. Lavieville, Y. Zhang, R. Krahn, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 978.
- [15] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903.
- [16] L. Nahar, R. J. A. Esteves, S. Hafiz, U. Oezguer, I. U. Arachchige, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9810.
- [17] R. Wendt, B. Märker, A. Dubavik, A.-K. Herrmann, M. Wollgarten, Y. P. Rakovich, A. Eychmüller, K. Rademann, T. Hendel, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10251.
- [18] A. Schlosser, L. C. Meyer, F. Lübke, J. F. Mieth, N. C. Bigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9002.
- [19] J. L. Davis, K. L. Silva, S. L. Brock, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 458.
- [20] F. Lübke, J. F. Mieth, F. Steinbach, P. Rusch, A. Schlosser, D. Zámbo, T. Heinemeyer, D. Natke, D. Zok, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2019**, *15*, 1902186.
- [21] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1200.
- [22] D. Müller, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2021**, *17*, 18.
- [23] N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4257.
- [24] F. Matter, A. L. Luna, M. Niederberger, *Nano Today* **2020**, *30*, 100827.
- [25] V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13413.
- [26] R. Du, Y. Hu, R. Hübner, J.-O. Joswig, X. Fan, K. Schneider, A. Eychmüller, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, aaw4590.
- [27] D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, F. Lübke, J. Koch, H. Pfnür, N. C. Bigall, *Small* **2020**, *16*, 1906934.
- [28] L. Altenschmidt, S. Sánchez-Paradinas, F. Lübke, D. Zámbo, A. M. Abdelmonem, H. Bradtmüller, A. Masood, I. Morales, P. de la Presa, A. Knebel, M. A. G. García-Tuñón, B. Pelaz, K. D. Hindricks, P. Behrens, W. J. Parak, N. C. Bigall, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 6678.

- [29] P. Rusch, D. Zámbo, N. C. Bigall, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2414.
- [30] J. Schlenkrich, D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, N. C. Bigall, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2101712.
- [31] A. Schlosser, J. Schlenkrich, D. Zámbo, M. Rosebrock, R. T. Graf, G. Escobar Cano, N. C. Bigall, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200055.
- [32] D. Wen, A. K. Herrmann, L. Borchardt, F. Simon, W. Liu, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2727.
- [33] M. Artemyev, E. Ustinovich, I. Nabiev, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8061.
- [34] S. F. Wuister, I. Swart, F. van Driel, S. G. Hickey, C. de Mello Donegá, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 503.
- [35] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628.
- [36] T. Kodanek, H. M. Banbela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall, D. Dorfs, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19300.
- [37] M. Abdellah, S. Zhang, M. Wang, L. Hammarström, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2576.
- [38] M. Micheel, B. Liu, M. Wächtler, *Catalysts* **2020**, *10*, 1143.
- [39] J. Ding, Z. Lian, Y. Li, S. Wang, Q. Yan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4221.
- [40] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
- [41] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 560.
- [42] H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, D. T. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 7732.

Supporting Information

Controlled Morphological Arrangement of Anisotropic Nanoparticles *via* Oxidation or Ionic Crosslinking

Marina Rosebrock, Rebecca T. Graf, Daniel Kranz, Hannah Christmann,
Hannah Bronner, Adrian Hannebauer, Dániel Zámbo, Dirk Dorfs, and Nadja C.
Bigall*

E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz Universität Hannover, 30167 -
Hanover, Germany*

*Laboratory for Nano and Quantum Engineering, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover,
Germany*

Institute of Inorganic Chemistry, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany

*Institute of Technical Physics and Materials Science, Centre for Energy Research, 1121 -
Budapest, Hungary*

*Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering Innovation Across
Disciplines) Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany*

Additional Spectroscopy Data

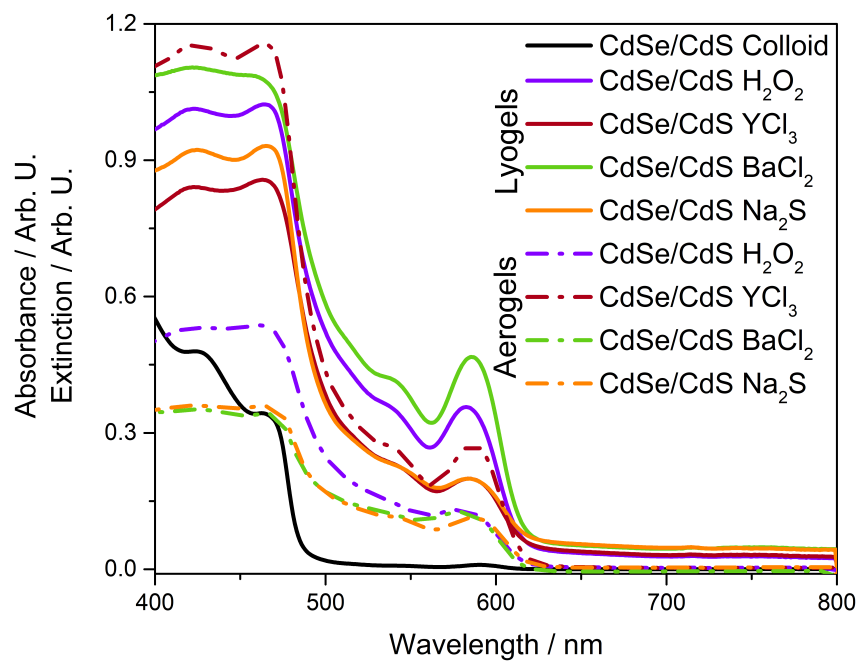


Figure S1: Absorption spectra of colloidal nanoparticles from hydrophobic solution and corresponding lyogel spectra.

Absorption spectra (for lyogels and aerogels) and extinction spectrum for colloidal nanoparticles (in unpolar solvent). Absolute absorption values are different due to the concentration of the particles, respect to the spotsize of the gel samples which is irradiated by the beam of the spectrometer.

Table S1: Overview of emission maxima, full width half maximum (FWHM), fluorescence lifetimes (FLT) from monoexponential fit, and photoluminescence quantum yields (PLQY) of colloidal particles, lyogels and aerogels. Deviations in case of FLT comes from fit, in case of PLQY it is the standard deviation from mean value of two different samples.

Sample	Emission Maximum nm	FWHM nm	FLT ns	PLQY %
CdSe/CdS (TOPO)	600	28.5	23.7 ± 0.3	31.5
CdSe/CdS (MPA)	598	28.5	26.5 ± 0.1	21.1
CdSe/CdS (DMAET)	597	29.2	26.5 ± 0.1	19.2
Hydrogel (H ₂ O ₂)	597	36.0	17.1 ± 0.2	10.5 ± 0.5
Hydrogel (YCl ₃)	605	28.2	32.2 ± 0.2	15.8 ± 0.2
Hydrogel (BaCl ₂)	608	25.8	10.3 ± 0.6	3.3 ± 0.3
Alcogel (Na ₂ S)	608	27.9	25.9 ± 0.2	13.8 ± 0.5
Aerogel (H ₂ O ₂)	598	36.4	25.0 ± 0.1	27.2 ± 0.6
Aerogel (YCl ₃)	601	30.0	27.1 ± 0.2	10.1 ± 0.3
Aerogel (BaCl ₂)	600	36.0	25.1 ± 0.3	13.8 ± 0.3
Aerogel (Na ₂ S)	604	31.0	33.9 ± 0.4	19.2 ± 0.6

Additional TEM Micrographs

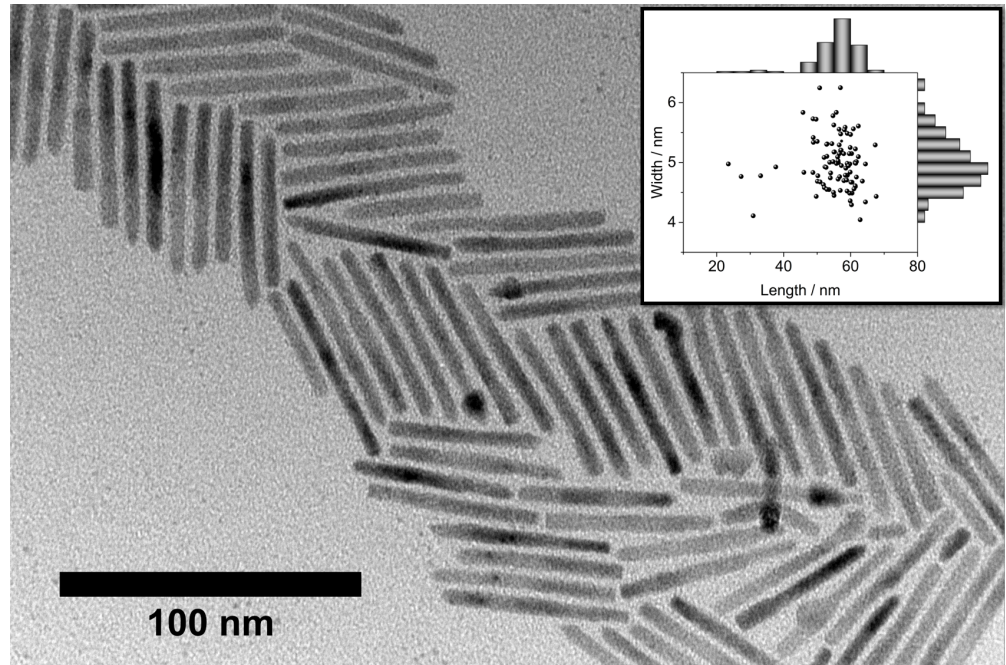


Figure S2: TEM micrograph of colloidal nanoparticles. Length of NRs is 55.5 ± 7.3 nm, width is 5.0 ± 0.4 nm. Inset shows the size distribution.

TEM micrographs of the aerogel samples show overall the same trend as before discussed in detail in the main manuscript about the lyogel samples. Drying does not influence the arrangement of the particles.

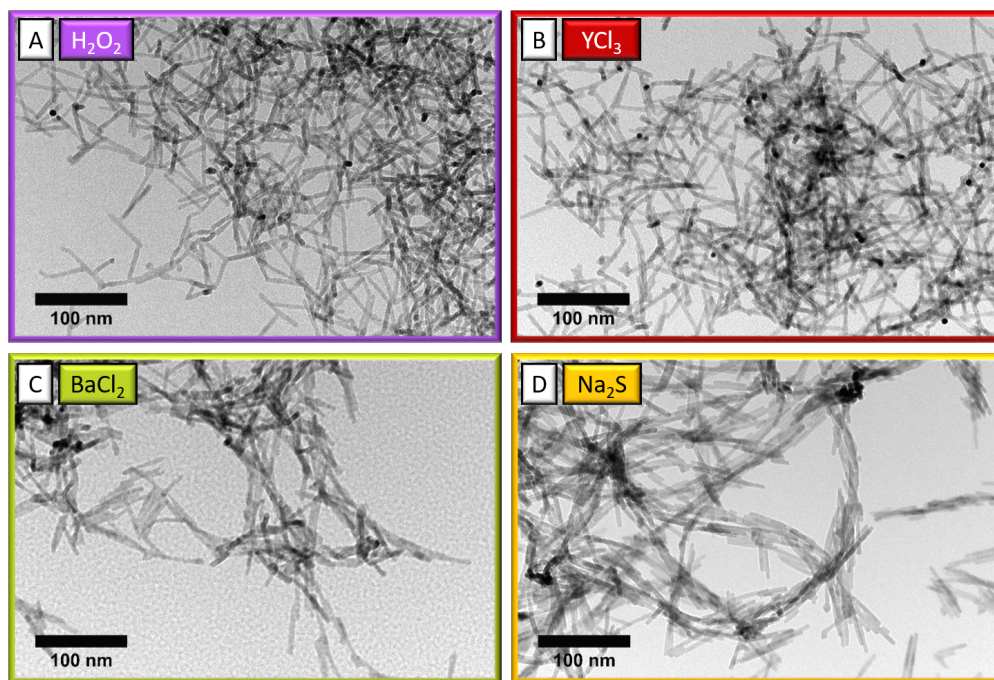


Figure S3: TEM micrographs of aerogel samples. A) H₂O₂, B) YCl₃, C) BaCl₂, and Na₂S as corresponding gelling agent.

H_2O_2 is a commonly used gelling agent for nanoparticle assembly. However, this has a major impact on the particle surface as the ligands are selectively oxidized and removed from the surface. During this process, the particle surface is also affected, leading possibly to the oxidation of sulfur species. As a result, such gels appear different in color in comparison to the samples gelled *via* milder routes (ions). The amount of H_2O_2 used for gelation has a direct influence on the optical properties. The higher the amount, the less PLQY is obtained from the hydrogels (see **Figure S4** and our recent publication,¹ respectively) and the paler the color of the gel can be observed. Since there are always smaller variations in the number of surface ligands after phase transfer into aqueous solutions, as well as residual organic components from solvents after cleaning the samples, the oxidation of the surface is also dependent on the amount of oxidizing agent applied. The partial oxidation of the surface is accompanied by a color change.

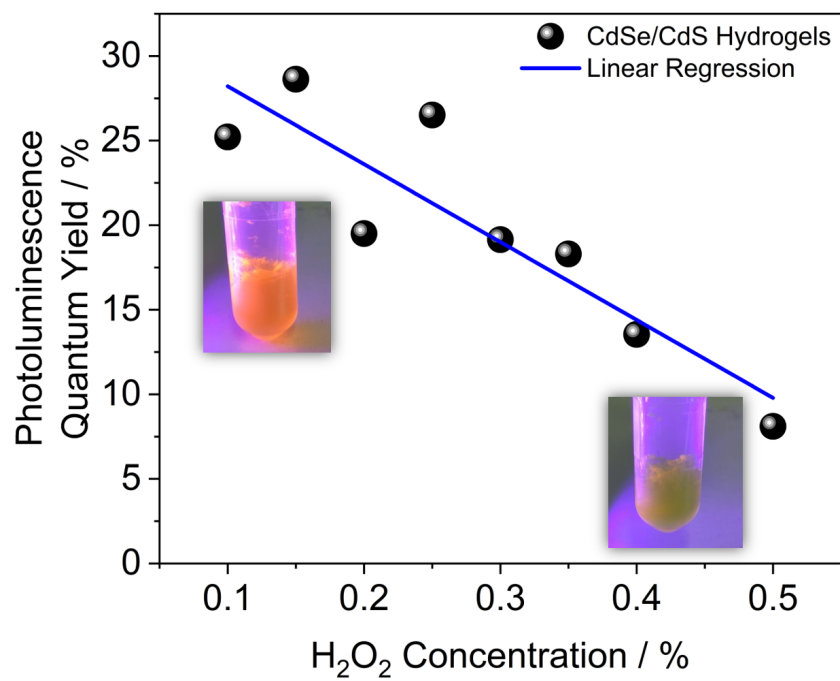


Figure S4: Photoluminescence Quantum Yield of CdSe/CdS NR gel networks gelled with different amount of H₂O₂. Insets show more orange appearing CdSe/CdS gel and the paler color of CdSe/CdS networks gelled with higher amount of H₂O₂.

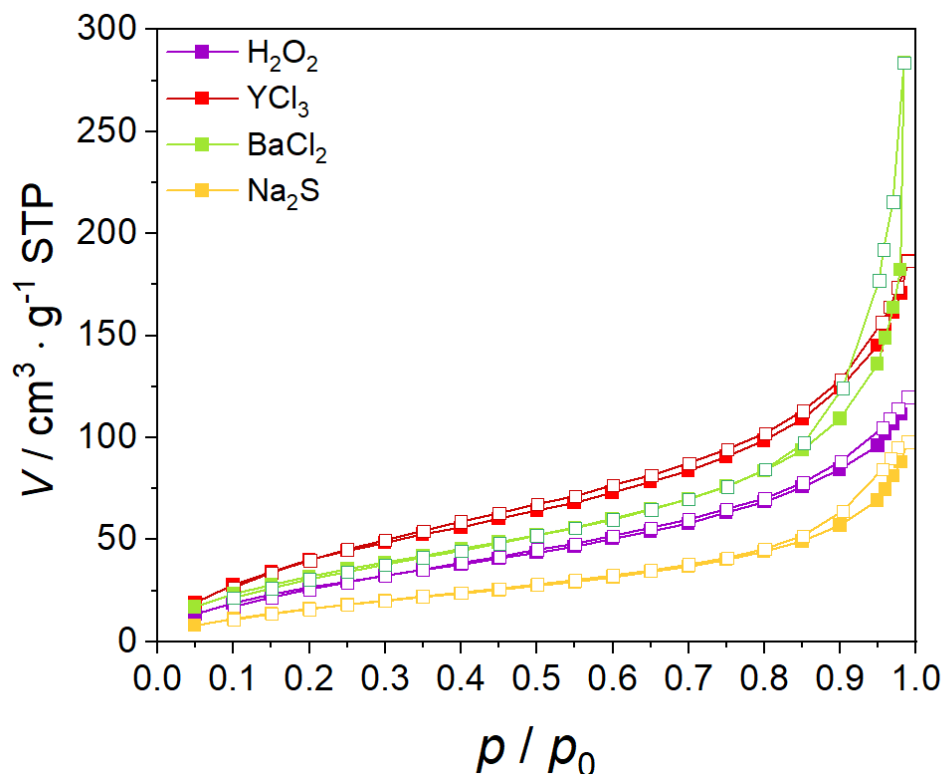


Figure S5: BET isotherms from argon physisorption measurements for aerogel samples of CdSe/CdS gelled with H_2O_2 , YCl_3 , BaCl_2 , or Na_2S .

The argon physisorption measurements show type III isotherms (IUPAC definition) for all measured gel structures (namely CdSe/CdS gelled with H_2O_2 , YCl_3 , BaCl_2 , or Na_2S), which can be attributed to macroporous materials. This is in good agreement with the SEM images shown in **Figure 2** (in the main manuscript). The BET surfaces and corresponding pore volumes are shown in **Table S2**. The BET surface areas show a trend that the gel formed with Na_2S has the lowest surface area and pore volume. Comparison of the pore volumes from argon physisorption with mercury intrusion measurements confirms this trend. The mercury intrusion measurements are shown in **Figure S5**, and the values calculated from these measurements are listed in **Table S3**. However, the average pore diameter is the largest

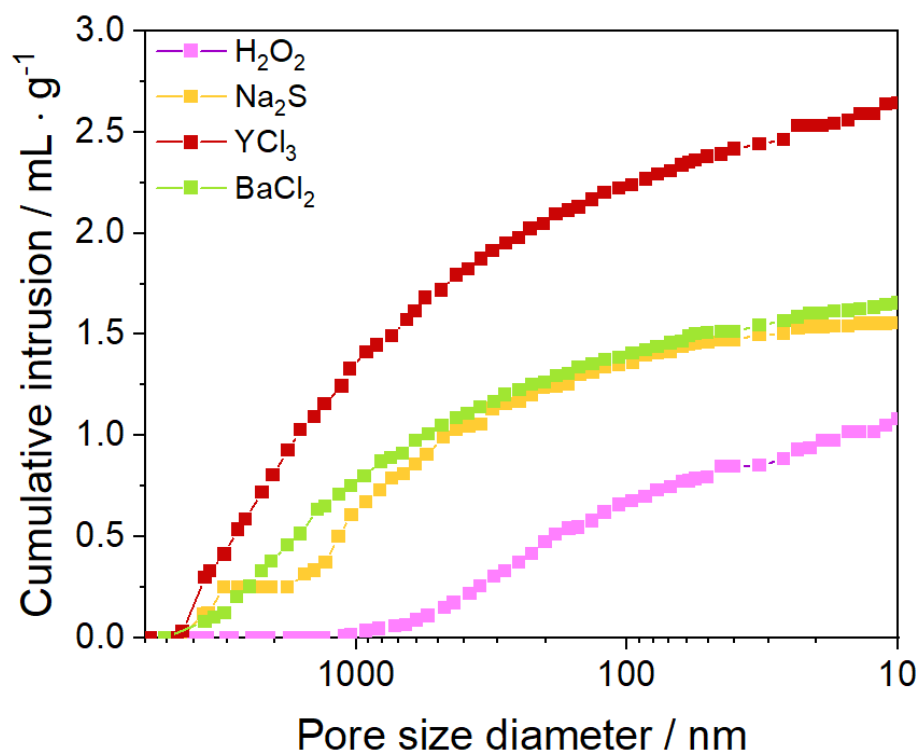


Figure S6: Pore size distribution from mercury physisorption measurements of aerogel samples (CdSe/CdS gelled with H₂O₂, YCl₃, BaCl₂, or Na₂S).

for the gelling agent Na₂S, which fits well with the SEM images. It should be mentioned here that the mass of the sample is very low (4-12 mg), which leads to high deviations in the initial weight. Since the results are calculated per sample mass, these results can be used as a tendency, but not to interpret the absolute values.

Table S2: Values from argon physisorption measurements for corresponding aerogels.

Galtion agent	BET surface aera $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
H_2O_2	98	0.123
YCl_3	150	0.186
BaCl_2	117	0.175
Na_2S	62	0.089

Table S3: Values from mercury physisorption measurements for corresponding aerogels.

Galtion agent	Intrusion volume $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Pore area $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore diameter nm
H_2O_2	1.22	145.5	33.6
YCl_3	2.69	97.2	110.6
BaCl_2	1.72	76.9	91.4
Na_2S	1.60	52.0	122.5

References

- (1) Sanchez-Paradinas, S.; Dorfs, D.; Friebe, S.; Freytag, A.; Wolf, A.; Bigall, N. C. Aerogels from CdSe/CdS Nanorods with Ultra-long Exciton Lifetimes and High Fluorescence Quantum Yields. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 6152–6156.

KAPITEL 5

LIONISCH GELIERTE HALBLEITER-METALL NANOPARTIKELNETZWERKE

Zusammenfassung

Nanopartikelnetzwerke aus reinen Halbleiternanopartikeln zeigen im Falle anisotropischer Nanopartikel eine unterschiedliche Anordnung zueinander, welche vom jeweiligen Gelierungsmittel abhängig ist. In der folgenden Arbeit werden die Gelierungen von Netzwerkstrukturen mittel bi- und trivalenter Kationen untersucht. Hierbei liegt der Fokus zum einen auf der Klärung des möglichen zugrundeliegenden Mechanismus. Zum anderen wird untersucht, in wie weit eine Veränderung der resultierenden Netzwerkstruktur durch das Einbringen von Edelmetallnanopartikeln hervorgerufen wird. Die Mischsysteme aus CdSe/CdS Nanostäbchen und Gold bzw. Platin Nanopartikeln werden ausführlich mittels Röntgenphotonenspektroskopie (XPS) sowie mit Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Es zeigen sich deutliche Unterschiede durch die Wahl des Gelierungsmittels. Während BaCl_2 und CaCl_2 eine Seite-an-Seite Anordnung der Stäbchen untereinander hervorrufen, lagern sich die CdSe/CdS Nanostäbchen bei der Verwendung von trivalenten Kationen aus YCl_3 und YbCl_3 bevorzugt Spitze-zu-Spitze an. Die veränderte Nano- und Mikrostruktur der resultierenden Netzwerke zeigt zudem deutliche Unterschiede im spektroskopischen Verhalten. Diese werden am stärksten erkennbar, wenn Edelmetallnanopartikel in der Struktur vorhanden sind. Während mit bivalenten Ionen generierte Netzwerke eine sehr ausgeprägte Tendenz der Fluoreszenzauslöschung mit steigendem Metallanteil zeigen, ist im Falle der trivalenten Ionen eine langsamere Abnahme bei steigendem Metallanteil zu beobachten. Strukturell nehmen die verwendeten Metallnanopartikel keinen Einfluss auf die Art der Anordnung der CdSe/CdS Nanostäbchen zueinander. Unterschiede sind lediglich in der Gelierung reiner Metallnanopartikel mit den jeweiligen Ionen zu erkennen.

Morphologische Kontrolle über Gel-Strukturen von gemischten Halbleiter Metall Nanopartikel Gelnetzwerken mit multivalenten Kationen

Autoren: Marina Rosebrock, Dániel Zámbo, Pascal Rusch, Rebecca T. Graf, Denis Pluta, Hadir Borg, Dirk Dorfs und Nadja C. Bigall

Publiziert in: Small, **2023**, 19, 2206818
DOI: 10.1002/sml.202206818

© 2023 Die Autoren. Small publiziert von Wiley-VCH GmbH

Morphological Control Over Gel Structures of Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks with Multivalent Cations

Marina Rosebrock, Dániel Zámbo,* Pascal Rusch, Rebecca T. Graf, Denis Pluta, Hadir Borg, Dirk Dorfs, and Nadja C. Bigall*

In this work, the influence of two different types of cations on the gel formation and structure of mixed gel networks comprised of semiconductor (namely CdSe/CdS nanorods NR) and Au nanoparticles (NP) as well as on the respective monocomponent gels is investigated. Heteroassemblies built from colloidal building blocks are usually prepared by ligand removal or cross-linking, thus, both the surface chemistry and the destabilising agent play an essential role in the gelation process. Due to the diversity of the composition, morphology, and optical properties of the nanoparticles, a versatile route to fabricate functional heteroassemblies is of great demand. In the present work, the optics, morphology, and gelation mechanism of pure semiconductor and noble metal as well as their mixed nanoparticle gel networks are revealed. The influence of the gelation agents (bivalent and trivalent cations) on the structure-property correlation is elucidated by photoluminescence, X-ray photoelectron spectroscopy, and electron microscopy measurements. The selection of cations drastically influences the nano- and microstructure of the prepared gel network structures driven by the affinity of the cations to the ligands and the nanoparticle surface. This gelation technique provides a new platform to control the formation of porous assemblies based on semiconductor and metal nanoparticles.

1. Introduction


Present and past studies of nanoparticles assemblies in the form of macroscopic network structures (that is, nanocrystal-based hydrogels and aerogels) via bottom-up approach focus on the properties of various materials,^[1–6] different material combinations,^[7–15] shape-dependent properties^[16] and applications^[17–20]

by utilizing diverse gelation agents.^[21,22] The main aspect being, that interparticle connections essentially govern the properties in nanoparticle assemblies, thus, the control over nanocrystal connections is the main tool toward tailored gel structures. Manifold gelation techniques have been explored in the recent decade: via addition of oxidative agents,^[3,5] cryogelation,^[23,24] ion-induced,^[25–28] or via light irradiation.^[6,22,29] All gelation methods are based on the concept of overcoming the interparticle repulsion forces in a stable colloidal solution of nanocrystals facilitating their controlled assembly. The resulting structures are as different as their methods, but overall they still deliver structures with large surface areas, low densities, high and open porosity. These properties unite all these structures, even if they differ greatly in their composition and the interaction between the building blocks. Especially in case of nanoparticle assemblies consisting of two or more different components (in the following named heteroassemblies), the connection itself between the

particles has a great impact on the optical properties evolving in the gel networks, e.g., spatial separation of photoexcited charge carriers.^[30–33]

In the present work, we give an insight into the importance of choosing the most suitable gelation agent for specific purposes requiring different gel morphologies. As recent studies have mostly dealt with ion-induced gelation of

M. Rosebrock, P. Rusch, R. T. Graf, D. Pluta, H. Borg, D. Dorfs, N. C. Bigall
Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany
E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/sml.202206818>.

© 2023 The Authors. Small published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/sml.202206818

M. Rosebrock, H. Borg, D. Dorfs, N. C. Bigall
Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering – Innovation Across Disciplines)
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

D. Zámbo
Institute of Technical Physics and Materials Science
Centre for Energy Research
Budapest 1121, Hungary
E-mail: daniel.zambo@ek-cer.hu

R. T. Graf, D. Pluta, D. Dorfs, N. C. Bigall
Laboratory for Nano and Quantum Engineering
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

single-origin materials (in the following named homoparticle assembly) or mixed noble metals,^[26,27,34] this work compares the influence of bi- (Ca^{2+} , Ba^{2+}) and trivalent (Y^{3+} , Yb^{3+}) cations on the structure and property of nanoparticle gel networks with respect to heteroassemblies and derives a possible mechanism based on the results, which previous work has not included. The gelation of the building blocks is initiated in aqueous medium and at room temperature by introducing the respective salt solutions as external trigger. Beside the characterization of pure semiconductor (CdSe/CdS) or noble metal (Au and Pt) gel networks, heteroassemblies also are investigated in special regard of their morphology and optical properties.

The presence of noble metal nanocrystals within the semiconductor gel network can enable indirect optical characterization techniques delivering information about the interparticle contact.^[31] In the present study, a direct effect of the gel formation on NR-NP contact is monitored based on the charge carrier formation upon irradiation and their separation within the NRs and electron extraction by the noble metal emerging in the structures.

Moreover, we provide a fast and easy-to-adapt approach to build up homogeneous mixed network structures. The concept enables the synthesis of the desired nanocrystals with tailored properties prior to their assembly into porous, functional gel structures. Since the connection between the building blocks plays a crucial role in the appearance and extent of synergistic properties, our aim is to support the selection of the destabilizing cation and to provide a low-cost and reproducible

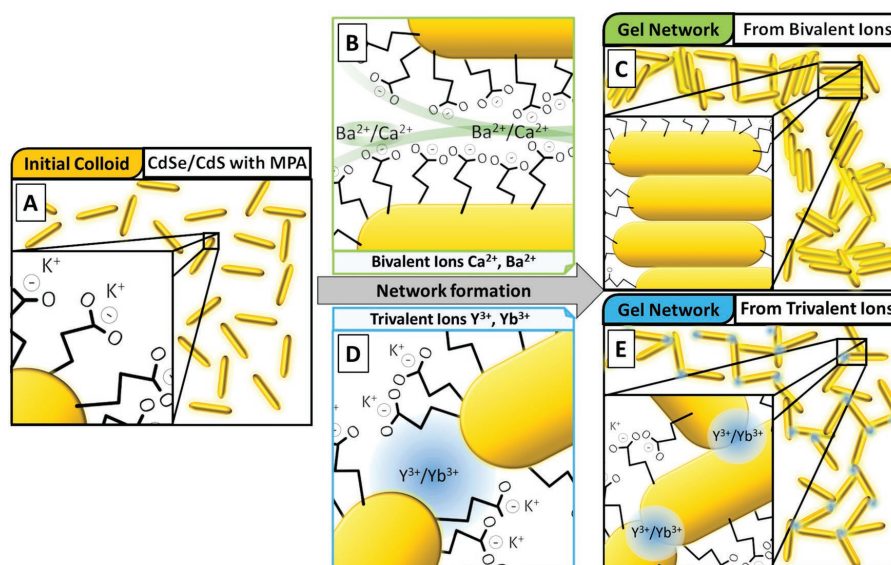
synthesis pathway towards homo- and heteroparticle (mixed NRs with NPs) assemblies.

We found that the selection of cations (i.e., bi- or trivalent ones) drastically influences the nano- and microstructure of the prepared gel networks: while bivalent cations (Ca^{2+} , Ba^{2+}) connect the particles leading to a preferential side-by-side linkage of the elongated building blocks (i.e., NRs), trivalent cations (Y^{3+} , Yb^{3+}) tend to form tip-to-tip connected NR networks (see Scheme 1).

As we pointed out recently^[5,27,31,35] the way how the building blocks interact in the gel network is of central importance regarding their structural and optical properties. Furthermore, the presence of noble metal particles in the semiconductor-based gels facilitates the charge carrier separation (electron extraction) from the CdSe/CdS NRs to the Au nanoparticles which might pave the way toward novel, e. g., optoelectronic or photoelectronic applications.

2. Results and Discussion

Semiconductor and noble metal nanoparticles are synthesized in organic medium and later transferred to aqueous solutions for gelation experiments (see Figure S1, Supporting Information, which shows the morphology, extinction and photoluminescence spectra of the building blocks' solution). The surface of all particles is grafted with 3-mercaptopropionic acid (MPA) ligands, and the colloidal solutions are stabilized in a basic aqueous medium (0.01 M KOH) leading to the deprotonation of



Scheme 1. Schematic representation showing the original, A) MPA-capped NRs and their different assembly preferences, namely B,C) side-by-side and D,E) tip-to-tip connection of the nanoparticle gel networks initialized by bi- and trivalent cations, respectively. These model system consist of solely CdSe/CdS NRs (Au NPs are not present in the system).

the carboxylic acid groups of the surface attached MPA. These charged ligands prevent the nanoparticles from agglomeration due to repulsive electrostatic forces. Introduced ions interact with the nanoparticle surface and their charged ligands.^[36] Triggering the colloidal destabilization, hence, the nanoparticles are able to get in contact and build up network structures.

Figure 1 gives an overview about the structural diversity of the NR networks from the nanoscopic point of view. **Figure 1A,B** shows that a porous network can be formed in both cases. At the nanoscopic level, however, we find significant differences in terms of the interconnections between the building blocks. **Figure 1C–F** shows comparative transmission electron microscopy (TEM) micrographs for all applied gelating ions. In **Figure 1C,E**, gelled with barium and calcium ions, the overall structure is dominated by side-by-side arrangement of the building blocks to form aggregates which are further connected to form a network. These networks are assembled randomly from all available buildings blocks and the building blocks retain their original shapes and properties. The lower magnification insets show a porous but significantly less branched structure compared to trivalent ion-induced structures in **Figure 1D,F**. Here, in case of trivalent ion-induced networks, we can observe a mainly tip-to-tip connected hyper-branched network structure which is more porous and open. A roughness of the gelled NRs can be observed in the TEM micrographs in case of Y^{3+} and Yb^{3+} indicating a ligand removal and etching process (see **Figure 1D,F**) on the nanoparticle surfaces. Removed ligands can be found in the supernatant after addition of the salt-solution to the initial nanoparticle colloids.^[27] These rough surfaces will also have an impact on the fluorescence behavior which is discussed in detail (**Figure 2**) later.

Scheme 1 illustrates the suggested process of gel network formation triggered via the addition of the bivalent or trivalent cations, where the mechanism for trivalent ion-induced gelation is suggested by ZÁMBÓ et al.^[27] Panel A represents the colloidal solution of pure CdSe/CdS NRs with deprotonated MPA ligands on the surface. The upper row in **Scheme 1** (with green frame, panel (B) and (C)) depicts the proposed mechanism of the ion-induced gelation initialized by bivalent ions (namely Ca^{2+} or Ba^{2+} in the form of chloride salts). After the addition of the ionic solution to the stable colloid, an electrostatic interaction between the cationic component and the carboxylic acid group of MPA, more precisely between oxygen and Ca^{2+}/Ba^{2+} , can take place. Due to the bivalency of Ca^{2+}/Ba^{2+} , various connections can be proposed: i) the ions can bridge two particles across their ligands and ii) the ion can be located between the carboxylic acid group and sulfur atoms of the nanoparticle surface.^[36] It has to be noted, however, that the latter case is thermodynamically less favorable,^[36] thus, the interaction between COO^- groups and the cations might dominate the process. Due to the rod-like shape of the CdSe/CdS nanoparticles and the consequent curved tip region, the ligand coverage at the side region is expected to be significantly higher than at the tips. In addition, one tip of the rods has a sulfur-rich surface,^[37] so MPA coverage is lower at this location. Consequently, the concentration of the ions attached to the ligands is higher at the side regions leading to a more dominant screening of the stabilizing charges at the sides. It results in the pre-formation and aggregation of NRs in solution (solution get

turbid), which lead to a network structure consisting of more side-by-side arranged NR clusters in macroscopic assemblies (hydrogel). Importantly, during washing with large volume of ultrapure water, most bivalent ions can be eliminated from the assembled structure. This is supported by our findings derived from scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDXS) (see **Figures S29** and **S30**, Supporting Information) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (see **Figure 3**) analysis, where bivalent ionic species are not detectable in our resulting purified gel networks of pure NRs. After the purification process, hydrogels are still intact which is an indication for crystal-to-crystal contacts between individual NRs.

Differently to the bivalent ions, trivalent ones remain in the structure and can be detected even after excessive washing and drying, which indicates their high affinity towards the NR surface. All measured samples contain measurable amounts of trivalent ions within the washed network structures (see **Figures S29** and **S30**, Supporting Information). These findings are in agreement with our recent study.^[27] In detail, for Y^{3+} and Yb^{3+} also a different morphology is found, namely, a network from mainly tip-to-tip connected NR (see blue frame, **Scheme 1D,E**). As we have shown earlier for similar seeded rod gel systems, as a gelation mechanism, a chemical ligand removal on the surface on the nanoparticles is anticipated.^[27] This is supported by the higher resolution TEM micrographs (**Figure 1D,F**), where the surfaces of the NRs become visibly rough. The roughness in trivalent ion-gelled networks can be explained by different kinetics for ligand removal. We assume a faster ligand removal at the tips and a slower etching process for the side regions of NRs after the NR-NR connections are already formed. In case of lower concentration (1 mM) of trivalent ions, we can observe network formations (which are, however, much more fragile than with higher ionic concentrations) with much smoother side-regions of the NRs.^[27] This implies, that the formation of the NR-NR connections takes place rapidly, that is followed by the etching of the gel surface in a second step. The tip-to-tip connection is also known for anisotropic nanoparticles, which are gelled with hydrogen peroxide.^[5] Here, two effects have an influence of the resulting structures: i) due to the surface chemistry, crystal facets of nanoparticles at the tips (namely $\langle 001 \rangle$) are more reactive and have an increased surface energy^[38] which makes them preferred for ligand removal. This can be described as facet-dependent removal, which takes place more favorably at the NR tips. ii) The second effect is the accessibility of ligands on the tips as a consequence of the curvature. Due to the shape of the tip and the resulting angle of the attached ligands, the access of the cations to the surface of the NR is less hindered.

The combination of the semiconductor NR and gold NP colloids prior to gelation leads to homogeneously distributed mixed network structures (see **Figure 4**). Nanorod connections are not influenced by the introduction of the Au, even if the Au NP concentration is high (particle ratio of NR:NP = 1:2), thus, similar side-by-side or tip-to-tip connected networks are formed as for pure NRs. NPs attach randomly to the NR backbone network without forming isolated nanoparticle aggregates.

