

**Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung
konkav und konvex geformter Nanopartikel
mit maßgeschneiderter Partikelmorphologie**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation

von

Dominik Hinrichs, M. Sc.

2019

Referent: PD Dr. rer. nat. Dirk Dorfs
1. Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Detlef Bahnemann
2. Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Alf Mews
Tag der Promotion: 19.12.2018

The Blind men and the Elephant

*It was six men of Indostan
To learning much inclined,
Who went to see the Elephant
(Though all of them were blind),
That each by observation
Might satisfy his mind.*

*The First approached the Elephant,
And happening to fall
Against his broad and sturdy side,
At once began to bawl:
"God bless me! but the Elephant
Is very like a wall!"*

*The Second, feeling of the tusk,
Cried, "Ho, what have we here,
So very round and smooth and sharp?
To me 'tis mighty clear
This wonder of an Elephant
Is very like a spear!"*

*The Third approached the animal,
And happening to take
The squirming trunk within his hands,
Thus boldly up and spake:
"I see," quoth he, "the Elephant
Is very like a snake!"*

*The Fourth reached out an eager hand,
And felt about the knee
"What most this wondrous beast is like
Is mighty plain," quoth he:
"'Tis clear enough the Elephant
Is very like a tree!"*

*The Fifth, who chanced to touch the
ear,
Said: "E'en the blindest man
Can tell what this resembles most;
Deny the fact who can,
This marvel of an Elephant
Is very like a fan!"*

*The Sixth no sooner had begun
About the beast to grope,
Than seizing on the swinging tail
That fell within his scope,
"I see," quoth he, "the Elephant
Is very like a rope!"*

*And so these men of Indostan
Disputed loud and long,
Each in his own opinion
Exceeding stiff and strong,
Though each was partly in the right,
And all were in the wrong!*

*So oft in theologic wars,
The disputants, I ween,
Rail on in utter ignorance
Of what each other mean,
And prate about an Elephant
Not one of them has seen!*

JOHN GODFREY SAXE

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	5
Abstract	7
Kurzfassung	9
1 Einleitung und Motivation	11
2 Goldnanopartikel	15
2.1 Stand der Technik	15
2.2 Theoretische Grundlagen I	17
2.2.1 Die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz	17
2.3 Experimentelle Durchführungen	22
2.3.1 Synthese hydrophober quasi-sphärischer Goldnanopartikel	22
2.4 Ergebnisse und Diskussion	24
2.4.1 Quasi-sphärische Goldnanopartikel	24
2.4.2 Einstellung der Partikelgröße durch die Synthesetemperatur	27
2.4.3 Verhalten der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz der Goldnanopartikel in Abhängigkeit der Partikelgröße	30
2.5 Zusammenfassung	33
3 Einfluss von Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumchalkogeniden auf Metallnanopartikel	35
3.1 Stand der Technik	35
3.2 Theoretische Grundlagen II	36
3.2.1 Die klassische Kristallisationstheorie	36
3.2.2 Der Größenquantisierungseffekt bei Halbleiternanopartikeln	41
3.3 Experimentelle Durchführungen	44
3.3.1 Synthese von Goldnanopartikeln in einer Zweiphasenreaktion	44
3.3.2 Synthese von Platinnanopartikeln	45
3.3.3 Synthese von Cobaltplatinnanopartikeln	45
3.3.4 Aufwachsen von Cadmiumsulfid und -selenid auf Metallnanopartikel	46
3.4 Chloridbeeinflusstes Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumsulfid auf Gold- und anderen Metallnanopartikeln	47
3.4.1 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Partikelmorphologie	47
3.4.2 Optische Spektroskopie	50
3.4.3 Ansatz eines potentiellen Kristallisationsmechanismus	52

3.4.4	Cadmiumsulfid auf Platinnanopartikeln	56
3.4.5	Cadmiumsulfid auf Cobaltplatinnanopartikeln	59
3.5	Übertragung der chloridkontrollierten Aufwuchssynthese von Cadmiumsulfid auf Cadmiumselenid	61
3.6	Zusammenfassung	64
4	Einfluss von Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Metalloxiden auf Goldnanopartikel	65
4.1	Stand der Technik	65
4.2	Experimentelle Durchführungen	67
4.2.1	Aufwachsen von Zinkoxid auf Goldnanopartikel	67
4.2.2	Synthese von Manganoleat	68
4.2.3	Aufwachsen von Manganoxid auf Goldnanopartikel	68
4.2.4	Aufwachsen von Eisenoxid auf Goldnanopartikel	68
4.2.5	Vorbehandlung der Goldnanopartikel mit Chlorid	69
4.2.6	Aufreinigung der Goldnanopartikel durch Extraktion	69
4.2.7	Synthese weiterer in diesem Kapitel verwendeter Nanopartikel	69
4.3	Chlorideinfluss auf Zinkoxid im keimvermittelten Wachstum auf Goldnanopartikeln	69
4.4	Chlorideinfluss auf Manganoxid im keimvermittelten Wachstum auf Goldnanopartikeln	73
4.5	Chlorideinfluss auf das Materialsystem Gold-Eisenoxid im keimvermittelten Wachstum	76
4.5.1	Der Effekt von direkt im Aufwuchsschritt anwesenden Chloridionen	77
4.5.2	Der Effekt einer Vorbehandlung der Goldnanopartikel mit Chlorid in einem separaten vorgelagerten Reaktionsschritt	83
4.6	Zusammenfassung	92
5	Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln	95
5.1	Stand der Technik	95
5.2	Theoretische Grundlagen III	97
5.2.1	Begriffsdefinitionen zum Schlüssel-Schloss-Prinzip	97
5.2.2	Interpartikuläre Wechselwirkungen in Kolloiden durch die Erhöhung der Systementropie mittels Zugabe eines Polymers	97
5.3	Experimentelle Durchführungen	103
5.3.1	Erzeugung konkaver Strukturen durch Ätzen mit Iod	103
5.3.2	Erzeugung konkaver Strukturen durch Ätzen mit Cyanid	103
5.3.3	Synthese von Gold-Nickelsulfid Kern-Schale-Nanopartikeln	103
5.3.4	Synthese von Eisenoxidnanopartikeln	104
5.3.5	Synthese von Silbernanopartikeln	104
5.3.6	Synthese von Goldkupfer-Nanowürfeln und Aufwachsen von Cadmiumsulfid	104
5.3.7	Synthese weiterer in diesem Kapitel verwendeter Nanopartikel	105

5.3.8	Schlüssel-Schloss-Experimente	105
5.4	Erzeugung konkaver Nanopartikel mittels cast-mold	106
5.5	Post-synthetische Feineinstellung der Kavität durch die Wahl des Ätzprozesses	113
5.6	Größenspezifische interpartikuläre Wechselwirkung von Schlüssel- und Schlossnanopartikeln	116
5.6.1	Das simple Mischen von konkaven und konvexen Nanopartikeln in Toluol	116
5.6.2	Koaleszenz von Goldnanopartikeln durch Iodkontaminationen in Schlüssel-Schloss-Experimenten	118
5.6.3	Initiierung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung durch eine thermodynamische Triebkraft	121
5.6.4	Reversibilität der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung	124
5.7	Zusammenfassung	125
6	Zusammenfassung	127
7	Fazit und Ausblick	129
8	Literatur	131
9	Appendix	139
9.1	Messmethoden und Probenpräparation	139
9.2	Reinigungsprozedur der Glasgeräte	140
9.3	Verwendete Chemikalien	141
9.4	Ergänzende Analytik	144
9.5	Lebenslauf	160

Danksagung

Danksagung

Eine solch umfangreiche Forschungsarbeit ist nur in den seltensten Fällen das Werk einer einzelnen Person. Deshalb möchte ich an dieser Stelle allen Personen danken, die unterstützend zur Erstellung dieser Dissertation beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer und Prüfer Herrn Priv.-Doz. Dr. Dirk Dorfs bedanken, der mich über die Jahre begleitet und betreut hat. Die fachlichen Diskussionen, die Anregungen, die Unterstützung sowie die Mut- & Optimismuszusprache und das entgegengebrachte große Vertrauen habe ich sehr zu schätzen gewusst. Vielen Dank auch an Herrn Prof. Dr. Detlef Bahnemann und Herrn Prof. Dr. Alf Mews, die sich als Korreferenten bereit erklärt haben diese Dissertationsschrift zu begutachten, und Herrn Prof. Dr. Christian Buhl, der sich bereit erklärt hat die Prüfungskommission zu leiten.

Torben Kodanek, Rasmus Himstedt und Pascal Rusch möchte ich für die herausragenden Diskussionen, den steten Wissensaustausch und die super Laboratmosphäre danken; Axel Freytag, der mich neben all meiner synthetischen Laborarbeit zum Glück mit dem Klettivirus infiziert hat. Danke für die vielen genialen und unvergesslichen Momente. Danke auch an Marina Rosebrook für die Boulder Sessions; Franziska Lübke für die REM-Untersuchungen und das schnelle Anpacken, egal was zu tun war; Patrick Adel, der stets für ein exzellentes leibliches Wohlergehen gesorgt hat; Jan Miethe für die genialen Kommentare (aber nicht für die Kaffee-Eskapaden); Suraj Naskar für die top Platinsynthese. Allgemein danke ich dem ganzen AK Dorfs, AK Bigall und Nadja Bigall für die super Zusammenarbeit, die ständige Hilfsbereitschaft, die Diskussionen und den vorzüglichen Festivitäten nach getaner Arbeit.

Vielen Dank auch an Peter Mühr, Wilfried Becker und Markus Köhler aus der Werkstatt für die Maßanfertigungen, die ingenieurstechnische Unterstützung bei allen Wünschen und den vielen interessanten Frühstücksgesprächen. Ich danke meinen Forschungspraktikanten Bahar Ürün, Michael Galchenko, Paul Wulfert-Holtzmann, Rasmus Himstedt und Pascal Rusch für die geleistete Laborarbeit; Meinem damaligen Assistenten Georg Platz, der mir so viel beigebracht und auf mich abgefärbt hat; Sascha Wolter und Bastian Dreyer für die super Lerngruppe im Studium und die tiefgreifenden Unterhaltungen; Maik Siebke und Michael Wolling, die mir im Bereich der organischen Synthese im nicht klimatisierten Labor stets mit einem offenen Ohr, viel Rat und einem Abzug zur Seite standen; Gerald Dräger für den Kontakt zum Mikroanalytischen Labor Pascher und die Einblicke in die erstaunliche Unterwasserwelt; Jörg Fohrer für die aufgebrachte Zeit und Expertise zur Durchführung der NMR-Experimente; Hendrik Schulze und Daniel Unruh für die Einweisung in das FTIR-Spektrometer; Joachim Sann für die professionelle Durchführung der XPS Messungen und die Unterstützung bei der

Danksagung

Interpretation der Daten; Fritz Schulze-Wischeler für die Einweisung am TEM und seine hohe und vorbildliche Flexibilität; ebenso natürlich auch den fleißigen Korrekturlesern.

Zuletzt — aber keinesfalls weniger — danke ich meinen Eltern, meinen Geschwistern, sowie der Familie Reichau und der Familie Krottenthaler für all die geleistete Unterstützung durch mein gesamtes Studium und darüber hinaus. Ohne euch wäre dieser Weg für mich nicht möglich gewesen! Auch meinen hier nicht genannten Freunden danke ich. Abschließend gebührt meiner Frau Nicole großer Dank für all die aufgebrauchte Geduld und liebevolle Unterstützung.

Ich weiß die Unterstützung von jedem einzelnen in jeder Hinsicht sehr zu schätzen.
DANKE!

Abstract

In spite of all the intensive research so far, the synthesis of hybrid nanocrystals, that means nanocrystals with multiple domains formed by various materials, is still challenging. The properties of such nanocrystals are promising, therefore the synthesis is part of the actual research within this field. In this thesis, chapters 3 to 4 will deal with the formation of metal-semiconductor hybrid nanocrystals. First, **chapter 2** introduces a synthesis of highly monodisperse gold nanocrystals in quasi-spherical particle morphology. It is shown that the particle diameter can be tuned, either by the reaction temperature or the synthesis route. Eventually, these nanocrystals are suitable for seed-mediated growth, because of their high particle concentration in combination with a low polydispersity and a uniform particle morphology. In **chapter 3** a synthesis procedure is developed to grow cadmium sulfide, a semiconducting material, onto the prepared gold nanocrystals. Chloride ions (Cl^-) highly influence the nucleation and growth behavior of the CdS. More specifically, the addition of a defined amount of Cl^- ions has shown to be an essential key aspect for the successful synthesis of Au-CdS hybrid nanocrystals. The findings are transferable to the syntheses of some other metal-chalcogenide hybrids. Subsequently, in **chapter 4** it is shown, that Cl^- ions can also influence metal oxides in the process of growing onto gold nanocrystals. For the preparation of gold-iron oxide hybrid nanocrystals, the addition of Cl^- ions is important to regulate the growth of iron oxide.

In **chapter 5** tailored nanocrystals containing a concave shaped void are prepared by selectively removing the gold domain of gold-manganese oxide hybrid nanocrystals. These concave manganese oxide nanoparticles show a size-selective interaction with convex nanoparticles of complementary size and shape. The first experimental proof for a size-selective, reversible, interparticular interaction of colloidal concave and convex nanoparticles will be given. Furthermore, it will be shown that this interaction is independent of the material of the nanoparticles. Concave manganese oxide nanocrystals are able to interact with various materials, e. g. gold, silver, iron oxide, and even gold-nickel sulfide core-shell nanoparticles.

Keywords: key-lock-interaction, concave nanoparticles, chloride ions

Kurzfassung

Kurzfassung

Trotz aller bisherigen Forschungsergebnisse und Erfahrungen bleibt die Synthese von Hybridnanopartikeln ein herausforderndes Arbeitsgebiet und ist weiterhin Gegenstand aktueller Forschung. In diesem Forschungsbereich sind die Kapitel 3 bis 4 einzuordnen. Vorab wird in **Kapitel 2** die Synthese monodisperser, quasi-sphärischer Goldnanopartikel mit definiertem Durchmesser beschrieben. Diese Nanopartikel sind als Kristallkeime für nachgeschaltete Aufwuchssynthesen anderer Materialien geeignet, da ihre Partikelgrößenverteilung schmal, die Partikelkonzentration verhältnismäßig hoch und die Partikelmorphologie einheitlich ist. In **Kapitel 3** wird eine Syntheseprozedur vorgestellt, durch welche das Aufwachsen des Halbleitermaterials Cadmiumsulfid auf Goldnanopartikel möglich ist. Hierbei hat sich der Einfluss von Chloridionen auf das Aufwachsenverhalten als signifikant herausgestellt. Im Wesentlichen ist für eine erfolgreiche Synthese von Au-CdS Hybridnanopartikeln die Zugabe gewisser Mengen Cl⁻-Ionen zur Syntheselösung erforderlich. Die Ergebnisse lassen sich im gewissen Rahmen auf weitere Metall-Cadmiumchalkogenid-Systeme übertragen. Im anschließenden **Kapitel 4** wird gezeigt, dass Chloridionen auch beim Aufwachsen von Metalloxiden auf Goldnanopartikel einen starken Einfluss ausüben können. Zur Herstellung von Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikel ist ebenfalls der gezielte Einsatz von Chloridionen ein äußerst wichtiger Schlüsselaspekt zum Syntheserfolg.

In **Kapitel 5** werden gezielt Nanopartikel mit konkaver Partikelmorphologie hergestellt, indem die Golddomäne aus Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln selektiv entfernt wird. Die so erzeugten konkaven Manganoxidnanopartikel zeigen eine größen- und formspezifische Wechselwirkung mit konvexen Nanopartikeln in komplementärer Form und Größe. Hierbei wird der erste experimentelle Beweis für eine größen-spezifische, reversible, interpartikuläre Wechselwirkung in kolloidaler Lösung erbracht. Diese Wechselwirkung ist weitestgehend unabhängig vom Material der Nanopartikel. So können die selben konkaven Manganoxidnanopartikel mit Nanopartikeln aus unterschiedlichen Materialien wie Gold, Silber, Eisenoxid und sogar Gold-Nickelsulfid Kern-Schale Nanopartikeln in gleicher Weise wechselwirken.