For the gelation of pure spherical noble metal nanoparticles (see **Figure 5**), different ions induce a significant effect on the

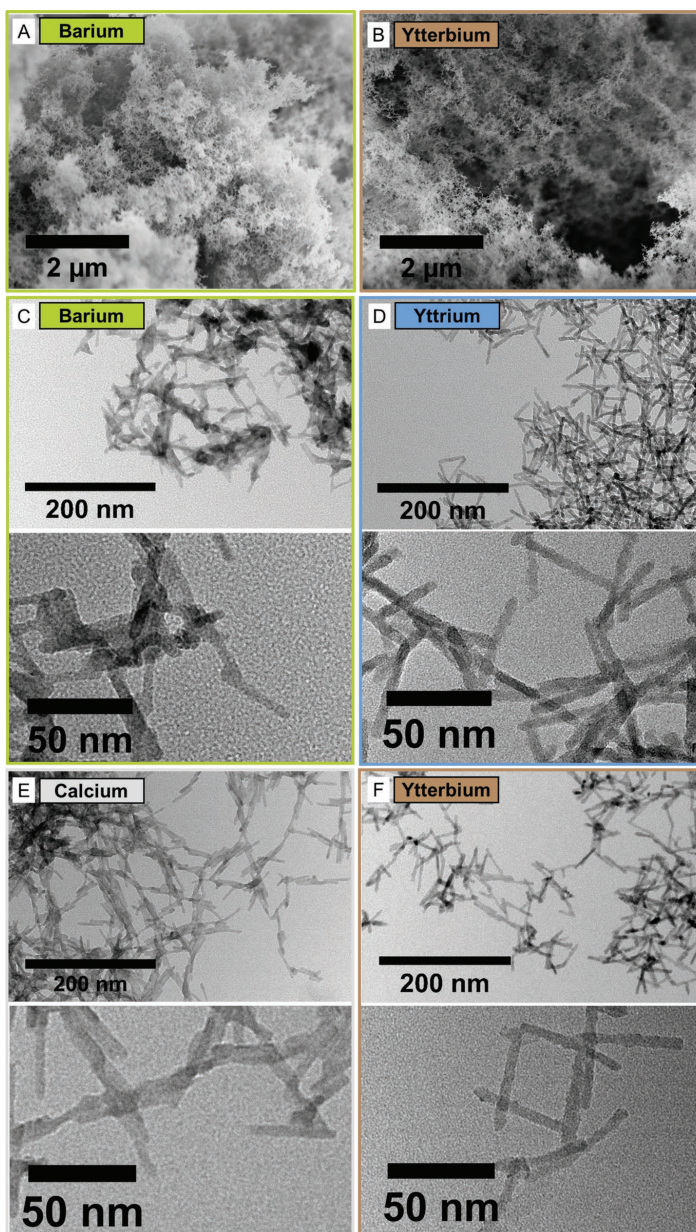


Figure 1. A) SEM micrographs from CdSe/CdS aerogel gelled with with Ba^{2+} and B) CdSe/CdS aerogel gelled with Yb^{3+} , which show a similar and porous structure. C–F) TEM micrographs of CdSe/CdS nanoparticle networks synthesized with different ions. Bivalent ion-gelled networks (C) and (E) show mostly side-by-side and trivalent ion-gelled networks (D) and (F) show a structure dominated by tip-to-tip arrangement of the particles.

structural properties of the Au gels. For bivalent cations, a dense and fused network structure is obtained and the particles

lose their original morphology (Figure 5A,B) in contrast to trivalent cations (Figure 5C,D), where the Au NPs are also

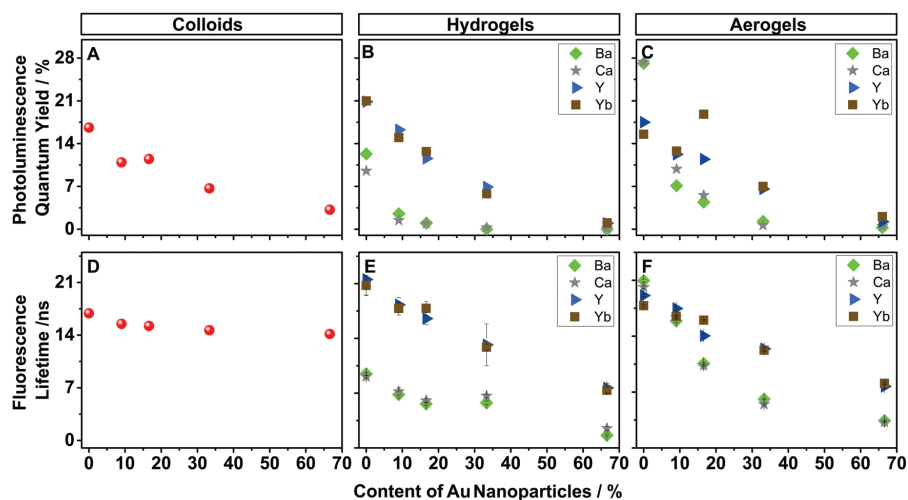


Figure 2. Fluorescence spectroscopy results on colloidal mixtures, hydrogels, and aerogels containing CdSe/CdS NRs and Au nanoparticles: A–C) photoluminescence quantum yield and D–F) fluorescence lifetime measurements. Hydrogels and aerogels are compared regarding the different gelation agents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , and Yb^{3+}). Error bars in case of FLT values represent the error from the biexponential fitting of the decay curves.

partly connected but less fused. This manifests in the visual appearance of the macroscopic gels as well (see Figures S7 and S8, Supporting Information): bivalent ion-induced networks are less voluminous than trivalent ion-induced ones. These effects

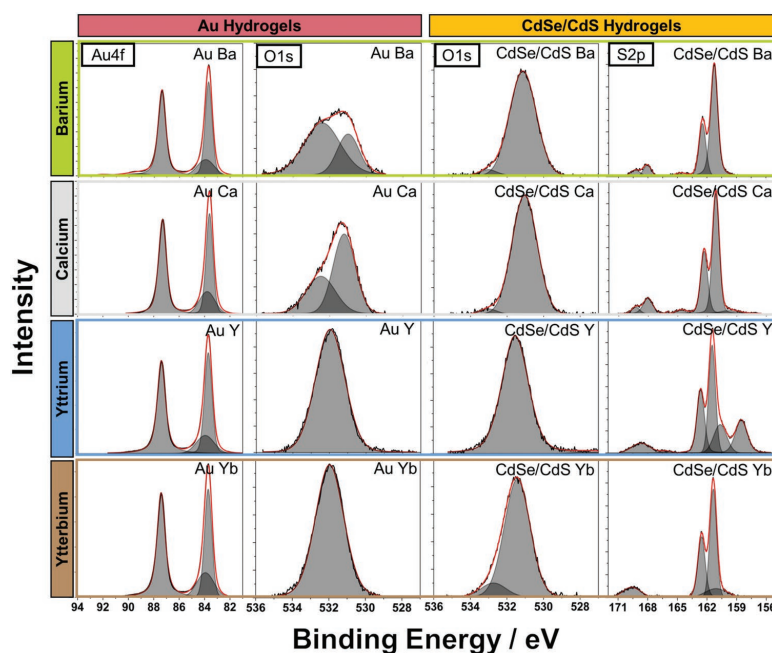


Figure 3. XPS spectra in the energy range of Au4f, O1s, and S2p orbitals. Comparison of pure Au and NR network structures obtained by ion-induced gelation with Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , and Yb^{3+} (from their corresponding chlorides). Interaction of bivalent ions with NR surface does not take place, while it can be obtained for trivalent ions.

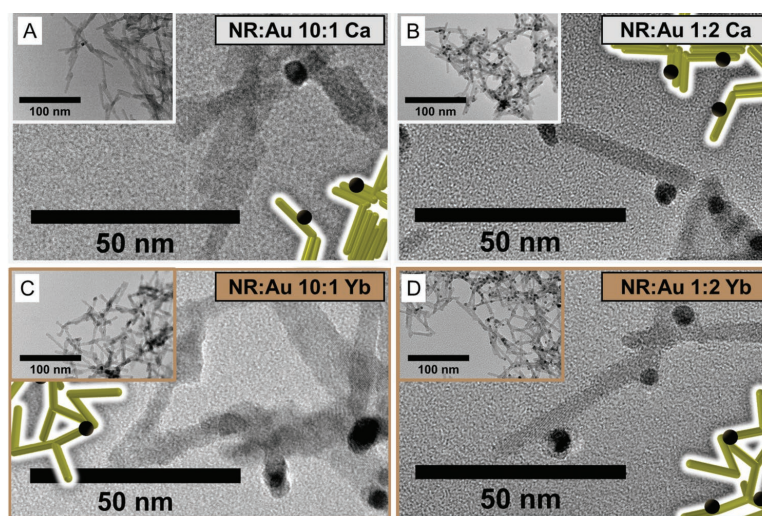


Figure 4. TEM micrographs of selected CdSe/CdS:Au nanoparticle networks synthesized with A,B) Ca^{2+} ions, and with C,D) Yb^{3+} ions. All insets show lower magnification images to see the overall nanoscopic structures.

of fused nanoparticles could be attributed to the electronic properties of gold, which is more electron rich and has a higher affinity to the cationic species (bi- and trivalent). Residual amount of cations can be observed in the gold gels (see XPS studies Figure 3): Here, Au hydrogels and aerogels contain more trivalent cations than bivalent ones, thus, the valency of the investigated cations (as well as the ionic radius) has a direct

impact on their accumulation at the surface and hence on the nanoscopic properties of the pure noble metal gels. In case of higher amounts of Au NPs within the network, Ca (and a low amount of Ba) can be detected. This implies that bivalent ions are stronger attached to the noble metal surface. It can be concluded that the proposed mechanisms of electrostatic screening (dominating for bivalent cations) and ligand removal

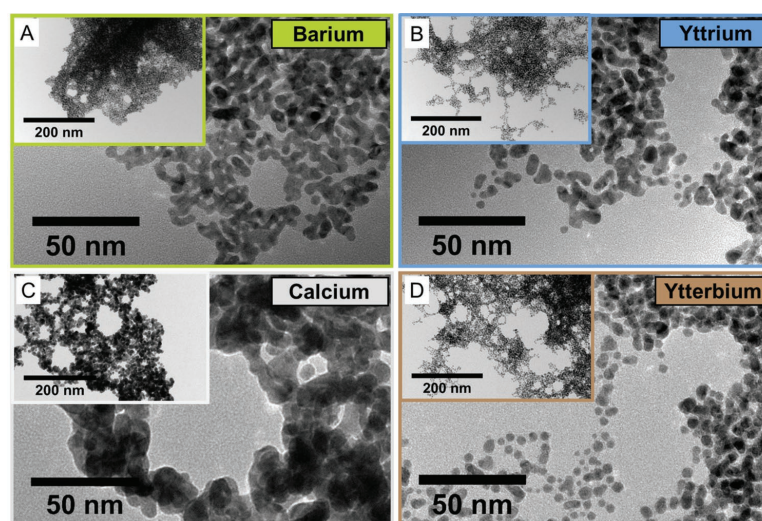


Figure 5. TEM micrographs of Au nanoparticle aerogel networks synthesized with A) Ba^{2+} , B) Ca^{2+} , C) Y^{3+} , and D) Yb^{3+} . Gel networks from bivalent ions tend to have a more fused structure compared to those from trivalent ions.

(dominating for trivalent cations)^[39] compete in the gel formation, however, the in-depth understanding of this complex process requires further focused investigations in the future.

In Figure 3, the relevant elemental regions in binding energy measured by XPS after cleaning and washing of the hydrogel samples. Here, the typical energy regions of S2p, O1s, and Au4f for pure Au networks and pure NR networks gelled with different ions (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , and Yb^{3+} from their corresponding chlorides) are shown in high resolution.

As seen for pure Au networks, the characteristics of all Au4f signals show great similarity. All high energy peaks ($\text{Au}4f_{5/2}$) shift to ≈ 874 eV compared to the Au colloid grafted with MPA (86.7 eV) on the surface (see Figure S4, Supporting Information). This shift toward higher binding energy has already been described by VANEGAS et al.^[39] and was attributed to the attachment of the ions to the nanoparticle surface (accompanied by ligand release).

If one compares the O1s signals induced by the carboxyl group of the MPA ligands at Au network surfaces, differences for bivalent ion-gelled samples can be observed compared to trivalent ion-gelled samples. In case of Ba^{2+} and Ca^{2+} , the observed two signals at 530.5 and 532.4 eV can most likely be attributed to the C=O group and the C–OH group of MPA, respectively, both interacting with the bivalent ions located between the C–OH group and the Au surface, as was already been observed by SHAMBETOVA et al.^[36] These two peaks are not visible for the trivalent cation-gelled samples. Instead, the single maximum at 532 eV implies an interaction of the trivalent ions with the carboxyl group.

In conclusion, for pure gold gels, there is a structural influence of ion valences on the resulting nanoparticle network. The XPS results show that interactions between the ions present on the gold surface after gelation take place.

For NR gels induced by bivalent cations, the position of O1s signals is slightly different to those gelled by trivalent cation samples (Ba and Ca both at 531.1 eV, Y and Yb at 531.7 and 531.6 eV, respectively). We deduce that bivalent cations have been mostly eliminated from the gel networks by the washing process, since the signal for these elements (Ba, Ca) is missing in XPS and SEM-EDXS measurements (Figures 3; Figure S29, Supporting Information). Additionally, we performed ICP-OES measurements (see Figure S9, Supporting Information) on pure NR aerogels and supernatants from the hydrogels after 24 h of aging. We observe a significant difference between bi- and trivalent ions in terms of their concentration in the aerogels (being thoroughly washed and supercritically dried) and the pristine supernatant above the hydrogels. While the majority of the loosely bound bivalent cations is eliminated from the surface (proven by their low amount in aerogels), trivalent ions remain in the sample even after transferring the gels to dry acetone and performing the supercritical drying. This suggests the lack of interaction between the NR surface and the bivalent ions.

Nevertheless, the O1s signal shows an interaction with all cationic species with the carboxyl group, since only one maximum is observed in each measurement (in absence of cations, two maxima would be expected, one for the C=O and one for the OH group, respectively). This means that indeed there are cations present around the ligand shells of the particles. In

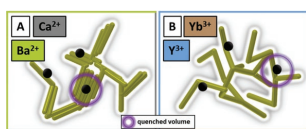
the case of bivalent cations, however, they are not directly detectable. We explain the missing direct detectability in the following way: The gelation process removes ligands from the nanocrystal surface.^[27] Thus, there are very few ligands left in the purified network to which cations can potentially be attached. This is likely the reason for the number of cations on MPA ligands being below the detection limit of the elements in both XPS and SEM-EDXS, and therefore no direct detection of the elements is possible. Instead, for trivalent cations, this behavior is slightly different: The O1s signal is slightly shifted towards higher binding energies for gels containing Y^{3+} and Yb^{3+} ions. Furthermore, the XPS and SEM-EDXS results show that a considerable (small) amount of trivalent cations remains even after washing, so that some degree of electrostatic interaction between the ligands and the ions (in addition to the accumulation of ions on the NR surface) cannot be completely excluded. For the interpretation of the detailed interaction between ions and particle surfaces during the network formation and washing process, further studies need to be carried out in future.

Focusing on the S2p signal in the pure NR samples (gelled with all investigated ions: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , and Yb^{3+} from the corresponding chlorides), one can observe differences in the lower energy range (160–161 eV). The two signals in the higher energy range are correlated with oxidized sulfur species (thiolated ligands or CdS surface), most likely due to the environmental conditions during sample preparation leading to partial oxidation of the sulfur species. Similar surface oxidation has already been found in comparable systems.^[27] Regarding the low-energy part of the spectrum, in the case of CdSe/CdS gelled with Y^{3+} ions, the signal at 158.5 eV can be attributed to the contribution of the $\text{Y}3d_{3/2}$ orbital.^[40] The signals at 160.6 eV (CdSe/CdS with Y^{3+}) and 160.9 eV (CdSe/CdS with Yb^{3+}) correspond to the interaction between sulfur and the trivalent ions,^[41] which is a clear indication for the presence of trivalent ions on the nanoparticle surfaces in both cases. A significant difference between trivalent ion-gelled and bivalent ion-gelled samples is that this contribution is not found in the gels prepared with the bivalent ones Ba^{2+} and Ca^{2+} ions.

In summary for the XPS analysis for pure nanorod gels, it is found that in all cases there is an interaction between the carboxyl group of the MPA and the respective ions (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , and Yb^{3+}). In the case of trivalent ions, an additional interaction between the ions (Y^{3+} and Yb^{3+}) and the nanorod surface can be identified implying a more pronounced ligand release for such cations.

In total, the XPS measurements support our proposed gelation mechanisms for different cations, where bivalent ionic species can interact with the carboxylic acid of MPA and are not found on the surface of the semiconductor but on the surface of Au (due to a complex interaction between the gold surface, carboxyl group and the bivalent cations). Trivalent ionic species can be found both i) at the surface of NRs and Au within the network structures and ii) at the remaining MPA ligands.

Charge carrier dynamics can be altered via mixing the semiconductor NRs with Au NP, hence, the effect of the noble metal nanoparticle content on the PL properties of the NR backbone was investigated. Monitoring the radiative optical processes via photoluminescence quantum yield (PLQY) and time-resolved



Scheme 2. Schematic representation of NR gel networks containing Au NP (namely heteroassemblies). A) Network obtained from bivalent cations (Ca^{2+} , Ba^{2+}). B) network obtained from trivalent cations (Y^{3+} , Yb^{3+}). More NRs are in the vicinity of Au NP to get quenched.

photoluminescence lifetime (FLT) measurements of colloidal mixtures, hydrogels, and their corresponding aerogels indicates gelation agent-dependent changes in the charge carrier dynamics. Figure 2 includes PLQY (panels A–C) values and the average PL lifetimes (Figure 2D–F) of the mixed systems using CdSe/CdS NRs and Au NPs (see Figure S11, Supporting Information, for the CdSe/CdS:Pt mixed systems). Experimental FLT decay curves can be found in the supporting information, see Figures S5, S14, S15, and S18 (Supporting Information) for colloidal mixtures, hydrogels, and aerogels.

The colloidal mixtures, which follow a gradual quenching of PLQY with increasing amount of noble metal NPs, contain electrostatically stabilizing surface ligands, which prevent the charge carrier exchange from particle to particle. These findings are discussed in detail in our previous publication about fluorescence quenching in mixed semiconductor noble metal networks.^[31] For mixed colloidal solutions, the observed decrease of the PLQY is a consequence of the increased absorption of Au NPs in the UV–vis region (Figure 2A).

In contrast, hydrogels and aerogels show more pronounced quenching upon increasing the Au NP content in the heteroassemblies (NR:NP). It is important to emphasize that the samples prepared by a certain valency of ion behave in the same manner for the investigated ions. We assume that regardless of the density of the material, the excited electrons can only travel over a certain distance within the interconnected semiconductor network. In other words, a larger number of nanorods can be quenched within a denser network, which are produced by bivalent ions. **Scheme 2** visualizes the proposed dependency of the nanorod quantity in the quenched volume within the NR networks. The Au NP present have the greatest effect on the quenching of the fluorescence in the semiconductor network gelled with bivalent cationic species (Ba^{2+} and Ca^{2+}). The photoluminescence quantum yields of the networks gelled with trivalent ions show a steady decrease to almost 0 % PLQY. In the case of networks gelled with bivalent ions, this effect is much more pronounced for both hydrogels and aerogels visible as a stronger decrease for lower amount of Au NP. In aerogels (Figure 2C,F), however, the absolute PLQY values of bivalent ion-induced systems increase with respect to the corresponding hydrogels. Although we have observed increase of the PLQY of NRs aerogels compared to the respective hydrogels (gelled via hydrogen peroxide) upon supercritical drying previously,^[5] this effect is not yet completely understood and might be of different origin, here. The ligand release (and subsequent roughness, see Figure 1) induced by the trivalent cations might generate trap states on the NR surface which further quenches the PL in network samples. This is in line with our previous findings

upon gelling CdSe/CdS NRs with less amount of Y^{3+} and Yb^{3+} cations, where the PLQY was highly enhanced when the NRs surface remained smooth.^[27] This underlines the difference of the chemical environments as well as the different sample treatments for hydrogels and aerogels. To obtain aerogels, hydrogels are additionally washed with anhydrous acetone ensuring the compatibility of the samples with the supercritical drying. In this process, the inner pore solvent is exchanged from acetone to liquid CO_2 and afterwards to air. While the aerogelation itself does not change the PLQY values of the trivalent cation-gelled networks, the quantum yields increase from hydrogels to aerogels upon using bivalent cations. This suggest a more sensitive charge carrier recombination process to the chemical environmental changes: i) the relative permittivity of the solvent in the gap between the Au NPs and the CdSe/CdS NRs backbone decreases drastically in the aerogelation process, which might hinder the charge carrier transfer toward the quenching centers (e. g., trap states) leading to higher PLQY values. ii) The solvent effect seems to influence the interparticle connections within the side-by-side connected NR clusters and might eliminate solvent-related quenching effects in the aerogels.

FLT values for hydrogels and aerogels (for experimental decay curves see Figure S14, S15, and S18, Supporting Information) were calculated with amplitude weighted averaging of the biexponential fitting components. Gel networks obtained from bivalent ions tend to have biexponential decay curves while those from trivalent ions show a more monoexponential behavior which cannot be completely explained at present. PLQY and FLT values indicate a rather homogeneous quenching for the trivalent cation-gelled networks, but a rather inhomogeneous quenching for the gels prepared by bivalent cations seen in the biexponential decay (see Figure S14, Supporting Information). This inhomogeneous quenching implies an additional nonradiative pathway coming from the interaction between semiconductor NRs and the noble metal NPs. In hydrogels, the possible distance between NR network and Au NP can be overcome by conductivity of solvent molecules (we studied in more detail in our previous publication).^[31] Drying of hydrogels in supercritical conditions to aerogels leads to significantly changed FLT values but solely for bivalent ion-induced gelation. It can be anticipated that this observation can be explained similarly to the PLQY values above. Additionally, during supercritical drying, high pressure is applied to the gel networks. The possible effect of pressure-induced decrease of the particle distance is more pronounced in networks which are gelled with bivalent ions resulting in a more effective charge carrier transport to Au NP (and Pt NP, see Supporting Information) in case of mixed NR:NP systems.

3. Conclusion

In this work, the effect of bivalent and trivalent cations as gelation agents on the structural and optical properties of various gel networks is revealed. The straightforward and easy-to-adapt method to control the morphology of homoparticle assemblies and mixed semiconductor and noble metal gel networks is based on the valency of the gelation ions. Derived from comprehensive XPS measurements, it is proposed that two

different gelation mechanisms govern the properties of the gel structures: while Ba^{2+} and Ca^{2+} electrostatically screen the charged surface ligands presumably at the side region of the NRs, Y^{3+} and Yb^{3+} attach to the nanoparticle surface and facilitate the partial release of the thiolated ligands preferentially at the tips.^[27] This leads to a more compact, less porous gel network consisting of side-by-side connected NRs for bivalent cations, and hyperbranched, highly porous gel backbone with tip-to-tip connected building blocks for trivalent ions. Upon introducing Au NP to the homoparticle assembly (before gelation) with CdSe/CdS, heteroassemblies can be prepared with high Au (and Pt) loading and preserved morphology of the original semiconductor backbone. The structural variety has a direct impact on the optical properties and alters the photoluminescence quantum yields and lifetimes. While a more inhomogeneous quenching can be observed in the bivalent ion-induced networks, trivalent cations trigger the formation of gels being more homogeneous in terms of structural properties as well as PL quenching. In-depth optical studies indicate that photogenerated charge carriers can be spatially separated in all these heteroassemblies (in the form of hydro- as well as aerogels) which makes these structures a promising candidate for future applications in photocatalysis and sensing.

4. Experimental Section

Chemicals: Tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO, 99 %), sulphur (S, 99.98 %), 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (tetraline, 99 %), oleylamine (OAm, 70 %), 1-octadecene (ODE, 90 %), 3-mercaptopropionic acid (MPA, 99 %), ytterbium(III) chloride hexahydrate (Yb^{3+} , 99.9 %), yttrium(III) chloride hexahydrate (Y^{3+} , 99.99 %), barium chloride dihydrate (Ba^{2+} , 99 %), sodium borohydride (NaBH_4 , 99 %), ethanol absolute (99.8 %), acetone (99.5 %) and methanol (99.8 %) were purchased from Sigma-Aldrich. Tri-*n*-octylphosphine (TOP, 97 %), dihydrogen hexachloroplatinate hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99 %), trisodium citrate dihydrate (Na-Citrate, 99 %) were purchased from ABCR. Cadmium oxide (CdO), hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99 %), borane tert-butylamine complex (TBAB, 97 %), selenium (Se, 99.99 %) were purchased from Alfa Aesar. Hexylphosphonic acid (HPA, 99 %), octadecylphosphonic acid (ODPA, 99 %) were purchased from PCI Synthesis. Toluene (99.9 %) was purchased from Merck Millipore. Calcium chloride (Ca^{2+} , 98 %) was purchased from Roth. Acetone extra dry (99.8 %) was purchased from Acros. All chemicals were used as purchased and without further purification.

Synthesis of CdSe Seeds: CdSe seeds were prepared according to Carbone et al.^[42] In a typical synthesis, CdO (0.06 g, 0.47 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol) and TOPO (3.0 g, 7.76 mmol) were mixed in a 25 mL flask and in vacuum heated to 150 °C. After 1 h, the atmosphere was switched to argon and the flask was heated to 300 °C for dissolving the CdO until a clear solution was obtained. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) were added, and the flask was heated to 380 °C. At this temperature a mixture of TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) and Se (0.058 g, 0.73 mmol) was injected in the flask.

The reaction was quenched after 4 min by the injection of ODE (4 mL) and the removal of the heating mantle. The flask was cooled down to 90 °C and toluene (5 mL) was added. For purification, the particles were precipitated with methanol (8 mL), centrifuged (10 min., 8000 rcf) and redissolved in hexane (8 mL). This step was repeated twice and the particles were finally stored in hexane (2 mL).

CdSe/CdS dot-in-rod Particles: This synthesis was carried out by a seeded-growth method.^[42] CdO (0.06 g, 0.47 mmol), HPA (0.08 g, 0.48 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol) and TOPO (9 g, 23.28 mmol)

were mixed in a flask and heated up to 150 °C for 1 h in vacuum. After degassing the atmosphere were switched to argon and the reaction solution was heated to 300 °C until a clear solution was obtained. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) was injected in the flask, and the synthesis solution was heated to 350 °C.

The prepared spherical CdSe nanoparticles (0.08 μmol) in hexane were dried with air flow and redissolved in a TOP:S mixture (1.8 mL, 4.04 mmol TOP and 0.13 g, 4.05 mmol S) in inert atmosphere. This mixture was quickly injected at 350 °C into the flask by which the temperature decreased to 285 °C. After reaching 350 °C reaction, the temperature was held for 8 min after injection and then air-cooled down to 90 °C, and toluene (5 mL) was injected.

The purification was carried out by alternating precipitation with methanol (4 mL), centrifugation at 3773 rcf and redispersion in toluene (4 mL) for at least three times. The final NR solution was stored in toluene (12 mL). The size of the NRs was measured by TEM from organic solution (preferably from chloroform).

Phase Transfer of CdSe/CdS Nanorods: The CdSe/CdS nanorods in organic solution were transferred into aqueous solution by ligand exchange.^[43,44] For phase transfer, 12 mL of the nanoparticle solution was precipitated in a mixture of methanol (100 mL), MPA (2.6 mL, 29.84 mmol), and KOH (1.14 g, 20.32 mmol) and shaken for 2 h at room temperature in centrifugation vials.

After centrifugation (10 min., 8500 rcf), the precipitate was redispersed in 0.1 M aqueous KOH solution (30 mL). Concentration was determined by atom absorption spectroscopic measurements (AAS).

Synthesis of Au Nanoparticles: Synthesis of the spherical gold nanoparticles was carried out according to Peng et al.^[45] $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.25 mmol), tetraline (10 mL), and OAm (10 mL) were mixed in a flask at room temperature and ambient conditions through stirring for 10 min. TBAB (34.48 mg, 0.40 mmol), OAm (1 mL), and tetraline (1 mL) were sonicated until the TBAB was dissolved. The TBAB solution was quickly injected into the flask, and the reaction solution was stirred for 2 h at 44 °C. For purification, the nanoparticle solution was divided into two parts with a volume of 11 mL, and each sample was precipitated with ethanol (35 mL). After centrifugation (10 min, 8500 rcf), the precipitated nanoparticles were redispersed in toluene (5 mL).

Phase Transfer of Au Nanoparticles: For phase-transfer according to Hiramatsu et al.^[46] of the as-prepared spherical nanoparticles, particles in toluene (4.5 mL) were added to a boiling solution of toluene (44 mg, 0.22 mmol nanoparticles in 90 mL toluene). By adding MPA (4.5 mL, 51.64 mmol) the nanoparticles were precipitated as a black solid. After centrifugation (10 min, rcf 8500), the particles were redispersed in 0.01 M KOH (5 mL) followed by precipitation with ethanol (10 mL). This purification step was repeated twice and the particles were finally stored in 0.01 M aqueous KOH solution (3 mL).

Synthesis of Pt Nanoparticles: Synthesis of spherical Pt nanoparticles was carried out in aqueous solution according to Bigall et al.^[47] The synthesis was done four times and blend to one large batch. 36.2 mL of 0.2 % $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution was diluted with 464 mL boiling H_2O . At 100 °C, 11.6 mL of 1 % sodium citrate solution was added. After 60 s, we added 5.5 mL of a freshly prepared NaBH_4 solution. The NaBH_4 solution was prepared from 50 mL ice-cold H_2O , 0.038 g NaBH_4 , and 0.5 g sodium citrate. The solution turned immediately into a grayish solution, which was held for 10 min at the boiling temperature. The solution was cooled down to room temperature and collected together with all other batches.

Purification and Concentrating of Pt Nanoparticle Solution: Multiple Pt synthesis solutions were filtered with an ultrafiltration cell at high pressure. Filtering sheets with a MWCO of 10 000 PES were used to separate particles from the surrounding aqueous solution. 2 L asynthesized Pt nanoparticles were concentrated to ≈50–100 mL solution. In the next step, the Pt solution was washed and concentrated with centrifuge filters (Amicon Ultra-15, MWCO 30,000). Here, sample amounts of 12 mL were reduced to 2 mL step by step, until the whole solution was reduced to ≈12 mL. These 12 mL were washed with pure deionized water 10 times with centrifuge filters. The resulting solution was filtered by syringe filters and fixed to 10.5 mL with deionized water.

Ligand Exchange of Pt Nanoparticles: Ligand exchange from citrate to mercaptopropionic acid (MPA) was carried out by the following procedure. A phase transfer solution was prepared from 15 mL methanol, 0.32 g KOH and 776 μL MPA. The solution was sonicated in an ultrasonic bath until KOH was completely dissolved. Six milliliter of freshly prepared phase transfer solution was mixed with 2 mL of the as prepared and cleaned Pt solution and shaken for 5 h. The solution was centrifuged (10 min, rcf 5000) and the particles were dissolved in 0.01 M KOH. The final concentration of Pt nanoparticles was 10.4 g L^{-1} .

Preparation of Hydrogels: Colloidal solutions were mixed according to the calculated particle ratios by keeping the Cd concentration constant (3.6 mg mL^{-1} , determined from AAS, see below). For example CdSe/CdS: Au 5:1 was prepared by mixing 74.9 μL (0.18 mM Cd) CdSe/CdS and 4.4 μL (54 μM Au) Au colloidal solution in a small Eppendorf reaction tube together with 296 μL 0.01 M KOH aqueous solution. The mixture was well shaken. After mixing, 42 μL of a 50 mM salt solution (of the respective salts $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[27] and $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[27]) was added to the samples, which were well shaken and stored at room temperature for 24 h for the aging process on a bench. Samples were washed several times with ultrapure water to reduce byproducts and KOH content. Washing was carried out by exchange of the supernatant above the network structure to ultra pure water for ten times. The supernatant was removed with a pipette above the hydrogel surface, and the Eppendorf reaction tube was carefully refilled with ultra pure water. Between two washing steps, there was a minimum of 1 h to ensure the solvent accessing the pores from the network. Purified samples were transferred carefully via pipettes to PMMA cuvettes for spectroscopic investigations.

Preparation of Aerogels: After washing ten times with water, solvents in hydrogel samples were exchanged to acetone until no more streaks were visible in the solvent. Solvent exchange to acetone was followed by extra dry acetone for five times with the same procedure like washing (see hydrogels). These acetogel samples were supercritically dried with liquid CO_2 inside a critical point dryer (SPI-DRY). This procedure was carried out by cutting the Eppendorf reaction tubes above the sample. In a transfer vessel from the critical point dryer filled with dried acetone, the samples in the cutted tubes were placed inside the autoclave. The liquid acetone was exchanged to liquid CO_2 and flushed for 4 to 5 min. The sample was left over night within the autoclave and flushed again with liquid CO_2 the next day for 5 min. For the drying process, liquid CO_2 was heated to $\approx 36^\circ\text{C}$ to reach the supercritical point at 31 $^\circ\text{C}$ and 74 bar. Aerogel samples were taken out of the autoclave stored in ambient conditions before measurements took place.

Transmission Electron Microscopy (TEM): Samples were prepared on carbon coated copper grids (300 mesh, Quantifoil). Nanoparticle (except Pt, which is prepared from water) solutions were drop-casted from non-polar solvents (preferably from CHCl_3) gel network structures were prepared from hydro- and aerogels. For hydrogels, fragments of the network structures were drop-casted on the grid. Aerogels were touched by the copper grids to collect gel fragments. The measurement was performed with a FEI Tecnai G2 F20 TMP microscope operated at 200 kV.

Scanning Electron Microscopy (SEM): Aceto- and aerogels were glued on carbon infiltrated conductive polymer from Plano. SEM images were taken with a JEOL JSM-6700F operated at 2 kV using secondary electron signal. Using an Oxford Instruments INCA 300 EDXS, elemental analysis was made with 10 kV accelerating voltage.

XPS Measurements: XPS measurements were performed on a PHI VersaProbe III with an Al 1486.6 eV mono at 25.2 W Xray source. Pass energies of 224 eV (increment of -0.2 eV, 0.2 s per data point) for survey spectra and 27 eV (increment of -0.05 eV, 2.4 s per data point) for high-resolution spectra of defined energy regions for different elements were taken. The measurement was done with a beam diameter of 100 μm . Samples were neutralized during the measurement with 1 V and 3 μA . All samples were dropcasted on Si-wafers and charge corrected with the C1s signal for C-C binding at 284.8 eV. Raw data were fitted and evaluated with MultiPak and Shirley baseline correction.

Optical Spectroscopy: Fluorescence lifetime measurements (time correlated single photon counting - TCSPC) were carried out with

an Edinburgh FLS 1000 spectrofluorometer irradiated with a 445.1 nm laser LED (2 ms repetition rate) and measured at the maximum emission wavelength of the samples. Decay curves were fitted with exponential fit and amplitude weighted in case of biexponential curves. Emission spectra and photoluminescence quantum yields in absolute mode were measured in an integrating sphere attached to the same spectrofluorometer with an excitation wavelength of 445.1 nm. Excitation slits (1 nm) and emission slits (0.6 nm) were constant for all measurements. Moreover, absorption spectra for colloidal mixtures, hydrogels and aerogels were measured with an Agilent Cary 500 in an integrating sphere with a spectral resolution of 1 nm without filters.

Atom Absorption Spectroscopy (AAS): To determine the particle concentrations, AAS spectroscopy was performed with a VARIAN AA140 in acetylene/air flame at element specific wavelength (at Au 242.8 nm, Cd 228.8 nm and Pt 266 nm).

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No 714429) for funding. In addition, this work received funding from the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) under Germany's excellence strategy within the cluster of excellence PhoenixD (EXC 2122, project ID 390833453) and the grant BI 1708/4-1. D.D. would like to acknowledge for the support by the German Research Foundation (DFG research Grant DO 1580/5-1). D.Z. acknowledges the project no. OTKA FK-142148 financed by the Hungarian Scientific Research Fund (NRDI Fund) as well as the project no. TKP-2021-NKTA-05 implemented with the support provided by the Ministry of Innovation and Technology of Hungary from the National Research, Development and Innovation Fund, financed under the TKP2021 funding scheme. R.T.G. would like to thank the Hannover School for Nanotechnology for funding. The authors would like to thank A. Feldhoff for the SEM facilities and Jörn Baumgarten and Katharina Kruppa for their work related to a research internship in the topic of ion-induced gelation.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

aerogel, ionic gelation, mixing, multicomponent, nanoparticles, noble metals, semiconductors

Received: November 4, 2022
Revised: December 15, 2022
Published online: January 15, 2023

- [1] J. Wang, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 247.
- [2] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 1.
- [3] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, 307, 397.
- [4] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1840.
- [5] S. Sanchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Friebe, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 6152.
- [6] B. Cai, V. Sayevich, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1707518.
- [7] A. Figuerola, I. R. Franchini, A. Fiore, R. Mastria, A. Falqui, G. Bertoni, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. Kudara, R. Cingolani, L. Manna, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 550.
- [8] S. K. Gill, L. J. Hope-Weeks, *Chem. Commun.* **2009**, 29, 4384.
- [9] S. K. Gill, P. Brown, L. J. Hope-Weeks, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 57, 68.
- [10] P. Li, A. Lappas, R. Lavieville, Y. Zhang, R. Krahn, *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 978.
- [11] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1903.
- [12] L. Nahar, R. J. A. Esteves, S. Hafiz, U. Oezguer, I. U. Arachchige, *ACS Nano* **2015**, 9, 9810.
- [13] R. Wendt, B. Märker, A. Dubavik, A.-K. Herrmann, M. Wollgarten, Y. P. Rakovich, A. Eychmüller, K. Rademann, T. Hendel, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 10251.
- [14] J. L. Davis, K. L. Silva, S. L. Brock, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 458.
- [15] D. Zámbo, A. Schlosser, R. T. Graf, P. Rusch, P. A. Kießling, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *Adv. Opt. Mater.* **2021**, 9, 2100291.
- [16] A. Schlosser, L. C. Meyer, F. Lübckemann, J. F. Mieth, N. C. Bigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 9002.
- [17] X. Luo, A. Morrin, A. Killard, M. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, 18, 319.
- [18] Q. Yao, S. L. Brock, *Nanotechnology* **2010**, 21, 115502.
- [19] W. Liu, A.-K. Herrmann, D. Geiger, L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 5743.
- [20] L. Korala, J. R. Germain, E. Chen, I. R. Pala, D. Li, S. L. Brock, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 1451.
- [21] S. Sekiguchi, K. Niikura, N. Iyo, Y. Matsuo, A. Eguchi, T. Nakabayashi, N. Ohta, K. Ijio, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 4169.
- [22] F. Matter, A. L. Luna, M. Niederberger, *Nano Today* **2020**, 30, 100827.
- [23] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 1200.
- [24] D. Müller, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2021**, 17, 18.
- [25] V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13413.
- [26] R. Du, Y. Hu, R. Hübner, J.-O. Joswig, X. Fan, K. Schneider, A. Eychmüller, *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaaw4590.
- [27] D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, F. Lübckemann, J. Koch, H. Pfnür, N. C. Bigall, *Small* **2020**, 16, 1906934.
- [28] L. Altenschmidt, S. Sánchez-Paradinas, F. Lübckemann, D. Zámbo, A. M. Abdelmonem, H. Bradtmüller, A. Masood, I. Morales, P. de la Presa, A. Knebel, M. A. G. García-Tuñón, B. Pelaz, K. D. Hindricks, P. Behrens, W. J. Parak, N. C. Bigall, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 6678.
- [29] N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4257.
- [30] P. Rusch, D. Zámbo, N. C. Bigall, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 2414.
- [31] M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. D. J. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2101628.
- [32] J. Schlenkrich, D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, N. C. Bigall, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 10, 2101712.
- [33] A. Schlosser, J. Schlenkrich, D. Zámbo, M. Rosebrock, R. T. Graf, G. Escobar Cano, N. C. Bigall, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, 9, 2200055.
- [34] D. Wen, A. K. Herrmann, L. Borchardt, F. Simon, W. Liu, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2727.
- [35] P. Rusch, B. Schremmer, C. Strelow, A. Mews, D. Dorfs, N. C. Bigall, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 7804.
- [36] N. Shambetova, Y. Chen, H. Xu, L. Li, J. Solandt, Y. Zhou, J. Wang, H. Su, H. Brismar, Y. Fu, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 3519.
- [37] S. Deka, A. Falqui, G. Bertoni, C. Sangregorio, G. Poneti, G. Morello, M. D. Giorgi, C. Giannini, R. Cingolani, L. Manna, P. D. Cozzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12817.
- [38] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, 304, 1787.
- [39] J. P. Vanegas, J. C. Scaiano, A. E. Lanterna, *Langmuir* **2017**, 33, 12149.
- [40] D. Majumdar, D. Chatterjee, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 988.
- [41] R. P. Vasquez, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, 50, 167.
- [42] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudara, R. Cingolani, R. Krahn, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2942.
- [43] H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, D. T. Johnson, *Langmuir* **2006**, 22, 7732.
- [44] T. Kodanek, H. M. Banbela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall, D. Dorfs, *Nanoscale* **2015**, 7, 19300.
- [45] S. Peng, Y. Lee, C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, *Nano Res.* **2008**, 1, 229.
- [46] H. Hiramoto, F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2509.
- [47] N. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9731.