Schlagerworte: Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung, konkave Nanopartikel, Chloridionen

Kurzfassung

1 Einleitung und Motivation

Werden makroskopische Partikel immer weiter zerkleinert, erreicht die Längenausdehnung ab ca. $100 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ($= 100 \text{ nm}$) eine Dimension, in der sich die Eigenschaften dieser nanoskopischen Materie teilweise erheblich vom Volumenmaterial zu unterscheiden beginnen. Die physikalische Ursache ist auf den Parameter *Größe* zurückzuführen. So ist z. B. die katalytische Aktivität von Nanopartikeln stark erhöht, weil das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen sehr hoch ist und somit mehr Reaktionen zur gleichen Zeit auf der Materialoberfläche ablaufen können.[1] Magnetische Materialien, deren Partikelgröße kleiner als die Ausdehnung der WEISSschen Bereiche ist, werden superparamagnetisch und jedes Partikel agiert wie ein paramagnetisches Atom mit einem großen magnetischen Moment.[2] Bei Nanopartikeln halbleitender Materialien wird die Bandlückenenergie partikelgrößenabhängig, die für das Volumenmaterial noch eine stoffspezifische Konstante ist. Die Begründung liegt darin, dass diese Nanopartikel kleiner als der BOHR-Exziton-Radius sind.[3] Diese und weitere spezifische Eigenschaften von Nanopartikeln führten zur intensiven Erforschung ihrer gezielten Herstellung, ihrer Eigenschaften sowie ihrer möglichen Anwendungen. In den letzten Jahrzehnten lag der Fokus vermehrt auf dem Gebiet der Hybridnanopartikel. Diese auch als Heteronanopartikel bezeichneten Nanostrukturen eröffnen eine schier unendliche Möglichkeit der Kombination aus Anzahl, Art und Anordnung unterschiedlicher Materialien in einem Nanopartikel.

In makroskopischen Strukturen können unterschiedliche Materialien integriert werden, um durch die Summe der Eigenschaften aller einzelnen Komponenten ein Gesamtsystem mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu generieren. Jedoch behält jede Materialdomäne in Systemen auf dieser Größenordnung üblicherweise ihre ursprünglichen Eigenschaften bei, während modifizierte Eigenschaften auf die Grenzflächenregionen beschränkt bleiben. Diese Regionen sind zumeist sehr viel kleiner als das gesamte System. In Nanomaterialien hingegen können aufgrund ihrer sehr kleinen räumlichen Ausdehnung synergetische Effekte der Eigenschaften der einzelnen Domänen dominieren. Somit ist die Kombination unterschiedlicher Materialien in einem Hybridnanopartikel, z. B. magnetische, fluoreszierende, metallische und/oder halbleitende, ein potenter Ansatz zur Herstellung neuer Materialien mit neuen Eigenschaften.[4, 5] Diese maßgeschneiderten neuen Eigenschaften, die nahezu unbegrenzten Kombinationsmöglichkeiten und die mittlerweile ausgefeilten Methodiken der nasschemischen Synthese machen solche Heterostrukturen zu vielversprechenden neuen Materialien.

Im Rahmen dieser Arbeit werden maßgeschneiderte Hybridnanopartikel durch keimvermitteltes Wachstum mit einem hohen Maß an Kontrolle über die entsprechende Partikelmorphologie hergestellt. Diese Hybridnanopartikel werden durch Aufwachsen von Halbleiter- oder Isolatordomänen auf Gold- oder andere Metallnanopartikel erzeugt, um

durch anschließendes Herauslösen der Metalldomäne konkave Nanopartikel zu erzeugen. Das Interesse an solchen Nanopartikeln mit Kavitäten definierter Form und Größe liegt in der Untersuchung ihrer interpartikulären Wechselwirkung mit konvexen Nanopartikeln in komplementärer Form und Größe. Diese form- und größenabhängige Wechselwirkung wurde zwar in theoretischen Arbeiten für dispergierte Nanopartikel berechnet, konnte jedoch noch nicht experimentell ohne Zerstörung der konvexen Nanopartikel nachgewiesen werden. Zur Untersuchung dieser Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung wird im ersten Teil dieser Arbeit die Synthese metallischer Goldnanopartikel untersucht. Im zweiten Teil werden nicht-metallische Materialien auf diese Goldnanopartikel aufgewachsen, wobei das Nukleations- und Wachstumsverhalten im Speziellen durch Chloridionen kontrolliert wird. Im dritten Teil werden aus diesen Hybridstrukturen gezielt konkave Nanopartikel erzeugt, deren Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung mit verschiedenen Nanopartikeln nachgewiesen und untersucht wird.

Goldnanopartikel erwecken schon seit langer Zeit das Interesse der Menschen. Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften, wie der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz (LSPR, engl.: *localized surface plasmon resonance*), in Kombination mit ihrer hohen Stabilität wurden sie schon früh detailliert untersucht. Derzeit sind mannigfaltige potentielle Anwendungen für Goldnanopartikel bzw. -strukturen in Diskussion und in der Entwicklung. Unter anderem zur Signalverstärkung in der optischen Sensorik. Das lokale elektromagnetische Feld an Goldnanostrukturen kann optische Prozesse wie die Fluoreszenz oder die Ramanstreuung von Molekülen bzw. anderen Strukturen in der direkten Umgebung intensivieren. Somit eröffnet sich die Möglichkeit der Fluoreszenzverstärkung (PEF, engl.: *plasmon-enhanced fluorescence*) und der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS, engl.: *surface-enhanced Raman scattering*), bis hin zur Einzelmolekülspektroskopie.[6, 7] Zudem hängt die spektrale Lage der LSPR-bedingten Absorption vom Goldnanopartikel unter anderem sensibel vom Brechungsindex des umgebenden Mediums, der Oberflächenfunktionalisierung und auch dem interpartikulären Abstand ab. Diese Eigenschaften können ebenso in der Sensorik genutzt werden.[8] In der Nanomedizin ist auch eine therapeutische Anwendung von Goldnanopartikeln in der Diskussion. So können diese gezielt in einem Tumorgewebe zur Aggregation gebracht werden, wodurch die Absorption in das biologische Fenster (650 – 900 nm) verschoben wird. Durch den hohen Absorptionsquerschnitt und die schnelle Dissipation der Energie in Wärme kann ein lokalisierter Wärmeeintrag auch in tieferen Gewebeschichten erreicht werden, um den Tumor letztendlich zu zerstören.[8, 9]

Der Fokus in **Kapitel 2** liegt auf der Synthese hydrophob stabilisierter Goldnanopartikel in einem organischen unpolaren Milieu. Der Grund dafür liegt in der Möglichkeit mit nur wenigen Syntheseschritten hohe Partikelkonzentrationen in Kombination mit sehr hoher kolloidaler Stabilität zu erzielen. Hohe Partikelkonzentrationen sind von essentieller Bedeutung, wenn die Nanopartikel in konsekutiven Reaktionsschritten als Kristallkeime eingesetzt werden sollen. Da das Aufwachsen der oxidischen und sulfidischen Materialien in den nachfolgenden Kapiteln in unpolaren hochsiedenden Lösungsmitteln erfolgt, sind entsprechend hydrophob funktionalisierte Goldnanopartikel nötig. Prinzipiell ist hierzu auch eine wässrige Synthese mit einem anschließenden Phasentransfer durch amphiphile oder Thiol-terminierte Liganden denkbar,[10, 11] allerdings werden hierbei

nicht nur geringere Partikelkonzentrationen erhalten, es entstehen zudem auch Verluste durch den Phasentransfer. Zusätzlich kann es durch den Phasentransfer zu einer Agglomeration kommen, was für das keimvermittelte Wachstum eine schlechte Grundlage darstellt. Voraussetzung für das keimvermittelte Wachstum sind vor allem monodisperse Kristallkeime als Ausgangslage. Des Weiteren können die in einem Phasentransfer eingesetzten amphiphilen Polymere oder stark bindenden Thiole für ein anschließendes Aufwachsen anderer Materialien kontraproduktiv sein. Sie können die sekundäre Nukleation im Aufwachsschritt hemmen.

In **Kapitel 3** wird im Speziellen der Einfluss von Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumsulfid und -selenid auf Goldnanopartikel untersucht. Bis zum Jahr 2016 wurde keine systematische Untersuchung dieses Parameters in Fachjournals publiziert. Es zeigt sich, dass durch die direkte Zugabe von Chloriden zur Synthese der Au-CdS Hybridnanopartikel gezielt die Sekundärnukleation von Cadmiumsulfid auf Goldnanopartikeln gefördert wird und die Primärnukleation reinen Cadmiumsulfids unterdrückt wird. Zugleich wird die Partikelmorphologie im gewissen Rahmen zwischen stäbchenförmig bis projektilartig geformt eingestellt. Ebenso ist parallel die Exposition der Golddomäne einstellbar. Die so erzielten Partikelformen sind ohne den Einsatz einer Mischung aus CdO und CdCl₂ als Cadmiumquellen nicht zugänglich. Das Verständnis des Einflusses der Chloridionen und deren Variation kann durchaus ein Schlüsselaspekt in der Herstellung auch anderer qualitativ hochwertiger Metall-Halbleiter-Hybridnanopartikel sein, da eine Übertragung auf weitere Materialkombinationen gezeigt wird.

Neben den aufgeführten Chalkogeniden üben Chloridionen ebenso Einfluss auf die Nukleation und das Wachstum oxidischer Materialien aus. In **Kapitel 4** wird der Chlorideinfluss auf die Materialsysteme Gold-Zinkoxid, Gold-Manganoxid und Gold-Eisenoxid untersucht. Diese Systeme wurden aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften bereits näher untersucht. So zeigen Au-ZnO und Au-Mn_xO_y erhöhte photokatalytische Aktivitäten oder andere optoelektronische Effekte.[12–14] Au-Fe_xO_y Nanopartikel weisen neben katalytischer Aktivität vor allem ein hohes Potential als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie auf.[15] Aufgrund der hohen spezifischen magnetischen Absorptionsraten sind Au-Fe_xO_y Hybride auch sehr gut für die magnetische Hyperthermie geeignet. Das Gold beschleunigt hierbei die Dissipation der Wärmeenergie.[16] Grundsätzlich kann auch das einstellbare plasmonische Verhalten der Golddomäne durch Variation der Permittivität der Umgebung für optoelektronische Anwendungen durchaus interessant sein. So kann z. B. der Oxidationszustand vom Eisenoxid in einem Gold-Eisenoxid Kern-Schale-Nanopartikel die Lage der LSPR-Absorptionsbande der Golddomäne durchstimmen.[17] Der Einfluss von Chloriden auf das Wachstum von Eisenoxid wurde erst in neuester Zeit beobachtet.[16, 18] Die Gesamtheit der Syntheseparameter für die Synthese von Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikeln durch keimvermitteltes Wachstum ist komplex und bisher wenig verstanden. Da das Heizprofil — abgesehen von der Reaktionstemperatur — noch nicht explizit untersucht wurde, dieses aber einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Hybridnanopartikelsynthese zeigt, wird der Einfluss des Heizprofils untersucht. Vor allem erweist sich aber die Anwesenheit von Cl⁻-Ionen als entscheidender Reaktionsparameter und wird deshalb näher untersucht.

Im Allgemeinen ist die Synthese und Optimierung von Nanopartikeln ohne eine aufschlussreiche Analytik relativ schwer und nicht gezielt steuerbar. Deshalb ist die parallele Entwicklung neuer Analysemethoden von großer Bedeutung für die Kolloidchemie. Erst durch den fortlaufenden technischen Fortschritt auf dem Gebiet der elektronenmikroskopischen Analytik ist es mittlerweile möglich Nanopartikel detailliert in ihrer Morphologie und Zusammensetzung auf atomarer Ebene zu analysieren. In Kombination mit optischer Spektroskopie ist die Charakterisierung beeindruckend präzise und lässt viele Rückschlüsse in Bezug auf Größe, Form, Zusammensetzung, inneren Aufbau und den daraus resultierenden Eigenschaften zu. Dennoch bleibt gerade die Elektronenmikroskopie auch ein begrenzender Faktor. Denn sie nimmt nicht nur durch eine zeitaufwändige Probenpräparation und Messung viel Arbeitszeit in Anspruch, sondern ist zugleich auch vom technischen Aspekt kostenintensiv. Eine alternative Möglichkeit zur Untersuchung von Form und Größe der Nanopartikel ist somit eine wertvolle Bereicherung für die Nanotechnologie im Allgemeinen. Unter diesem Gesichtspunkt ist es denkbar, Nanopartikel selbst als Sensor in der Analytik einzusetzen. Es können z.B. Nanopartikel mit einer speziell geformten Kavität hergestellt werden. Diese Kavitäten können dann nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip — in Analogie zu enzymatischen Systemen — nur mit Nanopartikeln in komplementärer Form und Größe wechselwirken. Auf dieser somit spezifischen Wechselwirkung aufbauend können neue Analysemethoden entwickelt werden. Voraussetzung hierzu ist die Präparation kolloidal stabiler konkaver und konvexer Nanopartikel mit äußerst schmalen Partikelgrößenverteilungen. Mit Hinblick auf eine solche zukünftige Anwendung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung von Nanopartikeln wird in **Kapitel 5** die größen- und formspezifische Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln experimentell untersucht. Die Herstellung der konkaven Nanopartikel erfolgt durch Herauslösen der Golddomänen der Hybridnanopartikel, die unter anderem in den vorherigen Kapiteln maßgeschneidert wurden. In der Untersuchung der Wechselwirkung wird der erste experimentelle Beweis für eine größenspezifische, reversible, interpartikuläre Wechselwirkung in kolloidaler Lösung erbracht. Zudem wird gezeigt, dass diese Wechselwirkung weitestgehend unabhängig vom Material ist. So können die selben konkaven Manganoxidnanopartikel mit Nanopartikeln unterschiedlicher Materialien in gleicher Weise wechselwirken.

2 Goldnanopartikel

Im folgenden Kapitel werden die Synthese monodisperser Goldnanopartikel und deren optische Eigenschaften beschrieben. Der Qualität der quasi-sphärischen Goldnanopartikel, damit ist in diesem Zusammenhang eine einheitliche Partikelmorphologie, monodisperse Größenverteilung sowie hohe kolloidale Stabilität bei zugleich hoher Partikelkonzentration gemeint, kommt im Rahmen dieser Arbeit ein hohes Stellenmaß zu. Zum einen um als möglichst optimale Kristallkeime zum Aufwachsen weiterer Materialien zu fungieren (Kapitel 3 und 4) und zum anderen um eine Untersuchung der größen-spezifischen interpartikulären Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln zu ermöglichen (Kapitel 5).