Supporting Information

**Morphological Control over Gel Structures of
Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel
Networks with Multivalent Ions**

Marina Rosebrock, Dániel Zámbo*, Pascal Rusch, Rebecca T. Graf, Denis
Pluta, Hadir Borg, Dirk Dorfs, and Nadja C. Bigall*

E-mail: daniel.zambo@ek-cer.hu \\ nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover,
Germany*

*Institute of Technical Physics and Materials Science, Centre for Energy Research, 1121 - Budapest,
Hungary*

*Laboratory for Nano and Quantum Engineering, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover,
Germany*

*Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering – Innovation Across Disci-
plines) Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany*

Building Blocks

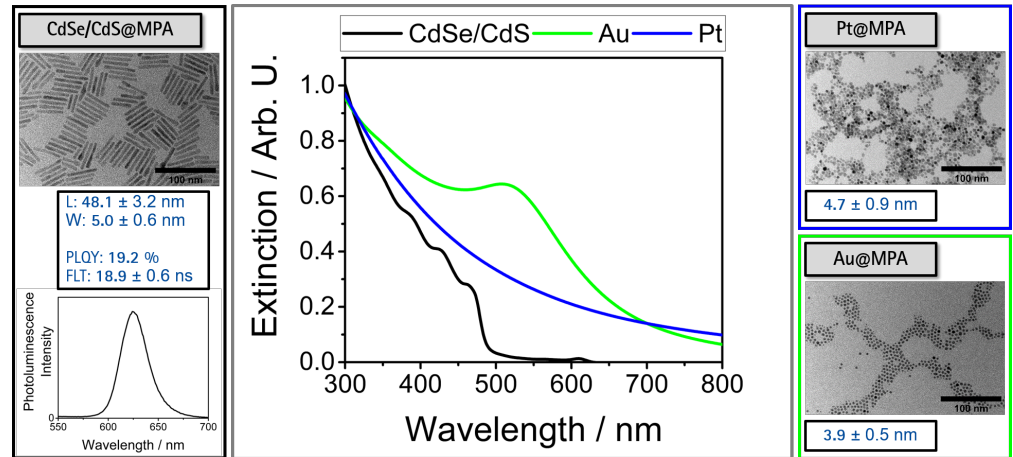


Figure S1: TEM micrographs of nanoparticles prepared from organic solution. Spectra of pure colloidal nanoparticle solutions grafted with MPA in aqueous solution.

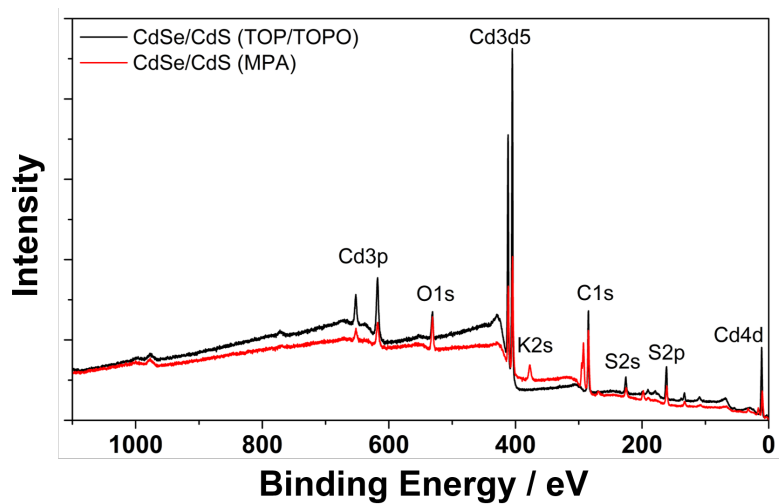


Figure S2: XPS Survey spectra of CdSe/CdS colloidal samples.

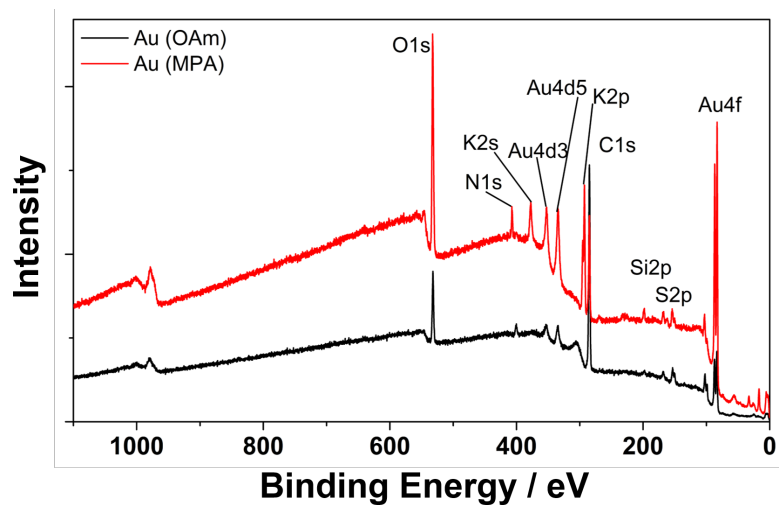


Figure S3: XPS Survey spectra of Au colloidal samples.

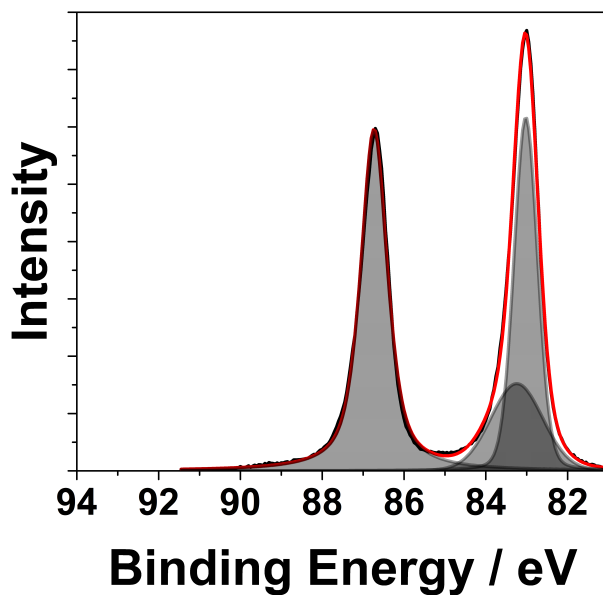


Figure S4: XPS high resolution spectra of Au colloidal sample grafted with MPA.

Colloidal Mixtures

Table S1: Particle ratio and content of noble metal in all samples. Noble metal content is calculated from concentration of the initial solutions.

CdSe/CdS:metal particle ratio	particle content of noble metal
10:1	9.1 %
5:1	16.6 %
2:1	33.3 %
1:2	66.6 %

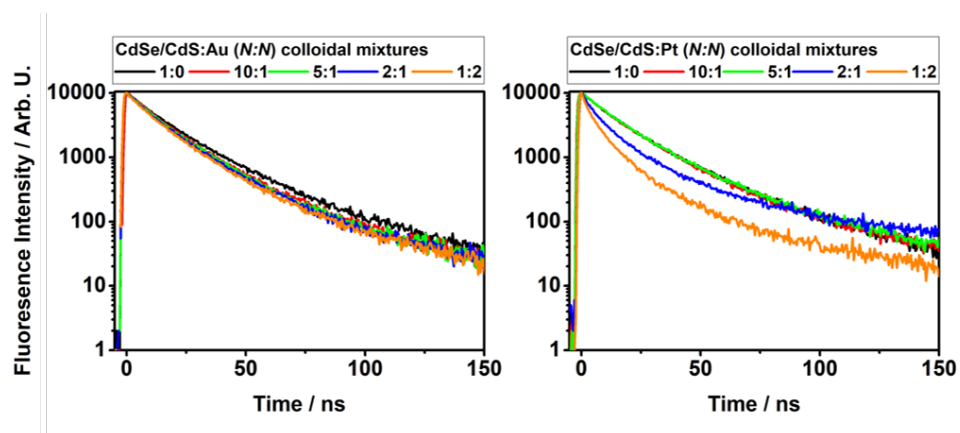


Figure S5: Photoluminescence lifetime decay curves of colloidal NR:NP mixtures.

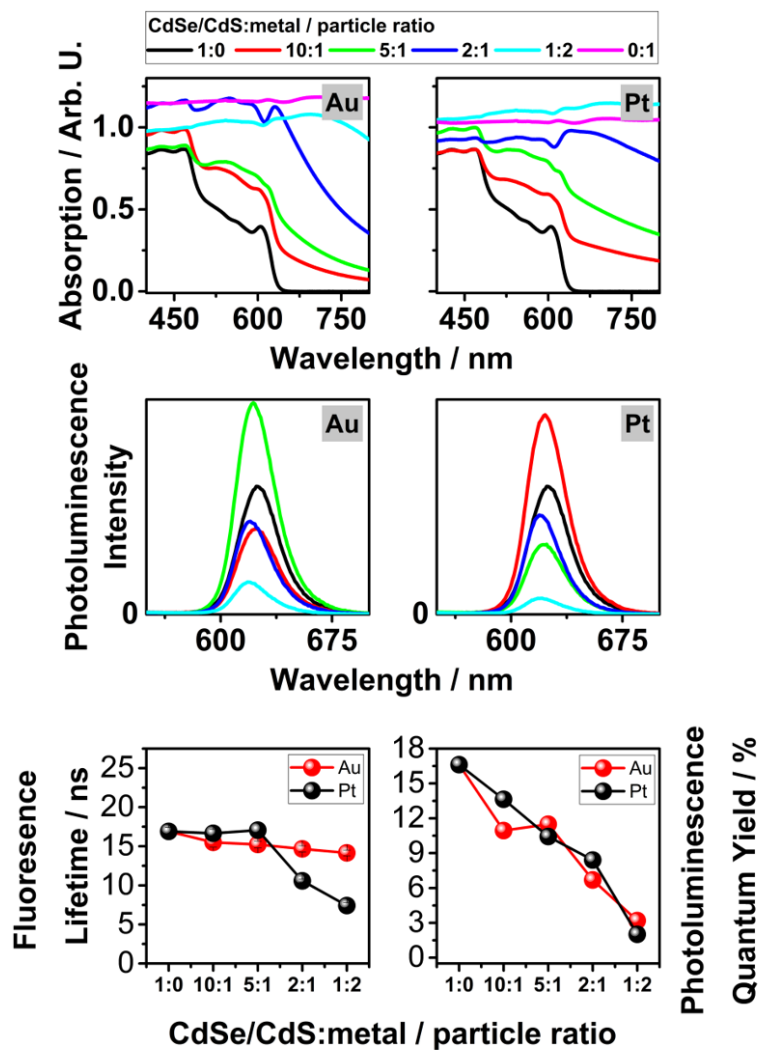


Figure S6: Top: Absorption spectra of mixed colloidal solutions. For measurement, all concentrations are equal to the gelation concentration with high optical densities. Middle: Emission spectra of colloidal mixtures. Bottom: FLT and PLQY values for all colloidal mixtures of NR: Au and NR: Pt.

Gel networks

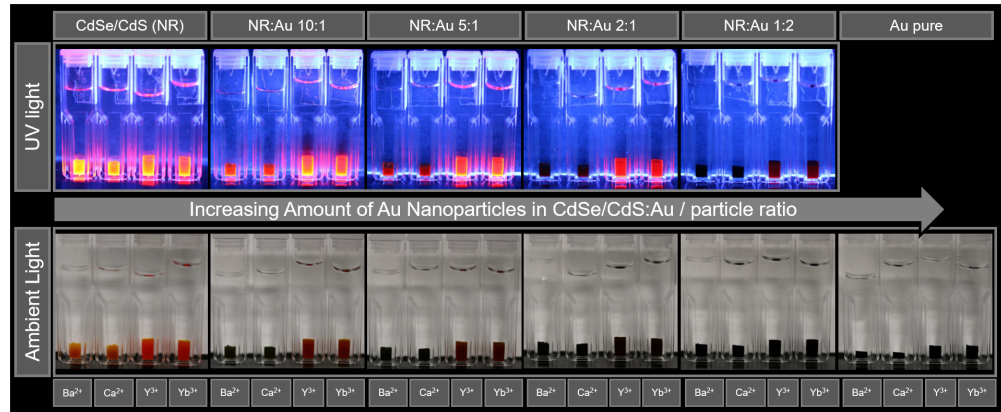


Figure S7: Photograph of hydrogel samples with CdSe/CdS:Au mixtures. Top row: UV light. Bottom row: ambient light.

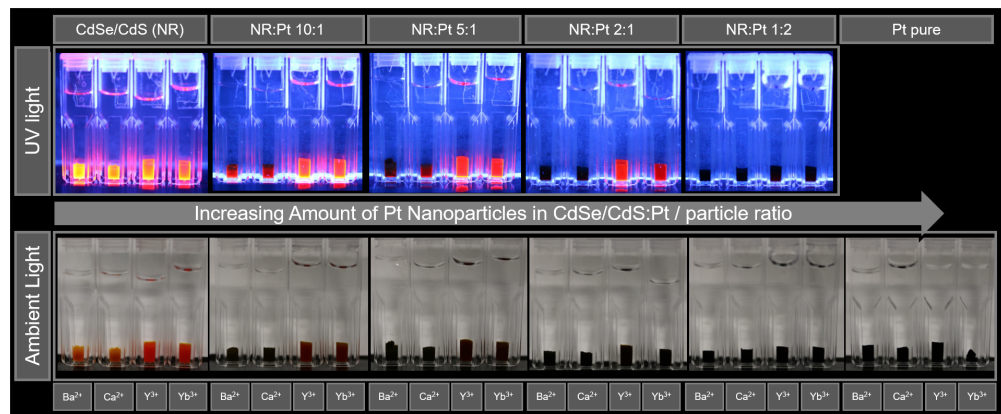


Figure S8: Photograph of hydrogel samples with CdSe/CdS:Pt mixtures. Top row: UV light. Bottom row: ambient light.

During the gel sample preparations, we aimed to keep all the parameters constant except for the NR:Pt ratios for the respective gel networks. It is important to point out that the same ion concentrations were used to trigger the gel formation for all systems (*i. e.* 5 mM for both bivalent and trivalent cations), thus, the differences between the residual ion concentrations in the

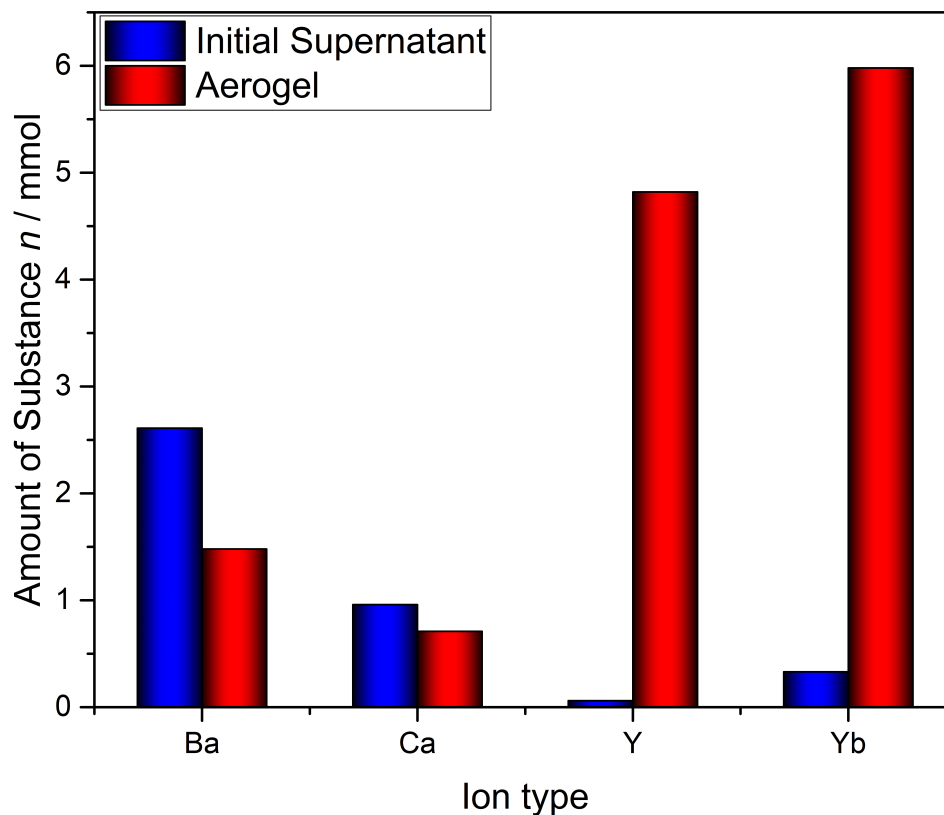


Figure S9: Results from ICP-OES measurements of the initial supernatant of the as prepared hydrogels (after 24 hours of aging) and from aerogels.

hydrogels and aerogel samples can be attributed to the following reasons: (i) firstly, we attribute this effect to the different nanoparticle-cation interactions upon changing the valency (ii) secondly, the strength of the binding of the ions are found to be different and the washing of the samples removes significantly more bivalent ions from the gels compared to trivalent ones. While for Ba and Ca the excessive washing steps of the hydrogels (with ultrapure water) eliminated the majority of the loosely bound cations, trivalent ions remain in the sample even after transferring the gels to dry acetone and performing the supercritical drying.

To reveal the effect of the ligand's length, we performed the gelation of CdSe/CdS@MUA particles with bivalent cations. We found that gelation with bivalent cations works at the same

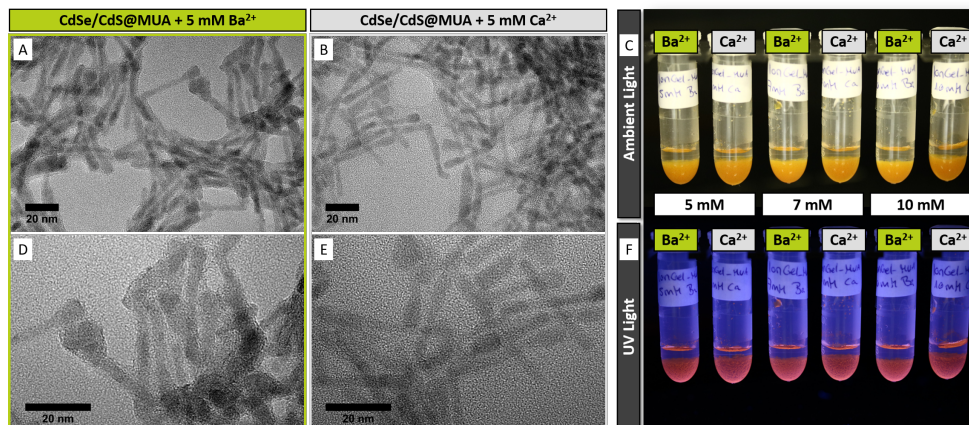


Figure S10: A,B,D,E) TEM micrographs of CdSe/CdS NR particles capped with mercaptooundecanoic acid (MUA) as the stabilizing ligand. A side-by-side arrangement is visible for both samples gelled with bivalent ions. Importantly, the same amount of bivalent cations (as used for CdSe/CdS@MPA) triggered the gel formation. Residues of surface attached longer chain ligands increases the NR-NR distance compared to MPA. C,F) Photographs of hydrogels with different concentration of gelation agent in C) ambient light and F) UV light conditions.

concentration as for MPA-capped particles. We observed similar behavior, namely NRs arranged side-by-side in the case of CdSe/CdS@MUA gelled with Ba and Ca cations, respectively (see **Figure S10**). The gaps between the individual rods slightly increase upon using MUA, which also supports our gelation mechanism, namely that the bivalent cations attach to the carboxylic acid groups of the thiolated ligands and arrange them into side-by-side connected structure. For trivalent ions, an increase of the required trivalent ion concentration to form the gel structures was found (from 1 mM - 5 mM to 17 mM) implying a more stable colloidal solution of MUA-capped nanoplatelets, however, this effect could be attributed rather to the different building block morphology, because we observed the same effect upon increasing the NR length but keeping the MPA as ligand.¹

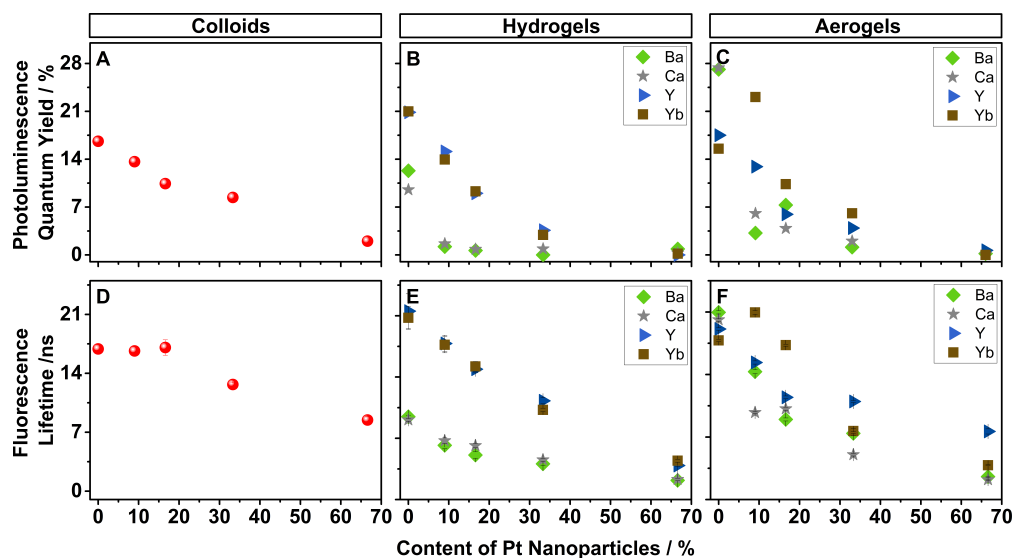


Figure S11: Fluorescence measurements of colloidal mixtures, hydrogels and aerogels containing Pt noble metal nanoparticles. Photoluminescence quantum yield (panels A, B and C) and fluorescence lifetime measurements (panels D, E and F). Hydrogels and aerogels are compared regarding the different gelation agents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} and Yb^{3+}).

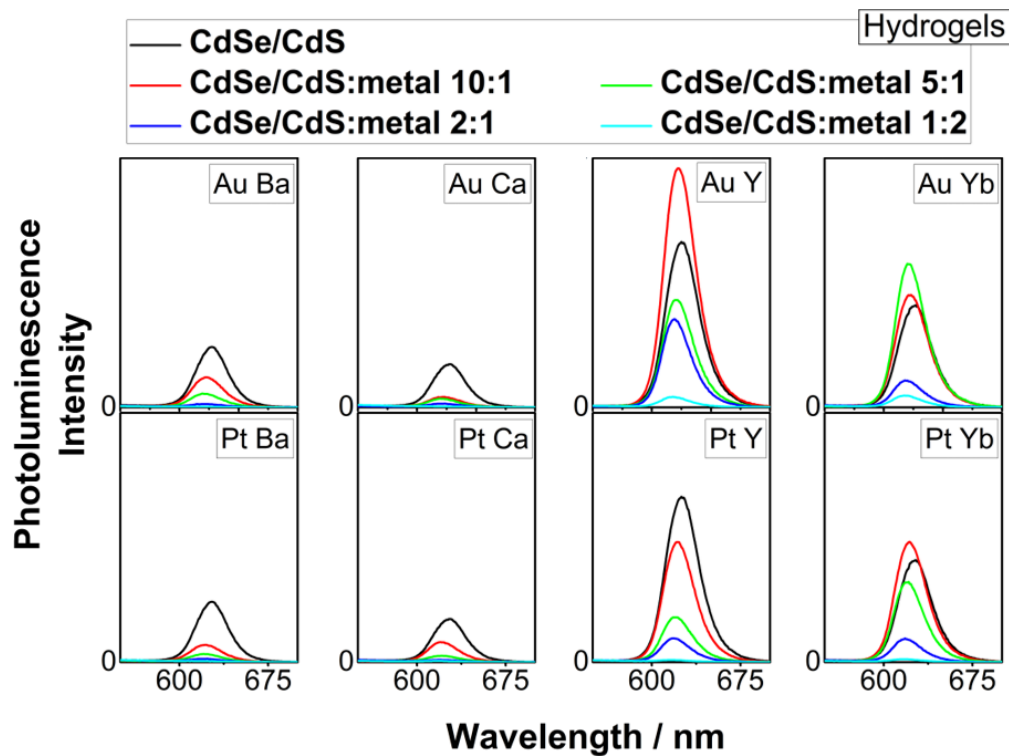


Figure S12: Emission spectra of hydrogels.

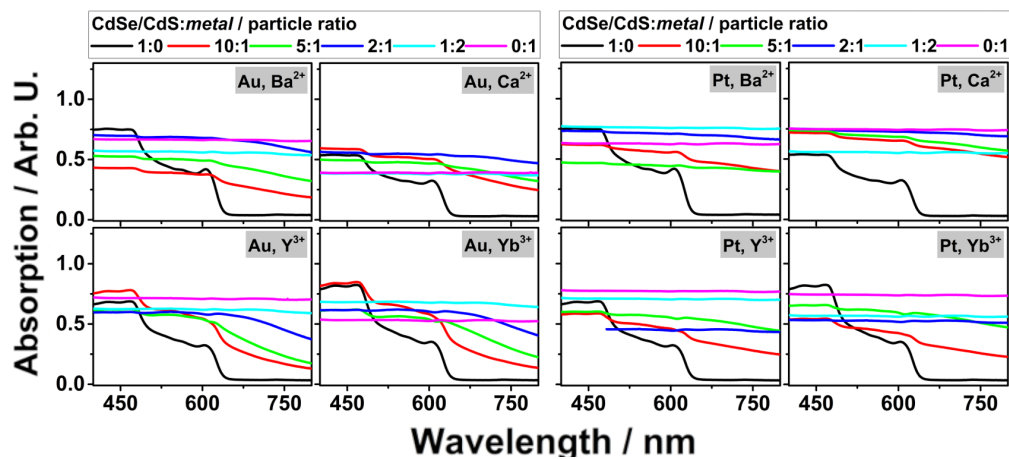


Figure S13: Absorption spectra of hydrogels.

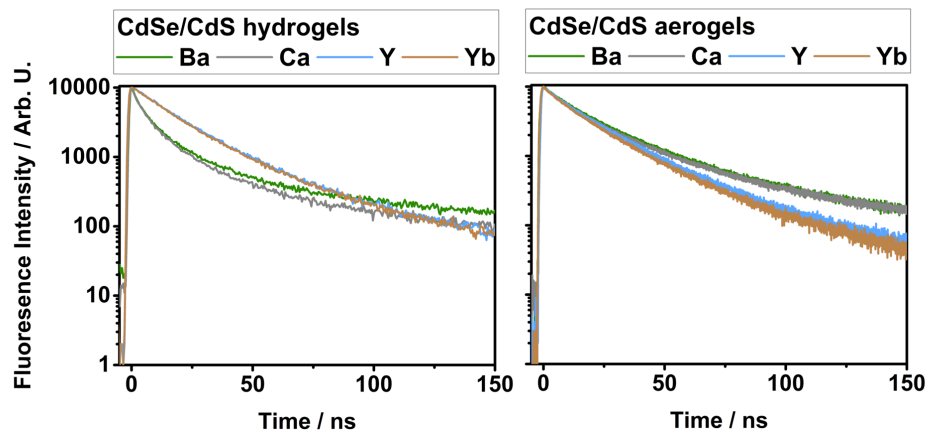


Figure S14: Decay curves of CdSe/CdS hydrogels and aerogels.

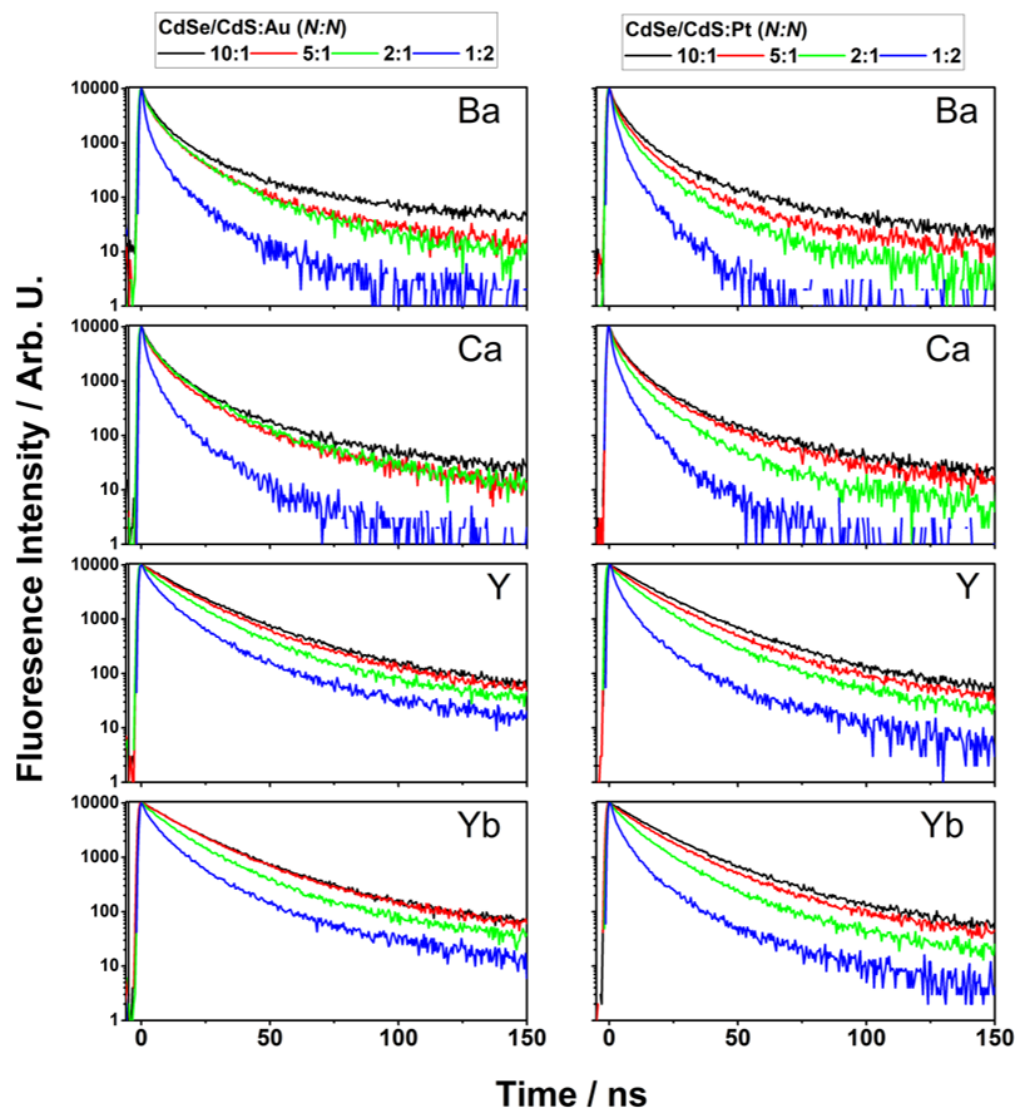


Figure S15: FLT Decay curves of hydrogels.

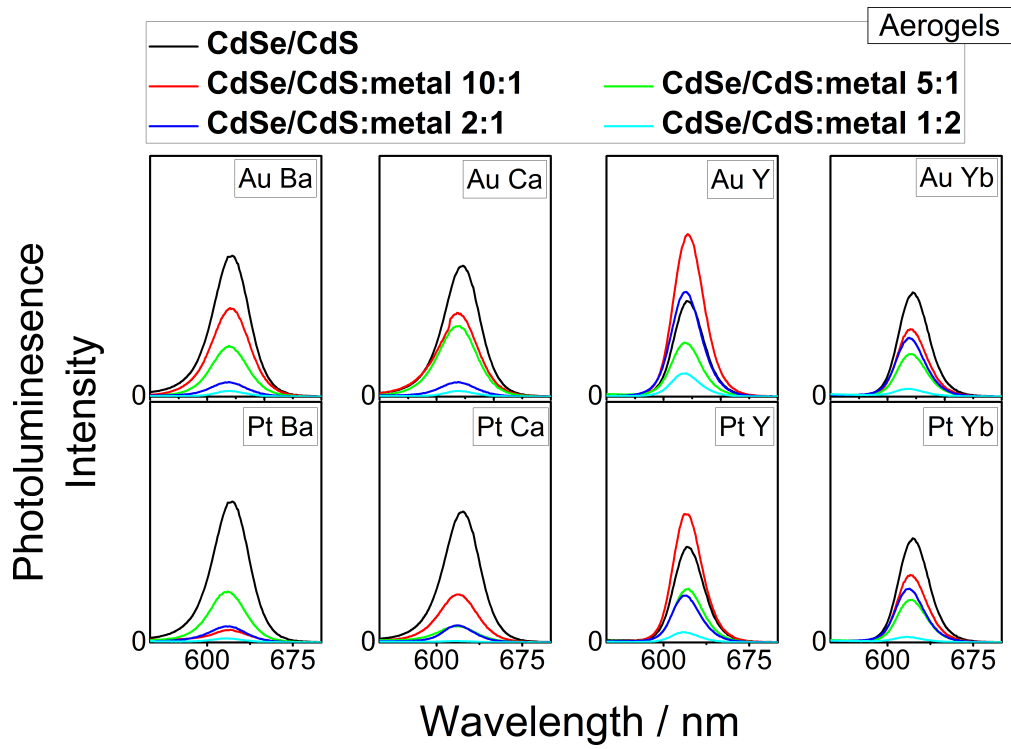


Figure S16: Emission spectra of aerogels.

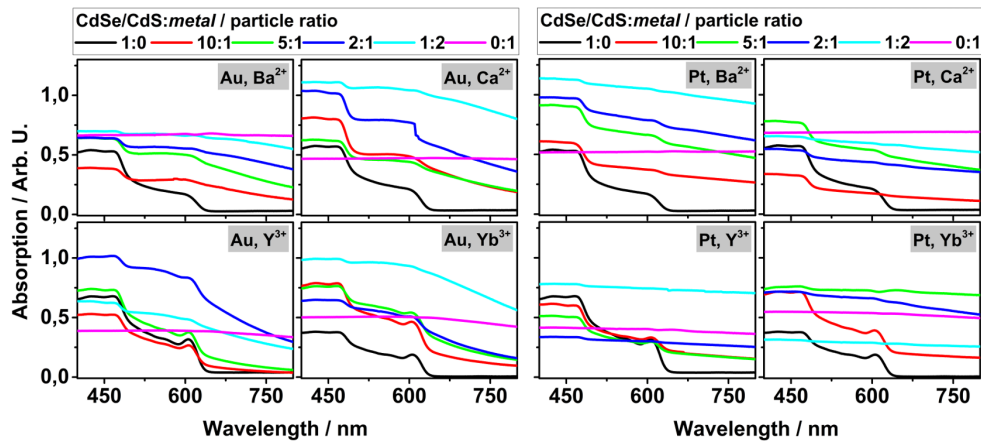


Figure S17: Absorption spectra of aerogels.

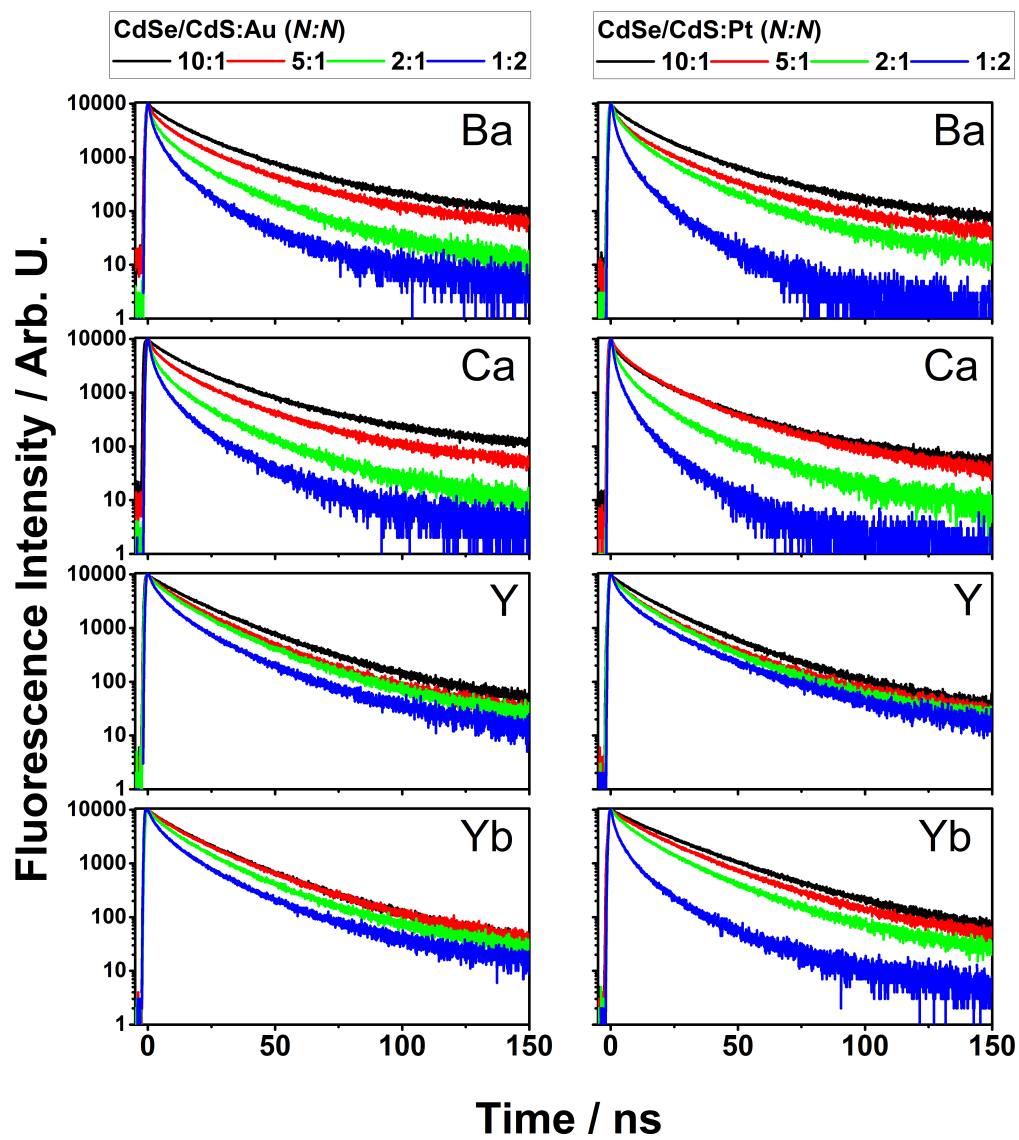


Figure S18: FLT Decay curves of aerogels.

Additional XPS Spectra

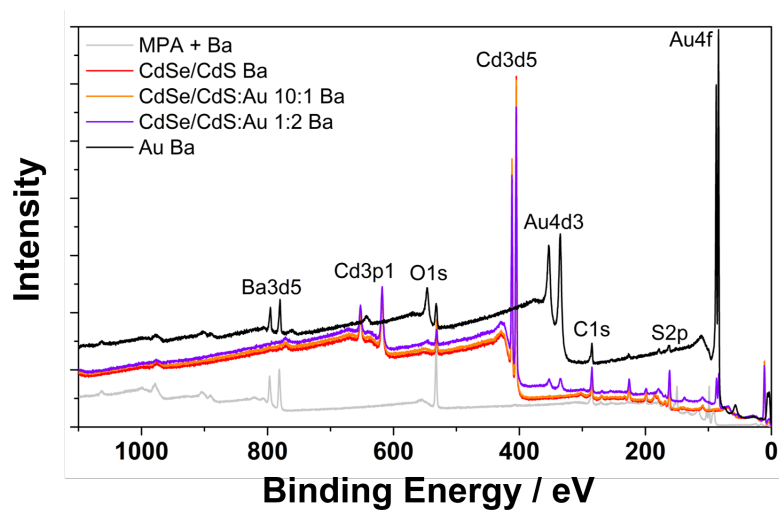


Figure S19: Survey spectra of pure MPA ligand mixed with Ba^{2+} and hydrogel networks with Ba^{2+} .