2.1 Stand der Technik

Die Beschreibung von Goldnanopartikelsynthesen für wissenschaftliche Untersuchungen geht zurück bis ins Jahr 1857, in dem FARADAY die erste systematische Untersuchung über Gold und andere Metalle in Form eines Kolloids, sowie dünner und dicker Schichten präsentierte.[19, 20] Seither wurden viele weitere Untersuchungen zu den Herstellungsverfahren, der Nukleation und dem Wachstum von Goldnanopartikeln durchgeführt. THANH *et al.* geben in ihrem Review einen ausführlichen Überblick zu aktuellen Studien in Hinblick auf den Bildungsmechanismus von Goldnanopartikeln in wässriger Phase.[21]

In der Literatur sind verschiedene Synthesen unpolar funktionalisierter Goldnanopartikel beschrieben, siehe unten. Sie alle erzeugen quasi-sphärische Nanopartikel mit Durchmessern kleiner als 10 nm. Im Gegensatz hierzu können in der von TURKEVICH *et al.* eingeführten und von FRENS überarbeiteten wässrigen Reduktion von Tetrachloroaurat(III) Trihydrat mittels Citrat größere quasi-sphärische Goldnanopartikel mit Durchmessern bis 120 nm erzeugt werden.[22–24] Auf die wässrigen Synthesen wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

Eine weit verbreitete und viel genutzte Syntheseroute für sehr kleine Goldnanopartikel mit schmaler Größenverteilung wurde von BRUST *et al.* beschrieben.[25, 26] In dieser Zweiphasenreaktion wird der wasserlösliche Goldpräkursor Tetrachloroaurat(III) Trihydrat ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) in Wasser gelöst, anschließend mit einem Phasentransferreagenz z. B. Tetraoctylammoniumbromid ($(\text{Octyl})_4\text{N}^+\text{Br}^-$) in Toluol transferiert und dann in der unpolaren Phase in Gegenwart von Alkanthiolen mit wässriger NaBH_4 -Lösung reduziert. HUSSAIN *et al.* nutzte eine abgewandelte Variante, um 1 – 4 nm große Goldnanopartikel zu erzeugen. Hierzu wird Tetrachloroaurat(III) Trihydrat direkt in wässriger Phase in Anwesenheit eines Thioether-funktionalisierten Polymers mit Natriumborhydrid reduziert.[27] ZHENG *et al.* reduzierten Gold(I)triphenylphosphinchlorid

(AuPPh₃Cl) mit *tert*-Butylaminboran in Benzol, Toluol oder Chloroform in Anwesenheit von Alkanthiolen, um monodisperse Goldnanopartikel zu erhalten.[28] SHIMIZU *et al.* nutzten 1,5 nm große Goldnanopartikel aus einer BRUST-Synthese als Ausgangspartikel, um diese durch anschließendes Erhitzen zu größeren Nanopartikeln bis über 6 nm wachsen zu lassen.[29] Im Jahr 2008 berichteten PENG *et al.* über die Synthese von Goldnanopartikeln in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen, deren Durchmesser über die gewählte Synthesetemperatur exakt zwischen 2,4 und 9,5 nm einstellbar sind.[30]

Größere Goldnanopartikel lassen sich auch aus kleineren Kristallkeimen durch keimvermitteltes Wachstum herstellen. So synthetisierten z. B. JIANG *et al.* 7 und 10 nm große Goldnanopartikel durch Aufwachsen von Gold auf entsprechende Kristallkeime desselben Materials.[18] Hierzu reduzierten sie Tetrachloraurat(III) Trihydrat durch Erwärmen in einer Lösung aus Octadecen und Oleylamin in Gegenwart von 4 nm großen Goldnanopartikeln. Auf gleiche Weise erzeugten ZHU *et al.* 6, 8 und 10 nm große Goldnanopartikel aus 4 nm großen Kristallkeimen.[31] WILCOXON und PROVENCIO erzeugten 2,6 bis 5,7 nm große Goldnanopartikel durch Reduktion von Gold(I)triphenylphosphinchlorid in Benzol auf zuvor hergestellte 2 nm große Kristallkeime.[32]

Eine deutlich anders ablaufende Synthesemethode wurde erst vor weniger als zwei Jahrzehnten von der Gruppe LIN, SORENSEN und KLABUNDE entdeckt und beschrieben. Sie publizierten zwar bereits 1999 den prinzipiellen Syntheseablauf,[33] doch die explizite Beschreibung der mehrschrittigen Synthesemethode im Zusammenhang mit der mittlerweile verbreiteten Bezeichnung *digestive ripening* erfolgte in einem separaten Artikel im Jahr 2000.[34] Der Ausdruck *digestive ripening* zielt auf die bildliche Beschreibung des postsynthetischen Vorgangs ab, in dem durch große Mengen Ligand aus einer polydispersen Dispersion ohne einen speziellen Größenseparationsschritt eine monodisperse Dispersion erzeugt werden kann. Eine Übersicht zum Stand der Literatur über *digestive ripening* geben SHIMPI *et al.* in einem aktuellen Übersichtsartikel.[35] Grundlegend ist die Syntheseroute aus drei Syntheseschritten aufgebaut. Im ersten Schritt wird ein Goldsalz, wie z. B. Goldtrichlorid (AuCl₃), mit Hilfe eines Tetraalkylammonium-Salzes wie etwa Didodecyldimethylammoniumbromid ((Dodecyl)₂(CH₃)₂N⁺Br⁻) in Toluol gelöst und in einer inversen Micellen-Reaktion mit wässriger Natriumborhydrid-Lösung reduziert. Das Resultat sind stark polydisperse Goldpartikel mit Durchmessern von 1 bis über 100 nm. Im zweiten Schritt der Prozedur wird zu diesen Partikeln ein großer Überschuss stark bindender Ligand gegeben, z. B. Dodecanthiol. Hierdurch wird nicht nur ein Ligandenaustausch erzielt, sondern es werden zugleich auch die ersten großen Goldpartikel zerkleinert. Nach Abtrennung des Zwischenprodukts von der Mutterlauge durch Präzipitation, folgt der abschließende dritte Schritt. In diesem werden die Partikel in einer Lösung aus zusätzlichem Ligand in Toluol redispersiert und unter Rückfluss für eine bestimmte Zeit erhitzt. Hierbei findet ein Massetransfer zwischen den Nanopartikeln statt, der zu einer Größenfokussierung führt. Nach abschließender Präzipitation und Dispergieren in Toluol wird eine monodisperse Goldnanopartikeldispersion erhalten. Reaktionsparameter mit signifikantem Einfluss auf die resultierende Partikelgröße des Produkts sind vor allem die Bindungsstärke zwischen Ligand und Nanopartikel, das Lösungsmittel,[36] sowie die Temperatur und die Zeitspanne der Heizphase. STOEVA *et al.* zeigten, dass die Größenfokussierung durch *digestive ripening* ein reversibler Prozess

ist.[37] Sie nutzen hierzu eine Variation vom Verhältnis der konkurrierenden Liganden Alkanthiol und Tetraalkylammonium-Salz. PRASAD *et al.* untersuchten verschiedene Alkanthiole mit unterschiedlichen Kettenlängen. Der resultierende Durchmesser der Goldnanopartikel stieg mit zunehmender Kettenlänge von Octyl bis Hexadecyl von 4,5 auf 5,5nm an.[38] Ebenso zeigten PRASAD *et al.*, dass neben Alkanthiolen auch andere weiche Basen wie Amine, Silane und Phosphine, jedoch aber keine Alkohole und Alkanhalogenide geeignet sind, um monodisperse Golddispersionen zu erzeugen.[39] Der interpartikuläre Materialtransport zwischen den Nanopartikeln während des Reifungsprozesses im digestive ripening konnte durch geschickte Versuchsführung bewiesen werden. Hierzu wurde eine physikalische Mischung aus Gold- und Silber- bzw. Kupfernanopartikeln im Reifungsprozess eingesetzt. Nach einer Wärmebehandlung wurden entsprechende Legierungen nachgewiesen.[40] Ebenso ließen sich intermetallische Au_xSn_y -Phasen aus entsprechenden Mischungen von Gold- und Zinnnanopartikeln herstellen.[41] Digestive ripening bleibt nicht nur auf Gold beschränkt. Ebenso können auch Metalle wie Silber[42] oder Palladium[43] mit sehr enger Größenverteilung erzeugt werden. Digestive ripening ist außerdem auf Halbleitermaterialien wie CdS, CdSe, CsPbBr₃ und CuZnSnS₄ übertragbar.[44] Zudem wurde eine ähnliche Synthesetechnik (SMAD, engl.: *solvated metal atom dispersion*) entwickelt, die für sehr reaktive Materialien geeignet ist. Hierzu zählen z. B. Ca,[45] Mg[46] oder auch In[47]. Bei dieser Technik wird das Metall zeitgleich mit einem Lösungsmittel im Vakuum an einer Stickstoff-gekühlten Reaktorwand abgeschieden. Anschließendes Erwärmen in Anwesenheit des Liganden initiiert die Bildung von Nanopartikeln. Halbleitermaterialien wie CdSe-ZnS und CdTe-ZnS wurden ebenfalls auf diese Weise erzeugt.[48]

Ein zugrunde liegendes Modell zur vollständigen Beschreibung und Voraussage der ablaufenden Prozesse im digestive ripening ist Gegenstand aktueller Diskussion. Die Triebkraft scheint vor allem eine Minimierung der Oberflächenenthalpie zu sein.[49] LEE *et al.* konnten zwar mit ihrem Modell eine Größenfokussierung beschreiben, doch nur unter Verwendung einiger fragwürdiger Annahmen, wie z. B. geladene Partikel in unpolarer Dispersion.[50]

2.2 Theoretische Grundlagen I

2.2.1 Die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz

Die intensive Färbung von Dispersionen metallischer Nanopartikel aus elementarem Ag, Au, Cu *etc.* fasziniert Wissenschaftler schon seit geraumer Zeit. Im Jahre 1908 legte GUSTAV MIE einen Grundstein zum tieferen Verständnis dieses Farbphänomens und widerlegte frühere Meinungen wie z. B. die entsprechenden Metalle träten in einer Vielfalt unterschiedlich gefärbter Modifikationen auf oder es käme zu (verteilungsbedingter) optischer Resonanz. Hierzu löste er die MAXWELL-Gleichungen für sphärische Partikel und beschrieb deren Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung durch Absorptions- und Streuprozesse.[51]

In Metallen ist das Leitungsband, im Gegensatz zu den vollständig besetzten Valenz-

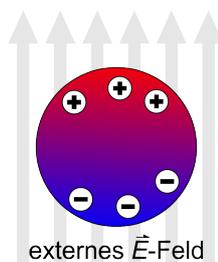


Abbildung 2.1: In der quasi-statischen Näherung wird das externe elektrische Feld \vec{E} über das gesamte Nanopartikel als homogen betrachtet. Als Voraussetzung muss $d_{\text{Nanopartikel}} \ll \lambda$ erfüllt sein.

bändern, nicht gänzlich besetzt und die Elektronen sind in diesem Leitungsband frei beweglich. Ein Großteil der elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Metalle kann durch die Wechselwirkung der Leitungsbandelektronen in der Nähe des FERMI-Niveaus mit dem elektromagnetischen Feld des Lichts beschrieben werden. Diese Wechselwirkung wird durch die frequenzabhängige Permittivität $\varepsilon(\omega)$ wiedergegeben. Hierbei wird $\varepsilon(\omega)$ hauptsächlich durch Intrabandübergänge innerhalb des Leitungsbandes bestimmt, wie z. B. für Alkalimetalle. In einigen anderen Metallen, zu denen auch Gold zählt, kommen zudem noch Interbandübergänge von Elektronen aus energetisch niedriger liegenden Valenzbändern in das Leitungsband oder aber vom Leitungsband in energetisch höher liegende, unbesetzte Energieniveaus hinzu.[52]

Im klassischen DRUDE-Modell wird zur Beschreibung der optischen Eigenschaften zuerst der Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf ein einzelnes Elektron betrachtet. Anschließend wird in erster Näherung davon ausgegangen, dass alle Elektronen die stärkste mögliche Kopplung untereinander haben und dadurch alle kohärent in Phase agieren. Zudem liegt das extern angelegte elektrische Feld ohne Veränderungen durch lokale Felder auch direkt am Nanopartikel an. Somit wird der Gesamteffekt, der auf das Elektronenplasma wirkt, durch Summation über alle Leitungsbandelektronen erhalten.[53]

Klassisch betrachtet können die optischen Eigenschaften des Metalls mittels des *Plasmodells* beschrieben werden. Liegt ein Metallnanopartikel in einem elektromagnetischen Feld führt die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit den Elektronen im Metall zu einer Verschiebung der Ladungsträgerdichte innerhalb des Nanopartikels. Für Metallnanopartikel, deren Durchmesser d deutlich kleiner als die Wellenlänge λ der elektromagnetischen Welle ist ($d \ll \lambda$), gilt die quasi-statische Näherung. Innerhalb dieser Näherung kann davon ausgegangen werden, dass über das gesamte Nanopartikel ein homogenes, gleichgerichtetes elektrisches Feld anliegt und nur die Dipol-Mode angeregt wird, vergleiche Abbildung 2.1. Die quasi-statische Näherung gilt streng genommen nur für Nanopartikel mit einem Radius $r \leq 0,01 \cdot \lambda$. Sie ist daher im visuellen spektralen Bereich für Nanopartikel mit Durchmessern kleiner 7 nm gültig.[53] Die COULOMBSche Anziehungskraft zwischen den ausgelenkten Elektronen und den ortsfesten positiven Atomrümpfen führt wiederum zu einer rückstellenden Kraft, welche die beweglichen La-

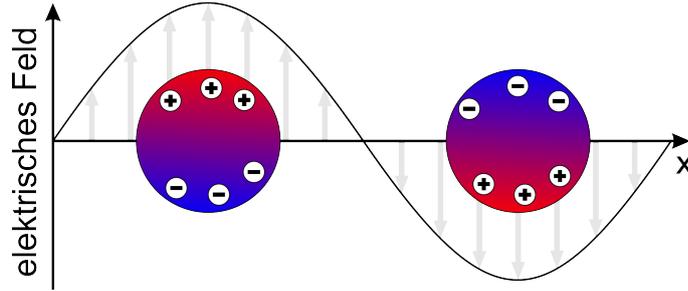


Abbildung 2.2: Das oszillierende elektrische Feld der externen elektromagnetischen Welle führt zu einer oszillierenden kollektiven Auslenkung der Leitungselektronen innerhalb des Metallnanopartikels.

Träger wieder in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt. Die Bewegung der Elektronen entspricht hierbei einem gedämpften Oszillator, da sie nicht abrupt abgebremst werden, sondern über den Ausgangszustand hinaus durchschwingen. Letztendlich entsteht dadurch eine Ladungsträgerdichteoszillation innerhalb des Leitungsbandes im Metallnanopartikel, vergleiche Abbildung 2.2. Diese Oszillation wird als lokalisiertes Oberflächenplasmon bezeichnet (LSP, engl.: *localized surface plasmon*). Die Oszillation besitzt die Eigenfrequenz ω_p . Diese wird auch als Plasmafrequenz bezeichnet und hängt von der Ladungsträgerdichte n , der Elementarladung e , der elektrischen Permittivität des Vakuums ϵ_0 , sowie der effektiven Masse des Elektrons m ab.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (2.1)$$

Im Plasmamodell wird bei ω_p die Elektron-Elektron-Streuung, ebenso wie die Elektron-Phonon-Streuung vernachlässigt und in gewisser Weise über die Einführung der effektiven Masse m anstelle der Ruhemasse eines Elektrons m_e berücksichtigt.[52] Die Gleichung 2.2 gibt einen Ausdruck für den DRUDE-Term $\epsilon_D(\omega)$. Dieser stellt den frequenzabhängigen Anteil der Permittivität dar, der ausschließlich durch freie Leitungselektronen hervorgerufen wird. Dabei ist ω die Frequenz des Lichts und Γ eine phänomenologische Dämpfungskonstante.