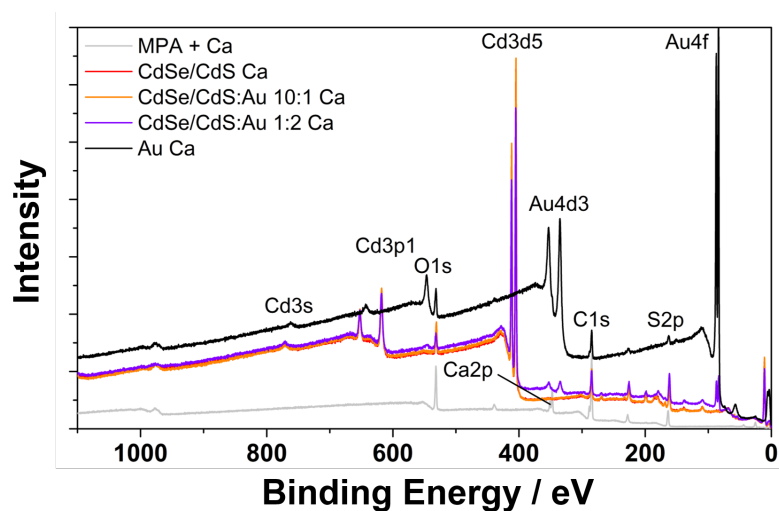


Figure S20: Survey spectra of pure MPA ligand mixed with Ca^{2+} and hydrogel networks with Ca^{2+} .

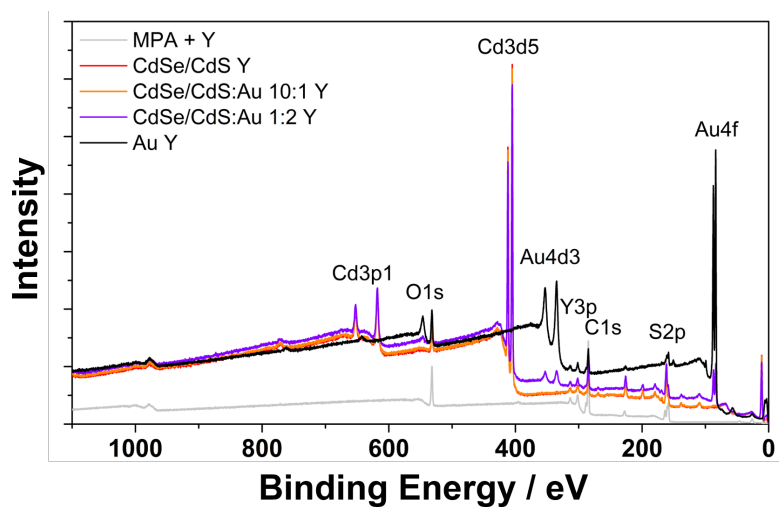


Figure S21: Survey spectra of pure MPA ligand mixed with Y^{3+} and hydrogel networks with Y^{3+} .

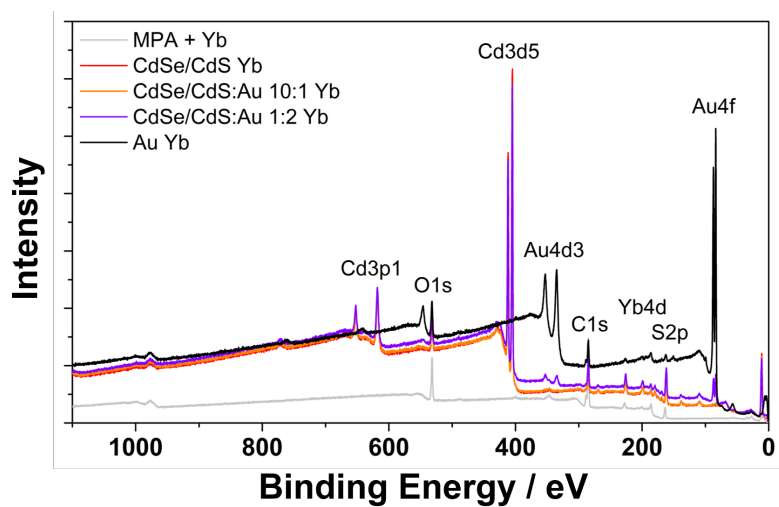


Figure S22: Survey spectra of pure MPA ligand mixed with Yb^{3+} and hydrogel networks with Yb^{3+} .

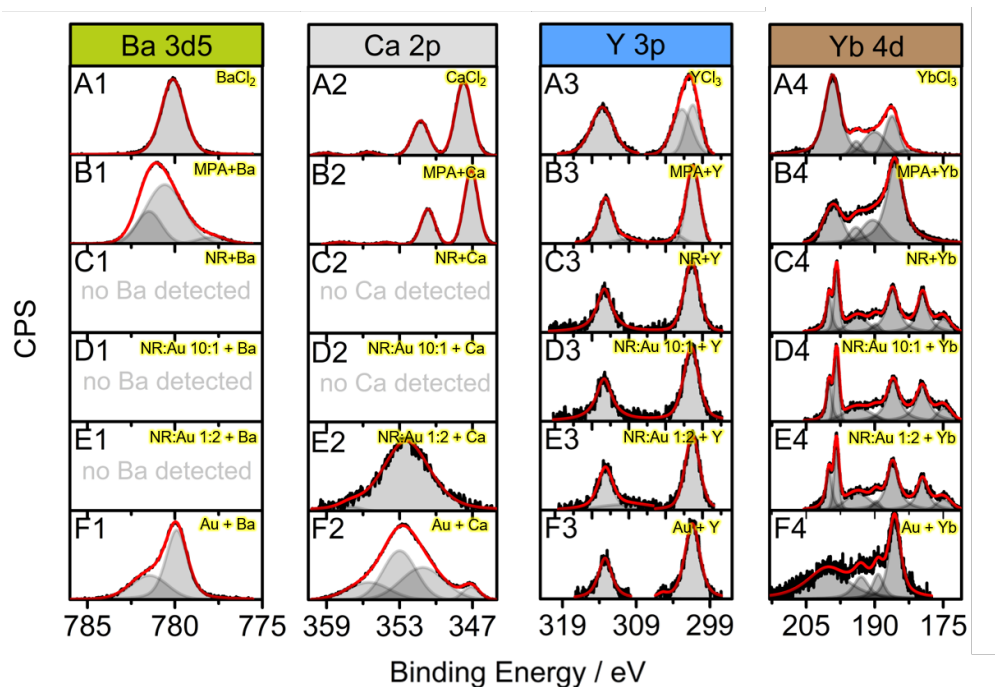


Figure S23: High resolution spectra of ion-orbitals Ba3d5, Ca2p, Y3p and Yb4d from different hydrogel samples.

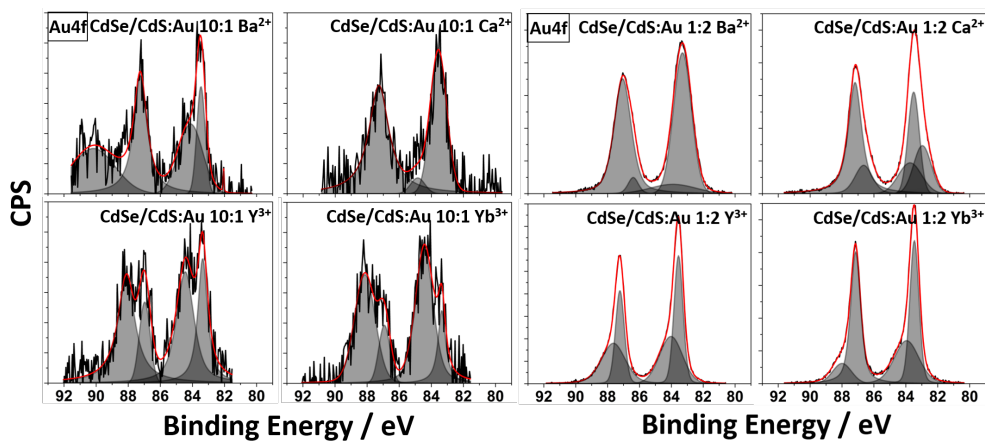


Figure S24: High resolution XPS spectra of CdSe/CdS: Au 10:1 and 1:2 samples. Au4f-orbital.

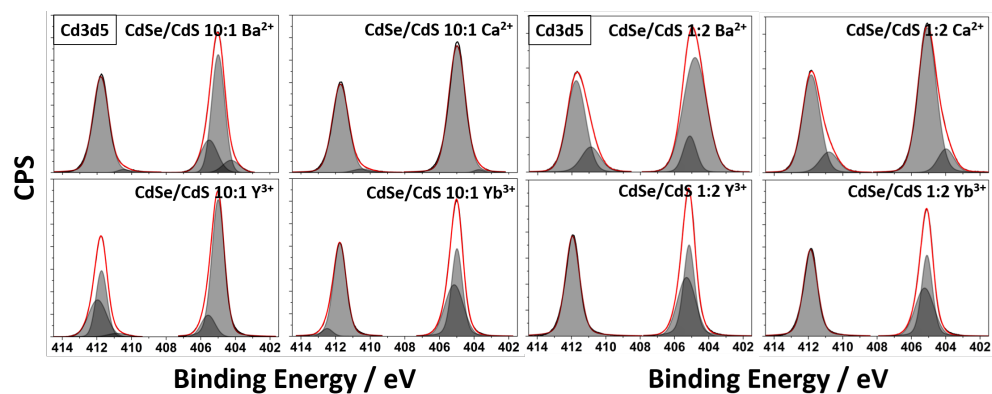


Figure S25: High resolution XPS spectra of CdSe/CdS: Au 10:1 and 1:2 samples. Cd3d5-orbital.

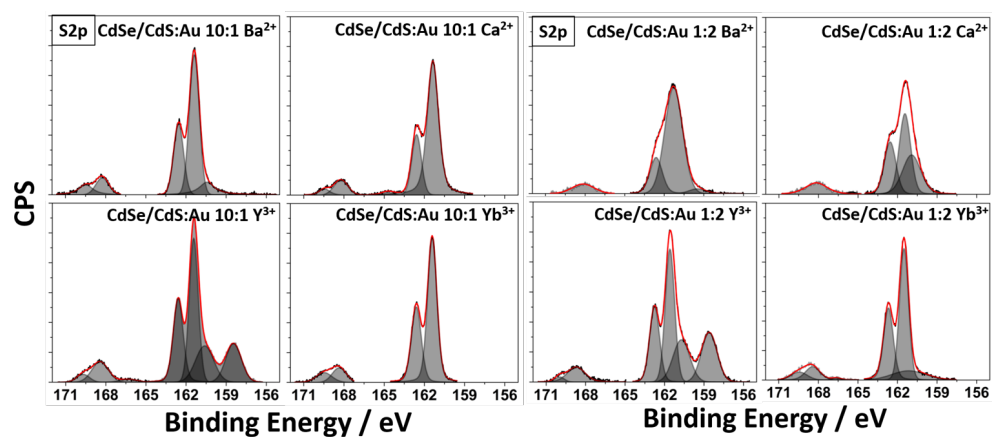


Figure S26: High resolution XPS spectra of CdSe/CdS: Au 10:1 and 1:2 samples. S2p-orbital.

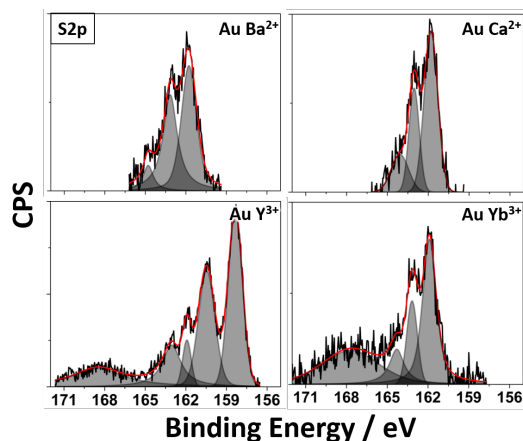


Figure S27: High resolution XPS spectra of Au gelnetworks. S2p-orbital.

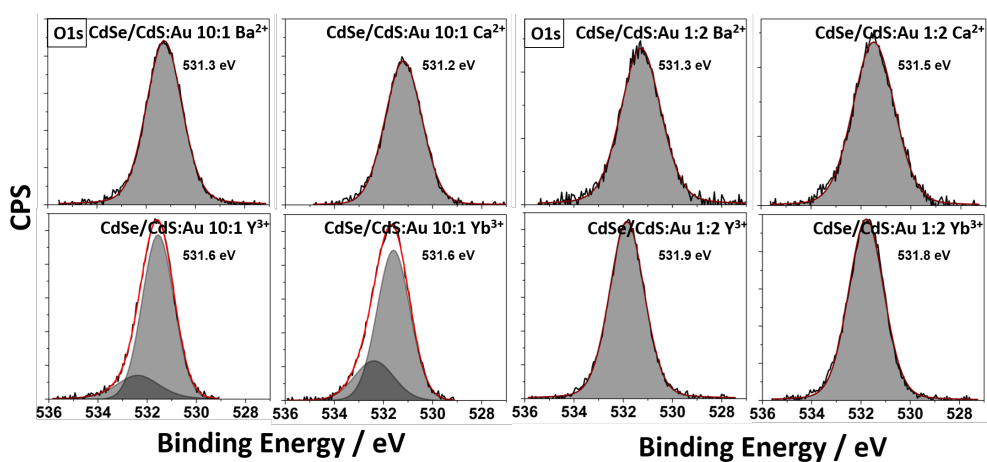


Figure S28: High resolution XPS spectra of CdSe/CdS:Au 10:1 and 1:2 samples. O1s-orbital. Slight shifts are visibly compared bivalent and trivalent ion-induced gelled networks. For higher Au content as well as a consequence of cationic association to the carboxylic acid group.

SEM Measurements

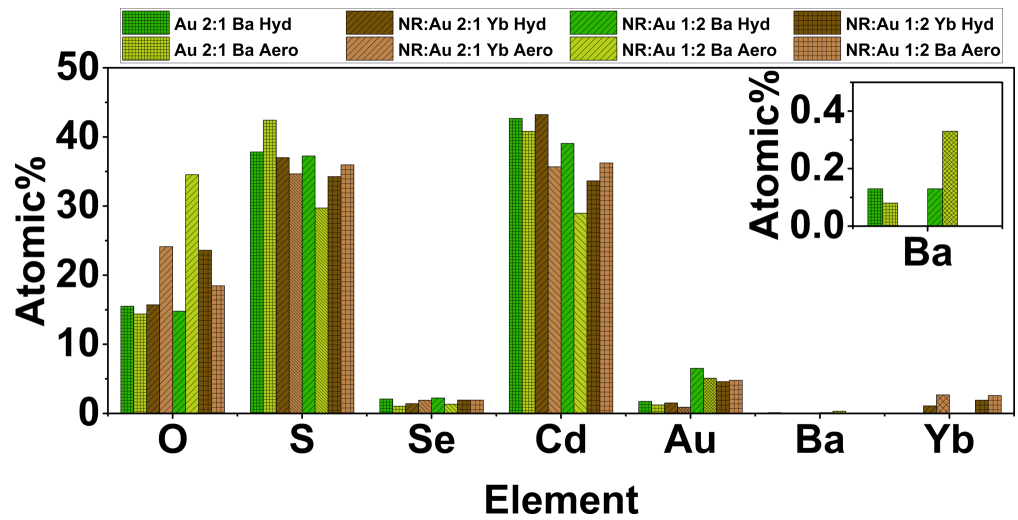


Figure S29: SEM-EDXS results of selected CdSe/CdS: Au mixed gel networks. Comparison of Ba²⁺ and Yb³⁺ cation gelled structures.

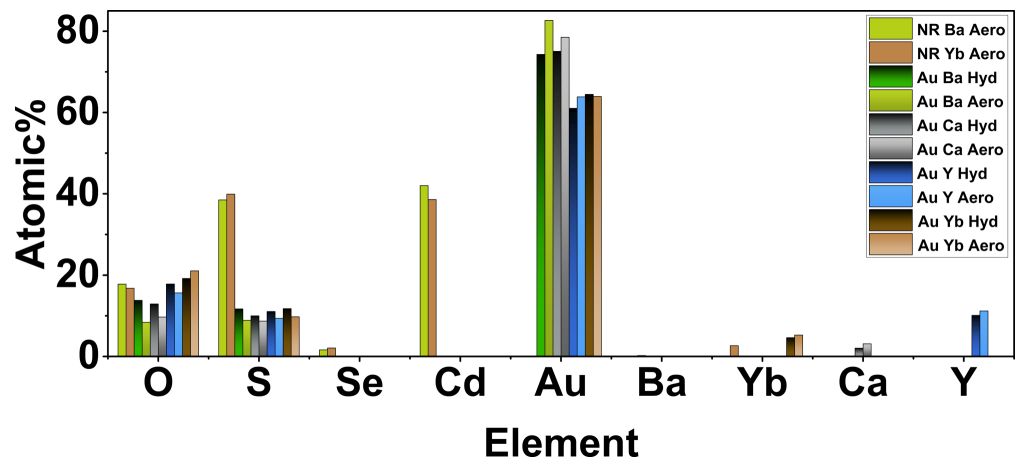


Figure S30: SEM-EDXS results of pure CdSe/CdS and Au gel networks. Comparison of Ba²⁺, Ca²⁺, Y³⁺ and Yb³⁺ cation gelled structures.

Table S2: Results from SEM-EDXS measurements. All values are in atomic%. CdSe/CdS (NR), NR:Au mixed and pure Au samples.

Sample	O	S	Se	Cd	Au	Ba	Ca	Y	Yb
CdSe/CdS Ba Aero	17.80	38.49	1.62	42.02	-	0.07	-	-	-
CdSe/CdS Yb Aero	16.77	39.9	2.08	38.60	-	-	-	-	2.66
NR:Au 2:1 Ba Hyd	15.51	37.83	2.10	42.68	1.75	0.13	-	-	-
NR:Au 2:1 Ba Aero	14.39	42.42	1.05	40.82	1.24	0.08	-	-	-
NR:Au 1:2 Ba Hyd	14.79	37.25	2.24	39.07	6.52	0.13	-	-	-
NR:Au 1:2 Ba Aero	34.55	29.72	1.34	28.96	5.10	0.33	-	-	-
NR:Au 2:1 Yb Hyd	15.71	37.01	1.42	43.23	1.53	-	-	-	1.10
NR:Au 2:1 Yb Aero	24.13	34.67	1.91	35.68	0.91	-	-	-	2.69
NR:Au 1:2 Yb Hyd	23.61	34.27	1.94	33.65	4.60	-	-	-	1.92
NR:Au 1:2 Yb Aero	18.47	35.97	1.93	36.24	4.79	-	-	-	2.60
Au Ba Hyd	13.79	11.69	-	-	74.30	0.21	-	-	-
Au Ba Aero	8.37	8.84	-	-	82.66	0.13	-	-	-
Au Ca Hyd	12.91	9.98	-	-	75.06	-	2.04	-	-
Au Ca Aero	9.68	8.69	-	-	78.52	-	3.11	-	-
Au Y Hyd	17.81	11.05	-	-	61.04	-	-	10.10	-
Au Y Aero	15.63	9.35	-	-	63.84	-	-	11.18	-
Au Yb Hyd	19.17	11.75	-	-	64.46	-	-	-	4.61
Au Yb Aero	21.05	9.75	-	-	63.95	-	-	-	5.25

References

- (1) Zámbo, D.; Schlosser, A.; Rusch, P.; Lübke, F.; Koch, J.; Pfnür, H.; Bigall, N. C. A Versatile Route to Assemble Semiconductor Nanoparticles into Functional Aerogels by Means of Trivalent Cations. *Small* **2020**, *16*, 1906934.

KAPITEL 6

FLUORESZENZAUSLÖSCHUNG IN GEMISCHTEN HALBLEITER-METALL NANOPARTIKEL-GELNETZWERKEN

Zusammenfassung

Die im vorherigen Kapitel 5 diskutierten Strukturen gemischter Halbleiter-Metall Netzwerke zeigen einen deutlichen Einfluss der metallischen Komponente auf die Fluoreszenzeigenschaften der resultierenden Struktur. Hierbei ist zu beobachten, dass es zum einen zu einer starken Fluoreszenzauslöschung durch die Metalle kommt, zum anderen vorhandene Ladungsträger nur in einem verkürzten Zeitfenster (sichtbar anhand der Fluoreszenzlebenszeit) - verglichen mit Strukturen ohne Metallnanopartikel - unter Strahlung rekombinieren können. Speziell die Fluoreszenzauslöschung (sog. Quenching) kann durch mehrere Faktoren hervorgerufen werden. Diese wird im Folgenden unterschieden in passives und aktives Quenching. Beim passiven Quenching handelt es sich zum einen um die Absorption des Anregungslichtes durch Gold Nanopartikel, die innerhalb der Netzwerkstruktur vorliegen. Zum anderen um Reabsorptionseffekte durch die Anwesenheit von Gold Nanopartikeln der emittierten Strahlung. Ein aktives Quenching hingegen wird durch die Akkumulation von angeregten Elektronen innerhalb des Gold Nanopartikels hervorgerufen, wodurch diese Ladungsträger nicht mehr für einen strahlenden Rekombinationsprozess zur Verfügung stehen. Die in diesem Kapitel dargestellte wissenschaftliche Publikation beschäftigt sich mit der Fragestellung, welche physikalische Distanz ein durch photonische Prozesse angeregtes Elektron im Halbleiternetzwerk zurücklegen kann. Experimentell wird dies durch die Verwendung unterschiedlicher Halbleiter:Metall-Verhältnisse bestimmt. Reine CdSe/CdS Halbleiternanostäbchen Proben (Kolloide und Netzwerke) und gemischte Kolloide (Halbleiter:Metall) werden hierbei als interne Referenz genutzt. Als Mischungen werden CdSe/CdS: Au Partikelverhältnisse von 100:1, 80:1, 60:1, 50:1, 40:1, 30:1, 30:1, 12:1, 6:1 und 5:1 verwendet. Die Gelierung der kolloidalen Nanopartikellösungen und -mischungen findet mit 0,35 % H_2O_2 statt, sodass zum einen kein Eintrag von Fremdbausteinen durch die Gelierung stattfindet, zum anderen eine bevorzugte Spitze-zu-Spitze Anordnung der Halbleiter-Nanostäbchen untereinander vorliegt. Durch den Verzicht auf Fremdbausteine (wie beispielsweise trivalente Ionen, die nach der Gelierung im Netzwerk verbleiben) können

alle Prozesse auf die verwendeten Partikel und deren Wechselwirkung untereinander zurückgeführt werden. Bei einer Länge der CdSe/CdS Nanostäbchen von etwa 46 nm ist ein einzelner Gold Nanopartikel im Netzwerk in der Lage, bis zu sieben Nanostäbchen in der Fluoreszenz auszulöschen.

Räumliches Ausmaß der Fluoreszenzlöschung in gemischten Halbleiter Edelmetall Nanopartikelnetzen

Autoren: Marina Rosebrock, Dániel Zámbo, Pascal Rusch, Denis Pluta, Frank Steinbach, Patrick Bessel, Anja Schlosser, Armin Feldhoff, Karen D. J. Hindricks, Peter Behrens, Dirk Dorfs und Nadja C. Bigall

Publiziert in: Advanced Functional Materials, **2021**, 31, 2101628
DOI: 10.1002/adfm.202101628

© 2021 Die Autoren. Advanced Functional Materials publiziert von Wiley-VCH GmbH

Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor–Metal Nanoparticle Gel Networks

Marina Rosebrock, Dániel Zámbo, Pascal Rusch, Denis Pluta, Frank Steinbach, Patrick Bessel, Anja Schlosser, Armin Feldhoff, Karen D. J. Hindricks, Peter Behrens, Dirk Dorfs, and Nadja C. Bigall*

In this work, mixing and co-gelation of Au nanoparticles (NPs) and highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanorods (NRs) are used as tools to obtain noble metal particle-decorated macroscopic semiconductor gel networks. The hybrid nature of the macrostructures facilitates the control over the optical properties: while the holes are trapped in the CdSe cores, the connected CdSe/CdS NRs support the mobility of excited electrons throughout the porous, hyperbranched gel networks. Due to the presence of Au NPs in the mixed gels, electron trapping in the gold NPs leads to a suppressed radiative recombination, namely, quenches the fluorescence in certain fragments of the multicomponent gel. The extent of fluorescence quenching can be influenced by the quantity of the noble metal domains. The optical properties are monitored as a function of the NR:NP ratio of a model system CdSe/CdS: Au. By this correlation, it demonstrates that the spatial extent of quenching initiated by a single Au NP exceeds the dimensions of one NR, which the Au is connected to (with a length of $45.8 \text{ nm} \pm 4.1 \text{ nm}$) and can reach the number of nine NRs per Au NP, which roughly corresponds to 400 nm of total electron travel distance within the network structure.

to their highly voluminous, porous and lightweight nature, nanocrystal gel networks can be utilized in surface-driven processes like catalysis, energy harvesting or sensing.^[2–12] Gel-like network formation from semiconductor NPs can be carried out following different strategies: ligand removal/desorption, ligand exchange, crosslinking, change in pH, addition of cations or electrostatic, and cryoaerogelation.^[13–16] As a first and pioneering example from the end of the 20th century, CdS nanocrystals were assembled into a 3D network structures via oxidizing the surface ligands by H_2O_2 ^[17] and CdSe nanocrystals by tetranitromethane (TNM).^[18] Further processing of these nanocrystal gel structures opened new routes toward self-supported cadmium chalcogenide aerogels, where the pore filling liquid medium was exchanged to air using a supercritical drying technique.^[18–20] Our group recently employed

advanced gelation methods and powerful synthetic control at the nano-, micro-, and macroscale to prepare functional nanocrystal gel structures.^[21] For instance, partial removal of the surface ligands leads to interconnected CdSe/CdS dot/rod solvo- and aerogels.^[13,14] In such structures, crystal-to-crystal connections between the building blocks facilitate a spatially extended delocalization of excited electrons within the CdS

1. Introduction

The advanced properties and functionality of nanocrystals and their potential applications inspired numerous studies in the last decade.^[1] Nanocrystal gel networks are a unique class of materials consisting of randomly oriented nanoparticles with direct particle contact or ligand-supported linkage. Due

M. Rosebrock, Dr. D. Zámbo, P. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, Prof. A. Feldhoff, Prof. D. Dorfs, Prof. N. C. Bigall
Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany
E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adfm.202101628>.

© 2021 The Authors. Advanced Functional Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/adfm.202101628

P. Bessel, A. Schlosser, Prof. P. Behrens, Prof. D. Dorfs, Prof. N. C. Bigall
Laboratory for Nano and Quantum Engineering
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

K. D. J. Hindricks, Prof. P. Behrens, Prof. D. Dorfs, Prof. N. C. Bigall
Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics
Optics and Engineering – Innovation Across Disciplines)
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

K. D. J. Hindricks, Prof. P. Behrens
Institute of Inorganic Chemistry
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany
Prof. P. Behrens
Cluster of Excellence Hearing4all
30167 Hanover, Germany

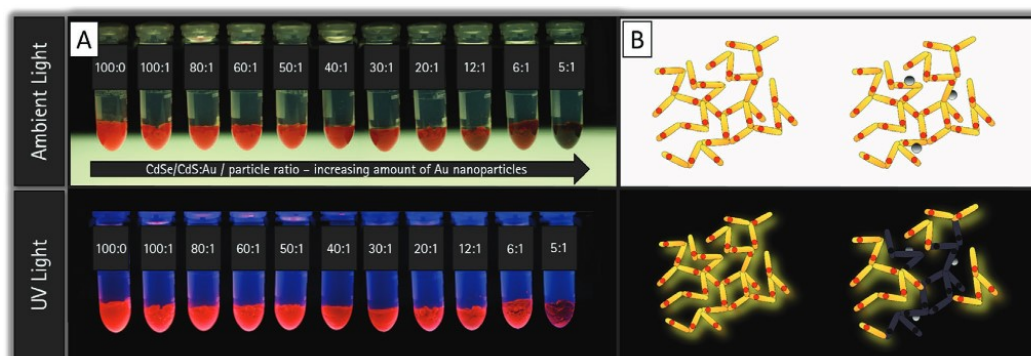


Figure 1. Photographs of mixed nanoparticle hydrogel networks (A) at different CdSe/CdS:Au particle ratios under ambient light (top row) and UV illumination (bottom row). B) Schematic showing the quenching in nanoparticle networks with and without Au NPs. Gray fragments represent the non-fluorescent particles upon quenching.

network, leading to significantly prolonged exciton lifetimes in dried gel networks.^[13,14] In contrast, networks formed from silica-coated CdSe/CdS NRs (thus, the semiconductor particles are spatially separated, electronically insulated and therefore decoupled) do not show this optical feature, since the delocalization becomes hindered due to the potential barriers of the silica.^[22] Charge carrier dynamics in an interconnected semiconductor NP backbone can be further modified by incorporating noble metal nanoparticles into the network (see schematic **Figure 1**). Due to the position of the Fermi level of noble metals, electrons typically accumulate in the metal domain, opening new non-radiative recombination pathways that manifest themselves in photoluminescence quenching.^[23]

In solution ensembles, photoluminescence (PL) quenching was demonstrated for hybrid nanocrystals consisting of Au-decorated CdSe nanorods^[24] with different Au domain sizes. Hybrid nanomaterials consisting of co-gelated semiconductor and noble metal nanocrystal (Ag or Au) network further extended the potential applications of such structures in optoelectronic devices as well as in photocatalytic reactions via utilizing the separated electrons and holes in, for example, redox reactions.^[25,26]

While synthetic approaches of semiconductor-noble metal mixed gel networks (e.g., CdS-Au/Ag^[27,28] and CdTe/Au systems)^[29,30] are available, systematic investigation of the spatial extent of the PL quenching as a function of NP ratios in 3D nanocrystal gel networks is still a gap in the literature. To date, the question remained unclear whether one gold particle solely quenches the semiconductor particle it is directly attached to, or also additional neighboring particles located in a certain vicinity of the quencher. By varying the CdSe/CdS:Au particle ratio, the spatial extent of the suppression of the radiative recombination rate can be changed and followed by spectroscopic methods in macroscopic gel structures.

In this paper, the spatial control over the extent of fluorescence quenching is demonstrated in CdSe/CdS-Au mixed nanocrystal gel structures. We show, that in contrast to the colloidal mixtures of the nanocrystal solutions, gelated structures lead to the formation of Au NP-decorated semiconductor NR networks exhibiting partially or almost completely quenched

photoluminescence. The optical response of these mixed gel structures can be described as a function of the NR:NP number ratio and the number of quenched NRs per applied Au NP can be estimated. Interestingly, we find that a single quencher has a spatially extended effect: one gold particle efficiently quenches much more than just one semiconductor particle. The photoluminescence of certain gel fragments can be turned off, while others remain optically active, which is a consequence of the spatial distribution of the Au NPs. These findings imply that the photoexcited electrons have a relatively long free paths in the semiconductor backbone. The presented method for the preparation of hyperbranched co-gelated networks can be of great interest in future applications, where an efficient (and tailorable) charge carrier separation is targeted, such as in photoelectrocatalysis, optoelectronics, and spectroelectrochemical sensing.

2. Results and Discussion

Colloidal solution mixtures and gelated mixtures of CdSe/CdS and Au were prepared and compared (see Figure S4, Supporting Information, for the characterization of both building blocks). After mixing and co-gelating the semiconductor nanorods and the Au NPs by means of the partial oxidation of the surface ligands via H₂O₂, a gradual change in the visible color and the emission intensity can be observed as a function of NR:NP ratio (**Figure 1**). In mixed colloidal solutions (without gelating them), the repulsive interparticle interactions (originating from the presence of 3-mercaptopropionic acid (MPA) on the nanocrystal surfaces)^[31] ensure the stability as well as hinder the aggregation of both the nanorods and the nanospheres. Consequently, remarkable changes in the optical properties are not expected to be observed as a function of the NR:NP number ratio except of increased absorption of Au NPs. In contrary, the direct particle–particle contacts evolving during the co-gelation of the NRs and Au NPs have a significant impact on the photoluminescence properties of the gels.

In case of pure CdSe/CdS NRs, gelation leads to ultra-long exciton lifetimes indicating an enhanced electron mobility

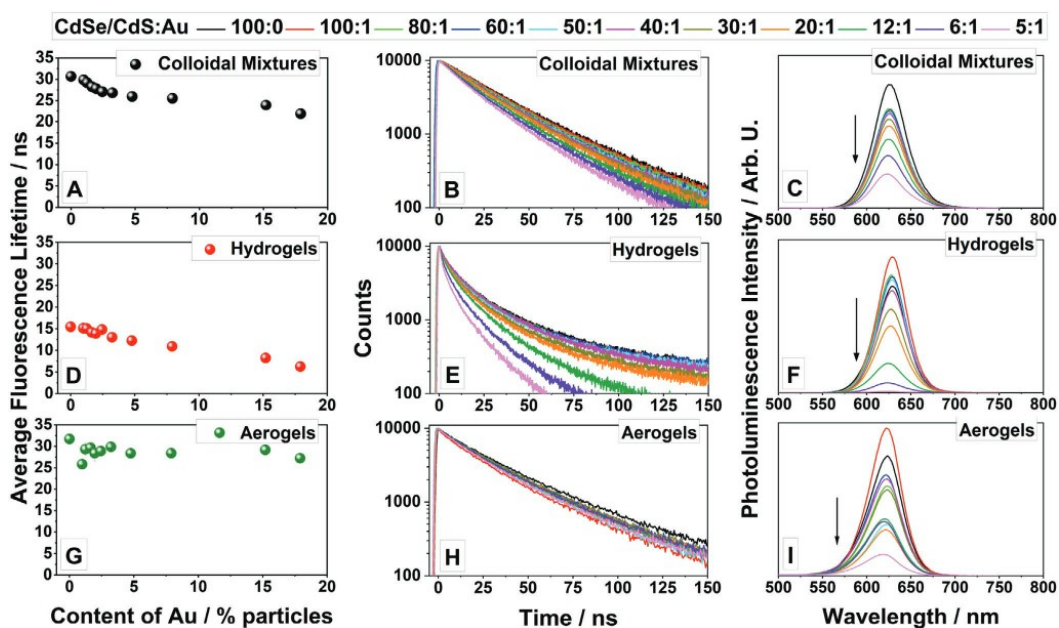


Figure 2. Fluorescence measurements of colloidal mixtures (A–C), hydrogels (D–F), and aerogels (G–I). Average fluorescence lifetimes (left column) of the corresponding decay curves (middle column) and emission spectra (right column).

throughout the gel network.^[13,14] Thus, we used this system as a pure NR gel reference in the experiments. To ensure the comparability of the non-gelated mixtures and the co-gelated mixed networks, the same NR and NP concentrations and ratios were used. In the PL measurements, an excitation wavelength of 450 nm was chosen to excite the CdS shell of seeded rods. It is important to point out that this excitation wavelength is off-resonant with the localized surface plasmon resonance of the Au NPs (see Figure S4B, Supporting Information, for details); however, the interband transitions occurring in this wavelength range contribute to the overall absorption in all mixtures. The particles were gelated in aqueous solutions forming hydrogels, which were further processed to prepare acetogels (applying gradual solvent exchange) and aerogels (applying supercritical drying).

Figure 2 shows the average fluorescence lifetimes, fluorescence decay curves and emission spectra of the systems in the form of colloidal mixtures and gels (hydro- and aerogels). Due to the presence of the electrostatically stabilizing surface ligands (MPA for both NRs and NPs), pure CdSe/CdS and Au colloidal solutions possess zeta potentials of -25.8 mV and -272 mV, respectively. This provides steric repulsion between the NRs and NPs; however, the reabsorption by Au NPs (see Figure S4B in the SI for Au extinction spectrum) leads to reduced emission intensities at higher particle ratios. Nevertheless, the formation of mixed hydrogels significantly decreases the emission intensities even for low ratios of Au particles to NR. This effect strengthens our hypothesis of delocalized electrons in CdSe/CdS semiconducting gel networks. In the presence of Au NPs within the gel structure, radiative recombination processes of electrons and holes become less favorable and probable; thus,

the non-radiative processes become more dominant leading to suppressed PL lifetimes. Au NPs being in direct contact or a suitable distance from the semiconductor backbone are able to quench the PL intensity by accumulating photogenerated electrons. On the other hand, holes are preferentially located in the CdSe cores and later consumed by surface traps and MPA-ligands.^[32] The question arises: how many nanorods can be quenched by one Au NP? By loading the network with different numbers of gold NPs, the amount of quenched NRs per Au NP within the gel network can be estimated. However, due to the arbitrary nature of the 3D gel network, this estimation can solely be performed on the basis of the optical properties.

Colloidal solutions and hydrogels show significant differences in terms of photoluminescence lifetime and intensities. This is also valid for the pure semiconductor systems (i.e., without introducing Au NPs), which can be attributed to the oxidative gelation process. The treatment with H_2O_2 leads to the oxidation of the thiolated surface ligands, which manifests in the formation of surface traps facilitating the non-radiative recombination of the photoexcited carriers. However, upon drying, two new effects need to be taken into account: (i) Due to the change in the environment, no solvent molecules are present, and thus, the related non-emissive recombination processes are suppressed; (ii) aerogelation facilitates the enhancement of electron delocalization within the interconnected gel network.^[13,14] The presence of Au NPs in the vicinity of the nanorod backbone leads to a fast charge carrier separation: electrons accumulate in the noble metal particles in the ps range.^[33] Beside the above mentioned processes, this decreases the lifetime in the co-gelated hydrogels to a certain extent governed by

the semiconductor:noble metal particle ratio. As Figure 2A,B demonstrates, the fluorescence lifetime in mixed colloidal solutions does not change significantly upon introducing Au NPs due to the interparticle repulsion between the nanorods and nanoparticles (complete ligand shells protect both type of particles to approach each other in a sufficient extent). In contrast, significant shortening of the photoluminescence lifetime can be observed for the mixed hydrogel networks, where the higher Au content leads to remarkably shorter lifetimes. This effect is the most prominent for CdSe/CdS:Au 6:1 and 5:1 particle ratios (Figure 2E), in which the quenching effect is also the most significant. It is also seen in the emission spectra (Figure 2F) demonstrating an almost completely quenched fluorescence for the ratio of 5:1. (It should be mentioned here, the PL intensity of hydrogels and aerogels is to a certain extent arbitrary and only dependent on the size of the sample in the beam.) This effect cannot be explained solely by the presence of Au NPs and their absorption. The contact between the backbone and the NPs must be sufficient enough to promote the charge carrier separation. Contrary to our expectations, the longer (and quasi-constant) PL lifetimes in the aerogel samples indicate that the competition between the electron delocalization and the quenching is not balanced. This implies a prominent effect of the electrical conduction between the backbone and the Au NPs on the optical properties. We observed that the gelation of pure Au NP solutions (with MPA on the surface) does not take place under the same conditions where NRs can be assembled. Therefore, due to the presence of residual ligands, the NPs cannot be in crystal contact with the semiconductor NR surface. While in hydrogels, the contact area is filled with water, so the electrical conductivity (as a consequence of the high dielectric constant of water) can overcome the spatial barrier originating from the gap between the NR and NP. However, aerogelation replaces

the solvent by air reducing the permittivity (hence the conductivity) in the contact area significantly.

Furthermore, replacing water with acetone leads to a certain increase in the photoluminescence quantum yield (PLQY or QY), which can be attributed to the lower conductivity of acetone compared to water. To prove this hypothesis experimentally, we tuned the dielectric properties of the solvent in the gap between the semiconductor backbone and the Au NPs. As Figure S9, Supporting Information, shows, the ionic strength within the pore structure of the solvogels affects the extent of charge carrier separation between the CdSe/CdS backbone and Au NPs attached to the network. Additionally, upon changing the solvent from water to non-polar solvents (acetone, hexane and later to air), the PL lifetime and PLQY increase indicating the importance of the dielectric properties of the gap in the quenching process (Figure 3A,B).

Figure 3B shows the average fluorescence lifetimes of colloidal mixtures, hydrogels, and selected acetogels as well as aerogels for various Au NP contents. All fluorescence lifetimes are mainly unaffected by the amount of Au NP. This can be attributed to the spatially inhomogeneous quenching in the 3D macrostructure, which strongly affects the QY while the decay dynamics remain unaffected.^[34] Since Au³⁺ ions might also be able to quench the fluorescence of the NRs, ruling out of the dissolution of Au NPs is of essential importance. ICP-OES measurements on the sample containing the highest Au NP load clearly prove that the supernatant of the gel samples do not contain Au³⁺ ions (details can be found in Supporting Information). This can be attributed to the chemical stability of Au NPs as well as the thorough washing of the gel samples to eliminate all the impurities from the systems.

Upon connecting individual NRs within the structure, a hyperbranched backbone is formed decorated with Au NPs in a certain extent depending on the NR:NP number ratio

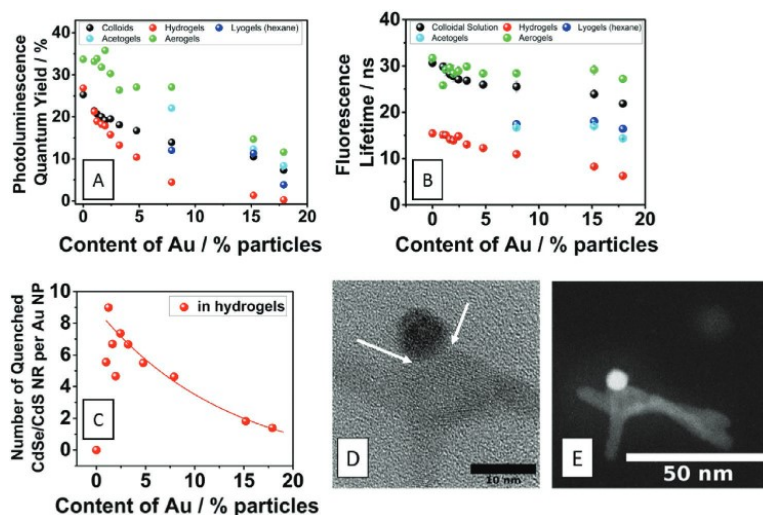


Figure 3. A) Fluorescence lifetimes and B) photoluminescence quantum yields for different Au NP contents. C) Number of quenched NRs as a function of Au NP content estimated from the loss of the QY. D) HRTEM and E) STEM-HAADF images of a selected area showing the attachment of an Au NP to the CdSe/CdS backbone.

(Figure S5, Supporting Information). As a function of the Au content, the mean distances between the quenchers gradually decrease (see Figure S2, Supporting Information). Considering the fact that while the linear distance is highly influenced by the branching of the gel structure (Figure S8, Supporting Information), the travel distances between two quenchers (i.e., the traveled path length of the electron in the backbone) are of higher importance in terms of spatial extent of the quenching. Consequently, we estimate the number of the quenched semiconductor NRs by one Au NP based on the loss of PLQY (Figure 3A) upon increasing Au content. It has to be emphasized that the real path lengths between two quenchers are larger than the radii of the quenched volumes for almost all the investigated NR:NP ratios. Nevertheless, the higher the amount of Au NPs within the network, the more often the quenched volume overlaps. These overlapping quenched volumes (i.e., the quenchers are located closer to each other) can lead to the decrease of the number of quenched NRs per Au NP. Due to the interconnected 3D backbone, the linear distance and the real path lengths between two Au NPs must be differentiated. These important aspects of the systems are demonstrated in Figure S2, Supporting Information, where TEM images as well as schematic 2D slices of the co-gelated networks for two examples (80:1 and 5:1 ratios) are presented.

Interestingly enough, the changes of PLQYs imply that the spatial extent of the quenching—caused by one Au NP—highly exceeds the dimension of a single nanorod. Figure 3C shows that the number of quenched NRs is larger than one for all co-gelated systems. The gradually decreasing number of the quenched NRs is the consequence of the above-mentioned overlapping of the quenched areas. Therefore, the spatial extent of the quenched volume within the network decreases since the quenching of an NR is a binary event and does not depend on the number of quenchers in the vicinity of the NR. Based on the change of the optical properties upon different Au NP loading, up to 9 CdSe/CdS NRs quenched by one gold NP can be estimated. At this maximum value, this roughly equals to 400 nm as total travel distance (using the length of one NR as $45.8 \text{ nm} \pm 4.1 \text{ nm}$).

The estimation is based on PLQY measurements taken from two systems, namely colloidal mixtures and hydrogels (Figure 3A). The details of the calculation can be found in Supporting Information (section Details on Calculation of Quenched Nanorods). For each measurement, the same batch of particles is used, thus, PLQY values are valid for comparison within the same systems using the pure CdSe/CdS NR-based samples (without Au NPs) as references. PLQY values for colloidal mixtures are less affected by an increasing amount of Au NP and show PLQYs of $\approx 25\%$ for zero Au content to 10% for high Au content with gradual decrease in the whole range of investigated particle ratios (100:1 to 5:1). However, a strong influence of the presence of Au NPs within the gel network structures on the values of PLQY can be observed. With respect to the pure CdSe/CdS hydrogel (value of 26.0%), the Au decorated network structures show a clearly visible trend of gradually decreasing PLQYs with increasing amounts of gold down to 1% of PLQY. In the range of investigated NR:NP ratios, a high excess of rods is present compared to the quencher Au NPs. Moreover, even for the highest Au content (ratio of CdSe/CdS:Au 5:1), the PLQY of the gel network is measurable and the emission is visible by the

bare eye (Figure 1A). Based on these findings, it is expected that only a certain portion of the nanorods is quenched for all investigated co-gelated samples. This inhomogeneous quenching manifests itself in a decrease of the PLQY (proportional to the ratio of quenched and non-quenched NRs) as well as in a moderate decrease of the fluorescence lifetime, which typically has a polyexponential decay (as Figure 2E shows). The loss of PLQY in hydrogels of H_2O_2 -gelated pure NRs (without additional noble metal NPs) can be attributed to quenching processes mainly caused by surface ligands, surface traps at particle–particle connection areas, and the presence of the solvent. However, these affect the overall network to a similar extent and take also place in the co-gelated networks. Consequently, the sample with NR:NP ratio of 100:0 can be used as a homogeneously quenched reference for comparing the extra quenching effects caused by Au NPs in the mixed samples. Figure 3D,E shows HRTEM and STEM-HAADF images of the CdSe/CdS:Au 5:1 acetogel sample. Here, the distance between the CdSe/CdS NR network and the Au NP was found to be around $1.5 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$. Although the distance indicates an indirect attachment of the Au NP to the network; however, in the presence of a solvent (with relatively high dielectric constant), it can be overcome leading to the quenching of the PL.

Although the determination of the real, physically achievable travel distance is difficult in such systems, the optical properties of the hydrogels (supported by the structural features as well, Figure 4) indicate that the quenching effect has a larger spatial extent than the dimensions of a single NR. This leads to an important conclusion: the quenching is not spatially restricted to the vicinity of the NR to which the Au NPs are attached to, but neighboring NRs are also affected (as we schematically visualized in Figure 1B). This also proves the enhanced electron mobility in semiconductor gel structures consisting of interconnected CdSe/CdS nanorods.

Due to the small size of the Au NPs (3.1 nm in diameter, see Figures S4B and S3C, Supporting Information), Au spots are difficult to distinguish by bright-field TEM imaging mode. Additionally, the width of the NRs is also in the same size range; thus, standing nanorods and NPs in the 3D structure give similar contrast in bright field. Detection and visualization of Au components was therefore carried out by scanning transmission electron microscopy coupled with elemental mapping (STEM-EDXS) shown in Figure 4F. Additionally, the composition at the microscale was determined via SEM-EDXS for CdSe/CdS:Au 5:1, 6:1, and 12:1 samples (Figures 4A, 4C, and 4E, respectively). Due to the hyperbranched nature of hydrogel networks, a homogeneous distribution of the noble metal NPs is a crucial requirement to draw the conclusions from macroscopic optical measurements. Figure 4 clearly shows that distribution of Au NPs within the network is homogeneous both on the micro- and on the macroscopic scale. On the one hand, gold is homogeneously distributed in the hyperbranched gel network (Figure 4A,C,E). On the other hand, gold remains in nanoparticle form (as red spots in Figure 4F represent), which also proves that the dissolution of the particles does not occur upon gelation. Co-gelated samples are highly porous and voluminous, and the high specific surface area of the pure semiconductor gel can be retained upon the addition of Au NPs (Figure S7, Supporting Information). We found a BET surface

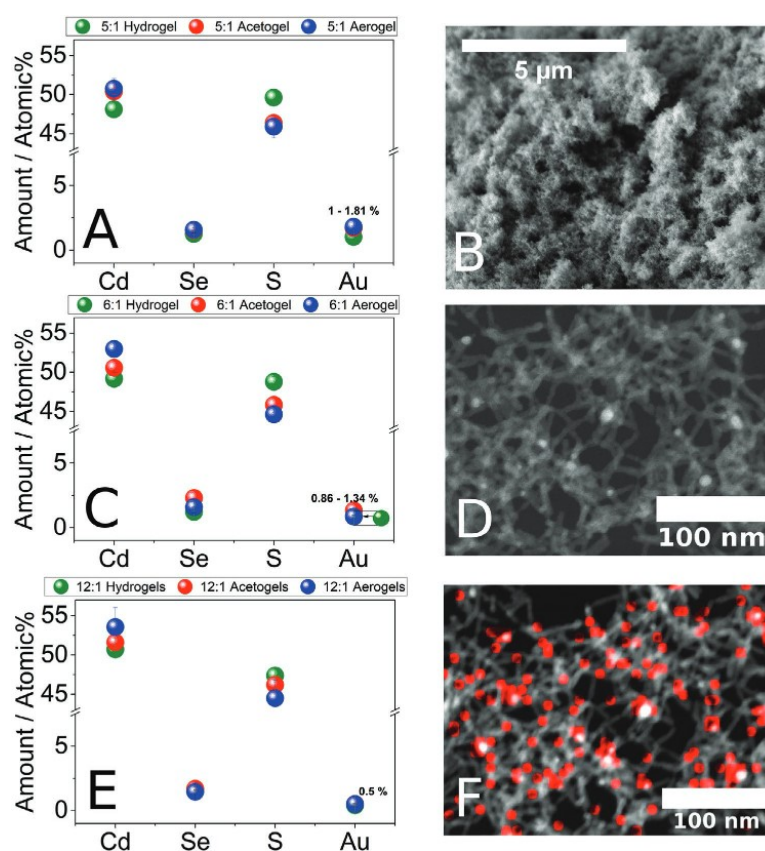


Figure 4. Elemental composition of samples CdSe/CdS:Au A) 5:1, C) 6:1 and E) 12:1 determined by SEM-EDXS. SEM images of B) 5:1 aerogel, D) STEM image and E) elemental mapping of the 5:1 acetogel sample. Red spots correspond to the Au NPs in the co-gelated network.

area of $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for CdSe/CdS:Au 100:0 sample and $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for CdSe/CdS:Au 5:1 sample.

Importantly, the micro- and macrostructure of the gels consisting of two components does not differ from those of pure CdSe/CdS gel networks (Figure S5, Supporting Information).

The overall voluminous character of the aerogel prepared from the acetogel of CdSe/CdS:Au 5:1 particle ratio is clearly visible in Figure 4B. It has to be emphasized that the hyperbranched and voluminous nature did not change upon changing the particle ratios: all samples are highly porous regardless of the extent of gold content. Elemental analysis of samples with three different particle ratios is demonstrated in Figures 4A, 4C, and 4E. While sample CdSe/CdS:Au 100:0— with no Au NPs inside—gives no signal for elemental Au, CdSe/CdS:Au 5:1, 6:1, and 12:1 samples contain elemental Au of 1.0 to 1.8 atomic%, 0.9 to 1.3 atomic%, and 0.5 atomic%, respectively. This further proves that Au NPs are strongly attached to the semiconductor backbone and the Au content does not change significantly throughout the preparation of

aerogels from aceto- and hydrogels. Even for low amounts of Au NPs in the co-gelated network, the optical properties change drastically (Figure S11, Supporting Information) exhibiting the powerful control over the spatial extent of quenching.

3. Conclusion

An assembly of colloidal mixtures containing semiconductor CdSe/CdS NRs and Au NPs in different particle ratios into gel-like structures has been presented. The prepared hydro-, solvo-, and aerogels have a hyperbranched semiconductor backbone, in which the NRs are crystal-to-crystal connected facilitating an enhanced mobility of the electrons throughout the network. This backbone has been homogeneously decorated with different number of Au NPs acting as potential quenchers due to their potential to accumulate the excited electrons upon illumination. In contrast to simply mixing the colloidal solutions, fine-tuning the number ratio of the applied NRs and Au NPs within the

gel network has a significant effect on the spatial extent of the quenching processes. Monitoring the optical properties (emission, absorption, quantum yield, and fluorescence lifetime), major differences have been found in the co-gelated structures compared to their colloidal mixed solution counterparts. While the increasing Au content only slightly affects the optical properties in the mixed colloidal solutions at each particle ratios (due to the repulsive interparticle interactions), the gelated networks feature gradual quenching upon increasing gold NP contents. This inhomogeneous quenching shows a certain spatial extent that has been estimated based on the decreasing PLQY proportional to the number of the quenched NRs by one Au NP. The results clearly show that due to the direct interparticle connection within the semiconductor backbone, a single Au NP (with diameter of ≈ 3.1 nm) is able to quench more than one NR. According to our estimation, up to 9 CdSe/CdS NRs can be quenched by a single Au NP corresponding to ≈ 400 nm total travel distance of photogenerated electrons. Our findings essentially support the deeper understanding of the co-gelated semiconductor–noble metal architectures, which play an important role in numerous fields of applications such as photo(electro) catalysis and energy harvesting. We demonstrated that mixing and co-gelation offer a simple platform to build up hybrid, multicomponent gel networks, which could be further fine-tuned via the control over the semiconductor–quencher contact and nanoparticle connections in the backbone.

4. Experimental Section

Chemicals: Tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO, 99%), sulfur (S, 99.98%), 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (tetraline, 99%), oleylamine (OAm, 70%), 1-Octadecene (ODE, 90%), 3-mercaptopropionic acid (MPA, 99%) were purchased from Sigma Aldrich. Tri-*n*-octylphosphine (TOP, 97%) was purchased from ABCR. Cadmium oxide (CdO), hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), borane *tert*-butylamine complex (TBAB, 97%), and selenium (Se, 99.99%) were purchased from Alfa Aesar. Hexylphosphonic acid (HPA, 99%) and octadecylphosphonic acid (ODPA, 99%) were purchased from PCI Synthesis. All chemicals were used as purchased and without further purification.

Synthesis of CdSe Seeds: CdSe seeds were prepared according to Carbone et al.^[35] In a typical synthesis, CdO (0.06 g, 0.47 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol) and TOPO (3.0 g, 7.76 mmol) were mixed in a 25 mL flask and in vacuum heated to 150 °C. After 1 h, the atmosphere was switched to argon and the flask was heated to 300 °C for dissolving the CdO until a clear solution was obtained. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) was added, and the flask was heated to 380 °C. At this temperature, a mixture of TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) and Se (0.058 g, 0.73 mmol) was injected into the flask. The reaction was quenched after 4 min by the injection of ODE (4 mL) and the removal of the heating mantle. The flask was cooled down to 90 °C and toluene (5 mL) was added. For purification, the particles were precipitated with methanol (8 mL) and redissolved in hexane (8 mL). This step was repeated twice and the particles were finally stored in hexane (2 mL).

CdSe/CdS Dot-in-Rod Particles: This synthesis was carried out by a seeded-growth method.^[35] CdO (0.06 g, 0.47 mmol), HPA (0.08 g, 0.48 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol), and TOPO (9 g, 23.28 mmol) were mixed in a flask and heated up to 150 °C for 1 h in vacuum. After degassing, the atmosphere was switched to argon and the reaction solution was heated to 300 °C until a clear solution was obtained. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) was injected into the flask and the synthesis solution was heated to 350 °C. The prepared spherical CdSe nanoparticles

(0.08 μmol) in hexane were dried with air flow and redissolved in a TOP:S mixture (1.8 mL, 4.04 mmol TOP and 0.13 g, 4.05 mmol S) in inert atmosphere. This mixture was quickly injected at 350 °C into the flask by which the temperature decreased to 285 °C. After reaching 350 °C reaction, the temperature was held for 8 min after injection and then air-cooled down to 90 °C and toluene (5 mL) was injected. The purification was carried out by alternating precipitation with methanol (4 mL), centrifugation at 3773 rcf, and redispersion in toluene (4 mL) for at least three times. The final NR solution was stored in toluene (12 mL). The size of the NRs was measured by TEM from organic solution (preferably from chloroform).

Phase Transfer of CdSe/CdS Nanorods: The CdSe/CdS nanorods in organic solution were transferred into aqueous solution by ligand exchange.^[31,36] For phase transfer, 12 mL of the nanoparticle solution was precipitated in a mixture of methanol (100 mL), MPA (2.6 mL, 29.84 mmol), and KOH (1.14 g, 20.32 mmol) and shaken for 2 h at room temperature in centrifugation vials. After centrifugation (10 min., 8500 rcf), the precipitate was redispersed in 0.1 M aqueous KOH solution (30 mL). Concentration was determined by atom absorption spectroscopic measurements (AAS).

Synthesis of Au Nanoparticles: Synthesis of the spherical gold nanoparticles was carried out according to Peng et al.^[37] $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.25 mmol), tetraline (10 mL), and OAm (10 mL) were mixed in a flask at room temperature and ambient conditions with stirring for 10 min. TBAB (34.48 mg, 0.40 mmol), OAm (1 mL), and tetraline (1 mL) were sonicated until the TBAB was dissolved. The TBAB solution was quickly injected into the flask and stirred for 2 h at 44 °C. For purification, the nanoparticle solution was divided into parts with a volume of 11 mL, and each sample was precipitated with ethanol (35 mL). After centrifugation (10 min, 8500 rcf), the precipitated nanoparticles were redispersed in toluene (5 mL).

Phase Transfer of Au Nanoparticles: For phase-transfer according to Hiramatsu et al.^[38] of the as-prepared spherical nanoparticles, particles in toluene (4.5 mL) were added to a boiling solution of toluene (44 mg, 0.22 mmol nanoparticles in 90 mL toluene). By adding MPA (4.5 mL, 51.64 mmol), the nanoparticles were precipitated as a black solid. After centrifugation (10 min, rcf 8500), the particles were redispersed in 0.1 M KOH (5 mL) followed by precipitation with ethanol (10 mL). This purification step was repeated twice and the particles were finally stored in 0.1 M aqueous KOH solution (3 mL).

Preparation of Hydrogels: Colloidal solutions were mixed according to the calculated particle ratios by keeping the Cd concentration constant (3.6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). After addition of 0.35% H_2O_2 solution (22.2 $\mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ Cd),^[14] samples were well shaken and stored at 80 °C for 90 min in a drying oven. Samples were cooled down and washed several times with ultrapure water to reduce oxidized byproducts and KOH content.

Preparation of Aerogels: After washing with water, solvents in hydrogel samples were exchanged to acetone followed by extra dry acetone. These now called acetogel samples were supercritically dried with liquid CO_2 inside a critical point dryer. Aerogel samples were stored in ambient conditions before measurements took place.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No 714429) for funding. In addition, this work received funding from the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) under Germany's excellence strategy within the cluster of excellence PhoenixD (EXC 2122, project ID

390833453) and the grant BI 1708/4-1. P.B. is thankful for financial support from the Hannover School for Nanotechnology (HSN). D.D. would like to acknowledge the support by the German Research Foundation (DFG research Grant DO 1580/5-1). Moreover, the authors thank Prof. Denis Gebauer for providing the ICP-OES facility at the Institute of Inorganic Chemistry (LUH) and Kirsten Eiben for the technical assistance. Prof. Peter Behrens would like to thank the Cluster of Excellence EXC 1077/1 "Hearing4all" funded by DFG.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

aerogels, hydrogels, mixing, multicomponent, nanoparticles, noble metals, semiconductors

Received: February 16, 2021

Revised: May 11, 2021

Published online: June 1, 2021

- [1] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, E. H. Sargent, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12732.
- [2] J. Fricke, in *Aerogels* (Ed: J. Fricke). Springer, Berlin **1986**, pp. 2–19.
- [3] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catalysis Today* **1997**, *35*, 293.
- [4] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.
- [5] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.
- [6] J. Wang, *Analytica Chimica Acta* **2003**, *500*, 247.
- [7] X. Luo, A. Morrin, A. Killard, M. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319.
- [8] Q. Yao, S. L. Brock, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115502.
- [9] Z. Yue, F. Lisdat, W. J. Parak, S. G. Hickey, L. Tu, N. Sabir, D. Dorfs, N. C. Bigall, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2800.
- [10] L. Korala, J. R. Germain, E. Chen, I. R. Pala, D. Li, S. L. Brock, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1451.
- [11] D. Wen, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12608.
- [12] A. Schlosser, L. C. Meyer, F. Lübke, J. F. Miethe, N. C. Bigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9002.
- [13] D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, F. Lübke, J. Koch, H. Pfnür, N. C. Bigall, *Small* **2020**, *16*, 1906934.
- [14] S. Sanchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Friebe, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6152.
- [15] F. Matter, A. L. Luna, M. Niederberger, *Nano Today* **2020**, *30*, 100827.
- [16] B. Cai, V. Sayevich, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707518.
- [17] T. Gacoin, L. Malier, J. Boilot, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1502.
- [18] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1840.
- [19] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 1.
- [20] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397.
- [21] P. Rusch, D. Zámbo, N. C. Bigall, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2414.
- [22] P. Rusch, B. Schremmer, C. Strelow, A. Mews, D. Dorfs, N. C. Bigall, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7804.
- [23] D. Zámbo, A. Schlosser, R. T. Graf, P. Rusch, P. A. Kießling, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *under review* **2021**.
- [24] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787.
- [25] L. Nahar, R. J. A. Esteves, S. Hafiz, U. Oezguer, I. U. Arachchige, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9810.
- [26] S. P. Bhaskar, M. S. Karthika, B. R. Jagirdar, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 6638.
- [27] S. K. Gill, L. J. Hope-Weeks, *Chem. Commun.* **2009**, *29*, 4384.
- [28] S. K. Gill, P. Brown, L. J. Hope-Weeks, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 68.
- [29] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borhardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903.
- [30] S. Sekiguchi, K. Niikura, N. Iyo, Y. Matsuo, A. Eguchi, T. Nakabayashi, N. Ohta, K. Ijro, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4169.
- [31] T. Kodanek, H. M. Banbela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall, D. Dorfs, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19300.
- [32] M. Abdellah, S. Zhang, M. Wang, L. Hammarström, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2576.
- [33] D. Mongin, E. Shaviv, P. Maioli, A. Crut, U. Banin, N. Del Fatti, F. Vallée, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7034.
- [34] J. Maynadié, A. Salant, A. Falqui, M. Respaud, E. Shaviv, U. Banin, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1814.
- [35] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudara, R. Cingolani, R. Krahnle, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
- [36] H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, D. T. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 7732.
- [37] S. Peng, Y. Lee, C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, *Nano Res.* **2008**, *1*, 229.
- [38] H. Hiramatsu, F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2509.

Supporting Information

Spatial extent of fluorescence quenching in mixed semiconductor-metal nanoparticle gel networks

Marina Rosebrock, Dániel Zámbo, Pascal Rusch, Denis Pluta, Frank Steinbach, Patrick Bessel, Anja Schlosser, Armin Feldhoff, Karen Hindricks, Peter Behrens, Dirk Dorfs, and Nadja C. Bigall*

E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany

Laboratory for Nano and Quantum Engineering, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany

Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering – Innovation Across Disciplines) Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany

Institute of Anorganic Chemistry, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany

Cluster of Excellence Hearing4all, 30167 - Hanover, Germany

Details on Calculation of Quenched Nanorods

Estimation of travelling distances of photoexcited electrons in the semiconductor backbone was calculated based on PLQY measurements as the schematic **Figure S1** shows for the 40:1 mixed gel network.

Hendel et al.¹ showed in their work absorption spectra during the gelation process of colloidal CdTe and Au mixtures in different ratios induced by light irradiation. Independent on particle ratios (and also for zero Au samples) an increase of optical density occurs when networks are forming.

In order to take the effect of Au NPs as well as the gelation itself on the PLQY loss of the mixed gel networks, two internal reference systems were used: (i) the pure (100:0) CdSe/CdS hydrogel and (ii) the colloidal mixture of the corresponding NR:NP ratio. From the former, we can estimate the PLQY loss caused by the network formation (3.7 %), while from the latter, the (re)absorption effect of the Au NPs can be derived (22.8 %). Therefore, we measured concentrated colloidal solutions - with the same concentrations as we used for gelation - and calculated the percentage of loss of PLQY of mixed samples compared to the initial 100:0 colloidal sample. Same method was used for hydrogel samples. To correct the hydrogels by the absorption of Au NP, we subtracted the values (for the loss of PLQY from colloidal solutions) from values of hydrogels. Consequently, the final total PLQY loss can be divided by the three main contributions: the loss caused by the gelation (3.7 %), the loss caused by the absorption of Au NPs (22.8 %) and the quenching effect itself (18.4 %). The latter gives the percentage of the quenched NR population. Multiplied with the number of NR per Au NP in all individual sample ratios, the number of quenched NR by one Au NP can be derived. This number is plotted against the amount of Au within the network in **Figure 3** (see main text).

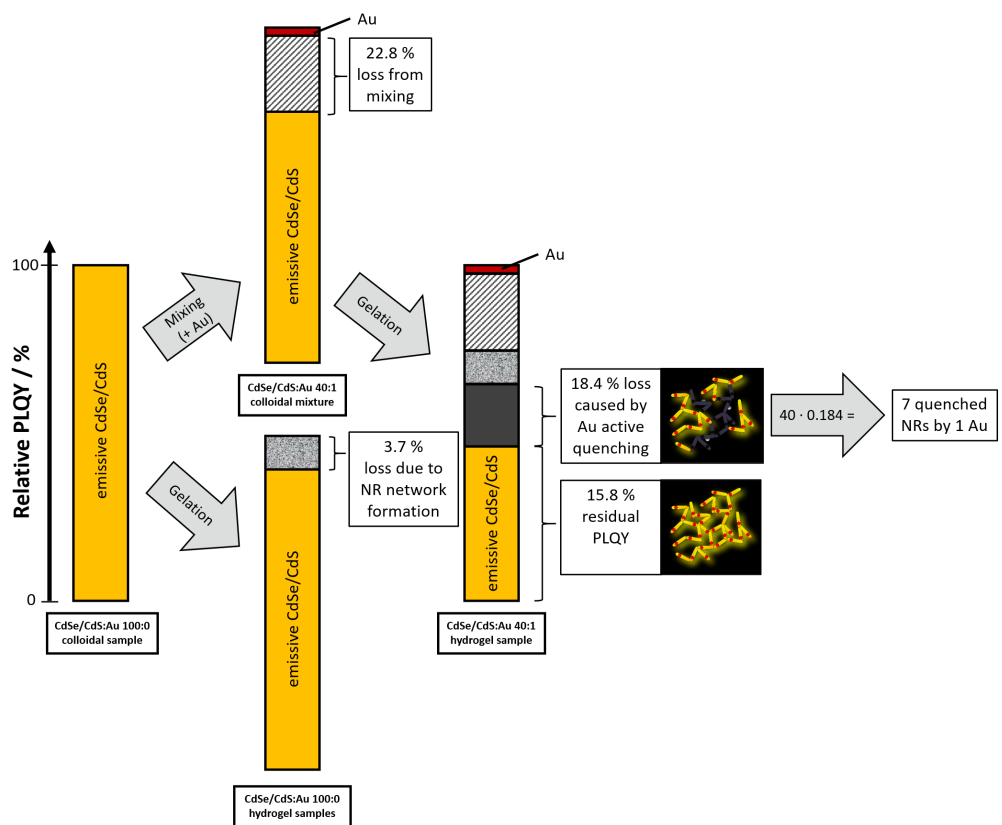


Figure S1: Schematic illustration of the calculation providing the number of quenched NRs on the example of CdSe/CdS:Au 40:1 sample.

Table S1: Overview of calculated values to provide the number of quenched NRs for each CdSe/CdS:Au particle ratio

Content of Au	Relative PLQY to 100:0 sample	Loss from mixing	Relative PLQY to 100:0 sample	Loss caused by Au active quenching	Number of quenched NRs by 1 Au NP
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
	colloids	colloids	hydrogels	hydrogels	
0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	0.0
1.0	84.7	15.3	79.1	5.5	5.5
1.2	82.0	18.0	70.7	11.2	9.0
1.6	79.2	20.8	68.0	11.1	6.7
2.0	75.9	24.1	66.6	9.3	4.7
2.4	77.2	22.8	58.8	18.4	7.4
3.2	71.6	28.4	49.4	22.2	6.7
4.8	66.2	33.8	38.7	27.5	5.5
7.9	55.0	45.0	16.5	38.5	4.6
15.2	41.5	58.5	5.0	36.5	1.8
17.9	28.9	71.1	0.9	27.9	1.4

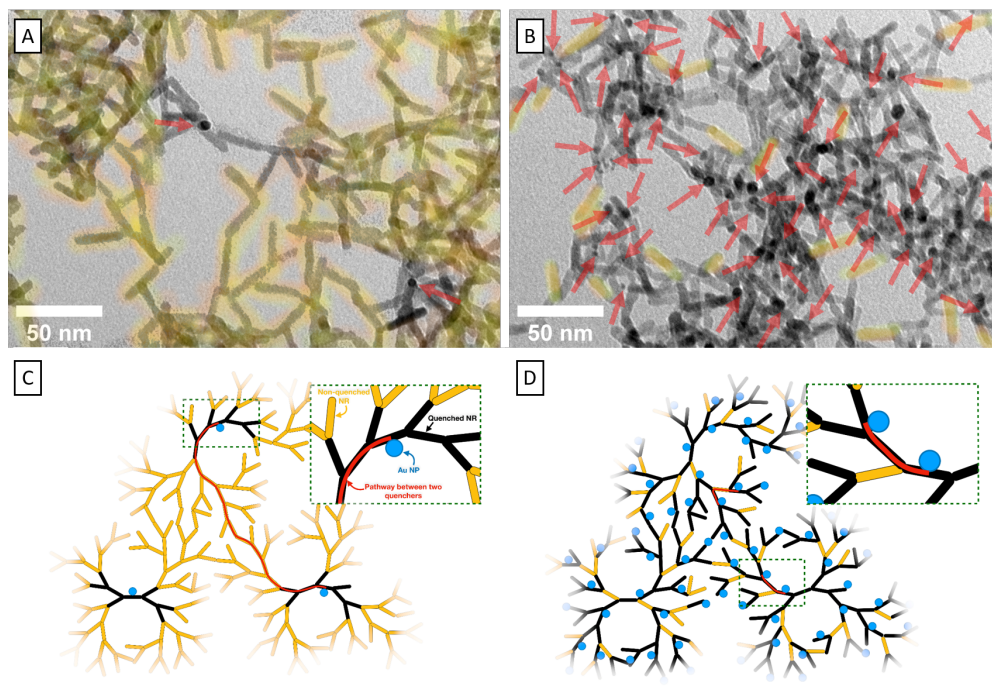


Figure S2: TEM images (A,B) and schematic representations (C,D) of co-gelated gel structures with the NR:AuNP number ratio of 80:1 (A,C) and 5:1 (B,D). While the structure of 80:1 ratio contains solely 2 quenchers in the TEM image (A), the high amount of AuNPs is clearly visible for the 5:1 structure (B). The red arrows show the AuNPs attached to the interconnected semiconductor backbone, the non-quenched NRs are highlighted with yellow color, while the quenched NRs are gray. Panel C and D are the reconstructed 2D slices of the 3D gel structures showing the drastic difference between the two AuNP loads. The quencher-to-quencher distance (red path) as well as the ratio of the quenched/non-quenched NRs are highly influenced by the NR:NP ratio showing the overlapping of the quenched areas upon increasing the number of the quenchers.

Detection of Au³⁺ ions

To rule out the presence of Au³⁺ ions in the co-gelated structures (i.e the dissolution of Au NPs upon the gelation process), ICP-OES measurements with an ICP-OES O-IDC 6057 Vista AXCOD from Varian were performed.

Measurements were taken with a calibration between 0 mg · L⁻¹ and 5 mg · L⁻¹ of Au. The detection limit for Au³⁺ was calculated as 0.067 mg · L⁻¹ by DIN 32645. Au³⁺ ions in the supernatants without and with washing the samples (twice and 6-times with Millipore water) were not detected, which implies that the observed quenching cannot be attributed to dissolved noble metal ions.

Additional Characterization

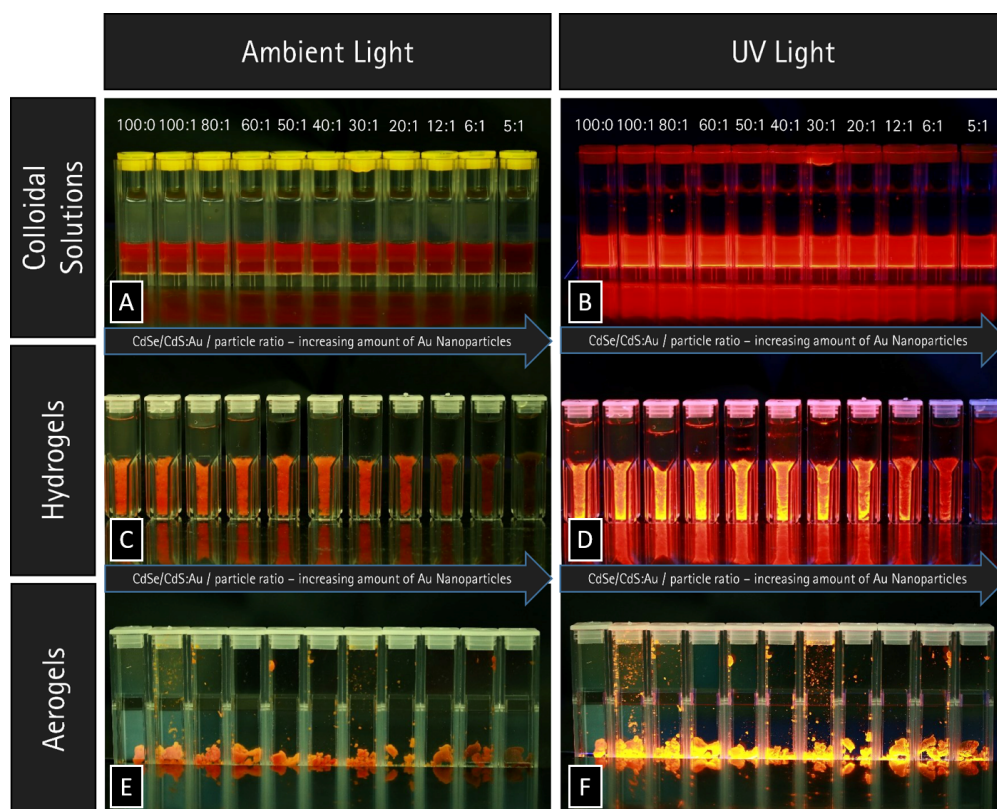


Figure S3: Pictures of the measured samples in cuvettes. Left: under ambient light, right: under UV light irradiation on a transilluminator.

Figure S3 shows photographs of the colloidal solutions, hydrogels and aerogels which were used in the optical studies.

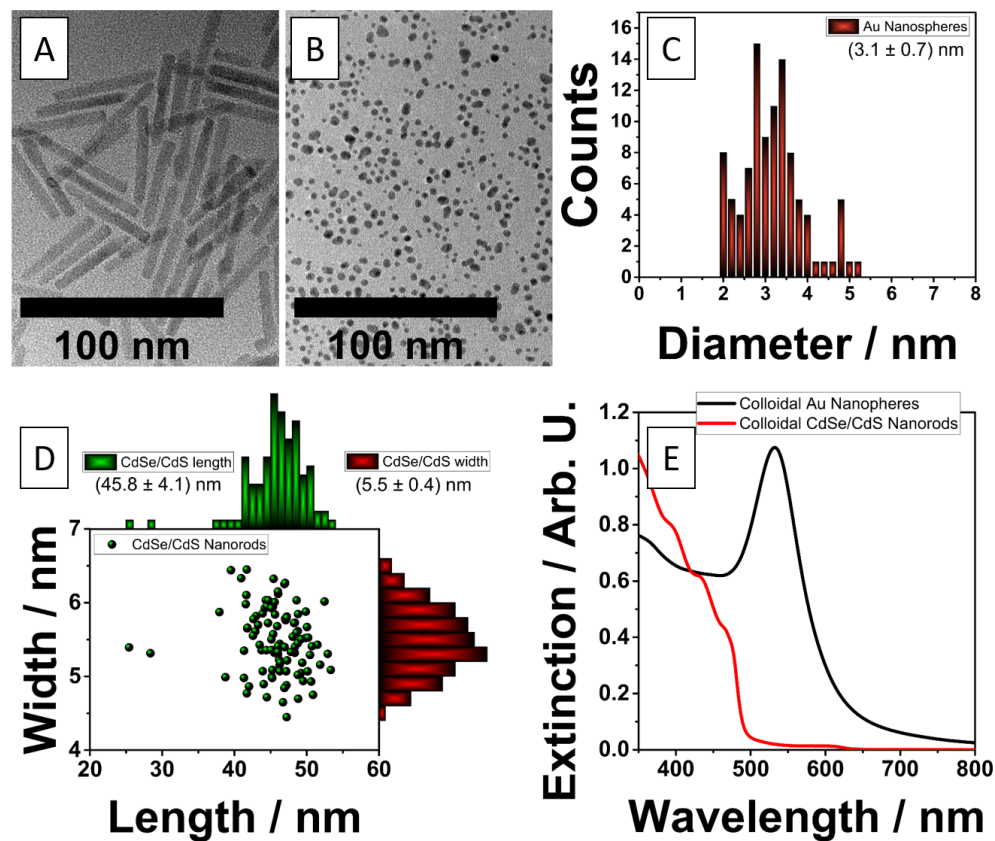


Figure S4: Size distribution and optical properties of colloidal nanoparticle building blocks. TEM images of A) CdSe/CdS elongated nanorods and B) spherical Au NPs. Size distribution of C) Au NPs and D) NRs. E) Extinction spectra of both colloidal components.