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.2)$$

Bei vielen Metallen, wie unter anderem Gold, können neben dieser Plasmaschwingung zudem auch Interbandübergänge angeregt werden. Bei Gold können Übergänge vom energetisch tiefer liegenden 5d- in das 6sp-Band bereits bei Energien von etwa 2,4 eV initiiert werden, wie es aus Abbildung 2.3 ersichtlich ist.[54, 55] Diese Wechselwirkung muss zur vollständigen Beschreibung der Permittivität $\epsilon(\omega)$ des Materials berücksichtigt werden. Die Permittivität kann über die elektrische Suszeptibilität χ ausgedrückt werden, wobei χ ein Maß für die elektrische Polarisation P bei einem angelegten elektrischen

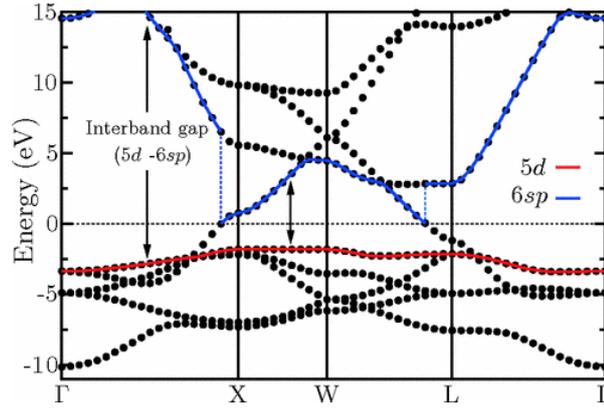


Abbildung 2.3: Mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete relativistische Bandstruktur von Gold. Das FERMI-Niveau wurde auf 0 eV gesetzt. Zur Führung des Auges sind das vollständig besetzte 5d-Valenzband in rot und die unbesetzten Zustände des 6sp-Leitungsbands in blau farblich hervorgehoben. Mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society.[56]

Feld E ist, vergleiche Gleichung 2.3.

$$\chi = \epsilon_0 \frac{P}{E} \quad (2.3)$$

Über die elektrische Suszeptibilität setzt sich die Permittivität $\epsilon(\omega)$ durch die Linearkombination eines Intrabandanteils, dem DRUDE-Term χ_D , und einem Interbandanteils χ_{IB} zusammen, wie in Gleichung 2.4 dargestellt ist.[53]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_D(\omega) + \chi_{IB}(\omega) \quad (2.4)$$

Der Dämpfungsfaktor Γ aus Gleichung 2.2 fasst die Einflüsse aller Streuprozesse der Elektronen im Volumenmaterial zusammen. Diese sind vor allem Elektron-Elektron-, sowie Elektron-Phonon- und Elektron-Defekt-Streuung. Für den Fall nanopartikulärer Materie hat ebenso der Elektron-Oberfläche-Streuprozess einen dominierenden Einfluss, da sich die Ausdehnung des Materials der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen nähert bzw. unterschreitet. Hierbei kann die Energie des lokalisierten Oberflächenplasmons in die Anregung der Metall-Ligand-Komplexe an der Oberfläche übertragen werden.[57] Wird das Partikel kleiner, steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und somit nimmt dieser Einfluss an Stärke zu, vergleiche Gleichung 2.5. Hierbei ist r der Radius des Partikels, Γ_0 der Dämpfungsfaktor des Volumenmaterials, A ein theorieabhängiger Faktor und v_f die Elektronengeschwindigkeit am FERMI-Niveau.

$$\Gamma(r) = \Gamma_0 + \frac{A v_f}{r} \quad (2.5)$$

Somit zeigt sich, dass für sehr kleine Partikel $\epsilon(\omega, r)$ nicht ausschließlich von der Frequenz ω , sondern ebenso vom entsprechenden Partikelradius r abhängig ist. Dieser Größenbereich wird als *intrinsisches Regime* bezeichnet und liegt für Metalle bei Partikeldurchmessern kleiner als 10 nm.[53] Für Gold liegt der entsprechende Durchmesser bei etwa

8,5 nm.[58] Die zunehmende Dämpfung der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz mit abnehmendem Radius führt zu einer Verbreiterung der LSPR-Absorptionsbande bei zugleich abnehmender Intensität.

Für Partikel im intrinsischen Regime ist der Extinktionskoeffizient κ durch Gleichung 2.6 gegeben.[59] Hierbei ist N die Anzahl der Partikel, V das Partikelvolumen, ϵ_m die Permittivität des umgebenden Mediums, ϵ_1 der Real- und ϵ_2 der Imaginärteil der Permittivität des Partikels.

$$\kappa = \frac{18\pi NV \sqrt{\epsilon_m^3}}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_2(\omega, r)}{[\epsilon_1(\omega, r) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega, r)^2} \quad (2.6)$$

Für den Resonanzfall $\epsilon_1(\omega, r) \approx -2\epsilon_m$ wird die Extinktion κ maximal, da $\epsilon_2(\omega, r)$ näherungsweise vernachlässigbar klein ist und in der Nähe der Resonanzfrequenz nicht stark variiert. Durch Einsetzen dieser Resonanzbedingung in den DRUDE-Term (Gleichung 2.2) lässt sich ein Ausdruck für die Resonanzfrequenz ω_{res} herleiten. Dabei ist $i\Gamma\omega_{\text{res}}$ in erster Näherung vernachlässigbar klein und wird als Null genähert.

$$-2\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_{\text{res}}^2 + 0} \quad (2.7)$$

$$\omega_{\text{res}}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\epsilon_m} \quad (2.8)$$

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} \quad (2.9)$$

Einsetzen der Plasmafrequenz ω_p ergibt die Gleichung 2.10.

$$\omega_{\text{res}} = \frac{\sqrt{\frac{n\epsilon^2}{\epsilon_0 m}}}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}} \quad (2.10)$$

Durch die Gleichung 2.10 ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten für die spektrale Lage der Resonanzfrequenz, vergleiche Abbildung 2.4.

1. Nimmt die Permittivität des umgebenden Mediums ϵ_m zu, nimmt die Resonanzfrequenz ω_{res} ab. Da die Frequenz reziprok proportional zur Wellenlänge ist, wird λ_{res} somit größer. Aus diesem Grund verschiebt sich mit zunehmendem ϵ_m die LSPR-Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen; Sie schiebt *bathochrom*.
2. Mit zunehmender Ladungsträgerdichte n im Partikel nimmt die Plasmafrequenz ω_p zu und somit auch die Resonanzfrequenz ω_{res} . Die LSPR-Absorptionsbande schiebt daher zu kleineren Wellenlängen; Sie schiebt *hypsochrom*.

Ist der Partikeldurchmesser größer als etwa 10 nm, liegt die Längenausdehnung im Größenbereich des sogenannten *extrinsischen Regimes*. In diesem Größenregime nimmt $\epsilon(\omega)$ den Wert der Permittivität des entsprechenden Volumenmaterials an und ist somit keine Funktion des Durchmessers. Mit weiter zunehmender Größe ist die quasi-statische Näherung immer weniger zutreffend, wodurch zusätzlich höhere Moden angeregt werden. Das

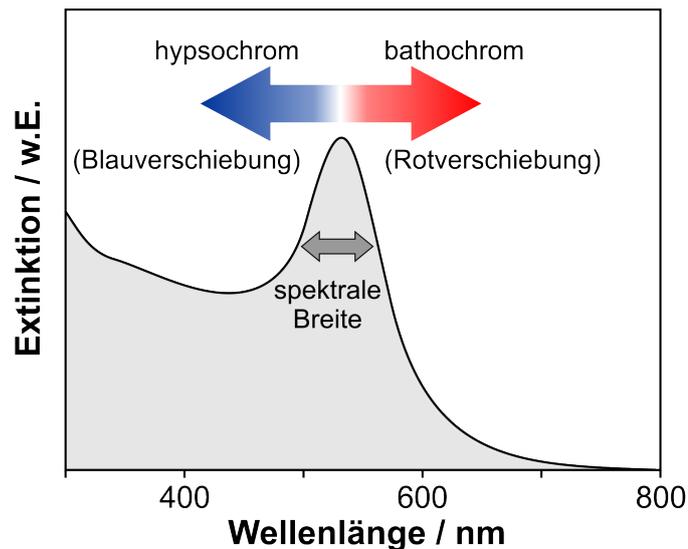


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Extinktionsspektrums von Goldnanopartikeln zur Begriffsklärung. Die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz von Metallnanopartikeln erzeugt eine intensive Extinktion. Viele Größen zeigen Einfluss auf die Lage und Form der Extinktionsbande. Sowohl die Größe, Form und Materialzusammensetzung der Nanopartikel als auch die Permittivität ihrer direkten Umgebung nehmen Einfluss auf die spektrale Lage, Breite und Intensität der Extinktion.

führt letztendlich zu einer höheren Dämpfung der LSPR innerhalb des Nanopartikels, also einer Vergrößerung der spektralen Breite der LSPR-Absorptionsbande. Zugleich resultiert eine bathochrome Verschiebung dieser Absorption, da die entsprechenden höheren Moden bei niedrigeren Energien absorbieren.[57] Bei deutlich anisotropen Partikelmorphologien, wie z. B. zylinderförmigen Kristalliten, können unterschiedliche Dipolmoden angeregt werden. So können einerseits die longitudinale Mode entlang der Längsachse und andererseits orthogonal hierzu die transversale Mode angeregt werden.[60] Somit hat auch die Partikelmorphologie einen signifikanten Einfluss auf die LSPR.

2.3 Experimentelle Durchführungen

2.3.1 Synthese hydrophober quasi-sphärischer Goldnanopartikel

Reduktion in organischer Phase ohne Kristallkeime

Die Syntheseprozedur zur Herstellung monodisperser Oleylamin-stabilsierter Goldnanopartikel *via* Reduktion von Tetrachloroaurat(III)trihydrat wurde auf Grundlage der Synthesevorschrift von PENG *et al.* entwickelt.[30] In einer aufskalierten Synthesevariante wurde Tetrachloroaurat(III) Trihydrat (0,8 g, 2 mmol) in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (40 mL) und Oleylamin (40 mL) gelöst. Die klare Lösung wurde bei intensiver Durchmischung für mindestens 20 min in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Eine weitere Lösung, bestehend aus *tert*-Butylaminboran (348 mg, 4 mmol) in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin

(4 mL) und Oleylamin (4 mL), wurde unter intensivem Rühren innerhalb von etwa 15 s in die bereits vorgekühlte Goldlösung injiziert. Die Reaktionslösung wurde anschließend für weitere 2 h bei 0 °C gerührt. Durch Zugabe von Aceton (\approx 640 mL) wurden die Goldnanopartikel präzipitiert, das Gemisch zentrifugiert (5 min, 5000 g) und der Überstand abdekantiert. Der Feststoff wurde ein weiteres Mal in Toluol gelöst, mit Aceton präzipitiert und durch Zentrifugation abgetrennt. Abschließend wurde das Produkt in Toluol (40 mL) dispergiert.

Durch Variation der Reaktionstemperatur (0 – 35 °C) konnte der Partikeldurchmesser zwischen 2 bis 6 nm eingestellt werden. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto kleiner sind die resultierenden Goldnanopartikel. Für Details zur Abschätzung der Partikeldurchmesser siehe Abbildung 2.6 auf Seite 28.

Zusätzliche Aufreinigung der Golddispersion durch Extraktion

Zur Abtrennung polarer und ionischer Bestandteile, wie z. B. ungebundener Cl⁻-Ionen, aus der Golddispersion kann ein zusätzlicher Aufreinigungsschritt an die Goldnanopartikelsynthese angeschlossen werden. Hierzu wurde das Gold nach dem letzten Präzipitations-Zentrifugation-Schritt (10 mg Au) in Hexan (20 mL) dispergiert. Nach Zugabe von Oleylamin (200 μ L) wurde mit Natriumcarbonatlösung (3 x 20 mL, 0,1 M) und deionisiertem Wasser (3 x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Druckluft auf ca. 10 mL eingengt und mit Ethanol versetzt, um die Goldnanopartikel zu präzipitieren. Nach Zentrifugation (5 min, 5000 g) wurde das Produkt abschließend in Toluol (\approx 10 mL) dispergiert.

Synthese größerer Goldnanopartikel durch keimvermitteltes Wachstum

Nach einer modifizierten Synthesevorschrift von ZHU *et al.* wurden Goldnanopartikel mit Durchmessern größer als 6 nm durch keimvermitteltes Wachstum hergestellt.[31] Für eine typische Synthese von 8 nm Goldnanopartikeln wurde Tetrachloroaurat(III) Trihydrat (0,2 g, 0,5 mmol) in einer Mischung aus Octadecen (16 mL) und Oleylamin (16 mL) gelöst. Zuvor hergestellte und aufgereinigte Oleylamin-stabilisierte Goldnanopartikel (30 mg, 5 nm) wurden als Lösung (in Toluol) zugegeben und die Reaktionslösung wurde innerhalb von 10 min auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionstemperatur wurde für weitere 2 h auf 80 °C gehalten. Die Goldnanopartikel wurden mit Aceton präzipitiert, zentrifugiert (5 min, 5000 g) und abschließend in Toluol dispergiert.

Zur Herstellung unterschiedlicher Durchmesser kann zum einen die Menge des Tetrachloroaurat(III) Trihydrats sowie die Menge der Kristallkeime variiert werden. Zum anderen ist auch eine Iteration des Aufwachsschrittes möglich, um den Partikeldurchmesser zu erhöhen.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

2.4.1 Quasi-sphärische Goldnanopartikel

Durch die Reduktion von Tetrachloraurat(III) durch *tert*-Butylaminboran können in Gegenwart von Oleylamin hydrophobe Goldnanopartikel (AuNPs) mit quasi-sphärischer Partikelmorphologie erzeugt werden. Eine exemplarische Partikelcharge ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung ist mit $(5,6 \pm 0,4)$ nm sehr schmal und monodispers. Bei genauer Betrachtung fallen einige koaleszierte Aggregate in der Probe auf. Dies ist ein Effekt, der während der Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eintritt und nicht in der Partikeldispersion vorliegt. Durch zu starkes Aufreinigen der Partikel vor der Probenpräparation können zu viele Liganden von der Oberfläche entfernt werden. In Kombination mit der hohen Oberflächendiffusität von Gold können die Partikel somit bei der Präparation schnell koaleszieren. In dynamischen Lichtstreuexperimenten wurde entsprechend gezeigt, dass die Goldnanopartikel separiert voneinander vorliegen. Hierbei ergab sich für die Dispersion ein äußerst kleiner Polydispersitätsindex von 0,06 und ein hydrodynamischer Radius von etwa $(6,3 \pm 1,6)$ nm. Der Polydispersitätsindex (PI) ist ein Maß für die Breite einer Verteilung, in diesem Fall für die Partikelgrößenverteilung. Eine Dispersion perfekt monodisperser Partikel hätte einen PI von Null. Der PI liegt für eine enge Verteilung im Bereich von ca. 0,0 – 0,2, für eine breite Verteilung bei ca. 0,2 – 0,5 und für eine sehr breite Verteilung bei über 0,5. Der hydrodynamische Radius ist etwas größer als der elektronenmikroskopisch bestimmte Durchmesser, da in der dynamischen Lichtstreuung auch die Liganden und die nicht-abstreifbare Solvatationshülle mitbestimmt werden. Auch wenn die Goldnanopartikel bei relativ niedriger Vergrößerung sphärisch erscheinen, sind sie bei genauerer Betrachtung keine perfekten Kugeln, vergleiche Abbildung 2.5B. In der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie sind zum einen die hohe Kristallinität und zum anderen Kristalldefekte zu erkennen (siehe Pfeil). Diese Zwillings Ebenen und Stapelfehler sind in der überwiegenden Mehrzahl der Partikel zu finden. Für den anderen Teil der Partikel kann allerdings nicht geschlossen werden, dass in jenen keine Zwillings Ebenen existieren würden, nur weil diese nicht zu beobachten sind. Das kann aus der Orientierung der Nanopartikel und dem entsprechenden Aufnahmewinkel resultieren. In der Literatur ist die Existenz dieser Zwillings Ebenen bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt und beschrieben. Nanopartikel aus Edelmetallen, die ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter (*fcc*) aufweisen, liegen überwiegend nicht einkristallin vor. Vielmehr bestehen die synthetisierten Proben aus einer Mischung nur weniger Einkristalle mit vielen Partikeln, die eine oder mehrere Zwillings Ebenen bzw. Stapelfehler aufweisen. Für mehr Details sei auf die Zusammenstellung von MARKS verwiesen.[61] Die Art der Verzwilligung hat signifikanten Einfluss auf die letztendliche Partikelmorphologie. Gold kristallisiert kubisch flächenzentriert und weist sehr häufig eine oder fünf Spiegelebenen in den $\{111\}$ -Ebenen auf.[62, 63] Die häufigsten Partikelmorphologien sind in der D_{5h} - oder I_c -Symmetriegruppe, wie z. B. das pentagonal-bipyramidale Dekaeder und das Ikosaeder. Diese Partikelformen können aus $\{111\}$ -Flächenverknüpften Tetraedern aufgebaut werden. Die genannten Vertreter sind entsprechend aus fünf bzw. zwanzig