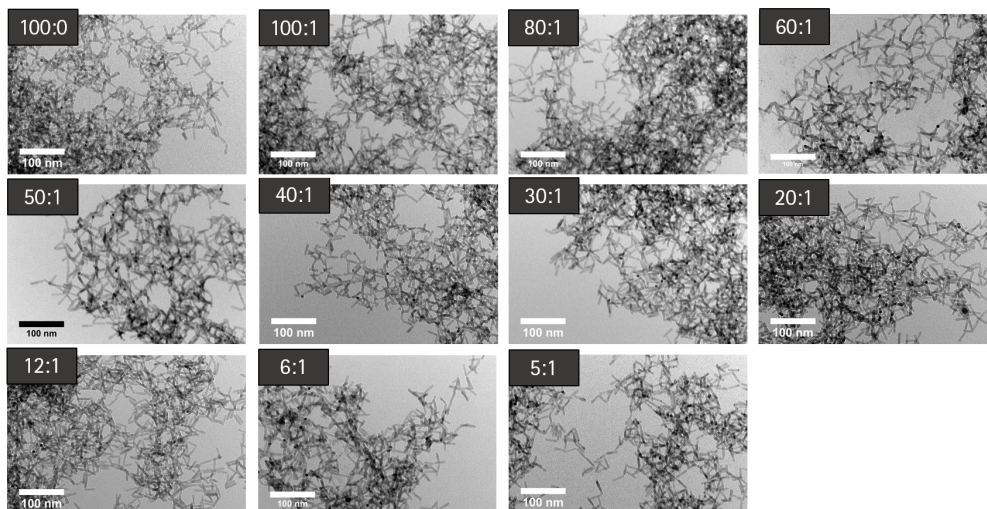


Figure S5: TEM images of dried acetogel networks for different CdSe/CdS:Au particle ratios. Regardless the amount of used Au NPs within the co-gelated systems, the structure of the gel is only slightly affected. Additionally, the added Au NPs do not influence the NR-NR connections within the semiconductor backbone.

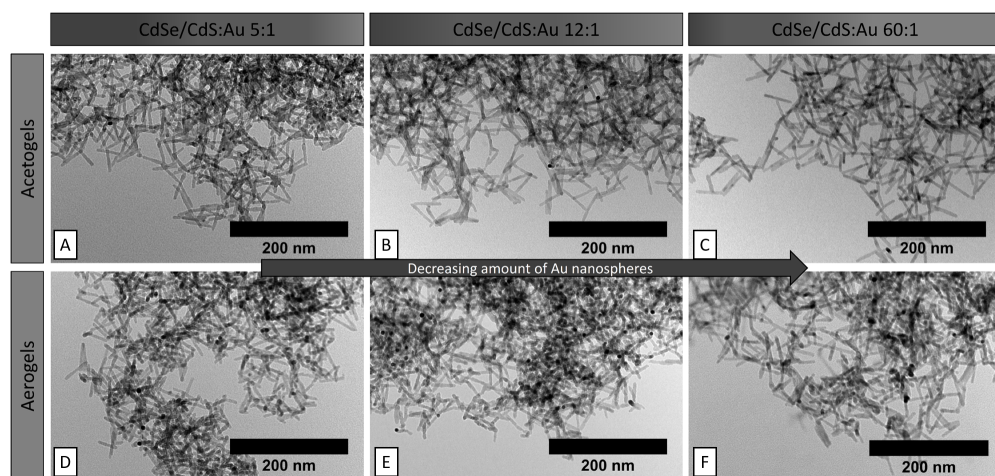


Figure S6: TEM captions from (A - C) acetogels and (E - F) aerogels. This comparison shows, that the aerogelation process does not change the structural properties of the acetogels.

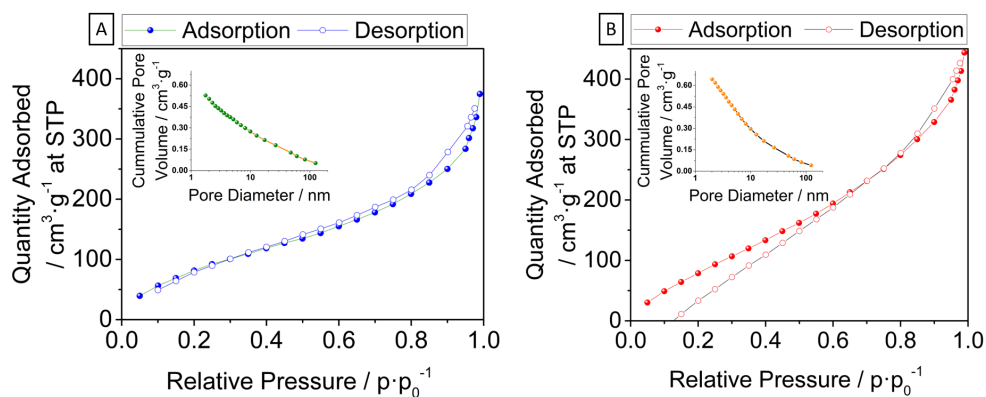


Figure S7: Argon physisorption measurements of A) isotherm of CdSe/CdS pure aerogel and B) isotherm of CdSe/CdS:Au 5:1 sample. The insets represent the BJH cumulative pore volume distribution against pore diameter plots of the particular aerogels.

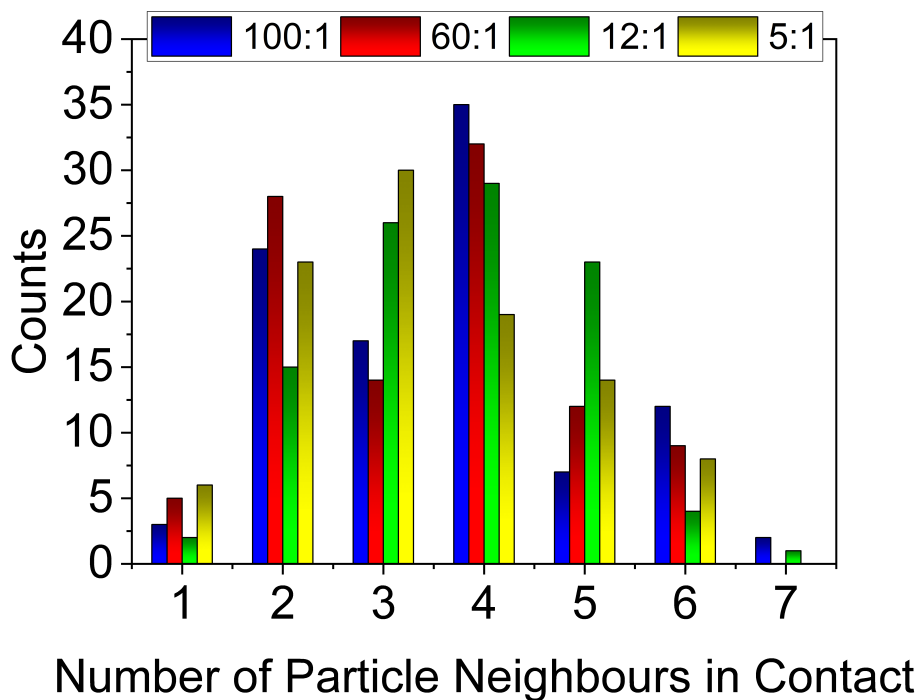


Figure S8: Distribution of the number of neighboring NRs in the hyperbranched acetogel structures for different particle ratios.

In **Figure S8**, the average number of neighbours for individual NRs in the gelled backbone is demonstrated: in all the four different investigated systems, each NR was found to have 4 neighbouring NRs. This indicates, that the amount of Au NPs does not change the structure of the co-gelated network at the nanoscale. However, the total distance that the electron could travel is affected by the number of branching points in-between two quenchers. Therefore the linear distance and the above-mentioned travel distance between two quenchers could be essentially different, which complicates the determination of these distances in the 3D structure. Furthermore, the degree of branching in the 3D structures can significantly reduce the physically achievable travel distances (due to the presence of junction points, loops, etc.). Nonetheless, degree of branching is expected to remain quasi constant for different Au contents (as **Figure S5** also demonstrates).

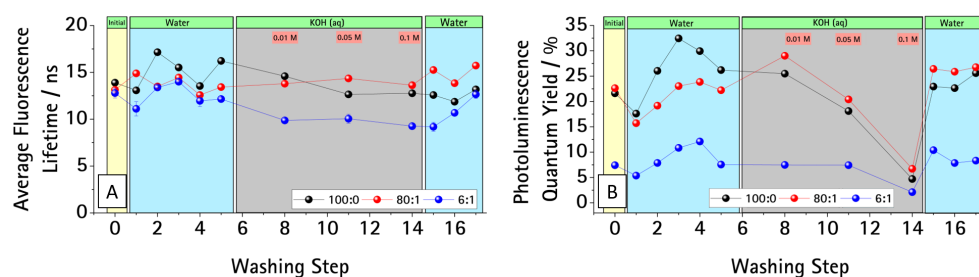


Figure S9: A) Average fluorescence lifetimes and B) photoluminescence quantum yields of selected samples treated with solvent and ionic solutions in different steps.

Contrary to the expectations, aerogelation does not enhance the electron transfer from NR backbone to Au NPs within the network. Therefore, further experiments were performed to support the theory, that the charge carrier transfer is influenced by conductivity in the gap between the backbone and the quencher. In case of gradual exchange from KOH solution to Millipore water (having low conductivity), an increase of PLQY (**Figure S9B**) can be observed indicating a suppressed charge transfer from NRs to Au NP. The gradual washing of the hydrogels with Millipore water reduces the amount of initial ions in solution step by step. After a certain number of washing steps with water, K^+ and OH^- ions are added (in the form of KOH solutions having higher conductivity). A decrease in PLQY as a result of the increasing conduction of the environment indicates an enhanced charge carrier transfer. This process is reversible: additional washing with Millipore

water recovers the initial PLQY in all cases. Average fluorescence lifetimes (Figure S9A) are solely slightly affected by this procedure due to the inhomogeneous nature of quenching discussed in the main text.

Further experiments with solvents like acetone and hexane were performed to take non-polar solvents into account as well. Both solvents result in values which are located between hydrogels and aerogels (Figure 3A and B). These findings also support the theory, that the conductivity/permittivity of the solvent in the gap (i.e between the semiconductor backbone and the Au NP) has a large influence on the efficiency of the quenching.

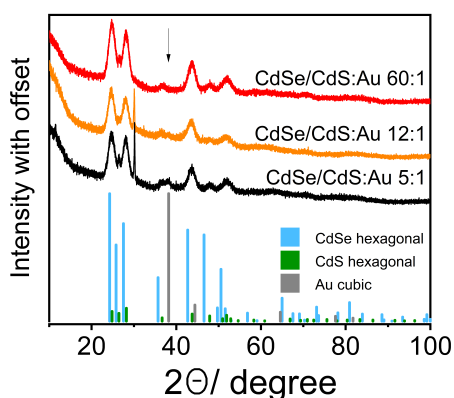


Figure S10: X-ray diffraction patterns of CdSe/CdS:Au acetogels with 60:1, 12:1 and 5:1 particle ratio and the reference reflections of the components. The arrow shows the dominating reflection of gold. References: PDF Card Au: # 00-066-0091, CdSe: # 01-075-5679, CdS: # 00-006-0314.

XRD measurements (**Figure S10**) show no significant difference between the selected samples. Individual Au NPs show low intensities due to the low amount of Au compared to the total mass of the gel structures and the very low NPs sizes. The trend of increasing amount of Au NPs is slightly visible at the reflection position of cubic Au at around 40°. Importantly, no signs of Au NP agglomeration and formation of larger aggregates can be observed in the acetogel samples, that also supports the homogenous distribution of the Au NPs throughout the 3D gel network. Reflections of CdSe/CdS NRs match the hexagonal crystal structure.

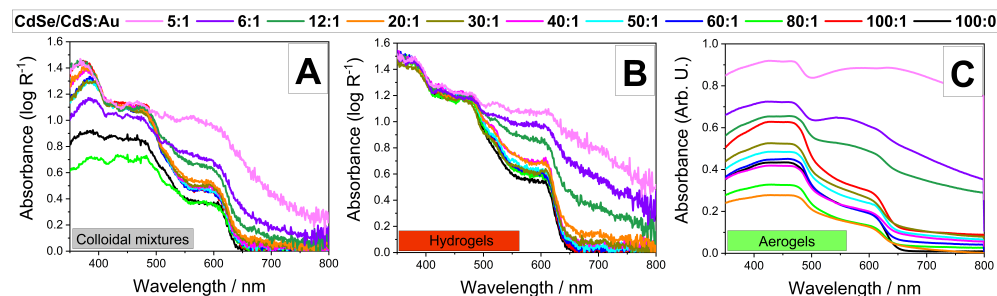


Figure S11: Absorbance spectra of A) colloidal solutions, B) hydrogels and C) aerogels for different CdSe/CdS:Au particle ratios.

Electron Microscopy

Transmission electron microscopy (TEM)

Samples were prepared on carbon coated copper grids (300 mesh, Quantifoil). Nanoparticle solutions were drop-cast from organic solvents (preferably from CHCl_3), gel network structures were prepared from acetogels and aerogels. For acetogels, fragments of the network structures were drop-cast on the grid. Aerogels were touched by the copper grids to collect gel fragments. The measurement was performed with a FEI Tecnai G2 F20 TMP microscope operated at 200 kV. EDX elemental mapping and STEM images were taken on a JEOL JEM-2100F-UHR field-emission TEM, equipped with an EDX spectrometer of the type Oxford Instruments INCA 200 TEM and a Gatan GIF 2001 post-column energy filter.

Scanning electron microscopy (SEM)

Aceto- and aerogels were glued on carbon infiltrated conducting polymer. SEM images were taken with a JEOL JSM-6700F operated at 2 kV using secondary electron signal. Using an Oxford Instruments INCA 300 EDXS, elemental analysis was made with 10 kV accelerating voltage.

Optical Spectroscopy

Fluorescence lifetime measurements were carried out with an Edinburgh FLS 1000 spectrofluorometer irradiated with a 445.1 nm laser LED and measured at the maximum emission wavelength of

the samples. Emission, photoluminescence quantum yield and absorption spectra were measured in an integrating sphere attached to the same spectrofluorometer. Moreover, absorption spectra for colloidal mixtures and hydrogels were taken in synchronous mode, where the surface reflection of the samples was measured against reference samples. Aerogels were measured with an Agilent Cary 5000 in an integrating sphere. Atom absorption spectroscopy (AAS): To determine the particle concentrations, AAS spectroscopy was performed with a VARIAN AA140 in acetylene/air flame at element specific wavelength.

Argon Physisorption Measurements

Argon physisorption isotherms were measured at 87 K on a Micromeritics 3Flex instrument. Prior to the measurements, the samples were degassed under vacuum at 25 °C for 24 h. Surface areas were determined by applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation. The total pore volume was estimated using the single-point method at $p/p_0 = 0.95$. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method was applied to determine the pore size distribution. All evaluations were performed via 3Flex Software Version 5.02.

In order to rule out the uncertainties as much as possible, we prepared at least three samples for optical spectroscopy measurements and different CdSe/CdS and Au batches to support our conclusions. Also for TEM, we performed careful imaging (two different TEM sample preparations per particle ratio) and measured multiple positions on every TEM grid with different magnifications.

References

- (1) Hendel, T.; Lesnyak, V.; Kühn, L.; Herrmann, A.-K.; Bigall, N. C.; Borchardt, L.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. Mixed Aerogels from Au and CdTe Nanoparticles. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 1903–1911.

KAPITEL 7

INTERPENETRIERTE HALBLEITER-METALL NETZWERKE

Zusammenfassung

Neben der reinen Vermischung von Halbleiter- und Metallnanopartikeln innerhalb eines Netzwerkes ist es gelungen, ein durchdringendes Netzwerk von Metallnanodrähten innerhalb einer Halbleiterstruktur herzustellen. Ein solches Material stellt aktuell ein Novum dar und ist durch die geeignete Wahl der Syntheseparameter in der Lage, photoneninduzierte Ladungsträger innerhalb der Struktur effizient zu separieren. Konkret handelt es sich um halbleitende CdSe/CdS Nanostäbchen und Goldnanodrähte, deren Mischung auf zwei verschiedene Arten geliert und verglichen wird. Zum einen werden CdSe/CdS Nanostäbchen mit Dimethylaminoethanthiol (DMAET) als positiv geladene Liganden zusammen mit Goldnanodrähten mit Mercaptopropionsäure (MPA) mit negativer Ladung mit Hilfe von Na_2S geliert. Durch vorherige Mischung der kolloidalen Bausteine kann eine Vorabanlagerung der CdSe/CdS Nanostäbchen an die gegensätzlich geladenen Goldnanodrähte stattfinden. Die Gelierung mit negativen S^{2-} -Ionen verbrückt weitere CdSe/CdS Nanostäbchen innerhalb einer Seite-an-Seite Anordnung. Es entsteht ein Netzwerk der Nanostäbchen, welches die Goldnanodrähte einhüllt. Durch diese Kombination wird eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Halbleiter und Metall geschaffen. Aufgrund der langen Goldnanodrähte können Ladungsträger in Form von Elektronen weit vom Rekombinationszentrum im Halbleiter wegtransportiert werden. Im Vergleich zu diesem System werden CdSe/CdS Nanostäbchen zusammen mit Goldnanodrähten vermischt, wobei beide Partikel in diesem Fall MPA-Liganden auf der Oberfläche besitzen. Eine vorherige Anlagerung sollte somit ausgeschlossen sein. Durch die Gelierung des Netzwerkes mit Hilfe von YbCl_3 , also Yb^{3+} -Ionen, werden die CdSe/CdS Nanostäbchen bevorzugt Spitze-an-Spitze verknüpft. Goldnanodrähte befinden sich durch die gebildete Struktur homogen eingeschlossen innerhalb der Freiräume zwischen den CdSe/CdS Nanostäbchen. Hierbei entstehen ebenfalls Kontaktpunkte zwischen Halbleiter und Metall, die allerdings nur kleine gemeinsame Flächen aufweisen. Beide Systeme werden photoelektrochemisch hinsichtlich des erzeugten Photostromes und des elektrochemischen Verhaltens untersucht. Es zeigt sich, dass Systeme, welche Goldnanodrähte beinhalten, im Vergleich zu reinen Halbleitern einen um etwa zwei Größenordnungen höheren Photostrom liefern. Dieser Effekt ist am deutlichsten

in Proben mit S^{2-} -Gelierung ausgeprägt.

Interpenetrierende selbsttragende Netzwerke aus anisotropen Halbleitern und Edelmetallnanodrähten

Autoren: Marina Rosebrock, Jakob Schlenkrich, Hannah Christmann, Rebecca T. Graf, Patrick Bessel, Dirk Dorfs, Dániel Zámbo und Nadja C. Bigall

Publiziert in: Small Structures, **2023**, 2300225, Online Vorschau
DOI: 10.1002/sstr.202300225

© 2023 Die Autoren. Small Structures publiziert von Wiley-VCH GmbH

Interpenetrating Self-Supporting Networks from Anisotropic Semiconductor Nanoparticles and Noble Metal Nanowires

Marina Rosebrock, Jakob Schlenkrich, Hannah Christmann, Rebecca Graf, Patrick Bessel, Dirk Dorfs, Dániel Zámbo, and Nadja C. Bigall*

In this work, a new type of multicomponent nanostructures is introduced by forming interpenetrating networks of two different nanomaterials. In detail, gel networks from semiconductor nanorods are interpenetrated by Au nanowires. Two different types of gelling agents, namely S^{2-} and Yb^{3+} , are employed to trigger the network formation. The structural and electrochemical properties of the resulting materials are discussed. (Photo)electrochemical measurements are performed on the structures to compare the materials in terms of their conductivity as well as their efficiency in converting photonic energy to electrical energy. The new type of CdSe/CdS:Au nanostructure gelled with S^{2-} shows one order of magnitude higher photocurrent than the system gelled with Yb^{3+} . Moreover, the introduction of Au nanowires exhibit a photocurrent which is two orders of magnitudes higher than in samples without Au nanowires.

1. Introduction

In materials chemistry, nanoparticle assemblies represent an emerging topic that has become increasingly important over the years.^[1–6] A key advantage is that nanoparticles have manifold properties that differ significantly from those of bulk materials. Among others, examples such as the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles^[7] or the size quantization effect in semiconductor nanoparticles^[8,9] can be mentioned. Due to their high surface-to-volume ratios, nanoparticles are perfectly suited for processes that take place at the surface.^[10] This endows them, e.g., with outstanding catalytic activity or sensitivity in sensing applications.^[1,11–20]

By assembling the individual nanoparticle building blocks to, e.g., self-supporting macroscopic heterostructures, the nanoscopic properties can also be preserved and even extended in larger structural units such as hydrogels and aerogels beside generating new properties. Quasi type II semiconductors such as CdSe/CdS have recently been discussed to ensure transfer of photoexcited electrons to other particles via crystal contact manifesting in an effective charge-carrier separation.^[5,21,22] If semiconductor nanoparticles are fabricated with bandgaps in the visible spectral region, photoexcited electrons can be generated upon visible-light irradiation within the structure. The combination of semiconductors and noble metals in nanoparticles is particularly suitable for charge-carrier separation, since the electrical contact with the metal effectively supports the accumulation of the electrons which are thus no longer available for radiative recombination processes.^[23] In a previous work of our group, this type of material combination has already been investigated, in nanocrystal-based gels as well, and the spatially tunable fluorescence quenching as a result of semiconductor–metal contact within a nanoparticle network is investigated.^[22] Other works known from literature have also used mixed systems of semiconductor and noble metal, which can be called multicomponent or hybrid networks.^[6,24–27] For example, Hendel et al. showed mixed CdTe and Au spherical nanoparticles^[28] similar to Nahar et al.^[29] where spherical CdSe and Ag are combined in a mixed network gelled with tetranitromethane from unpolar solvents. However, in the present work, a combination of CdSe/CdS semiconductor nanorods (NR) with noble metal Au nanowires is used to fabricate an interpenetrating


M. Rosebrock, J. Schlenkrich, H. Christmann, R. Graf, P. Bessel, D. Dorfs, N. C. Bigall

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany
E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

M. Rosebrock, R. Graf, P. Bessel, D. Dorfs, N. C. Bigall
Laboratory for Nano and Quantum Engineering
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

M. Rosebrock, D. Dorfs, N. C. Bigall
Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering –
Innovation Across Disciplines)
Leibniz Universität Hannover
30167 Hanover, Germany

D. Zámbo
Institute of Technical Physics and Materials Science
Centre for Energy Research
1121 Budapest, Hungary

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/sstr.202300225>.

© 2023 The Authors. Small Structures published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/sstr.202300225

semiconductor–metal network. To the best of our knowledge, it is the first interpenetrating gel network consisting of crystalline semiconductor and noble metal components. The morphology of the gold in the shape of nanowires enables the efficient transport of charge carriers. To investigate the effect of the gelling ion, two systems are studied: 1) CdSe/CdS: Au NRs: nanowires gelled with S^{2-} -ions^[30]; and 2) CdSe/CdS: Au gelled with Yb^{3+} -ions, both resulting in two different architectures. We correlate fundamental differences between the different resulting material properties to their structures.

2. Results and Discussion

Regarding the semiconductor building blocks, prior to gelation, the NR samples were transferred to water in two different ways leading to either positively or negatively charged samples. CdSe/CdS(-)NRs with 3-mercaptopropionic acid (MPA) ligands have a negative zeta potential in aqueous KOH solution owing to the deprotonation of the carboxyl group of MPA. The negative charge of the ligands attracts Yb^{3+} -ions toward the surface during gelation, initiating network formation according to Zámbo et al.^[31] In contrast, CdSe/CdS(+) NRs with 2-(dimethylamino)ethanethiol (DMAET) ligands on the surface cannot be destabilized using this strategy. CdSe/CdS(+) NRs grafted with DMAET exhibit a positive charge as the amine of the ligand is protonated in a slightly acidic HCl solution. The particles possess a positive zeta potential and gelation with positively charged ions is inhibited. Therefore, negative multivalent

ions are required to bridge these particles into a network. For this purpose, S^{2-} -ions from Na_2S dissolved in water can be introduced to an ethanolic NR solution. The bridging leads to nanoscopically dense structures, where particles are preferentially linked side by side as was reported in our publication.^[30] The NRs have previously been studied as self-supporting gels. The situation is, of course, different for wire gels, which we have studied separately under these gelling conditions. In the case of Yb^{3+} , we obtain self-supporting wire networks. With S^{2-} -ions as the gelling agent, it is not possible to produce self-supporting structures from pure Au wires because the wires have a negative surface charge. To obtain such structures even with S^{2-} -ions, the surface of the Au nanowires must be modified with DMAET accordingly. In the case of mixing with CdSe/CdS NRs, the Au wires are embedded in the network of the CdSe/CdS NR backbone.

Figure 1A,C shows the difference between the structure of the pure NR gel networks gelled with S^{2-} -ions (A) and Yb^{3+} -ions (C). In case of S^{2-} -ions, the particles arrange dominantly side by side, while Yb^{3+} -ions lead to mainly tip-to-tip connected building blocks, which appears in a branched network structure. To facilitate the recognizability of the arrangement, Figure S1, Supporting Information, contains an image by transmission electron microscopy (TEM) of a sample site with the corresponding schematic representation of the CdSe/CdS NRs in the network.

In case of mixing the NRs with Au nanowires containing MPA ligands on the surface prior to gelation (see Figure 1B,D; for lower magnification, see Figure S2, Supporting Information),

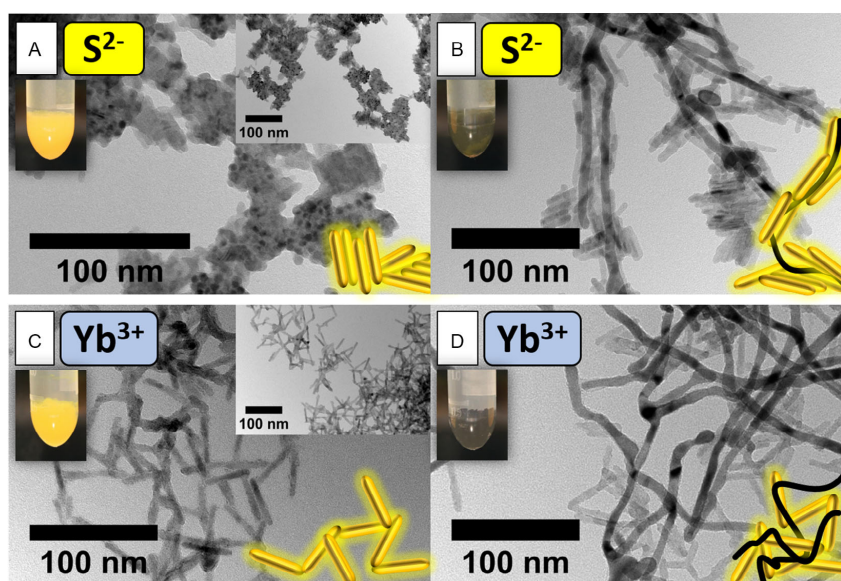


Figure 1. Transmission electron microscopy (TEM) captions of hydrogel samples. CdSe/CdS nanorods (NRs) gelled with A) S^{2-} -ions, and C) Yb^{3+} -ions (lower magnification inset) and CdSe/CdS: Au-mixed samples with Au nanowires B) S^{2-} -ions, and D) Yb^{3+} -ions. Schematics in the lower right corner depict the arrangements. Inset shows pictures of the macroscopic and self-supporting gel networks for each sample.

it can be observed that the Au nanowires are located inside the resulting networks. The Au nanowires and all other components are homogeneously distributed in the overall macroscopic structure which is presented as scanning electron microscopy (SEM)-energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) mapping in Supporting Information (see Figure S10, Supporting Information). Closer inspection implies (see Figure S3, Supporting Information, for higher magnification image) a remarkable difference in the interaction of CdSe/CdS NRs and the Au nanowires depending on the gelation route, which also comes from the differences in surface charges of the involved nanomaterials. For S^{2-} -ion-gelled networks, the Au nanowires are surrounded and covered by the CdSe/CdS(+) semiconductor NRs; thus, the components have a significantly larger contact area in the mixed structure. We assume a pre-coordination of positively charged CdSe/CdS(+) NRs and negatively charged Au nanowires, which result in surface coverage of Au nanowires by CdSe/CdS(+) NRs. Networks obtained by the addition of Yb^{3+} -ions show a smaller number of contact sites between semiconductor and noble metal due to the branched structure of the semiconductor backbone and the absence of pre-coordination of CdSe/CdS(-) and Au nanowires due to the same charge at the surfaces. This suggests a significantly different network formation mechanism: Yb^{3+} -ions initiate a rapid built-up of the tip-to-tip connected network which coexists with the Au nanowires. However, a much larger fraction

of NRs destabilized with S^{2-} -ions align around heterogeneously on the nanowire network. All types of nanomaterial networks appear with very rough surfaces as seen in SEM pictures, see Figure S10, Supporting Information, for Na_2S and Figure S11, Supporting Information, $YbCl_3$ system.

To investigate the photoelectrochemical properties of the interpenetrated network structures with Au nanowires, linear sweep voltammetry (LSV), intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), as well as electrochemical impedance spectroscopy (see Figure S4, Supporting Information) were performed. A 0.5 M Na_2SO_3 was used as a hole scavenger during all measurements. Figure 2 shows the LSV measurements of the pure and the mixed networks. Figure 2A,B includes the pure CdSe/CdS networks (red line) in addition to the interpenetrated gels with Au for ease the comparison of the different networks. Detailed investigation in monolayered CdSe/CdS single crystals can be seen in our recent publication.^[32] The dark current (which was measured in the time periods when the light emitting diode (LED) was turned off) is about two orders of magnitude higher in the mixed samples (black curves in 2A and B) than in the pure CdSe/CdS samples. Also the increase of the current shows a steeper trend. This observation is in line with expectations, as the Au nanowires exhibit high conductivity. The blue areas in the graph show the samples with light irradiation at 470 nm in each case. The difference of the measured currents between irradiation and darkness reflects the value of the photocurrent.

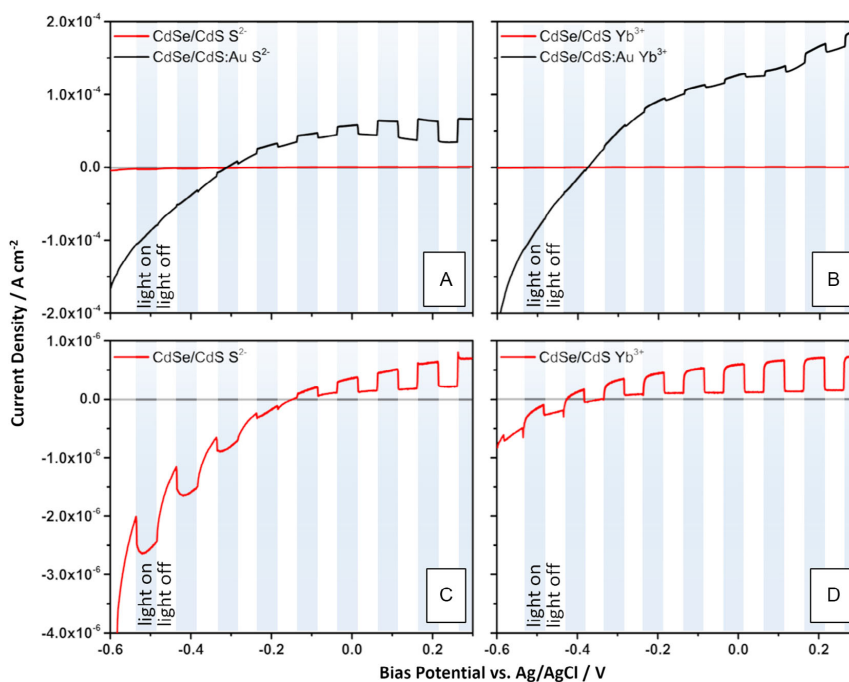


Figure 2. Linear sweep voltammetry (LSV) measurements of hydrogels. Hydrogels from A,C) S^{2-} -ions and B,D) from Yb^{3+} -ions. Red line in (A,B) corresponds to the pure semiconductor network for the comparison of the highly different absolute values.

It can be clearly seen here that the samples with Au nanowires provide a photocurrent that is two orders of magnitude larger than without Au nanowires. Excited electrons in the semiconductor can be transferred efficiently to the Au nanowires due to the Fermi level of the gold laying in between the bandgap of the semiconductor. The high conductivity of the Au nanowires then enables the transport of the electrons to the electrode to contribute to the measured photocurrent. In the pure semiconductor networks, excited electrons can be transferred through the network toward the electrode. However, the conductivity is much lower which leads to a smaller measured photocurrent. The comparison of both gelation methods shows that the S^{2-} -gelled system with Au has higher positive photocurrents than the network gelled with Yb^{3+} . This effect highlights the difference in the contact between gold nanowire and CdSe/CdS semiconductor, which is (based on the TEM images) better in the case of S^{2-} -gelation. The electrons, which are excited upon irradiation, can more easily be transferred to the Au nanowire and further toward the electrode. The pure semiconductor gels show very low dark current. The photocurrent is minimally higher in the network with Yb^{3+} -ions. The reasons for this are not yet conclusively understood, however, the structural differences can the subsequent changes of the optical properties (charge-carrier dynamics) certainly play an important role. One possible reason could be explained on the basis of trap states. The introduction of S^{2-} -ions^[30] for gelation generates additional sulfur bonds. These sulfur bonds can present trap states for holes,^[33] reducing

the photocurrent. Furthermore, charge transfer can also occur within the network generated by Yb^{3+} to the electrode, as recently discussed in our previous publication.^[31] Since the CdSe/CdS particles are preferentially arranged tip to tip, there are smaller contact areas where the electrons may react with defects, thus not further reducing the photocurrent generation.

To get insight into the dynamics of the charge-carrier transfer, IMPS measurements were conducted on the gel networks shown in Figure 3. This type of measurement visualizes the contribution of the different charge-transfer pathways. In the case of all samples, it can be seen that the measured values result in two semicircles. The first semicircle is partly faint (3A–C) and locates around the origin representing the short charge-transfer paths near the electrode. Samples that do not contain Au nanowires show only a small second semicircle. This demonstrates that the contribution of nanoparticle-electrode transfer overcomes the transport in the network itself. In general, the charge-carrier transport in networks, which is attributed to the second semicircle,^[34] containing Yb^{3+} -ions is more pronounced than in those prepared using S^{2-} -ions. When the samples contain Au nanowires, much more pronounced second semicircle evolves in the case of the S^{2-} -gelled networks (the real part of the external photocurrent quantum efficiency is a factor of five larger than in the Yb^{3+} network). This observation is in line with the structural nature of the mixed samples, in which the semiconductor–metal contact in the case of the S^{2-} -gelled networks is more prominent. It can be assumed that the charge

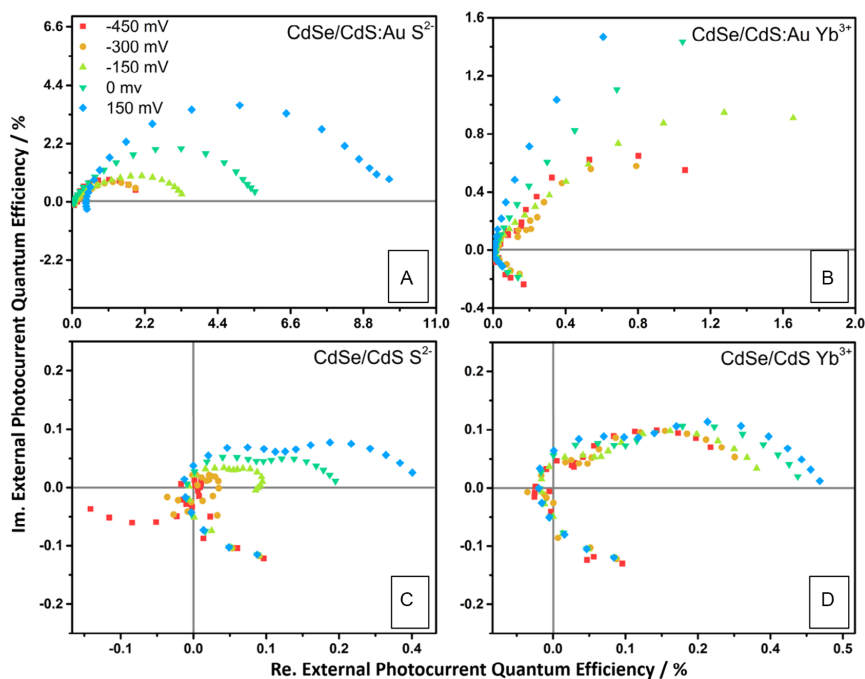


Figure 3. Intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) Nyquist plots of hydrogels. Hydrogels from A,C) S^{2-} -ions and B,D) from Yb^{3+} -ions.

transport occurs primarily through the Au nanowires, which are better integrated into the network upon using S^{2-} -ions. The photocurrent quantum efficiency is an order of magnitude higher (and thus the highest among the investigated samples) in the case of the S^{2-} networks than in Yb^{3+} networks. This emphasizes the importance of the nanostructuring of multicomponent gel networks, where the effect of the contact between the different materials can dominate the photophysical properties of the macrostructure. As we experienced, the photoelectrochemical measurements are very sensitive with respect to electrolyte, pH, amount of sample, light intensity, and temperature. A comparison of absolute values for different systems is quite inaccurate. However, for hybrid CdSe/CdS/Au-decorated particles, it has been shown that the domain size and distribution of the noble metal affects the charge-carrier separation in these systems, which is most effective for CdSe/CdS NRs tipped with Au.^[35]

In summary, the electrochemical measurements support the findings deduced from the structural differences seen in the TEM images. It is important to emphasize that the integration of the Au nanowires into the semiconductor NR network succeeded and the photoexcited charges are able to be transferred from the CdSe/CdS NRs into the Au nanowire network. As expected, the conductivity is highly improved by the fact that the networks contain conductive Au nanowires. Connecting CdSe/CdS using different ions results in differences of the contact between semiconductor and metal and hence in a different photoelectrochemical behavior of the nanosystems. Due to the strong bonding of the semiconductors to the Au nanowires in samples gelled by means of S^{2-} -ions, the charge carriers generated by photon excitation can travel toward the electrode supported by the gold network.

3. Conclusion

It has been shown that by choosing the appropriate gelling agent, an interpenetrating structure of semiconductor nanoparticles and noble metal nanowires can be obtained, which enables effective charge-carrier separation. Yb^{3+} cations induce a network formation having branched structure and lower interparticle contact areas. However, a more robust bonding of the semiconductor to the noble metal works can be achieved in the case of the networks gelled with S^{2-} -ions. Here, the photoelectrochemical measurements showed that an effective charge-carrier transport from the semiconductor to the Au nanowires takes place. It can be concluded that the presence of a conductive Au nanowire backbone in the multicomponent structures enables the extensive extraction of photoexcited electrons resulting in significantly higher photocurrents upon illumination than in state-of-the-art nanocrystal gels. We observe two orders of magnitude higher photocurrent in samples containing Au nanowires compared to pure CdSe/CdS NRs samples. Recently, we have prepared various gel structures which were characterized by spectroelectrochemistry and found that the mobility of the photoexcited carriers can be significantly improved via assembling the building blocks into gel networks.^[20,31,32,34,36] Nevertheless, the photoelectrochemical investigations of the present structures can be further extended by introducing

additional scavengers to the electrolyte solutions, which might help reveal the effect of surface attached ions as well. Future work on the topic of interpenetrated nanoparticle networks could address theoretical calculations involving charge-carrier transport at the interfaces between semiconductors and nanowires. For two connected CdSe/CdS, theoretical calculations have been done for electron and hole.^[21] Furthermore, charge-carrier transport within the network is also of great interest, where again theoretical calculations may be a supporting tool.

4. Experimental Section

Chemicals: Tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO, 99%), sulfur (S, 99.98%), α -naphthol (99%), 1-octadecene (ODE, 90%), chloroform ($CHCl_3$, 99.8%), (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS, 95%), hydrogen peroxide H_2O_2 (35%), ammonium hydroxide solution (NH_4OH , 28–30%), and MPA (99%) were purchased from Sigma Aldrich. Tri-*n*-octylphosphine (TOP, 97%) and potassium hydroxide (KOH, 85%) were purchased from ABCR. Cadmium oxide (CdO), hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99.99%) and selenium (Se, 99.99%) were purchased from Alfa Aesar. Hexylphosphonic acid (HPA, 99%) and octadecylphosphonic acid (ODPA, 99%) were purchased from PCI Synthesis. DMAET hydrochloride (95%) is purchased from Acros. All chemicals were used as purchased and without further purification. Substrates for electrochemical measurements were indium tin oxide (ITO) glass with a height of 1.1 mm coated unpolished soda lime float glass, VisionTek, $12 \Omega \text{sq}^{-1}$.

Synthesis of CdSe Seeds: The synthesis of CdSe seeds is according to Carbone et al.^[37] In this synthesis, CdO (0.06 g, 0.47 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol), and TOPO (3.0 g, 7.76 mmol) were mixed in a 25 mL flask in vacuum and heated to 150 °C. After 1 h, vacuum was switched to argon while the flask was heated to 300 °C for dissolving the CdO until a clear solution was obtained. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) were added to the solution and the flask was heated to 380 °C. At this temperature, a mixture of TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) and Se (0.058 g, 0.73 mmol) was injected in the flask quickly.

With 4 mL quickly injection of ODE, the reaction was quenched after 4 min and the heating mantle was removed. When the flask was cooled down to 90 °C, toluene (5 mL) was added into the flask. The particles were precipitated with methanol (8 mL) and redissolved in hexane (8 mL) for purification. This step was repeated twice, and the particles were finally stored in hexane (2 mL).

CdSe/CdS Dot-in-Rod Particles: This synthesis was carried out by a seeded-growth method.^[37] CdO (0.06 g, 0.47 mmol), HPA (0.08 g, 0.48 mmol), ODPA (0.28 g, 0.84 mmol), and TOPO (9 g, 23.28 mmol) were mixed in a flask and heated up to 150 °C for 1 h in vacuum. After degassing the atmosphere was switched to argon and the reaction solution was heated to 300 °C until a clear solution was obtained. TOP (1.8 mL, 4.04 mmol) was injected in the flask and the synthesis solution was heated to 350 °C. The prepared spherical CdSe nanoparticles (0.08 μmol) in hexane were dried with air flow and redissolved in a TOP:S mixture (1.8 mL, 4.04 mmol TOP and 0.13 g, 4.05 mmol S) in inert atmosphere. This mixture was quickly injected at 350 °C into the aforementioned flask by which the temperature decreased to 285 °C under inert atmosphere. The temperature was held for 8 min after injection and recovered 350 °C. Then, the solution was air-cooled to reach 90 °C at which toluene (5 mL) was injected.

The purification was carried out by alternating precipitation with methanol (4 mL), centrifugation at 3773 rcf and redispersion in toluene (4 mL) for at least three times. The final NR solution was stored in toluene (12 mL). The size of the NRs was measured by TEM from organic solution (preferably from chloroform).

Phase Transfer of CdSe/CdS NRs with MPA: The CdSe/CdS NRs in organic solution were transferred into aqueous solution by ligand exchange.^[38,39] For phase transfer, 6 mL of the nanoparticle solution was precipitated in a mixture of methanol (50 mL), MPA

(1.3 mL, 14.91 mmol) and KOH (0.57 g, 10.16 mmol) and shaken for 2 h at room temperature in centrifugation vials.

After centrifugation (10 min, 8500 rcf), the precipitate was redispersed in 0.1 M aqueous KOH solution (15 mL). The solution was mixed with 1 mL of chloroform and well shaken. After additional centrifugation (5 min, 8500 rcf), the upper part containing the clean CdSe/CdS NRs was carefully transferred to a new vial. The concentration was determined by atom absorption spectroscopic (AAS) measurements.

Phase Transfer of CdSe/CdS NRs with DMAET: Ligand exchange to DMAET according to Kodanek et al.^[39] with little modifications was done with 6 mL of the as-prepared CdSe/CdS NRs. CdSe/CdS NRs were precipitated with 6 mL MeOH, centrifuged (10 min, 3773 rcf) and redispersed in 6 mL HCCl₃. The 4.8 mL MeOH and 425 mg DMAET · HCl were added, before 2.4 mL H₂O was added to the solution. The mixture was shaken for 30 min until all particles were obtained in the aqueous phase. The solution was centrifuged for 10 min at 3773 rcf. The particles were redispersed in 4.8 mL in a slight HCl-acidic aqueous solution at pH 5. The concentration was determined by ASS measurements.

Synthesis of Au Nanowires: Au nanowires were prepared according to Jiang et al.^[40] And, 4.5 mL of an aqueous 0.05 M HAuCl₄·3H₂O solution and 4.5 mL of 0.5 M α -naphthol ethanolic solution were mixed at 60 °C in a vial placed in a water bath. The solution is mixed by pipettes and is not stirred. After 1 min at 60 °C the solution is centrifuged (5 min at 663 rcf). The solution above the Au nanowires is removed and the Au nanowires were redispersed in 5 mL of EtOH. This purification step was repeated three times.

Ligand Exchange for Au Nanowires: To exchange the surface ligands of the Au nanowires to MPA, 1.5 mL of the as-prepared nanowire solution was mixed with 1.6 mL of a ligand solution containing 10 mL MeOH, 210 mg KOH, and 260 μ L MPA. The solution is shaken for 2 h and centrifuged for 5 min at 663 rcf. The supernatant is removed and the Au nanowires were dissolved in 1 mL 0.1 M KOH aqueous solution.

Preparation of Lyogels: Colloidal solutions were gelled with pure CdSe/CdS or mixed with Au nanowires by keeping the Cd concentration constant (3.6 mg mL⁻¹ in the resulting network) in ethanol (for Na₂S) or 0.01 M KOH (for YbCl₃) solution. All volumes and concentrations of the used substances for gelation were given in **Table 1**. Phase-transferred

colloidal CdSe/CdS DMAET NRs were precipitated with acetone (1:1 vol.), centrifuged for 5 min at 8000 rcf and redispersed in ethanol. Samples gelled with YbCl₃ were used as purified after the phase transfer. For the gelation with Na₂S, a 200 mM solution of Na₂S in water was prepared. The resulting concentration of S²⁻ in the gelation solution was kept at 5 mM. In case of interpenetrating particle networks, 1 mg of Au nanowires ($c = 7.5 \text{ mg mL}^{-1}$, 133 μ L) was set for all samples. After addition of the S²⁻ or Yb³⁺ solution, samples were well shaken and stored at room temperature for 24 h aging process. The network structures were washed five times with ethanol (Na₂S) or ultrapure water (YbCl₃) to reduce byproducts and KOH content. The cleaning process was carried out by exchanging the solution above the formed network. Here, the liquid phase was carefully pipetted off and filled with fresh solvent. The waiting time between two washing steps was about 12–24 h to ensure diffusion of the solvent into the pores of the network.

Functionalization of ITO Substrates: According to Miethel et al., ITO substrates (size around 15 × 25 mm) were cleaned and activated with the following procedure. Substrates were rinsed with toluene and placed in special teflon holders which contain a magnetic stirring bar at the bottom in order to move the substrates slightly during the process in a beaker. These substrates were slightly stirred for 8 h in a mixture of 30 mL H₂O₂ (30%), 30 mL NH₄OH, and 150 mL ultrapure water at 80 °C. Afterward, the substrates were rinsed with ultrapure water and toluene, and placed in 1 vol% MPTMS solution in toluene (2.1 mL MPTMS and 210 mL toluene) for surface modification of the ITO surface at 60 °C overnight and slightly stirred. The ITO substrates were placed in 50 mL fresh toluene to clean from residual MPTMS and byproducts, and dried to place cylinders as mold for gelation on the surface (see sample preparation for electrochemical measurements).

Sample Preparation for Electrochemical Measurements: The samples were prepared as xerogel network structures on MPTMS-functionalized ITO glasses. To obtain xerogels, cut rectangular mold with a height of around 1.5 cm from disposable cuvettes (1 × 1 cm area) were first glued onto the functionalized ITO substrate. Transparent joint silicone was suitable for this purpose. The gelation solution was filled into the cuvette and mixed with the respective initiator (Na₂S or YbCl₃ solution) and shaken. After the washing procedure described earlier, network structures were dried in room air. This process takes about 1–2 days. The glued-on cuvettes were carefully removed and the ITO substrates were used for the electrochemical measurements. The samples were rehydrated in 0.5 M Na₂SO₃ solution for 5 h prior to the electrochemical measurement inside the measurement cell. The time for the rehydration was needed to ensure the diffusion of the electrolyte into the porous gel networks. In these conditions, networks remain stable and do not disassemble. We assumed that the drying and aging process was necessary to ensure stability of the nanoparticle samples. After 5 h, the measured photocurrents did not change anymore with longer hydration times so that we assumed that equilibrium was reached. The 0.5 M Na₂SO₃ solution had a pH of 9 which was adjusted with a 46% sulfuric acid solution.

TEM: Fragments of lyogels were dropcasted on carbon-coated copper grids (300 mesh, Quantifoil). An Field Electron and Ion Company (FEI) Tecnai G2 F20 TWP microscope was used to perform the measurements, which was operated at 200 kV accelerating voltage.

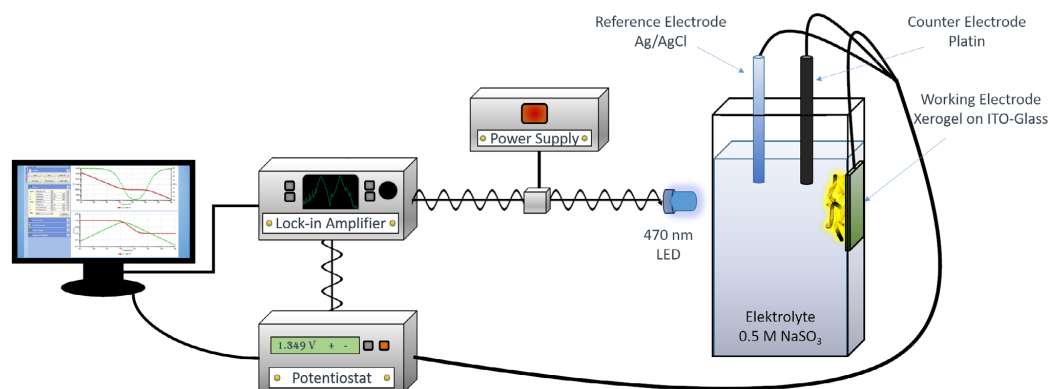
SEM: Xerogels were glued on carbon-infiltrated conductive polymer from Plano. SEM images were taken with a JEOL JSM-6700F operated at 2 kV using secondary electron signal and in-lens detector with 3 mm working distance. EDXS mappings were performed with 10 kV accelerating voltage at 15 mm working distance in 25 000 fold magnification and minimum 200 000 signal counts (over 58 frames).

AAS: To determine the particle concentrations for CdSe/CdS(+), CdSe/CdS(-), and Au nanowires, AAS spectroscopy was performed with a VARIAN AA140 in acetylene/air flame at element specific wavelength, which was 228.8 nm for Cd and 242.8 nm for Au. Calibration solution concentrations were set to 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5 mg L⁻¹ Cd and 0, 5, 10, 15, 20, and 25 mg L⁻¹ Au. Colloidal nanoparticle solutions were dissolved in aqua regia to obtain ions for the measurement.

Zeta Potential: All measurements were performed using a Malvern Zetasizer Nano. To determine the zeta potential values of aqueous

Table 1. Overview for lyogel synthesis.

Component	Concentration of initial solution	Volume [μ L]	Concentration in the resulting network
CdSe/CdS hydrogels from YbCl ₃			
CdSe/CdS [MPA]	9.3 mg mL ⁻¹	160.9	3.6 mg mL ⁻¹
YbCl ₃ in H ₂ O	50 mM	42	5 mM
H ₂ O	–	213.7	–
CdSe/CdS:Au hydrogels from YbCl ₃			
CdSe/CdS [MPA]	9.3 mg mL ⁻¹	160.9	3.6 mg mL ⁻¹
YbCl ₃ in H ₂ O	50 mM	42	5 mM
H ₂ O	–	80.7	–
Au wire	7.5 mg mL ⁻¹	133	2.3 μ g mL ⁻¹
CdSe/CdS alcogels from Na ₂ S			
CdSe/CdS (DMAET)	8.8 mL ⁻¹	170.5	3.6 mg mL ⁻¹
Na ₂ S in H ₂ O	200 mM	10.5	5 mM
Ethanol	–	235.7	–
CdSe/CdS:Au alcogels from Na ₂ S			
CdSe/CdS (DMAET)	8.8 mL ⁻¹	170.5	3.6 mg mL ⁻¹
Na ₂ S in H ₂ O	200 mM	10.5	5 mM
Ethanol	–	102.7	–
Au wire	7.5 mg mL ⁻¹	133	2.3 μ g mL ⁻¹



Scheme 1. Schematic setup for (photo)electrochemical measurements. Own graphical representation according to Schlenkrich et al.^[35]

colloidal solutions, 20 μL of the solution was diluted in 900 μL of the corresponding solution (0.1 M KOH for MPA ligand particles or HCl at pH 5 for particles with DMAET) and then placed in a DTS1070 folded capillary cell. Zeta potential was measured three times for each sample at a temperature of 25 $^{\circ}\text{C}$. The colloidal solutions remained stable during the measurements without any aggregation. The standard deviation was calculated from the mean value of the three measurements.

(Photo)Electrochemical Measurements: **Scheme 1** shows the setup of the measurement used for electrochemical analysis. The sample was placed on a conductive ITO-coated glass and used as the working electrode in the circuit. An electrode with Ag/AgCl (with 3 M NaCl solution) was used as the reference electrode, and platinum served as the counter electrode. The sample was illuminated from the sample side with a 472 nm LED for LSV measurements, and was located in a specially designed teflon cell. During LSV measurements, the photocurrent was measured as a function of the applied potential, which could vary between -450 and 300 mV. The measurement was performed at a fixed time interval with a slope of 4 mV s $^{-1}$. The LED was periodically turned on and off at a frequency of 40 MHz (corresponding to 12.5 s intervals). In IMPS, electrochemical processes were observed in response to photonic excitation. Sinusoidally modulated light pulses are directed onto the sample, and the frequency of the light was varied for different measurements, which could be set between 10 kHz and 1 Hz using a potentiostat. A lock-in amplifier was required to measure the rapid changes in currents in the nA range. The measurement software used is XM studio ecs 3.4 (Solartron Analytical) for LSV and IMPS measurements. The measurement and frequency modeling were carried out with Acquire Version 4.2.1 (Signal Recovery, part of Ametek Advanced Measurement Technology).

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) under Germany's excellence strategy within the cluster of excellence PhoenixD (EXC 2122, project ID 390833453) and the grant BI 1708/4-3 for funding. R.G. and P.B. are grateful for being funded by the Hannover School for Nanotechnology (HSN). We are thankful for XPS measurements funded by INST 187/789-1. D.Z. acknowledges the project nos. FK-142148 and TKP-2021-NKTA-05

implemented with the support provided by the Ministry of Innovation and Technology of Hungary from the National Research, Development and Innovation Fund, financed under the TKP2021 funding scheme. D.D. would like to acknowledge for the support by the German Research Foundation (DFG research Grant DO 1580/5-1).

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

interpenetration, ionic gelation, mixing, multicomponent, nanoparticles, noble metals, semiconductors

Received: July 27, 2023

Published online:

- [1] J. Wang, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 247.
- [2] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 1.
- [3] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, 307, 397.
- [4] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1840.
- [5] S. Sanchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Friebe, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 6152.
- [6] B. Cai, V. Sayevich, N. Gaponik, A. Eychemüller, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1707518.
- [7] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668.
- [8] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933.
- [9] Q. A. Akkerman, Ph.D. Thesis, University Genua **2019**, https://dx.doi.org/10.15167/jakkerman-quinten-adriaan_phd2019-03-14.
- [10] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, 4th ed. **2016**.

- [11] J. Fricke, in *Aerogels* (Ed: J. Fricke), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**, ISBN 978-3-642-93313-4 pp. 2–19.
- [12] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **1997**, *35*, 293.
- [13] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.
- [14] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.
- [15] X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319.
- [16] Q. Yao, S. L. Brock, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115502.
- [17] Z. Yue, F. Lisdat, W. J. Parak, S. G. Hickey, L. Tu, N. Sabir, D. Dorfs, N. C. Bigall, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2800.
- [18] L. Korala, J. R. Germain, E. Chen, I. R. Pala, D. Li, S. L. Brock, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1451.
- [19] D. Wen, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12608.
- [20] A. Schlosser, L. C. Meyer, F. Lübckemann, J. F. Miethe, N. C. Bigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9002.
- [21] P. Rusch, B. Schremmer, C. Strelow, A. Mews, D. Dorfs, N. C. Bigall, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7804.
- [22] M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. D. J. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101628.
- [23] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787.
- [24] S. K. Gill, P. Brown, L. J. Hope-Weeks, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 68.
- [25] C. Ziegler, A. Wolf, W. Liu, A. K. Herrmann, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13200.
- [26] D. Liyanage, D. Z. Spera, R. Sarkar, B. P. Troesch, I. U. Arachchige, *Adv. Photonics Res.* **2021**, *2*, 2100084.
- [27] J. Kang, Z. M. Sherman, H. S. N. Crory, D. L. Conrad, M. W. Berry, B. J. Roman, E. V. Anslyn, T. M. Truskett, D. J. Milliron, *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 024903.
- [28] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903.
- [29] L. Nahar, R. J. A. Esteves, S. Hafiz, U. Oezguer, I. U. Arachchige, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9810.
- [30] M. Rosebrock, R. T. Graf, D. Kranz, H. Christmann, H. Bronner, A. Hannebauer, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, Submitted **2023**.
- [31] D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, F. Lübckemann, J. Koch, H. Pfnür, N. C. Bigall, *Small* **2020**, *16*, 1906934.
- [32] J. F. Miethe, F. Lübckemann, J. Poppe, F. Steinbach, D. Dorfs, N. C. Bigall, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 175.
- [33] M. Micheel, B. Liu, M. Wächter, *Catalysts* **2020**, *10*, 1143.
- [34] F. Lübckemann, J. F. Miethe, F. Steinbach, P. Rusch, A. Schlosser, D. Zámbo, T. Heinemeyer, D. Natke, D. Zok, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Small* **2019**, *15*, 1902186.
- [35] J. Schlenkrich, D. Zámbo, A. Schlosser, P. Rusch, N. C. Bigall, *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *10*, 2101712.
- [36] A. Schlosser, J. Schlenkrich, D. Zámbo, M. Rosebrock, R. T. Graf, G. Escobar Cano, N. C. Bigall, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200055.
- [37] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
- [38] H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, D. T. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 7732.
- [39] T. Kodanek, H. M. Babela, S. Naskar, P. Adel, N. C. Bigall, D. Dorfs, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19300.
- [40] X. Jiang, X. Qiu, G. Fu, J. Sun, Z. Huang, D. Sun, L. Xu, J. Zhou, Y. Tang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17682.

Supporting Information

**Interpenetrating Self-Supporting Networks from
Anisotropic Semiconductor Nanoparticles and
Noble Metal Nanowires**

Marina Rosebrock, Jakob Schlenkrich, Hannah Christmann, Rebecca Graf,
Patrick Bessel, Dirk Dorfs, Dániel Zámbo, and Nadja C. Bigall*

E-mail: nadja.bigall@pci.uni-hannover.de

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover,
Germany*

*Institute of Technical Physics and Materials Science, Centre for Energy Research, 1121 - Budapest,
Hungary*

*Laboratory for Nano and Quantum Engineering, Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover,
Germany*

*Cluster of Excellence PhoenixD (Photonics, Optics and Engineering – Innovation Across Disci-
plines) Leibniz Universität Hannover, 30167 - Hanover, Germany*

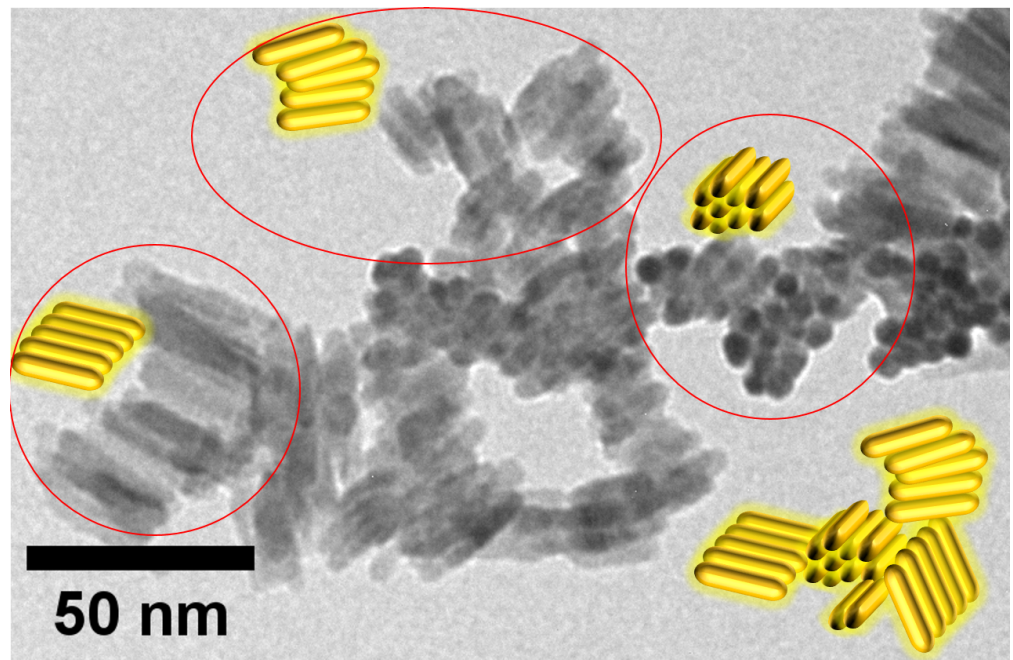


Figure S1: TEM caption of a part of CdSe/CdS nanoparticle network with schematics to facilitate the visibility of the resulting arrangements.

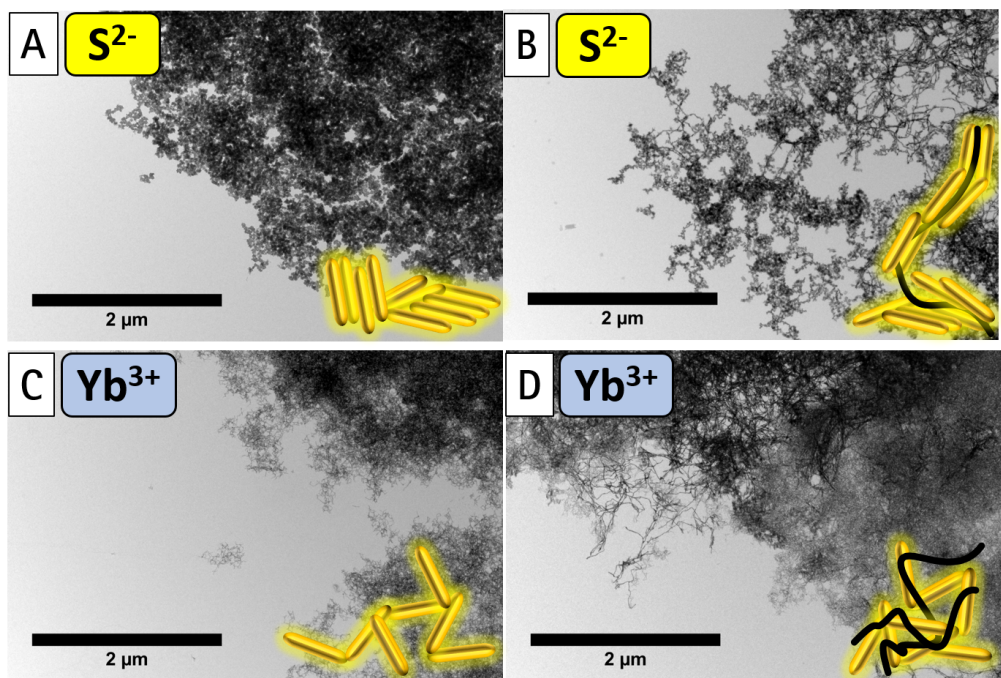


Figure S2: TEM captions of lyogel samples in lower magnifications. CdSe/CdS NRs gelled with A) S²⁻-ions, C) Yb³⁺-ions and CdSe/CdS: Au mixed samples with Au nanowires B) S²⁻-ions, D) Yb³⁺-ions. Schematics in the lower right.

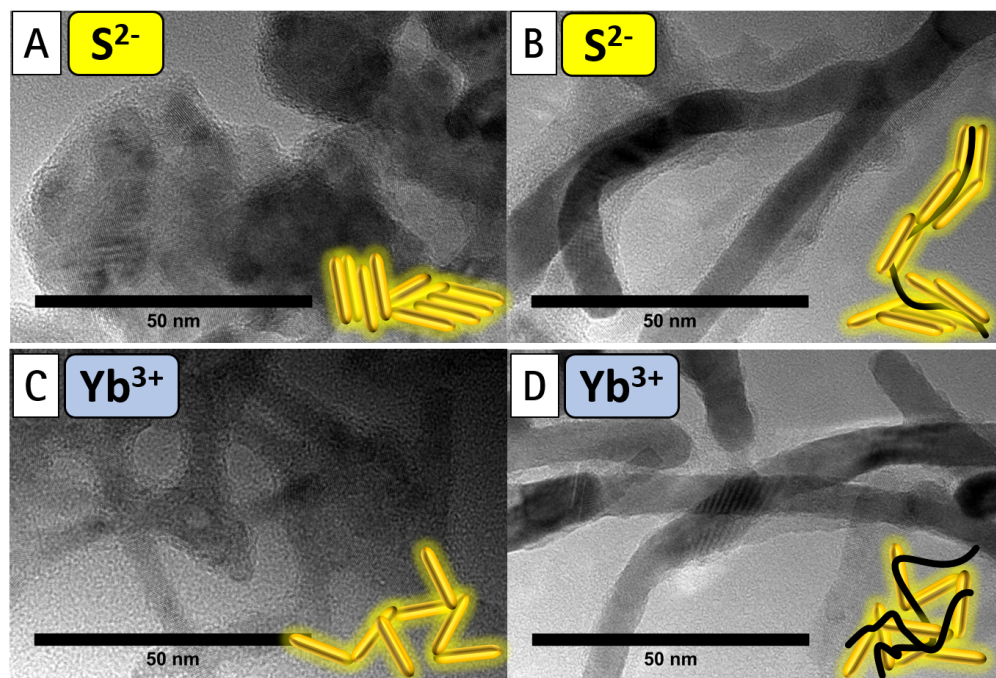


Figure S3: TEM captions of lyogel samples in higher magnifications. A), C) CdSe/CdS, B), D) CdSe/CdS: Au mixed samples with Au nanowires A), B) S^{2-} -ions, and C), D) Yb^{3+} -ions. Schematics in the lower right.

Impedance spectroscopic measurements are performed on pure nanorod networks and interpenetrating gel systems. Impedance is the alternating current resistance and is a function of the frequency of the alternating voltage. The imaginary part ($-Z''$), which represents the reactive resistance, is plotted against the real part (Z') of the resistance as a NYQUIST plot, and the measurement is carried out at different voltages. Figure S4 shows the results of the impedance measurement. The corresponding voltages in mV used for the measurement are given in the legend. It can be observed that the conductivities of the samples differ. Figures S4A and B show the measurements of the samples with Au nanowires, where a higher conductivity can be observed. Figures S4C and D show the samples without nanowires.

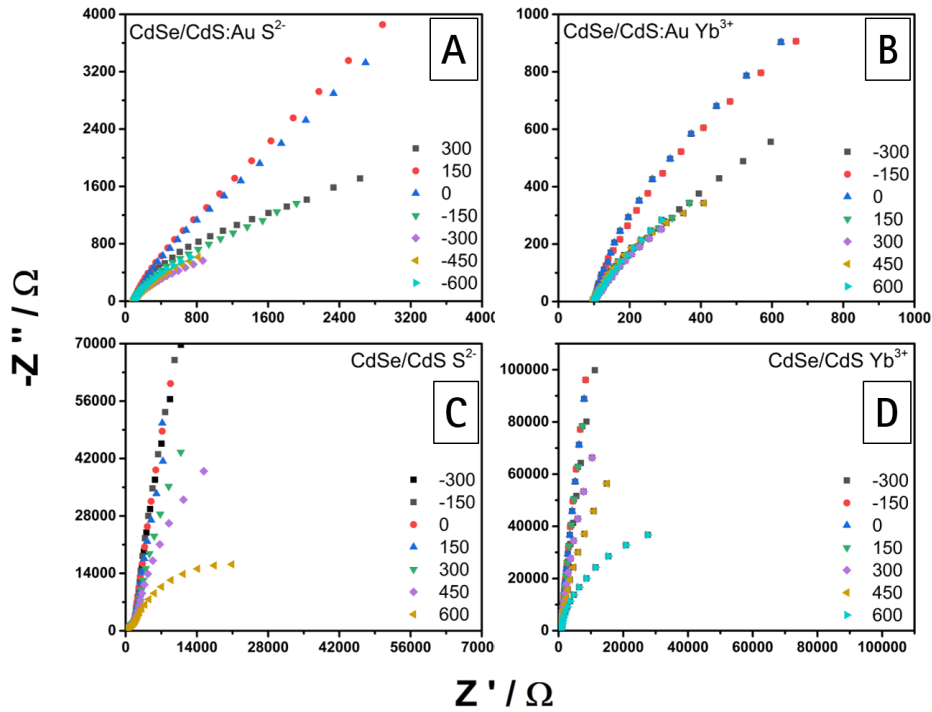


Figure S4: Impedance measurements. A) and B) CdSe/CdS: Au mixed samples with Au nanowires A) S^{2-} -ions, B) Yb^{3+} -ions. C) and D) pure CdSe/CdS samples with C) S^{2-} -ions, D) Yb^{3+} -ions.

As seen in Figure S5, the photocurrent efficiency is very similar for gels produced with H_2O_2

or Yb^{3+} , which is a indication that there is only slight influence of Yb components within the structures. Connections between CdSe/CdS individual particles are not the same for Yb and H_2O_2 samples, which can lead to small differences for the visibility of the two semicircles.

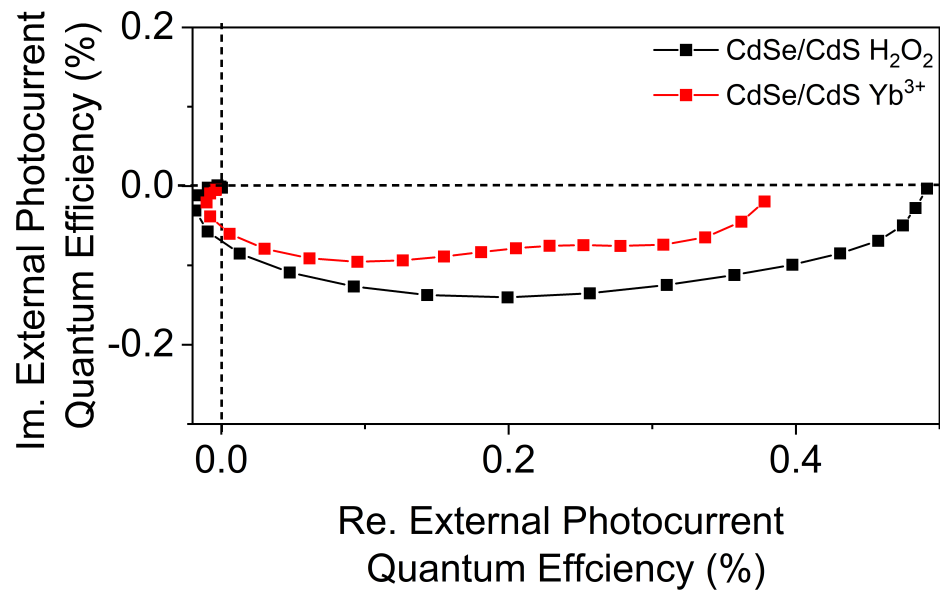


Figure S5: IMPS measurements of two samples measured at 150 mV. One is gelled with H_2O_2 , the other one with Yb^{3+} ions. Both show similar behaviour regarding the photocurrent.

It has to be mentioned here, that Yb^{3+} and Y^{3+} act very similar in the gelling process and perform similar in photoluminescence spectroscopy, as well.¹ Choosing Yb^{3+} instead of Y^{3+} is due to the overlapping of Y in the energy region for binding energies in XPS with sulphur species, which complicate the interpretation of S binding energies.

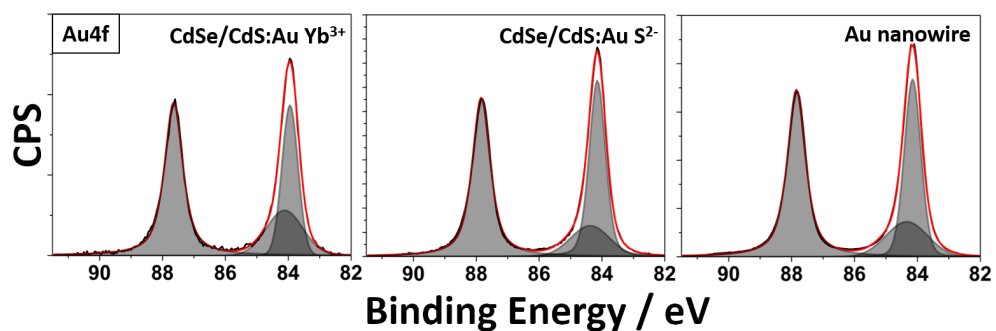


Figure S6: XPS measurements. High resolution of Au4f orbitals.

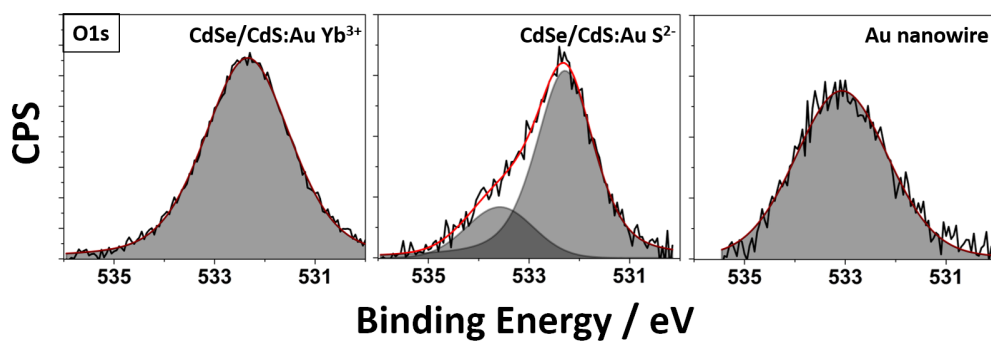


Figure S7: XPS measurements. High resolution of O1s orbitals.

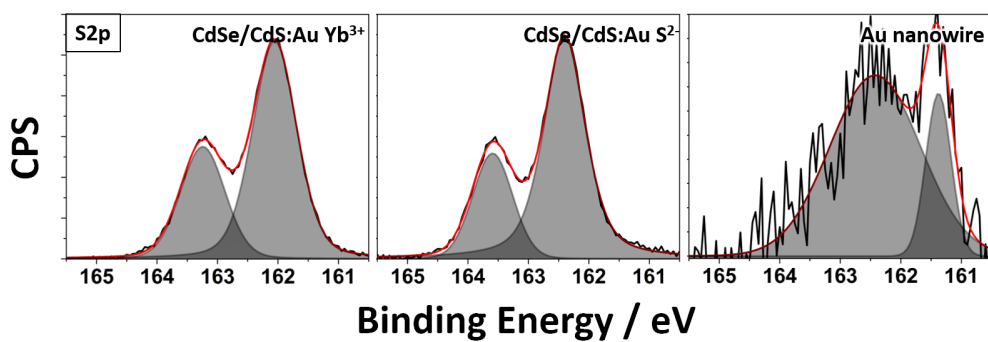


Figure S8: XPS measurements. High resolution of S2p orbitals.

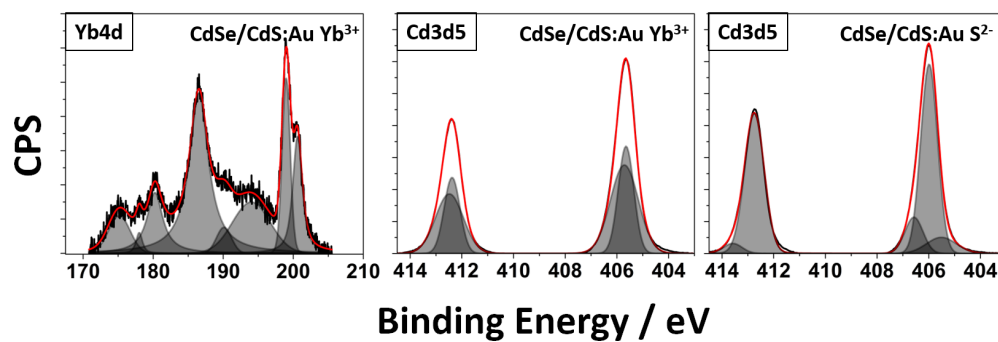


Figure S9: XPS measurements. High resolution of Yb4d and Cd3d5 orbitals.

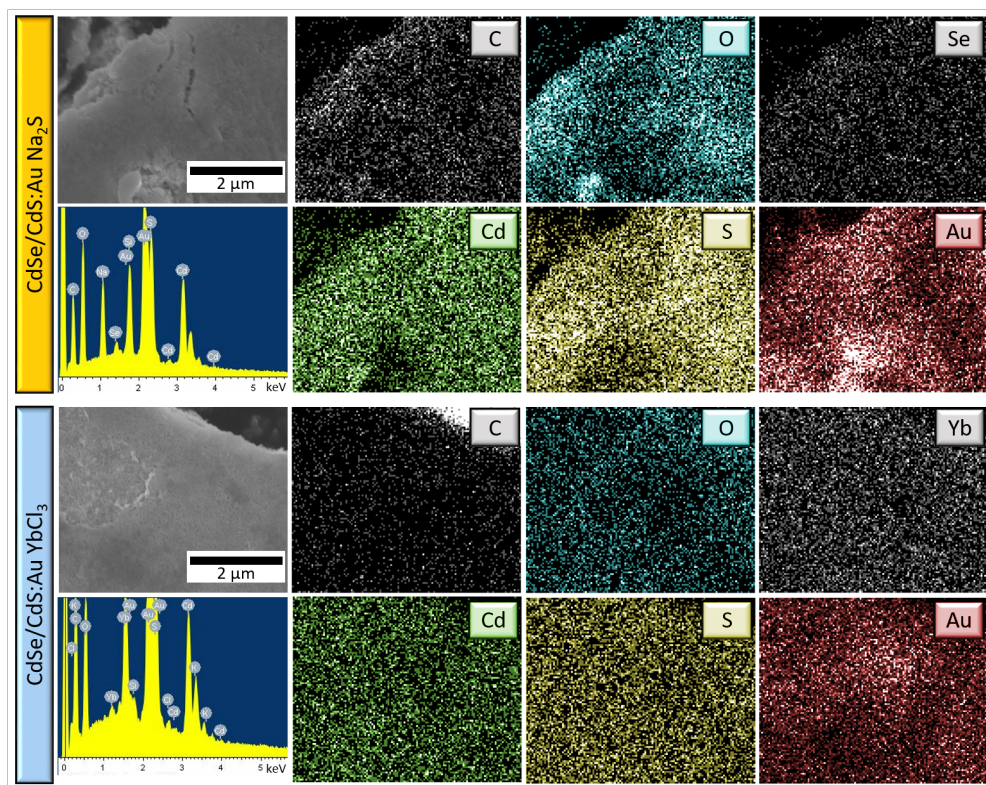


Figure S10: SEM analysis of CdSe/CdS: Au xerogels with elemental mapping (EDXS) of the corresponding materials. Measurements are taken at 10 kV accelerating voltage with a magnification of 25,000 fold.