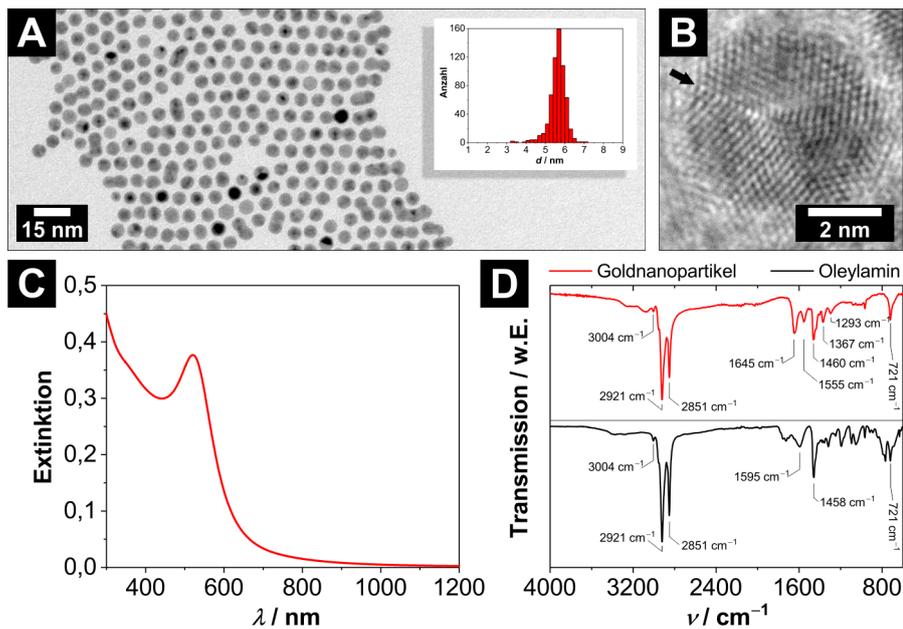


Abbildung 2.5: (A) Elektronenmikroskopische Aufnahme von exemplarischen, quasi-sphärischen Goldnanopartikeln, die mit Oleylamin stabilisiert sind. Das Inlay zeigt die entsprechende Partikelgrößenverteilung, die mit $(5,6 \pm 0,4)$ nm sehr schmal ist. (B) HRTEM Aufnahmen eines typischen Goldnanopartikels. Der schwarze Pfeil verdeutlicht die Lage einer der Zwillingsebenen, die das Nanopartikel in mehrere Domänen unterteilen. (C) Vis-NIR Extinktionsspektrum der Goldnanopartikel in Toluol. (D) IR-Spektrum der Oleylamin-funktionalisierten Goldnanopartikel im direkten Vergleich zum IR-Spektrum von reinem Oleylamin.

Tetraedern zusammengesetzt. Diese Tetraederanordnungen sind nicht exakt raumerfüllend. Für den Fall der pentagonalen Bipyramide bleibt eine Lücke von etwa $7,35^\circ$ bei zyklischer Anordnung der fünf Tetraeder.[63] Diese Lücke führt zu Gitterspannungen und Versetzungen im Kristall.

In der Vis-NIR-Extinktionsspektroskopie erzeugt das lokalisierte Oberflächenplasmon im Spektralbereich der Resonanzwellenlänge — für diese Goldnanopartikelgröße bei etwa $500 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$ — eine intensive Extinktion, vergleiche Abbildung 2.5C. Die Absorption unterhalb 400 nm ist den Interbandübergängen zuzuordnen. Die Extinktion nimmt bei sehr langen Wellenlängen stark ab. Da kein Streuuntergrund zu beobachten ist, sollten keine signifikanten Mengen größerer Nanopartikel oder Nanopartikelaggregate vorliegen. Verantwortlich sind hierfür die langen, sterisch anspruchsvollen Kohlenwasserstoffketten der Oleylaminliganden, die auf der Oberfläche der Goldnanopartikel gebunden sind und somit die Nanopartikel in unpolaren Lösungsmitteln stabilisieren. Die Stabilität der erzeugten Goldkolloide ist dabei äußerst hoch. Selbst hoch konzentrierte Dispersionen mit Massenkonzentrationen von $\beta(\text{Au}) > 30 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ können ohne Anzeichen für Agglomeration erzeugt und über Wochen hinweg gelagert werden. In der Tat wurde das Vorhandensein von Oleylaminmolekülen auf den Nanopartikeln mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen. In Abbildung 2.5D ist ein IR-Spektrum der Goldnanopartikel dem IR-Spektrum von reinem Oleylamin gegenübergestellt. Die starken Absorptionen bei $\nu = 2921 \text{ cm}^{-1}$ und 2851 cm^{-1} werden durch die asymmetrischen $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ und symmetrischen $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ Valenzschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen der langen aliphatischen Kohlenwasserstoffkette erzeugt. Die sehr schwach ausgeprägten Absorptionen im Bereich 3300 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} entsprechen N–H-Valenzschwingungen der Amingruppe. Die mittelstarke, breite Bande bei 1595 cm^{-1} wird beim reinen Oleylamin durch die Deformationsschwingung $\delta(\text{NH}_2)$ der Amingruppe und die starke Bande bei 1458 cm^{-1} durch die Deformationsschwingung $\delta(\text{CH}_2)$ der CH_2 -Gruppen erzeugt. Die mittelstarke Bande bei 721 cm^{-1} liegt im typischen Bereich für die C=C-Valenzschwingung von *cis*-ständigen Alkenen.[64, 65] Bis auf Änderungen im Fingerprintbereich ähneln sich die Spektren vom Oleylamin und den Goldnanopartikeln sehr stark und zeigen beide die charakteristischen Schwingungen von Oleylamin. Im Fingerprintbereich sind bei den Goldnanopartikeln deutlich weniger bzw. abgeschwächte und stark verbreiterte Absorptionen zu erkennen. Dies und auch die zusätzliche mittelstarke Absorption bei 1645 cm^{-1} können ein Effekt der Koordinierung der Amingruppe auf der metallischen Goldoberfläche sein. Letztendlich kann aus diesen Beobachtungen geschlussfolgert werden, dass Oleylamin als Ligand auf der Goldnanopartikeloberfläche koordiniert ist.

Zusammengefasst weisen die hergestellten Goldnanopartikel eine quasi-sphärische Partikelmorphologie auf. Die Partikelgrößenverteilung ist sehr schmal und die einzelnen Goldnanopartikel weisen Verzwilligungen auf. Auf der Oberfläche koordinierende Oleylaminmoleküle führen zur sterischen Abstoßung zwischen den Partikeln und sorgen somit für die kolloidale Stabilität.

2.4.2 Einstellung der Partikelgröße durch die Synthesetemperatur

Die Größe der Goldnanopartikel ist im Bereich von etwa 7 nm bis 2 nm durch Variation der Synthesetemperatur (0 °C bis 35 °C) einstellbar. Die Herstellung größerer Goldnanopartikel erfordert den Einsatz von keimvermitteltem Wachstum, in dem zusätzliches Gold schrittweise auf vorgelegte Goldnanopartikel aufgewachsen wird. Die Parameter werden hierzu so gewählt, dass neben der gewünschten Sekundärnukleation möglichst keine primäre Nukleation erfolgt. Durch geringe Monomerkonzentrationen und langsame Reduktion wird eine schmale Partikelgrößenverteilung gewährleistet. PENG *et al.* haben 2008 einen nahezu perfekt linearen Zusammenhang zwischen der Synthesetemperatur und den erhaltenen Goldnanopartikeldurchmessern beschrieben. Der Bereich der Durchmesser erstreckte sich in ihrem Bericht von 9,5 nm bis 2,4 nm bei entsprechenden Synthesetemperaturen von 2 °C bis 40 °C.[30] In Abbildung 2.6 sind die Durchmesser aus der Literatur den hier reproduzierten Synthesen gegenüber gestellt. Die Literaturwerte konnten nicht reproduziert werden. Die erhaltenen Durchmesser weichen deutlich von denen aus der Literatur ab. Das könnte darauf hindeuten, dass die Synthesebedingungen nicht optimal reproduziert werden konnten. Es besteht keine lineare Abhängigkeit. Vielmehr ist der Durchmesser im Temperaturbereich zwischen 6 °C und 35 °C nur über einen sehr kleinen Längenbereich einstellbar. Erst bei Temperaturen um 0 °C nimmt der Durchmesser bis auf ca. 6 nm zu. Dabei ist eine relativ große Variation innerhalb der 0 °C-Synthesen zu beobachten. Dies kann durch sehr kleine Temperaturschwankungen im Reaktionsbereich resultieren. PENG *et al.* geben keine Begründung, warum der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Reaktionstemperatur linear sein sollte. Interessanterweise wurden im Jahr 2016 in der gleichen Gruppe um SHOUHENG SUN 4 nm Goldnanopartikel — zur Erzeugung von Au-Fe₃O₄ Heterostrukturen — bei 4 °C hergestellt und nicht bei den von PENG *et al.* beschriebenen ≈ 30 °C.[18] Größere Goldnanopartikel wurden ausschließlich durch keimvermitteltes Wachstum erzeugt.

Eine weitere Reduktion der Synthesetemperatur durch beispielsweise Kältemischungen[66] aus Diethylenglycol (-10 °C) oder Benzylalkohol (-15 °C) mit flüssigem Stickstoff, um größere Goldnanopartikel zu erzeugen, ist nicht möglich. Denn bei Temperaturen von <0 °C kristallisiert das Oleylamin in der Reaktionsmischung zum Teil aus und die Viskosität der Mischung nimmt stark zu. Somit ist keine homogene Durchmischung der Reaktionslösung mehr gegeben. Die Auswirkung ist ein sehr polydisperses Produkt. Als vielversprechende Alternative zur Synthese in einem einzigen Schritt bietet sich das keimvermittelte Wachstum in mehreren Schritten an. So konnten bei Erhalt einer schmalen Partikelgrößenverteilung Goldnanopartikel mit Durchmesser von über 13 nm durch Aufwachsen von weiterem Gold auf bereits erzeugte und aufgereinigte Goldnanopartikel dargestellt werden.

Die Partikelgrößenverteilung innerhalb einer jeden Charge für sich gesehen ist äußerst schmal. So können ohne post-synthetische Verfahren, wie dem gröÑenselektiven Auftrennen durch Zentrifugation — was die Gesamtausbeute verringert — Partikelgrößenverteilungen mit Standardabweichungen von nur 6 % erzielt werden. Daher können durch simple post-synthetische Auswahl Goldnanopartikelchargen mit einer bestimm-

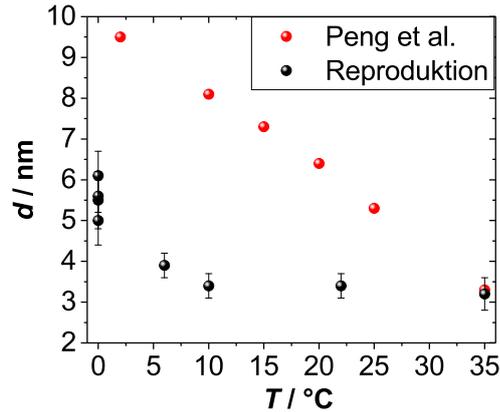


Abbildung 2.6: Gegenüberstellung der erhaltenen Partikeldurchmesser quasi-sphärischer Goldnanopartikel aus reproduzierten Synthesen und den aus der Literatur entnommenen Werten als Funktion der Synthesetemperatur. (Rot) Aus der Literatur entnommene Werte,[30] (schwarz) einige Werte aus reproduzierten Synthesen.

ten Partikelgröße und zugleich sehr schmalen Partikelgrößenverteilung erhalten werden. In Abbildung 2.7 ist eine Auswahl verschieden großer Goldnanopartikel dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht die hohe Güte der Goldnanopartikel in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung.

Zusammenfassend konnte die von PENG *et al.* beschriebene gezielte Synthese unterschiedlicher Partikeldurchmesser durch das Einstellen der Synthesetemperatur nur über einen kleinen Größenbereich reproduziert werden. Dennoch eröffnet die Synthese in Kombination mit einem keimvermittelten Wachstum den Zugang zu verschiedenen großen Goldnanopartikeln:

1. Durch post-synthetische Auswahl der Partikelchargen können Goldnanopartikel mit verschiedenen großen Durchmessern erhalten werden. Die Partikelgrößenverteilung innerhalb einer jeden Partikelcharge ist sehr schmal.
2. Durch Kombination der einschrittigen Synthese mit einem konsekutiven Aufwachs-schritt, der iterativ wiederholt werden kann, können Goldnanopartikel mit Durchmessern zwischen 2 bis über 13 nm hergestellt werden.

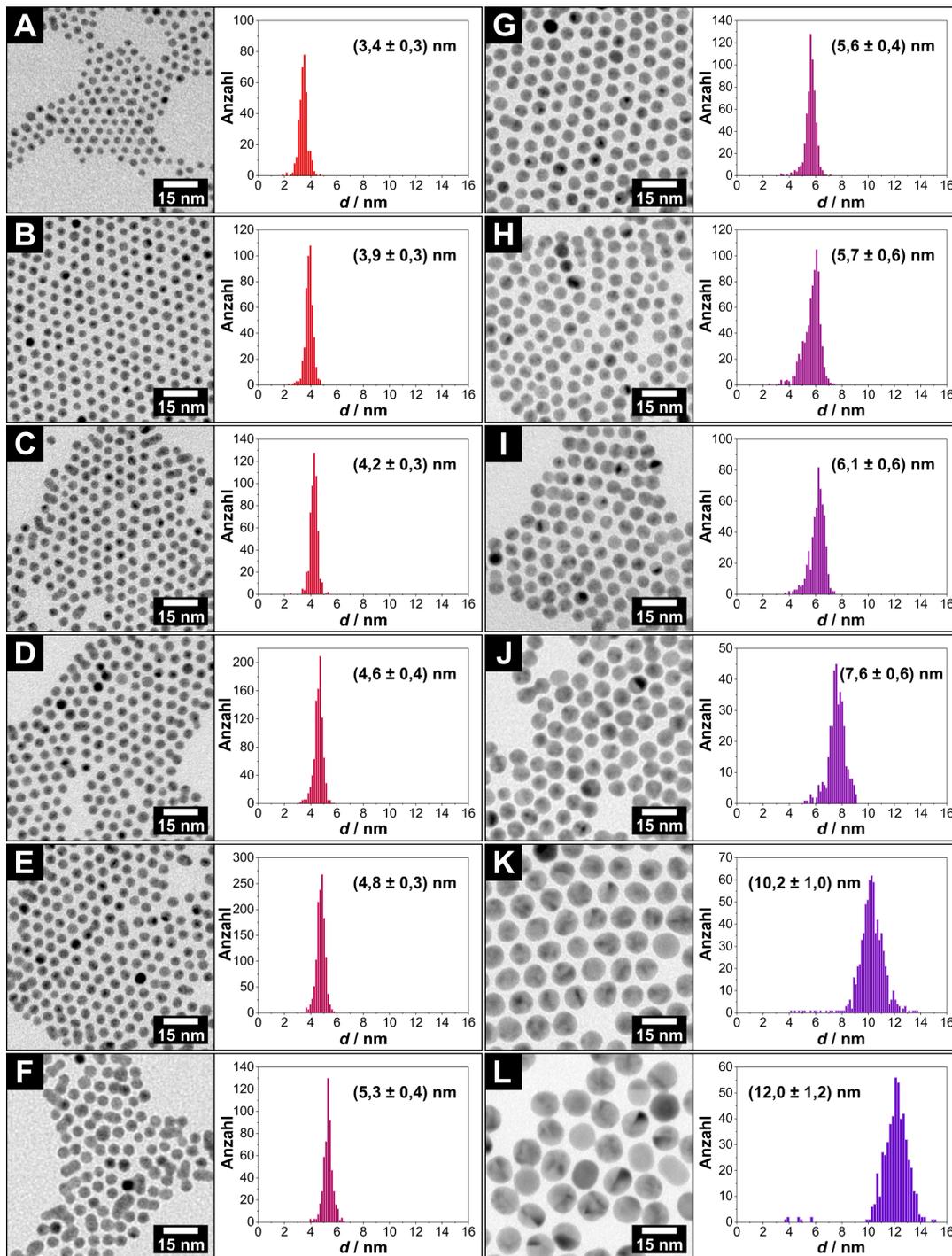


Abbildung 2.7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen und die daraus bestimmten Partikelgrößenverteilungen quasi-sphärischer Goldnanopartikel mit zunehmendem Partikeldurchmesser. Im Falle von (A – I) wurden die Goldnanopartikel in einer einstufigen Synthese und in (J – L) durch keimvermitteltes Wachstum synthetisiert.

2.4.3 Verhalten der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz der Goldnanopartikel in Abhängigkeit der Partikelgröße

Wie in Abbildung 2.8 dargestellt, ist die spektrale Lage der LSPR-bedingten Extinktion für kleine Goldnanopartikel mit Durchmessern kleiner als etwa 7 nm deutlich vom Partikeldurchmesser abhängig. In erster Näherung schiebt die Resonanzwellenlänge mit zunehmendem Partikeldurchmesser d um etwa $6,4 \frac{\text{nm}}{\text{nm}}$ bathochrom. Die absolute Lage des Maximums liegt bei $\lambda_{\text{LSPR-max}} = 6,4 \frac{\text{nm}}{\text{nm}} \cdot d + 484,8 \text{ nm}$. Bei Durchmessern zwischen 7 nm bis 13 nm hingegen bleibt die Resonanzwellenlänge in erster Näherung konstant bei etwa 529 nm und ist somit unabhängig vom Partikeldurchmesser. Wie im theoretischen Abschnitt erläutert, trifft für alle diese Goldnanopartikel die quasi-statische Näherung zu, da ihre Durchmesser sehr viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind. Daher wird in guter Näherung ausschließlich die Dipolmode angeregt. Zudem ist das umgebende Medium für alle Goldnanopartikel gleich, Oleylamin als Ligand direkt auf der Oberfläche und Toluol als Lösungsmittel. Es sollte sich somit keine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Partikeldurchmesser zeigen, sprich die Resonanzwellenlänge sollte durchweg konstant sein. Die dennoch beobachtete Abhängigkeit für Goldnanopartikel mit Durchmessern unter 7 nm hat ihren Ursprung darin, dass die Permittivität vom Gold in diesem Größenbereich nicht der Permittivität vom Volumenmaterial entspricht, sondern eine größenabhängige Funktion wird: $\epsilon(\omega, r)$. In dieser Größenordnung liegen die Goldnanopartikel also im intrinsischen Regime. Wie im Unterabschnitt 2.2.1 beschrieben, führen die Oberflächenstreuprozesse mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern zu einer Dämpfung der LSPR und somit zu einer hypsochromen Verschiebung und Verbreiterung der Extinktion.

Neben der spektralen Lage, verändert sich zudem die Form der LSPR-Absorptionsbande in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. In Abbildung 2.9 sind die Extinktionsspektren von 2,4 nm bis 12,2 nm großen Goldnanopartikel dargestellt. Hierzu wurden die Spektren auf $\lambda = 400 \text{ nm}$ normiert, um diese bei möglichst gleicher Au(0)-Konzentration miteinander vergleichen zu können.[67] Drei Tendenzen sind zu beobachten: (1) Mit zunehmendem Partikeldurchmesser nimmt die Extinktion bei der Resonanzwellenlänge signifikant zu. (2) Zugleich nimmt die spektrale Breite der LSPR-Absorptionsbande mit zunehmendem Partikeldurchmesser ab. (3) Die Extinktion bei $\lambda < 400 \text{ nm}$ nimmt mit zunehmendem Partikeldurchmesser ab. Die zu beobachtende abnehmende Extinktion bei $\lambda < 400 \text{ nm}$ ist vermutlich ein Effekt unterschiedlicher Mengen Oleylamin. Die Extinktionsspektren sind auf eine annähernd gleiche Menge von Goldatomen normiert. Deshalb haben die kleineren Nanopartikel bei gleicher Gesamtgoldmenge eine viel größere Gesamtoberfläche als die größeren. Dementsprechend ist auch die Gesamtmenge an Ligand viel höher und damit verbunden also auch die Absorption vom Oleylamin bei Wellenlängen unter $\lambda < 400 \text{ nm}$. Die abnehmende spektrale Breite mit zunehmendem Partikeldurchmesser ist ein Effekt der Oberfläche vom Nanopartikel. Die Oberfläche des Nanopartikels kann als großer Kristalldefekt aufgefasst werden, an dem das lokalisierte Oberflächenplasmon dissipieren kann. Es kann die Energie z. B. in die koordinierenden Liganden transferieren. Dies hat somit starken Einfluss auf den Dämpfungsfaktor Γ . Je größer das Nanopartikel, desto kleiner ist das Verhältnis Oberfläche zu Volumen und da-

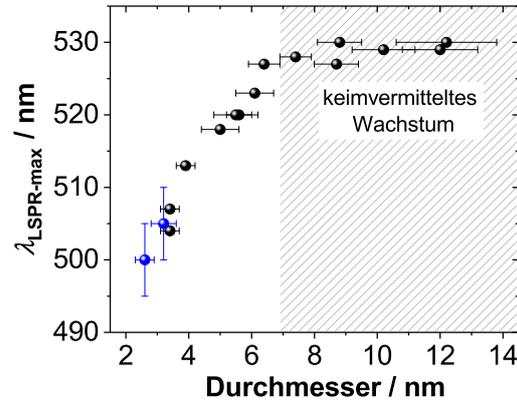


Abbildung 2.8: Die spektrale Lage vom Extinktionsmaximum der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz quasi-sphärischer, Oleylamin-stabilisierter Goldnanopartikel in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. Die blauen Datenpunkte kennzeichnen Proben, in denen die LSPR-bedingte Absorption noch kein definiertes Maximum, sondern lediglich eine Schulter aufweist. Die Goldnanopartikel im schraffierten Bereich wurden durch keimvermitteltes Wachstum erzeugt.

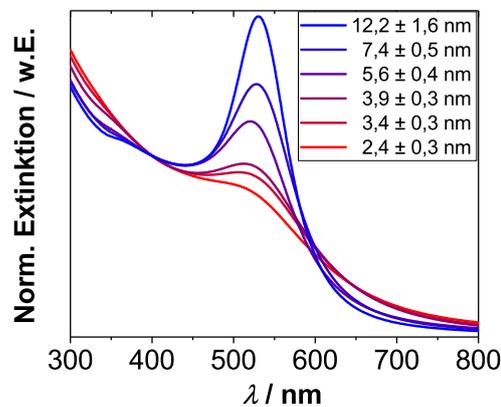


Abbildung 2.9: Normierte Extinktionsspektren einer Auswahl quasi-sphärischer Goldnanopartikel. Mit zunehmendem Durchmesser nimmt die Extinktion der LSPR-Absorptionsbande zu und die spektrale Breite ab. Durch die Normierung auf $\lambda = 400 \text{ nm}$ ist nach HENDEL *et al.* die $\text{Au}(0)$ -Konzentration der Proben näherungsweise gleich,[67] was den direkten Vergleich der Extinktionsspektren zulässt.

2 Goldnanopartikel

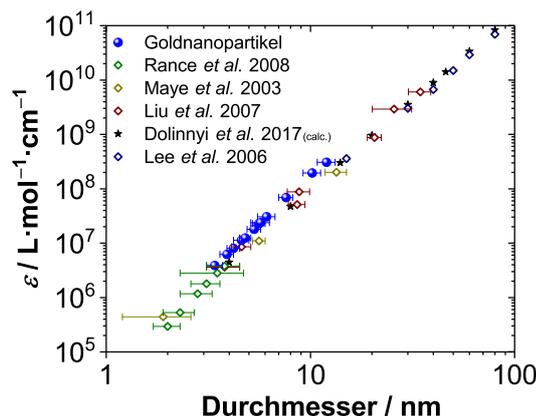


Abbildung 2.10: (Blau) Experimentell bestimmte Extinktionskoeffizienten ϵ quasi-sphärischer, Oleylamin-stabilisierter, in Toluol dispergierter Goldnanopartikel im direkten Vergleich mit Werten aus der Literatur. Zum Vergleich wurden Werte von RANCE *et al.*[68], MAYE *et al.*[69], LIU *et al.*[70], DOLINNYI *et al.*[71] und LEE *et al.*[72] genutzt. (Für eine tabellarische Auflistung der Werte siehe Tabelle 9.3 auf Seite 145.)

mit ist auch die Dämpfung geringer. Die signifikant zunehmende Extinktion bei größeren Nanopartikeln wird im Folgenden näher erläutert.

Die experimentell bestimmte Extinktion (gemessen im Maximum der LSPR-Absorptionsbande) ist in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser in Abbildung 2.10 im Vergleich zu Literaturwerten dargestellt. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgte wie von HIMSTEDT *et al.* beschrieben.[73] Hierzu wurden toluolische Nanopartikelstammlösungen mit definierter Partikelkonzentration der jeweiligen Goldnanopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern erzeugt. Die Partikelkonzentrationen wurden dabei mittels der Kombination aus Atomabsorptionsspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie errechnet. Mit Hilfe dieser Stammlösungen wurden Konzentrationsreihen erzeugt, deren lineare Regression die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ ermöglichte. Für Details vergleiche Abbildung 9.1 auf Seite 145. Der neue Datensatz passt sehr gut zu den Vergleichsdaten aus der Literatur und füllt die Lücke von Datenpunkten zwischen 4 nm bis 9 nm auf. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ vom Durchmesser der Goldnanopartikel ist in doppelt logarithmischer Auftragung in guter Näherung linear, vergleiche Abbildung 2.10. Die Steigung der linearen Regression für die Oleylamin-stabilisierten, quasi-sphärischen Goldnanopartikel in Toluol beträgt etwa $3,53 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}}$. Die Extinktion kann über $\epsilon = 3,53 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}} \cdot d + 5,13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$ berechnet werden. Der Wert liegt damit zwischen den Literaturwerten für 1-Dodecanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel in Toluol ($3,99 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}}$) und Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel in wässriger Dispersion ($3,32 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}}$).[68, 70] Nach der klassischen MIE-Theorie wird für den Bereich der RAYLEIGH-Näherung der Wechselwirkungsquerschnitt ausschließlich durch die Dipol-Mode bestimmt, weshalb der Extinktionskoeffizient theoretisch proportional zum Partikelvolumen sein sollte.[71] Dies ist in Gleichung 2.6 zu erkennen (Seite 21). Dass die Werte allesamt größer als 3 sind, liegt vermutlich an der schmaler werdenden

LSPR-Absorptionsbande, der nicht perfekt sphärischen Partikelmorphologie und den leicht unterschiedlichen Liganden sowie der Partikelgrößenverteilung. Für sehr große Goldnanopartikel werden zusätzlich noch weitere Moden angeregt, was aber für diese Partikelgrößen noch nicht der Fall ist.

Zusammenfassend wurde die Abhängigkeit der lokalisierten Plasmonresonanz vom Durchmesser der Goldnanopartikel für den Größenbereich von etwa 2 nm bis 12 nm gezeigt. Hierbei konnten die spezifischen Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Partikelgröße bestimmt werden, wobei im Bereich von 5 bis 10 nm eine Lücke in den Literaturwerten gefüllt werden konnte.

1. Für Goldnanopartikel mit Durchmessern kleiner 7 nm schiebt die Resonanzwellenlänge mit zunehmendem Durchmesser bathochrom. Mit Durchmessern größer 7 nm bleibt die spektrale Lage konstant.
2. Die Extinktion bei der Resonanzwellenlänge nimmt signifikant, jedoch nicht linear zum Partikelvolumen, mit zunehmendem Partikeldurchmesser zu.
3. Die spektrale Breite der LSPR-Absorptionsbande nimmt mit zunehmendem Durchmesser ab.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden hydrophobe Goldnanopartikel in quasi-sphärischer Partikelmorphologie mit verschiedenen Durchmessern synthetisiert und analysiert. Die Partikeldurchmesser konnten in einem schmalen Bereich durch die Synthesetemperatur eingestellt werden, während die Partikelgrößenverteilung durchgehend sehr schmal waren. Durch post-synthetische Selektion der Chargen konnten alle Partikelgrößen bis 6 nm erreicht werden. Zur Synthese größerer Goldnanopartikel wurde erfolgreich ein keimvermitteltes Wachstum angewendet. Die Oleylamin-stabilisierten Goldnanopartikel sind auch in hohen Partikelkonzentrationen über viele Wochen stabil und eignen sich daher sehr gut als Kristallkeime zum Aufwachsen anderer Materialien sowie aufgrund der sehr schmalen Partikelgrößenverteilung als Schlüsselpartikel für Schlüssel-Schloss-Experimente. Ergänzend wurden die qualitativ hochwertigen Goldnanopartikel zur experimentellen Bestimmung der Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Partikeldurchmesser genutzt. Die berechnete Abhängigkeit und die Größenordnung der Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich der Literaturwerte, wobei eine Lücke der Literaturwerte im Größenbereich zwischen 5 bis 10 nm gefüllt werden konnte.

3 Einfluss von Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumchalkogeniden auf Metallnanopartikel^a

Im folgenden Kapitel wird eine keimvermittelte Syntheseroute zur Erzeugung von Metall-Halbleiter Hybridnanopartikeln vorgestellt. Im Speziellen wird hierbei die Möglichkeit untersucht das Verhältnis von primärer zu sekundärer Nukleation und die Morphologie der Halbleiterdomäne durch Chloridionen zu steuern. Im ersten Schritt werden, wie in Kapitel 2 gezeigt, Goldnanopartikel als Kristallkeime erzeugt, auf die in einem zweiten Schritt Cadmiumsulfid bzw. Cadmiumselenid kontrolliert aufgewachsen wird. Es zeigt sich, dass Chlorid einen signifikanten Einfluss auf die Art der Nukleation beider Cadmiumchalkogenide und auch auf die Form der resultierenden Hybridnanopartikel hat. Ein partieller Austausch des üblichen Cd-Präkursors CdO durch CdCl₂ gibt Zugang zu stäbchenförmig, multistäbchenförmig, blütenartig und projektilartig geformten Strukturen, die sich weder durch den Einsatz von purem CdO allein, noch durch pures CdCl₂ erzeugen lassen. Des Weiteren zeigt sich, dass der Ansatz ebenso auf Kristallkeime bestehend aus anderen Materialien, wie Platin- oder Cobaltplatin, übertragen werden kann.

3.1 Stand der Technik

Eine übliche Syntheseroute für Metall-Halbleiter-Hybridnanopartikel ist das Aufwachsen einer oder mehrerer Metalldomänen auf zuvor hergestellte und aufgereinigte Halbleiternanopartikel, wie z. B. CdS-Au/Pt,[75, 76] CdSe-Au/Pd/Pt,[77, 78] PbTe-Au,[79] CdS/CdSe/CdTe-Au,[80–82] CoFe₂O₄-Ag,[83] oder TiO₂-Co.[84] Ebenso wurde der entgegengesetzte Syntheseweg, das Aufwachsen von Halbleiterdomänen auf Metallnanopartikeln, wie z. B. Au-MnO,^[14] Co-CdSe,[85] Au-PbS/PbSe,[86, 87] Au-Fe_xO_y,^[88, 89] oder Au-Cu₂Se,[90] genutzt, wenn auch erheblich seltener. Im Speziellen zum Au-CdS/CdSe-System haben ZHANG *et al.* CdS Stäbchen auf Goldnanopartikel aufgewachsen, für deren Wachstum sie einen *solution-liquid-solid* Mechanismus vorschlugen.[91] ZHANG *et al.* waren durch eine geschickte Reaktionsführung in Kombination mit Kationaustauschre-

^aDer Großteil dieses Kapitels wurde bereits in *Small* publiziert.[74]

aktionen in der Lage, nicht-epitaktische Kern-Schale Hybridnanopartikel bestehend aus CdS bzw. CdSe — oder sogar eine definierte Mischung aus beiden — auf AuNPs herzustellen.[92] Nach dem selben Prinzip waren LAMBRIGHT *et al.* in der Lage, qualitativ hochwertige Au-CdS Kern-Schale Hybridnanopartikel herzustellen, um die Lebenszeit von Exzitonen in diesem System zu studieren.[93] Alle diese aufgeführten Synthesen haben eine Gemeinsamkeit: Sie wurden in Abwesenheit von Halogenidionen durchgeführt. Der Einfluss von Chloridionen wurde lediglich auf die reinen Halbleiternanopartikel wie CdS, CdSe oder CdS/CdSe untersucht. Tatsächlich ist ihr Einfluss bezüglich Größe und Form der Cadmiumchalkogenide durchaus signifikant.[94–98] Bis 2016 wurde keine systematische Untersuchung des Einflusses von Chloridionen auf die Synthese der Metall-Halbleiter Hybridnanopartikel dieser Materialien publiziert.