Figure S10 shows the elemental distribution of the sample components. Both samples show a homogeneous distribution of Cd, S and Au within the samples.

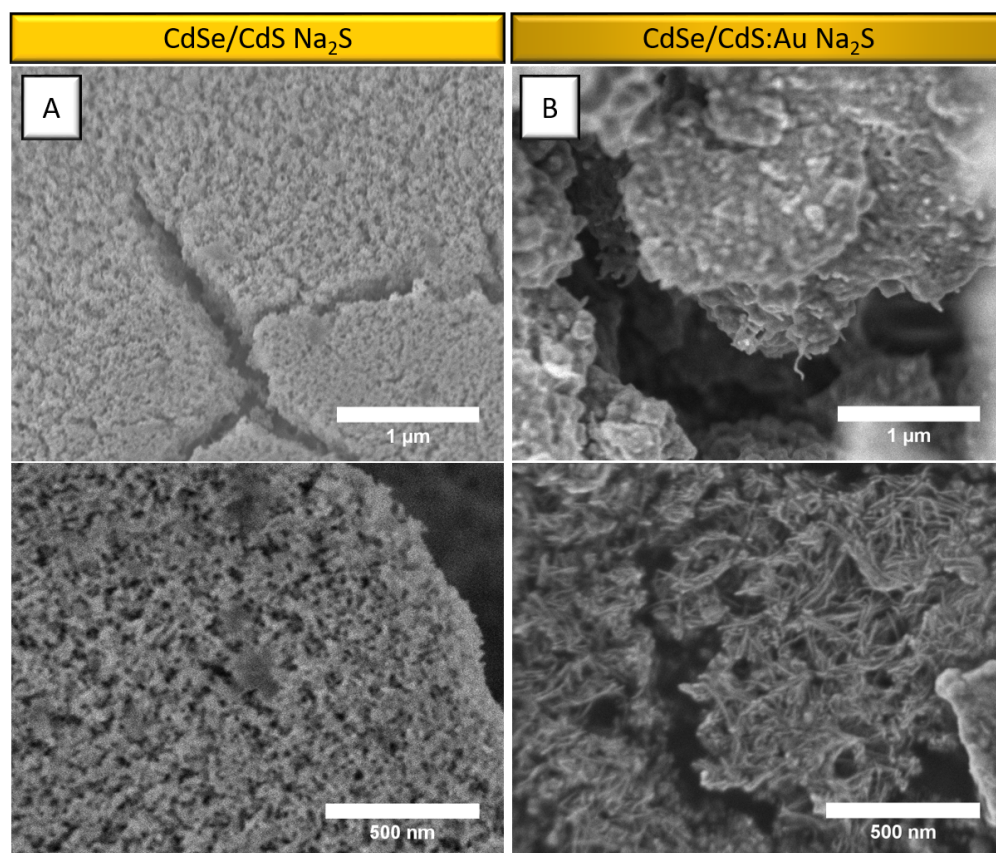


Figure S11: SEM pictures of pure CdSe/CdS and CdSe/CdS:Au xerogels gelled with Na₂S. Measurements are taken at 2 kV accelerating voltage with a magnifications of 35,000 and 70,000 fold.

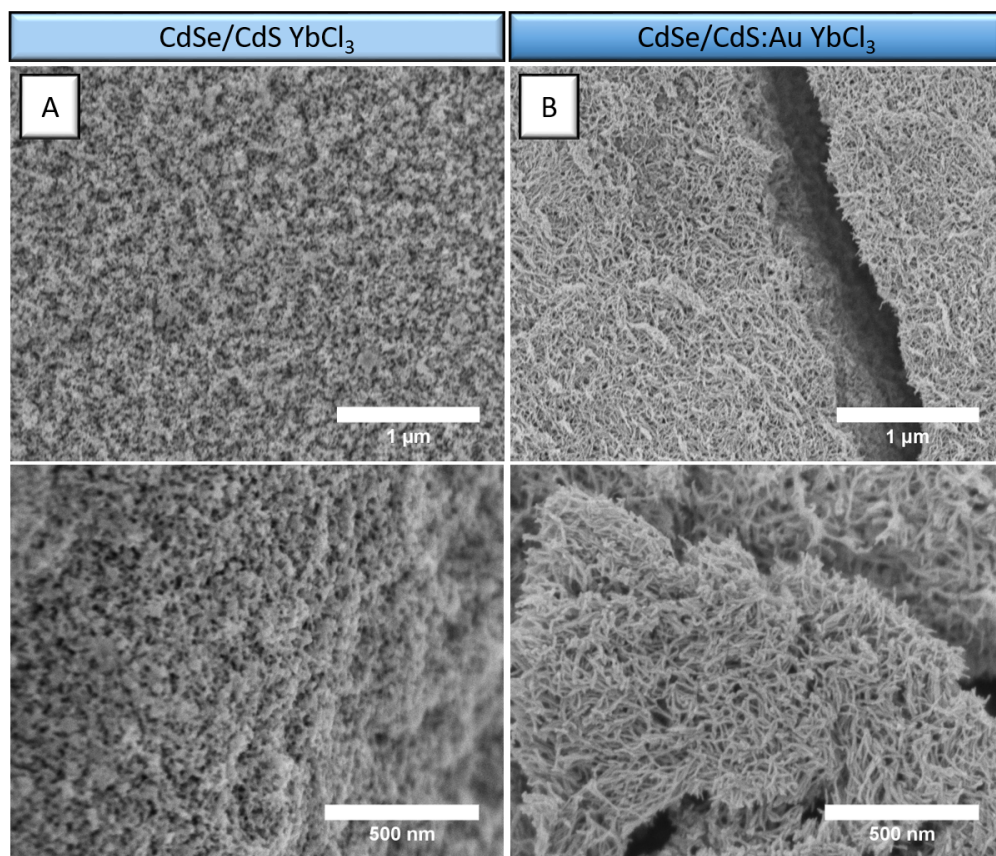


Figure S12: SEM pictures of pure CdSe/CdS and CdSe/CdS:Au xerogels gelled with YbCl₃. Measurements are taken at 2 kV accelerating voltage with a magnifications of 35,000 and 70,000 fold.

Additionally, **Figure S12** shows emission spectra and PLQY values of the corresponding gel networks from CdSe/CdS pure semiconductor and CdSe/CdS:Au mixed systems, respectively.

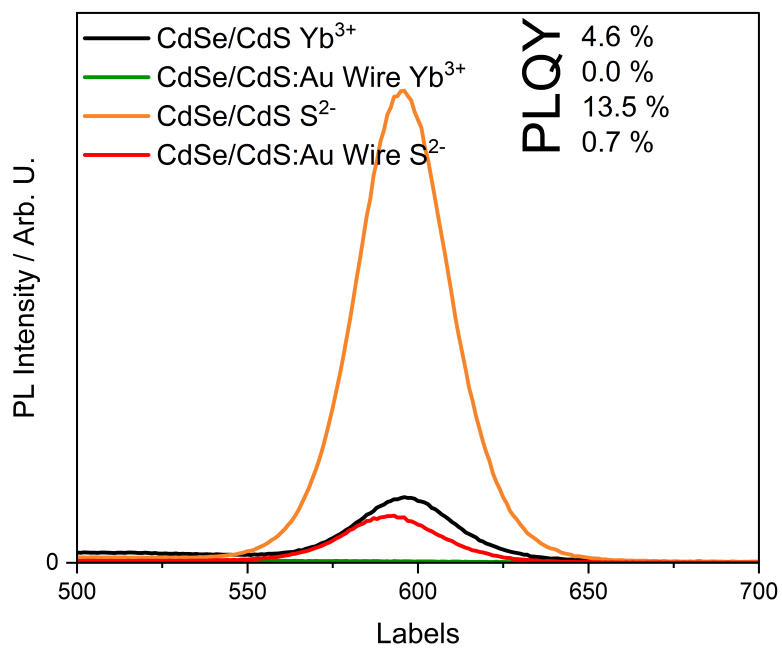


Figure S13: Emission spectra and corresponding photoluminescence quantum yield (PLQY) of the lyogel samples. Measurements are taken in an integrating sphere and irradiation of the samples was at 445.1 nm excitation wavelength.

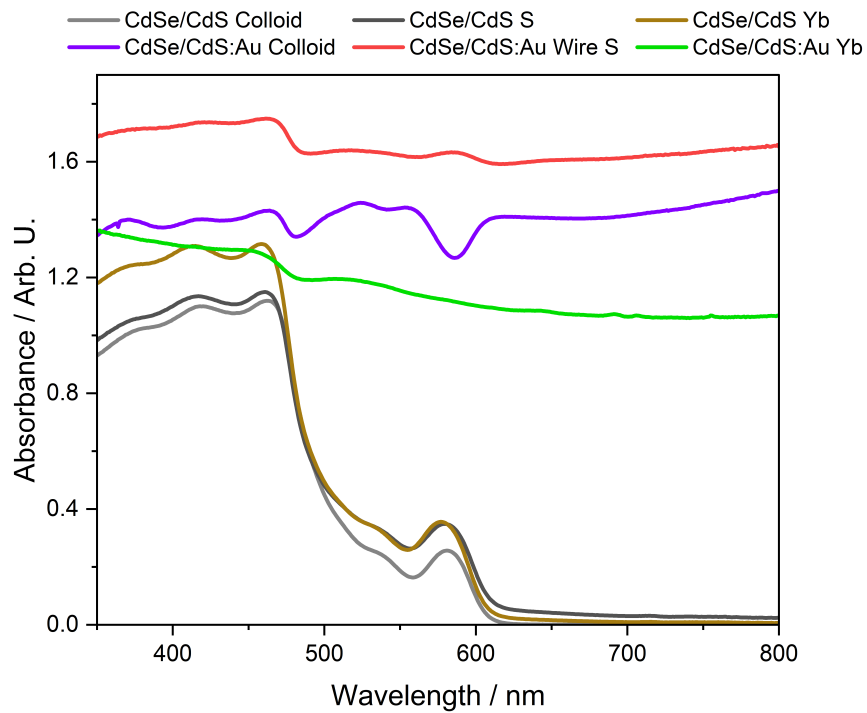


Figure S14: Absorbance of CdSe/CdS and CdSe/CdS:Au gel networks gelled with S^{2-} and Yb^{3+} compared to the colloidal mixtures of the initial used particles.

References

- (1) Rosebrock, M.; Zámbo, D.; Rusch, P.; Graf, R. T.; Pluta, D.; Borg, H.; Dorfs, D.; Bigall, N. C. Morphological Control Over Gel Structures of Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks with Multivalent Cations. *Small* **2023**, *19*, 2206818.

KAPITEL 8

ZUSAMMENFASSUNG

Netzwerke aus Nanopartikeln besitzen faszinierende Eigenschaften, wie beispielsweise den Ladungsträgertransport zwischen den Partikeln, was in kolloidal stabiler Lösung nicht möglich ist. Dabei behält die makroskopische Struktur einen Großteil der Nanopartikeleigenschaften bei. Hier sei beispielsweise die größenabhängige Fluoreszenz von halbleitenden Partikeln genannt. Es wird gezeigt, dass die Wahl des Gelierungsmittels einen großen Einfluss auf die resultierende Struktur und die Art und Weise der Partikelkonnektivität hat (siehe Kapitel 4). Gelnetzwerke werden mit oxidativen Mitteln (H_2O_2) oder ionischen Salzlösungen (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} und S^{2-}) hergestellt.

Anhand des weiterführenden Kapitels 5 kann gezeigt werden, dass die Art des Gelierungsmittels zwar einen unmittelbaren Einfluss auf die resultierende Netzwerkstruktur und auch auf die Art der Verknüpfung der einzelnen Bausteine untereinander aufweist, sich im ursprünglichen Kolloid befindende Metall Nanopartikel aber keinen weiteren Einfluss auf die Anordnung der Halbleiter Nanostäbchen im resultierenden Netzwerk haben. Es werden bi- und trivalente Ionensalze zur Gelierung verwendet. Es zeigt sich, dass die Gelierung mittels bivalenter Ionen zu dichten Netzwerken führt, welche im Falle der CdSe/CdS-Nanostäbchen bevorzugt zu einer Seite-an-Seite Verknüpfung führt. Ebenso zeigt sich, dass multikomponentelle Gele mit diesem Gelierungsmechanismus einen engen Kontakt von Halbleiter zu Metall generieren können. Reine Metallgele weisen mit dieser Methode sehr dichte Strukturen auf und zeigen eng verschmolzene Netzwerke. Eine Gelierung mittels trivalenter Ionen verläuft nach einem anderen Mechanismus, welcher zu einer bevorzugten Spitze-zu-Spitze Anordnung der Nanopartikelstäbchen führt. Diese ähneln den Gelnetzwerken, welche mittels H_2O_2 hergestellt werden. Umfangreiche spektroskopische Untersuchungen zeigen die Struktur-Eigenschaftsbeziehung aller dieser Netzwerke. Es können mit Hilfe der XPS-Analysen der Bindungszustände innerhalb der Netzwekproben mögliche Mechanismen der Gelierung vorgeschlagen werden. Diese unterscheiden sich maßgeblich durch die Art der Wechselwirkung des Gelierungsmittels mit den Nanopartikeloberflächen. Während bivalente Ionen in erster Linie koordinativ zwischen den Liganden wirken und im aufgereinigten Netzwerk kein Teil der Struktur mehr sind, verbleiben die Bausteine trivalenter Ionen innerhalb der Struktur.

Im Kapitel 6 wird eine experimentelle Vorgehensweise vorgestellt, wie anhand einfacher spektroskopischer Charakterisierungsmethoden untersucht werden kann, wie weit sich

ein durch Licht angeregtes Elektron im Nanopartikelnetzwerk fortbewegen kann. Es kann gezeigt werden, dass sich die Gold Nanopartikel in einem ausreichend geringen Abstand zum Netzwerk befinden, sodass ein Ladungsübertrag im Hydrogel stattfinden kann. Der Elektronentransfer kann etwa über sieben Nanostäbchen stattfinden, welche jeweils eine Länge von etwa 46 nm besitzen.

Im letzten Kapitel 7 werden Strukturen vorgestellt, welche in ihrer Art und Weise ein Novum darstellen. Hierbei handelt es sich um interpenetrierte Netzwerke, welche aus halbleitenden CdSe/CdS-Nanostäbchen und Goldnanodrähten bestehen. Diese werden durch zwei Arten der Gelierung erhalten und zeigen die Unterschiede der Strukturen klar auf. Es werden sowohl Yb^{3+} - als auch S^{2-} -Ionen eingesetzt. Erstere führen zu einem separaten CdSe/CdS-Netzwerk, welches nur zufällige Kontaktstellen zu den Goldnanodrähten aufweist. Die Netzwerke sind hier nur aus Platzgründen ineinander verwoben und weisen schlechtere Ladungsübergänge angeregter Elektronen aus dem Halbleiternetzwerk zum Gold Nanodraht auf. Die Gelierung mittels S^{2-} -Ionen führt zu einem strukturell synergetischen Netzwerk, in welchem sich die CdSe/CdS-Nanostäbchen gezielt um die Goldnanodrähte anlagern. Diese Struktur weist einen deutlich besseren Ladungsübertrag von angeregten Elektronen des Halbleiters auf die Goldnanodrähte auf. Die Proben werden zum Vergleich elektrochemisch vermessen und hinsichtlich ihres photoelektrischen Verhaltens untersucht. Es zeigt sich, dass die Proben mit S^{2-} -Gelierung einen höheren Photostrom liefern, als Proben, welche mit Yb^{3+} -Ionen geliert werden. Diese Art von Strukturen könnte zur Energiegewinnung aus sichtbarem Licht genutzt werden, da durch die Nutzung von Nanodrähten eine gute Kontaktierung des Halbleiternetzwerkes zu einer Elektrode erhalten wird. Ebenso kann der dendrimerische Charakter des Goldnanodraht-Netzwerkes genutzt werden, um möglichst weite Bereiche des Halbleiternetzwerkes zu erfassen und zu kontaktieren. Hierbei ist die Nutzung von CdSe/CdS-Halbleitern keine Grundvoraussetzung. Diese können durch eine ganze Bandbreite an verschiedenen halbleitenden Partikeln ersetzt werden, um ein möglichst breites Spektrum des Sonnenlichtes auszunutzen und in Strom umzuwandeln.

KAPITEL 9

AUSBLICK

Die im Rahmen der Dissertation gezeigten Systeme bieten in ihrer Grundlage ein breites Spektrum für weiterführende Experimente und Fragestellungen. Die Gelierung mit unterschiedlichen Gelierungsmitteln (siehe Kapitel 4) hat gezeigt, dass im Falle anisotroper CdSe/CdS Nanostäbchen unterschiedliche Makrostrukturen erzeugt werden können. Diese unterscheiden sich nicht nur offenkundig in der Anordnung der Partikel zueinander, sondern besitzen zum Teil deutlich veränderte Fluoreszenzeigenschaften im Vergleich untereinander. Mit Blick auf die Elektron-Loch-Trennung in photonisch angeregten Strukturen kann hier ein weiterer Fokus auf photokatalytische Eigenschaften gelegt werden. Desweiteren kann für die Gelierungsmechanismen eine Betrachtung mit Schwerpunkt auf den verwendeten Oberflächenliganden der Nanopartikel vorgenommen werden. Sowohl DMAET als auch MPA sind kurzkettige Liganden, die eine geringe sterische Hinderung aufweisen. Partikel werden aufgrund von gleicher Ladung der funktionellen Gruppe der jeweiligen Liganden voneinander abgestoßen und so im Kolloid stabilisiert. Je nach Gelierungsmittel werden diese Liganden entweder entfernt oder auch über die Ladungen durch gegensätzlich geladene Ionen verbrückt. Hier können beispielsweise langkettige Liganden einen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften nehmen, da die Abstände der Partikel im resultierenden Netzwerk bei einer reinen Ligandenverbrückung vergrößert werden. Andere Einflussgrößen wie beispielsweise die thermische Nachbehandlung der Netzwerkstrukturen zur Veränderung der Eigenschaften können ebenfalls untersucht werden. Hier könnten Oberflächendefekte durch thermische Behandlung ausgeheilt werden, sodass eine geringere Anzahl an Ladungsträgern strahlungsfrei mit vorhandenen Defekten rekombiniert. Zu erwarten sind höhere Fluoreszenzquantenausbeuten und möglicherweise verlängerte Fluoreszenzlebenszeiten.

Im Fall der gemischten Partikelgele (siehe Kapitel 5) stellen Oberflächenmodifikationen der beteiligten Partikel mit anderen Liganden ebenfalls eine spannende Grundlage für die Veränderung der Materialeigenschaften dar. Auch hier nehmen die Längen der Liganden Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Halbleiter-Netzwerk und Metallen, die an dieses Netzwerk angebunden werden. Auf struktureller Ebene ist prinzipiell auch eine Steuerung des Abstandes zwischen Halbleiternetzwerk und Edelmetall möglich. Als starre Variante bietet hier die Auswahl der Ligandenlänge der individuellen Nanopartikelbausteine eine einfache Möglichkeit, die Abstände zu regulieren. Für variable

Systeme ist es nötig, den Abstand zwischen Edelmetall und Netzwerk möglichst reversibel mit einem externen Auslöser zu steuern. Die Liganden, welche auf dem Edelmetall gebunden sind, können beispielsweise durch thermoresponsive organische Moleküle ersetzt werden. Als ein geeigneter Ligand sei hier Poly(N-isopropylacrylamide) (kurz: PNIPAm) genannt. Dieses Polymermolekül ist kommerziell in verschiedenen Kettenlängen erhältlich, wodurch sich auch hier eine Variation des Abstandes steuern lässt. Durch Temperaturveränderungen lässt sich das Molekül kontrahieren und somit der Abstand zwischen Partikeln oder Partikel und Netzwerk ändern. Dieses Verhalten ist reversibel und liegt bei sehr moderaten Temperaturen um 35°C vor. Elektronen wären dann temperaturabhängig in der Lage, von der Rekombination im Halbleiter stärker oder schwächer ausgenommen zu werden.

Die in Kapitel 6 gezeigte Arbeit untersucht die Entfernung, welche ein photonisch angeregtes Elektron im Halbleiter-Netzwerk zurücklegen kann. Hier werden CdSe/CdS Nanostäbchen einer bestimmten Länge verwendet. Diese Ergebnisse können in weiteren wissenschaftlichen Untersuchungen hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf andere Systeme charakterisiert werden. Zum einen kann eine Variation der CdSe/CdS-Stäbchenlängen vorgenommen werden, um zu prüfen, ob die zurückgelegte Distanz von der Anzahl der Nanostäbchen oder von der Gesamtlänge abhängt. Zum anderen können andere Halbleitersysteme verwendet werden, die ebenfalls Bandstrukturen aufweisen, in welchen sich eine effektive Ladungsträgertrennung realisieren lässt.

Speziell im Fall der neuartigen Materialien des interpenetrierten Halbleiter-Metall-Netzwerkes (siehe Kapitel 7), bestehend aus CdSe/CdS Nanostäbchen und Gold Nanodrähten, ergeben sich viele weitere Forschungsvorhaben. Durch die Integration des Metall-Nanodrahtes in ein Halbleiter-Netzwerk können Optimierungen an den Kontaktstellen beider Netzwerke geprüft werden. Durch gegensätzliche Ladungen der Materialoberflächen kann gezeigt werden, dass eine Vorabanlagerung der Halbleiterpartikel an die Metall-Nanodrähte stattgefunden haben kann, wodurch die Kontaktierung verbessert wird. Durch Variation der Liganden und deren Kettenlängen kann Einfluss auf den Ladungstransfer von Halbleiter auf Metall genommen werden. Für Anwendungen, bei denen möglichst viele Ladungsträger aus dem sichtbaren elektromagnetischen Spektrum des Lichtes generiert werden sollen, könnten Mischungen von Halbleiter-Nanopartikeln verschiedener Materialien zum Einsatz kommen, die gemeinsam als Mehrkomponentensystem mit den jeweiligen Metall-Nanodrähten geliert werden. Um das System stabil gegenüber Degradationsprozessen zu machen, sind weitere Forschungen bezüglich geeigneter Lochfänger im Netzwerk nötig. Diese dienen als Reaktionspartner für das entstandene Loch des Excitons, welches bei der Anregung des Halbleitermaterials entsteht. Nicht nur das Material der Halbleiter kann vorab variiert werden, auch die metallische Komponente des Nanodrahtes kann durch andere Materialien ersetzt werden. So sind beispielsweise Kupfer-Nanodrähte ein interessantes Material, um die Elektronen vom Netzwerk wegzuleiten.

Generell eignen sich die erarbeiteten Ergebnisse innerhalb der Dissertation, um die Systeme mit anderen Techniken zu prozessieren. Netzwerkstrukturen werden im Rahmen der Arbeit durch Mischung der kolloidalen Lösungen in kleinen Gefäßen geliert. Es kann jedoch auch ein Druckverfahren mit Nanopartikeln und Gelierungsmitteln als

Tinte genutzt werden, um die jeweiligen Gelnetzwerke auf Elektroden oder andere Substrate aufzubringen. Hierzu gibt es bereits umfangreiche Arbeiten von F. Lübke, welche sich mit dem Tintenstrahl-Druck von Halbleitermaterialien befassen. Die Neuartigkeit weiterer Arbeiten entsteht vor allem durch Kombination mehrerer Materialien innerhalb des Druckprozesses. Ebenso in der Art und Weise, wie die Partikel in spezieller Anordnung zueinander im resultierenden Netzwerk angeordnet sind. Durch die Mehrkomponentensysteme ist es möglich, Substrate in verschiedene Bereiche unterschiedlicher Materialkombination aufzuteilen und so eine bestimmte Anordnung innerhalb einer Matrix zu generieren. Diese können beispielsweise als Sensoren zum Einsatz kommen.

Zukünftige Forschungsbestrebungen können sich weiterhin auf den Einsatz alternativer halbleitender Materialien beziehen, um entsprechende Materialien für den späteren Einsatz im großen Maßstab zu finden. Hierbei sollte das Ziel sein, eine möglichst geringe Toxizität der verwendeten Bausteine zu erhalten. Dies kann sowohl durch den vollständigen Ersatz durch andere Materialien oder durch das Einbetten der Strukturen in abgeschirmte Umgebungen sein, aus denen das Material nicht mit der Umwelt in Kontakt treten kann. Letztere sollte nur eine Übergangslösung darstellen, da auch hier im Rahmen von Recycling- oder Entsorgungsprozessen ein Austritt und somit eine Umweltkontamination möglich ist.

KAPITEL *10*

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Rosebrock, geb. Vellguth

Vorname: Marina

Geburtsdatum: 14.09.1990

Studium

03/2022 PhoenixD Research School Award 2022

10/2017-08/2023 Promotionsstudentin und wissenschaftliche Mitarbeiterin, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, AK Bigall - Funktionale Nanostrukturen, Leibniz Universität Hannover

10/2014-09/2017 Master of Science - Material- und Nanochemie, Leibniz Universität Hannover

10/2009-04/2015 Bachelor of Science - Chemie, Leibniz Universität Hannover

Schulbildung

08/2006-06/2009 Abitur, Fachgymnasium Wirtschaft, BBS1-Am Stadtgarten, Goslar

08/2002-07/2006 Realschule Goldene Aue, Goslar

08/2000-07/2002 Orientierungsstufe Goldene Aue, Goslar

08/1996-07/2000 Grundschule Jerstedt

KAPITEL 11

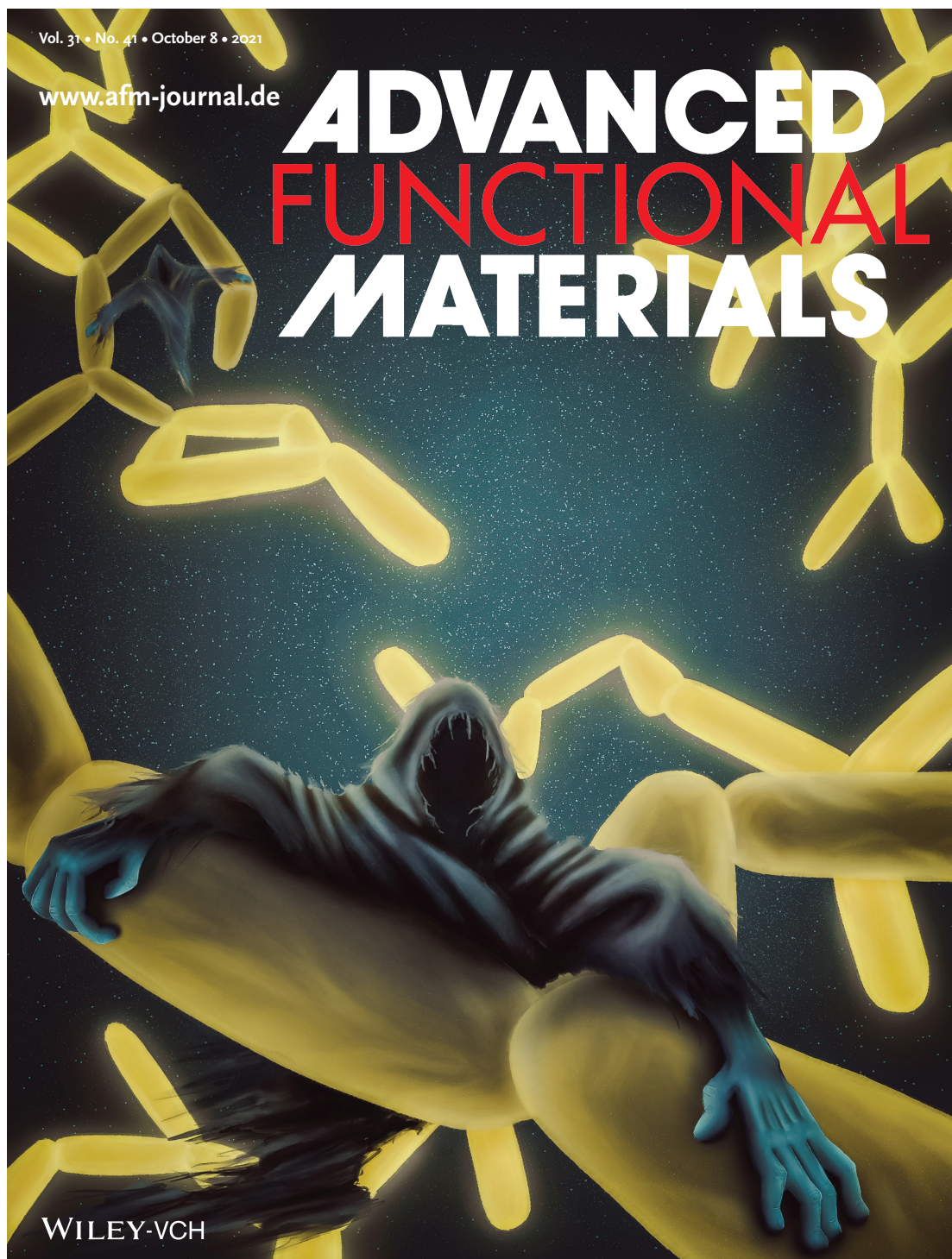
WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN

Fachartikel

- 2019 P. Rusch, F. Niemeyer, D. Pluta, B. Schremmer, F. Lübke, **M. Rosebrock**, M. Schäfer, M. Jahns, P. Behrens, N.C. Bigall: *Versatile Route to Core-Shell Reinforced Network Nanostructures*, *Nanoscale* DOI: [10.1039/C9NR03645H](https://doi.org/10.1039/C9NR03645H)
- 2020 Y. Liu, S. Ma, L. Liu, J. Koch, **M. Rosebrock**, T. Li, F. Bettels, T. He, H. Pfnür, N.C. Bigall, A. Feldhoff, F. Ding, L. Zhang: *Nitrogen Doping Improves the Immobilization and Catalytic Effects of Co₉S₈ in Li-S Batteries*, *Advanced Functional Materials* DOI: [10.1002/adfm.202002462](https://doi.org/10.1002/adfm.202002462)
- 2021 **M. Rosebrock**, D. Zámbo, P. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K.D.J. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall: *Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks*, *Advanced Functional Materials* DOI: [10.1002/adfm.202101628](https://doi.org/10.1002/adfm.202101628)
- 2022 Y. Liu, S. Ma, **M. Rosebrock**, P. Rusch, Y. Barnscheidt, C. Wu, P. Nan, F. Bettels, Z. Lin, T. Li, B. Ge, N. C. Bigall, H. Pfnür, F. Ding, C. Zhang, L. Zhang: *Tungsten Nanoparticles Accelerate Polysulfides Conversion: A Viable Route toward Stable Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries*, *Advanced Science* DOI: [10.1002/advs.202105544](https://doi.org/10.1002/advs.202105544)
- 2022 A. Schlosser, J. Schlenkrich, D. Zámbo, **M. Rosebrock**, R. T. Graf, G. Escobar Cano, N. C. Bigall: *Interparticle Interaction Matters: Charge Carrier Dynamics in Hybrid Semiconductor-Metal Cryoaerogels*, *Advanced Material Interfaces* DOI: [10.1002/admi.202200055](https://doi.org/10.1002/admi.202200055)

-
- 2022 D. Kranz, P. Bessel, M. Niemeyer, H. Borg, **M. Rosebrock**, R. Himstedt, N. C. Bigall, D. Dorfs: Size-Dependent Threshold of the Laser-Induced Phase Transition of Colloidally Dispersed Copper Oxide Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* DOI: [10.1021/acs.jpcc.2c03815](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03815)
- 2022 L. Biesterfeld, L. F. Klepzig, A. Niebur, **M. Rosebrock**, J. Lauth: Toward Bright Colloidal Near-Infrared Emitters: Surface Passivation of 2D PbSe Nanoplatelets by Metal Halides, *The Journal of Physical Chemistry C* DOI: [10.1021/acs.jpcc.2c05850](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05850)
- 2023 J. Schlenkrich, F. Lübkeermann-Warwas, R. T. Graf, C. Wesemann, L. Schoske, **M. Rosebrock**, K. D. J. Hindricks, P. Behrens, D. W. Bahnemann, D. Dorfs, N. C. Bigall: *Investigation of the Photocatalytic Hydrogen Production of Semiconductor Nanocrystal-Based Hydrogels*, *Small* DOI: [10.1002/smll.202208108](https://doi.org/10.1002/smll.202208108)
- 2023 **M. Rosebrock**, D. Zámbo, P. Rusch, R. T. Graf, D. Pluta, H. Borg, D. Dorfs, N. C. Bigall: *Morphological Control Over Gel Structures of Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks with Multivalent Cations*, *Small* DOI: [10.1002/smll.202206818](https://doi.org/10.1002/smll.202206818)
- 2023 **M. Rosebrock**, R. T. Graf, D. Kranz, H. Christmann, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall: Controlled Morphological Arrangement of Anisotropic Nanoparticles via Oxidation of Ionic Crosslinking, *Small Structures* DOI: [10.1002/ss-tr.202300186](https://doi.org/10.1002/ss-tr.202300186)
- 2023 **M. Rosebrock**, J. Schlenkrich, H. Christmann, R. T. Graf, D. Dorfs, D. Zámbo, N. C. Bigall: Interpenetrating Self-Supporting Networks from Anisotropic Semiconductors and Noble Metal Nanowires, *Small Structures* DOI: [10.1002/ss-tr.202300225](https://doi.org/10.1002/ss-tr.202300225)
- 2023 R. T. Graf, K. Tran, **M. Rosebrock**, H. Borg, J. Schlenkrich, F. Lübkeermann-Warwas, F. Renz, D. Dorfs, N. C. Bigall: Self-assembly of Semiconductor Nanoplatelets into Stacks Directly in Aqueous Solution. *Adv. Mater. Interfaces* 2023 DOI: [10.1002/admi.202300408](https://doi.org/10.1002/admi.202300408)

Zeitschriften Cover



Vol. 4 • No. 12 • December 2023

www.small-structures.com

small structures

Open Access

WILEY-VCH

Vorträge

- 05/2018 *Multicompound Nanoparticle Gel Networks*, M. Rosebrock, P. Rusch, A. Schlosser, N. C. Bigall - Bunsentagung *Hannover, DE*
- 08/2018 Poster Präsentation: *Multicompound Gel Networks of Nanoparticles for Photoelectrochemical Applications*, M. Rosebrock, J. F. Miethe, P. Rusch, A. Schlosser, N. C. Bigall - MPIPKS *Dresden, DE*
- 09/2018 *Multicompound Gel Networks of Nanoparticles for Photoelectrochemical Applications*, M. Rosebrock, J. F. Miethe, P. Rusch, A. Schlosser, S. Friebe, N. C. Bigall - Aerogel Seminar *Hamburg, DE*
- 05/2019 *Multicompound Nanoparticle Gelnetworks for Photocatalysis*, M. Rosebrock, P. Rusch, A. Schlosser, J. F. Miethe, S. Friebe, S. Sanchez-Paradinas, N. C. Bigall - Bunsentagung *Jena, DE*
- 03/2022 (Online) *Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor Noble Metal Assemblies*, M. Rosebrock, D. Zábó, R. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall - NanoGe *Online Konferenz - Málaga, ES*
- 06/2022 *Multifunctional Nanoparticle Assemblies*, M. Rosebrock, D. Zábó, R. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall - Materials Chemistry Symposium *Hannover, DE*
- 10/2022 *Morphological Control over Structures of Mixed Nanoparticle Gel Networks*, M. Rosebrock, H. Borg, D. Kranz, D. Zábó, R. T. Graf, P. Rusch, D. Pluta, P. Bessel, M. Niemeyer, R. Himstedt, D. Dorfs, N. C. Bigall - Einweihung Röntgenphotonenspektrometer (XPS) *Hannover, DE*
- 06/2023 *Gelation Methods to Achieve Tunable Properties of Semiconductor and Noble Metal Nanoparticles in Assemblies*, M. Rosebrock, R. T. Graf, D. Kranz, H. Christmann, D. Zábó, D. Dorfs, N. C. Bigall - E-MRS Spring Meeting *Strasbourg, FR*

Posterpräsentation

- 08/2018 *Multicompound Gel Networks of Nanoparticles for Photoelectrochemical Applications*, M. Rosebrock, J. F. Miethe, P. Rusch, A. Schlosser, N. C. Bigall - MPIPKS Dresden, DE
- 09/2018 *Multicompound Gel Networks of Nanoparticles*, M. Rosebrock, J. F. Miethe, A. Schlosser, P. Rusch, N. C. Bigall - Particle Based Symposium Erlangen, DE
- 09/2019 *Multicompound Nanoparticle Gel Networks - Mixing Semiconductors and Noble Metals*, M. Rosebrock, P. Rusch, A. Schlosser, R. Dillert, S. Friebe, D. Bahne-
mann, N. C. Bigall - LNQE Nanoday Hannover, DE
- 02/2020 *Multicompound Nanoparticle Gel Networks - Mixing Semiconductors and Noble Metals*, M. Rosebrock, D. Zámbo, P. Rusch, A. Schlosser, S. Friebe, D. Dorfs,
N. C. Bigall - Heraeus Seminar Bad Honnef, DE
- 05/2020 (Online) *Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor-Metal Nanoparticle Gel Networks*, M. Rosebrock, D. Zámbo, R. Rusch, D. Pluta,
F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D.
Dorfs, N. C. Bigall - Bunsentagung Regensburg, DE
- 06/2022 *Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor-Metal Nano-
particle Gel Networks*, M. Rosebrock, D. Zámbo, R. Rusch, D. Pluta, F. Stein-
bach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs,
N. C. Bigall - Humboldt meets Leibniz Hannover, DE
- 06/2022 *Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor-Metal Nano-
particle Gel Networks*, M. Rosebrock, D. Zámbo, R. Rusch, D. Pluta, F. Stein-
bach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs,
N. C. Bigall - Materials Chemistry Symposium Hannover, DE
- 06/2022 *Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor-Metal Nano-
particle Gel Networks*, M. Rosebrock, D. Zámbo, R. Rusch, D. Pluta, F. Stein-
bach, P. Bessel, A. Schlosser, A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs,
N. C. Bigall - PhoenixD IAC-Meeting Hannover, DE
- 09/2022 *Fluorescence Quenching in Mixed CdSe/CdS-Au Nanoparticle Gel Networks*, M.
Rosebrock, D. Zámbo, R. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser,
A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall - Bunsentagung
Gießen, DE
- 09/2022 *Fluorescence Quenching in Mixed CdSe/CdS-Au Nanoparticle Gel Networks*, M.
Rosebrock, D. Zámbo, R. Rusch, D. Pluta, F. Steinbach, P. Bessel, A. Schlosser,
A. Feldhoff, K. Hindricks, P. Behrens, D. Dorfs, N. C. Bigall - PhoenixD Retreat
Schneeverdingen, DE