3.2 Theoretische Grundlagen II

3.2.1 Die klassische Kristallisationstheorie

In klassischer Betrachtungsweise erfolgt die Kristallisation durch zwei aufeinander folgende Prozesse. Zuerst muss die Bildung eines Kristallisationskeims erfolgen, damit dieser anschließend durch fortlaufende Anlagerung einzelner Ionen, Atome bzw. Moleküle zum Kristall wachsen kann. Der notwendige Kristallisationskeim kann je nach System auf unterschiedliche Arten gebildet werden. Da derzeit noch keine Definition nach IUPAC zur Bezeichnung der Nukleationsarten existiert, sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Begrifflichkeiten nach MULLIN definiert werden, vergleiche hierzu Abbildung 3.1.[99] Im Prozess der *Sekundärnukleation* bildet sich ein sekundärer Kristallkeim durch Monomeranlagerung auf der Oberfläche kristalliner Materie. Falls die kristalline Materie beabsichtigt zugegeben wurde, so wird diese auch als *Impfkristall* bezeichnet. Im Gegensatz dazu bildet sich der Kristallkeim im Prozess der *Primärnukleation* ohne die Anwesenheit kristalliner Materie. Hierbei wird eine zusätzliche Unterscheidung zwischen *homogener* und *heterogener* Primärnukleation getroffen. Während in der homogenen Primärnukleation der Kristallkeim direkt aus der reinen Mutterlauge heraus ohne das Vorhandensein irgendeiner Oberfläche entsteht, nukleiert der Kristallkeim in der heterogenen Primärnukleation auf der Oberfläche eines nicht-kristallinen Materials, wie z. B. Staub. Allgemein ist die Nukleation aus einer homogenen Lösung eine *dreidimensionale (3D) Nukleation* und diejenige auf einer bereits vorhandenen Oberfläche eine *zweidimensionale (2D) Nukleation*. Aus thermodynamischer Sicht ist die Bildung eines Kristallkeims stets mit einem Energieaufwand verbunden. Deshalb läuft die 2D Nukleation — im Vergleich zur dreidimensionalen — bevorzugt ab, weil bereits eine stabile Nukleationsoberfläche existiert und somit der Energieaufwand geringer ist. Vor allem lokale strukturelle Inhomogenitäten, wie z. B. Fehlstellen, Versetzungen oder Korngrenzen, begünstigen die Nukleation. Zur thermodynamischen Beschreibung der 3D Nukleation kann die freie Enthalpie ΔG eines näherungsweise sphärischen Kristallkeims betrachtet werden.[99] Nach Gleichung 3.1 setzt sich ΔG additiv aus der freien Enthalpie der Oberfläche ΔG_S und der freien Enthalpie des Volumens ΔG_V vom Kristallkeim zusammen.

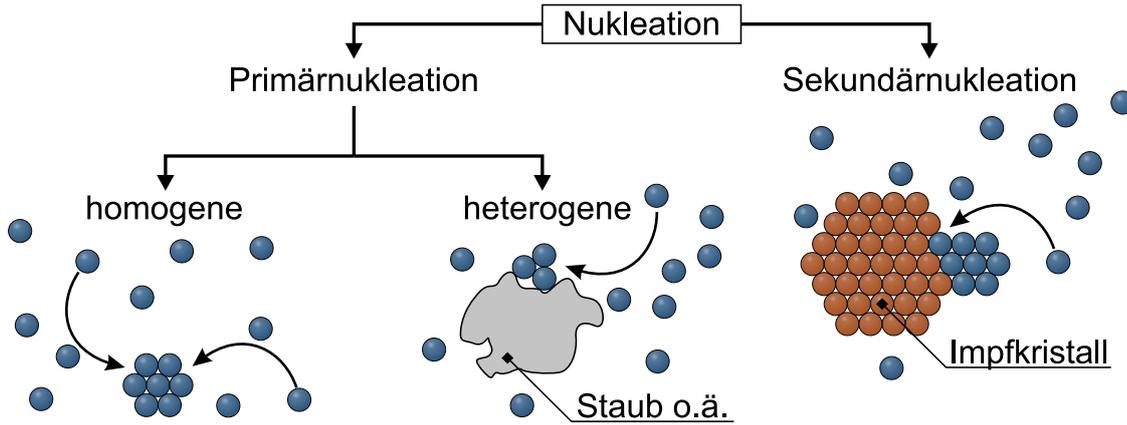


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der drei klassischen Nukleationsarten. Ein Kristallkeim kann (I) sowohl homogen aus der reinen Mutterlauge des Monomers heraus ohne Anwesenheit anderer Oberflächen, (II) auf der Oberfläche von nicht-kristallinen Fremdpartikeln, wie z. B. Staub oder Ähnlichem, oder aber (III) auf der Oberfläche kristalliner Materie entstehen.

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (3.1)$$

Wobei ΔG_S aus der entsprechenden Oberfläche O_{Kugel} in Kombination mit der Oberflächenenergie γ resultiert, vergleiche Gleichung 3.2. Der Parameter r ist der Radius des Kristallkeims.

$$\Delta G_S = O_{\text{Kugel}} \cdot \gamma = 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (3.2)$$

ΔG_V ergibt sich nach Gleichung 3.3 aus dem Volumen des Kristallkeims V_{Kugel} und ΔG_{normV} , der Änderung der freien Enthalpie des Volumens pro Einheitsvolumen. ΔG_{normV} ist wiederum von der Temperatur T , der Boltzmannkonstante k_B , der Übersättigung S und dem molaren Volumen v_m abhängig.

$$\Delta G_V = V_{\text{Kugel}} \cdot \Delta G_{\text{normV}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{-k_B T \ln S}{v_m} \quad (3.3)$$

Die freie Oberflächenenthalpie ist stets positiv, wohingegen die freie Volumenenthalpie stets negativ ist. Bei sehr kleinem r überwiegt der Oberflächenterm ($\Delta G_S \propto r^2$). Nimmt der Radius des Kristallkeims weiter zu überwiegt letztendlich der Volumenterm für große r ($\Delta G_V \propto r^3$). Somit entsteht ein Maximum in der freien Enthalpie des Kristallkeims, vergleiche Abbildung 3.2. Durch partielles Differenzieren der freien Enthalpie und gleich Null setzen ($\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$) ergibt sich der *kritische Kristallkeimradius* r_{krit} , siehe Gleichung 3.4. Sobald ΔG negativ wird, ist der Kristallkeim thermodynamisch stabil.

$$r_{\text{krit}} = \frac{2\gamma v_m}{k_B T \ln S} \quad (3.4)$$

3 Einfluss von Chloridionen auf Cadmiumchalkogenide

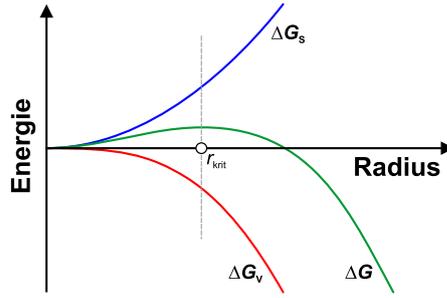


Abbildung 3.2: Der qualitative Verlauf der freien Enthalpie der Oberfläche (ΔG_S) und des Volumens (ΔG_V), sowie der resultierenden freien Enthalpie (ΔG) des Kristallkeims in Abhängigkeit des Kristallkeimradius r .

Wenn n Atome durch BROWNSche Molekularbewegung zusammenstoßen, bildet sich ein Kristallkeim *in status nascendi*. Dieser Vorgang ist reversibel und es läuft an der Oberfläche vom Kristallkeim ein dynamisches Gleichgewicht von kontinuierlichem Ablösen und Anlagern weiterer Atome ab. Ist der Radius dieses gesamten Atomaggregats kleiner als r_{krit} , so wird das Ablösen von Atomen bevorzugt sein, weil in diesem Fall ΔG durch die Abnahme von r sinkt. Ist der Radius hingegen größer als r_{krit} , nimmt ΔG mit weiterem Anlagern von Atomen ab. Somit wird ein solcher Kristallkeim stabil sein und kann in der Mutterlauge weiter wachsen. Die Rate ($\frac{dN}{dt}$), mit der die Kristallkeime gebildet werden, kann über einen ARRHENIUS-Ansatz wie in Gleichung 3.5 mit der Aktivierungsenergie $\Delta G_{\text{krit}} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_{\text{krit}}^2$ beschrieben werden.

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{krit}}}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

N ist hierbei die Anzahl der Kristallkeime, t die Zeit und A ein materialspezifischer Faktor. Durch Einsetzen von ΔG_{krit} und des kritischen Kristallkeimradius r_{krit} aus Gleichung 3.4 in die Gleichung 3.5, zeigen sich die Abhängigkeiten der Keimbildungsrate:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (3.6)$$

Anhand von Gleichung 3.6 ist der signifikante Einfluss der Oberflächenenergie (γ), der Temperatur (T) und vor allem der Übersättigung (S) auf die Keimbildungsrate zu erkennen. KWON *et al.* haben den Einfluss dieser drei Parameter für die homogene Primärnukleation von CdSe simuliert, vergleiche Abbildung 3.3.[100]

In Abbildung 3.4 ist die Stabilität einer beliebigen Lösung in Abhängigkeit der entsprechenden Monomerkonzentration und Temperatur dargestellt. Aus einem stabilen Bereich bei konstanter Temperatur startend kann die Konzentration kontinuierlich bis zur *Löslichkeitskonzentration* c_s erhöht werden, ohne dass eine Nukleation einsetzt. Dieser stabile Bereich wird als *untersättigte Lösung* bezeichnet. Durch weitere Erhöhung der Konzentration wird das System in einen metastabilen Bereich zwischen der Löslichkeitskonzentration und der *kritischen Keimbildungskonzentration* c_{ss} (Grenzlinie der

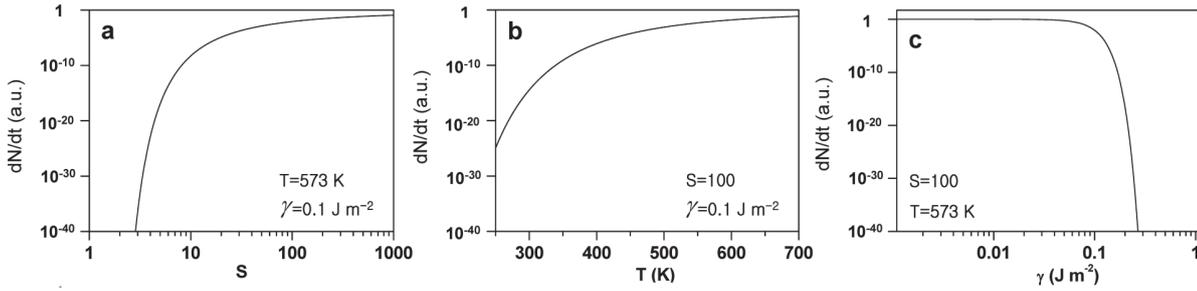


Abbildung 3.3: Einfluss (a) der Übersättigung, (b) der Temperatur und (c) der Oberflächenenergie auf die Nukleationsrate von CdSe mit $A = 3,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[100]

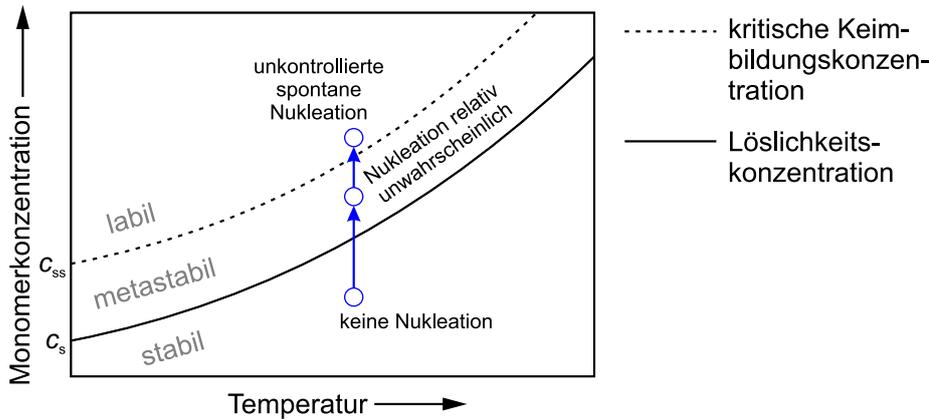


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Wahrscheinlichkeit einer homogenen Primärnukleation als Funktion der Monomerkonzentration und Temperatur. Die Lösung wird ab einer Konzentration von $c > c_s$ übersättigt. Beim Überschreiten der kritischen Keimbildungskonzentration c_{ss} (Grenzlinie der spontanen Nukleation) nimmt die Wahrscheinlichkeit einer spontanen Nukleation drastisch zu.

spontanen Nukleation) verschoben. In dieser metastabilen Zone, die als *übersättigte Lösung* bezeichnet wird, kann prinzipiell eine spontane Nukleation einsetzen. Jedoch ist die Nukleation relativ unwahrscheinlich. Ein extern zugegebener Kristall würde dennoch in diesem übersättigten Bereich wachsen. Erst bei weiterer Erhöhung der Konzentration findet ab der kritischen Keimbildungskonzentration eine spontane Nukleation statt. Eine Nukleation ist beim Überschreiten der kritischen Keimbildungskonzentration zwar sehr wahrscheinlich, muss aber dennoch nicht inhärent eintreten. Die kritische Keimbildungskonzentration ist — im Vergleich zur Löslichkeitskonzentration — keine definierte Linie, sondern stark von Versuchsbedingungen beeinflusst, wie z. B. Rate der Konzentrationssteigerung, Stärke der Durchmischung, Spuren von Verunreinigungen, thermischer Historie der Lösung und weiteren Parametern.[99]

LAMER und DINEGAR entwickelten in ihrer Arbeit zum Bildungsmechanismus monodisperser Hydrosole ein Modell, welches eine wichtige Grundlage zum Verständnis des Kristallisationsprozesses darlegt.[101] In Abbildung 3.5 ist der zeitliche Ablauf einer

3 Einfluss von Chloridionen auf Cadmiumchalkogenide

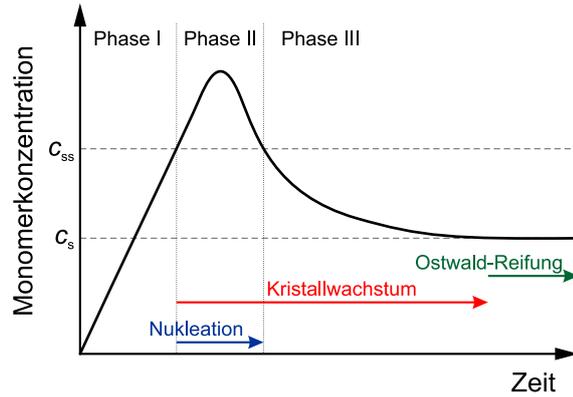


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des LAMER-Diagramms. Der zeitliche Ablauf der Kristallisation ist in drei Phasen unterteilt. Phase I: Konzentrationszunahme des Monomers. Phase II: Bildung von Kristallkeimen ab kritischer Übersättigung. Phase III: Wachstumsphase bei übersättigter Monomerkonzentration. Darstellung in Anlehnung an das Originaldiagramm von LAMER.[101]

Kristallisation schematisch dargestellt und in drei ineinander fließende Phasen unterteilt: In Phase I wird die Konzentration des Monomers kontinuierlich erhöht, z. B. durch eine Reaktion. Dabei bleibt die Konzentration unterhalb der kritischen Keimbildungskonzentration c_{ss} . Es tritt trotz Übersättigung der Lösung keine Nukleation ein, da diese bei $c_s < c < c_{ss}$ sehr unwahrscheinlich ist. Weil keine Kristallkeime in der metastabilen Lösung existieren, kann trotz der Übersättigung kein Wachstum von Kristallen stattfinden. Zu Beginn der Phase II wird c_{ss} erreicht. Ab dieser Konzentration nimmt die Nukleationswahrscheinlichkeit extrem stark zu. Die Lösung ist in einem labilen Zustand und die Kristallisation kann jederzeit spontan einsetzen. Sobald Kristallkeime (kontinuierlich) gebildet werden, wird für deren Bildung Monomer verbraucht. Deshalb sinkt die Monomerkonzentration ab der einsetzenden Nukleation. Dementsprechend nimmt auch die Nukleationswahrscheinlichkeit für neue Kristallkeime ab. In der anschließenden Phase III liegt die Monomerkonzentration zwischen c_s und c_{ss} . Das System geht in die Wachstumsphase über. (Genau genommen beginnt die Wachstumsphase der einzelnen Kristallkeime jeweils exakt ab dem Zeitpunkt ihrer Bildung.) Für das Wachstum der Kristallkeime wird Monomer verbraucht, weshalb die Monomerkonzentration kontinuierlich bis zur Löslichkeitskonzentration c_s abnimmt. Sobald c_s erreicht ist, können die Kristalle nicht mehr wie zuvor wachsen, da die Rate der Auflösung gleich groß der Anlagerung von Monomer an der Oberfläche ist. Ab diesem Punkt setzt die OSTWALD-Reifung ein. In dieser Reifungsphase wachsen größere Partikel mit Material, welches durch Auflösung von kleineren Partikeln im System zur Verfügung steht. Die thermodynamische Triebkraft ist die größenabhängige Löslichkeit von Partikeln. Kleinere Partikel haben eine höhere Löslichkeit als größere Partikel, siehe Gleichung 3.7.

$$\ln \left(\frac{c(r)}{c^*} \right) = \frac{2\gamma v_m}{bRT r} \quad (3.7)$$

Hierbei ist $c(r)$ die Löslichkeit eines kleinen Partikels mit dem Radius r , c^* die Mono-

merkonzentration einer Lösung im Gleichgewicht mit einem Volumenpartikel ($r \rightarrow \infty$), b Anzahl der Ionen pro Formeleinheit und R die universelle Gaskonstante.

Wird ein monodisperses Kolloid angestrebt, kann durch spezifische Anpassung der Reaktionsführung eine sehr schmale Partikelgrößenverteilung erzeugt werden. Hierbei ist vor allem eine möglichst schmale bzw. kurze Nukleationsphase (Phase II) erstrebenswert. Dadurch wird verhindert, dass bereits gebildete Kristallkeime deutlich wachsen können, während weiterhin neue Kristallkeime gebildet werden und somit erst später beginnen zu wachsen. Ein sehr hohes Maß an Kontrolle bietet das keimvermittelte Wachstum. In diesem Prozess wird in einer ersten Reaktion bei kurzzeitig sehr hoher Übersättigung die Kristallkeimerzeugung durchgeführt, durch z.B. schlagartige Zersetzung eines Präkursors in einer sogenannten *hot injection*. Anschließend wird in einer separaten zweiten Reaktion auf diesen Kristallkeimen bei moderater Übersättigung langsam weiteres Monomer aufgewachsen. Dadurch wird der Effekt des unterschiedlich langen Wachstums der zu unterschiedlichen Zeiten gebildeten Kristallkeime weitestgehend gering gehalten.

3.2.2 Der Größenquantisierungseffekt bei Halbleiternanopartikeln

Durch die spezielle Größe von Nanopartikeln im Bereich von 1 bis 100 nm, die zwischen Molekülstruktur und Volumenmaterial liegt, zeigen solche Partikel oftmals andere Eigenschaften als ihre entsprechenden Volumenmaterialien und teilweise sogar neue Phänomene. Bei fortlaufender Verkleinerung von Materie bis in die Größenordnung von wenigen Nanometern nimmt zum einen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen drastisch zu. Das führt zu Eigenschaften, die vor allem durch die Oberfläche dieser Strukturen dominiert werden. Zum anderen tritt bei sehr kleinen Dimensionen ein Quantisierungseffekt auf, der durch die Bewegungseinschränkung der Elektronen hervorgerufen wird. Dieser sogenannte *Größenquantisierungseffekt* führt zu einer größenabhängigen Diskretisierung der elektronischen Energieniveaus im Nanopartikel und hat vor allem bei Halbleitern einen signifikanten Einfluss auf die Bandlücke.[102] In einem quasi-sphärischen Nanopartikel ist die Bewegung der Elektronen in alle drei Raumrichtungen durch die Potentialbarriere der Partikeloberfläche eingeschränkt. Deshalb wird in diesem Fall auch von quasi-0D Objekten oder Quantenpunkten gesprochen. Es existieren aber auch größenquantisierte Strukturen, in denen die Elektronen in eine oder in zwei Richtungen nicht eingeschränkt sind. Hierzu zählen 1D-ausgedehnte Strukturen wie Drähte oder Stäbchen, deren Dicke im Bereich von wenigen Nanometern liegt. In ihrer Längsrichtung können sich die Elektronen frei bewegen, doch in transversaler Richtung tritt eine Quantisierung auf. Ebenso treten größenquantisierte Effekte orthogonal zu sehr dünnen 2D-ausgedehnten Schichten auf, während sich die Elektronen entlang der Ebene wie im Volumenmaterial frei bewegen können.[103]

Zur theoretischen Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln, deren Größe zwischen Molekül und Festkörper liegt, gibt es zwei grundlegend unterschiedliche Ansätze: Zum einen kann das Nanopartikel als ein sehr großes Molekül aufgefasst werden, das aus einer Vielzahl regelmäßig angeordneter Atome aufgebaut ist. Aus dieser Sicht kann das Nanopartikel mit der *Kristallorbitaltheorie* beschrieben werden.[104] Zum anderen kann das Nanopartikel als ein sehr kleiner Kristall betrach-

3 Einfluss von Chloridionen auf Cadmiumchalkogenide

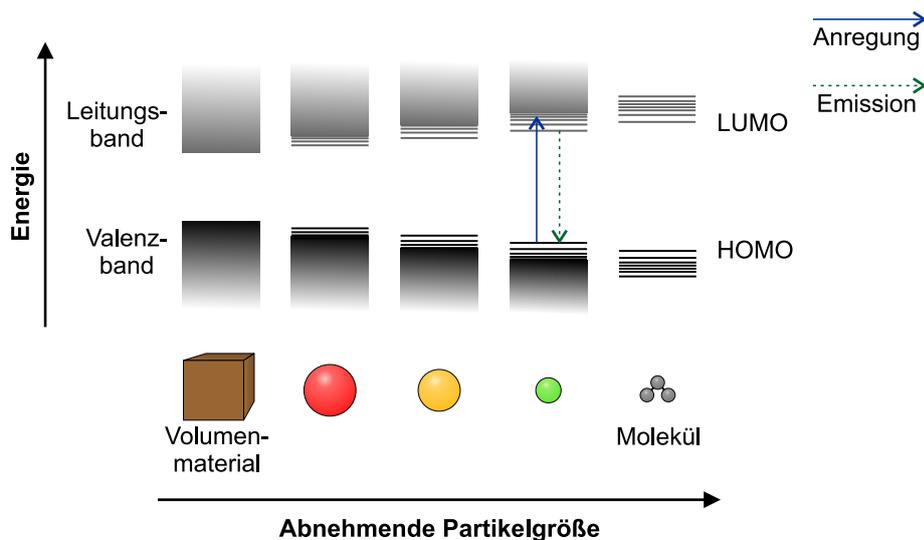


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Größenquantisierungseffektes bei einem Halbleiter. Die Bandlückenenergie nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Zugleich werden die Energieniveaus, welche im Volumenmaterial kontinuierliche Bänder bilden, fortlaufend diskreter und sind bei der Größe von Molekülen letztendlich separiert.

tet werden, der durch starke Zerkleinerung des Volumenmaterials erhalten wurde. In diesem Fall können die elektronischen Eigenschaften des Nanopartikels mit dem Modell des *Teilchens im Kasten* in einer Kombination mit dem Ansatz der *effektiven Masse* beschrieben werden.[105]

Im Rahmen der Kristallorbitaltheorie bildet die Kombination der Atomorbitale aller Atome eines Nanopartikels die Kristallorbitale aus. Diese Methode wird als LCAO (englisch für *linear combination of atomic orbitals*) bezeichnet. Hierbei entstehen durch die Kombination von n Atomorbitalen gleicher Symmetrie und ähnlicher Energie $n/2$ bindende und $n/2$ antibindende Kristallorbitale. Bei sehr großen n ergeben sich entsprechend viele Kristallorbitale, die quasi-kontinuierliche Energiebänder erzeugen. Dabei bilden die bindenden Kristallorbitale das voll besetzte Valenzband und die antibindenden das unbesetzte Leitungsband aus. Diese Bänder sind durch eine Zone ohne Energieniveaus getrennt, die als Bandlücke bezeichnet wird. Während die Energie der Bandlücke bei ausreichend großen n eine materialspezifische Konstante ist, wird sie bei kleinen Nanopartikeln zu einer Funktion der Partikelgröße, vergleiche Abbildung 3.6. Die Bandlückenenergie nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Dies ist der Effekt der Größenquantisierung.

Aus Sicht der Festkörpertheorie kann ein Nanopartikel als Potentialkasten beschrieben werden, dessen Potentialwände durch die Partikeloberfläche gebildet werden. Somit entspricht ein Elektron (e^-) in diesem Nanopartikel dem quantenmechanischen Modell eines Teilchens im Kasten. Das Potential an der Oberfläche des Nanopartikels wird als unendlich genähert. Das Potential innerhalb des Kastens entspricht dem periodischen Kristallpotential, wodurch die Betrachtung sehr kompliziert wird. Aus diesem Grund

wird die Näherung der effektiven Massen herangezogen. Durch diese Näherung wird die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kristallpotential berücksichtigt, indem anstelle der Ruhemasse des Elektrons m_e eine effektive Masse m_e^* eingeführt wird. Gleiches gilt analog für Defektelektronen bzw. Löcher (h^+). BRUS erhielt durch Lösen von SCHRÖDINGERS Gleichung einen genäherten Ausdruck zur Berechnung der Energie des niedrigsten angeregten elektronischen Zustandes in einem direkten Halbleiternanokristall vom Radius R . Der Term enthält keine anzupassenden Parameter, sondern ausschließlich elektronische Eigenschaften des Volumenmaterials, wie der effektiven Masse des Elektrons m_e^* und des Lochs m_h^* , der Bandlückenenergie E_{bg} und der Permittivität ϵ_r : [106]

$$E_{NC} \approx E_{bg} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (3.8)$$

E_{NC} ist die Bandlückenenergie des Nanokristalls mit dem Radius R . Als Naturkonstanten fließen das PLANCKsche Wirkungsquantum h , die Elementarladung e sowie die Permittivität des Vakuums ϵ_0 mit ein. In Gleichung 3.8 ist die reziproke Proportionalität der Energie zum Quadrat der Dimension enthalten ($E \propto R^{-2}$), die auch beim Teilchen im Kasten gegeben ist.

Wird in einem Halbleiter (Volumenmaterial) durch Absorption eines Photons ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, verbleibt im Valenzband ein Loch mit positiver Ladung. Das angeregte Elektron und das Loch haben eine schwache elektrostatische Wechselwirkung und bilden ein Elektron-Loch-Paar. Das so entstandene Quasiteilchen entspricht dem Aufbau eines Wasserstoffatoms und wird als *Exziton* bezeichnet. Die materialspezifische Bindungslänge des Exzitons ist der Exziton-BOHR-Radius (a_0), der aufgrund der relativ schwachen Bindung — bedingt durch die höhere Permittivität im Vergleich zum Vakuum — für ein MOTT-WANNIER-Exziton viel größer ist als eine kovalente oder ionische Bindungslänge im Festkörper. Daher kann ein Nanopartikel durchaus kleiner sein als der entsprechende Exziton-BOHR-Radius. Es folgt zwanglos, dass bei abnehmendem Radius die Ladungsträger höhere Energien aufweisen müssen, um ein stabiles System mit einer Ausdehnung kleiner als a_0 zu bilden ohne direkt zu rekombinieren.

Die durch den Größenquantisierungseffekt beeinflusste Bandlückenenergie kann in Absorptionsspektren der Halbleiternanopartikel direkt beobachtet werden, vergleiche hierzu Abbildung 3.7. Bei sehr kleinen CdS Nanopartikeln ist die Bandlückenenergie um viele hundert meV größer als die vom Volumenmaterial, an dessen Wert ($E_{bg} = 2,42 \text{ eV}$) [107] sie sich mit zunehmendem Durchmesser annähert. Durch die strahlende Rekombination eines Exzitons wird ein Photon mit der Energie äquivalent zur Bandlücke ausgestrahlt. Die Fluoreszenz ist somit analog zur Absorption vom Größenquantisierungseffekt beeinflusst. Diese Größenabhängigkeit eröffnet mannigfaltige Möglichkeiten zur Einstellung der Absorptions- und Emissionslagen von Quantenpunkten, -drähten, oder -schichten. Dieses Gebiet wird als *Bandlücken-Engineering* bezeichnet. MURRAY *et al.* zeigten dies an CdS, CdSe und CdTe Nanokristallen von 1 bis 12 nm Durchmesser. [108]

Die Energie des emittierten Photons ist in vielen Fällen geringer, als die des zum Anregen nötigen absorbierten Photons. Der Grund hierfür liegt in der sogenannten

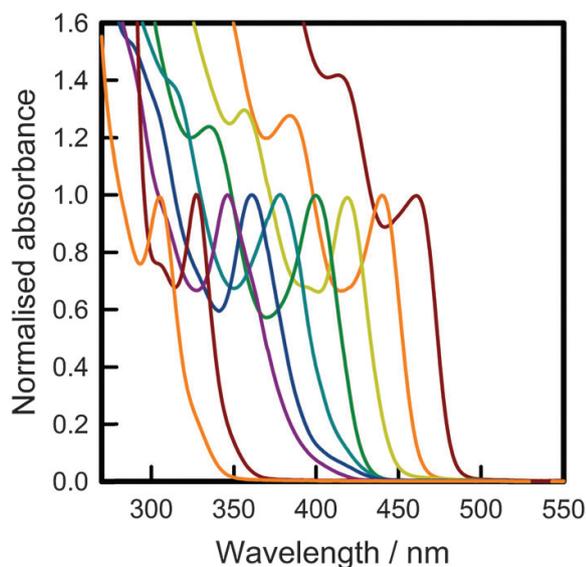


Abbildung 3.7: UV/vis Absorptionsspektren monodisperser Cadmiumsulfid Nanopartikel (Zinkblende Strukturtyp). Mit zunehmendem Durchmesser nimmt die Bandlückenenergie ab ($E_{bg}(1,4 \text{ nm}) = 4,07 \text{ eV}$ bis $E_{bg}(4,3 \text{ nm}) = 2,70 \text{ eV}$) und nähert sich der Materialkonstanten von CdS_{ZB} an ($E_{bg} = 2,42 \text{ eV}$). Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[109]

STOKES-Verschiebung. Der Nanokristall befindet sich nach der Anregung aufgrund des FRANK-CONDON-Prinzips zumeist nicht im vibronischen Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands. Die Relaxationsprozesse der angeregten Vibrationszustände in den Vibrationsgrundzustand sind strahlungslose Übergänge, die schneller ablaufen als die Emission. Die Energiedifferenz wird als Wärmeenergie an das Gitter übertragen. Beim anschließenden strahlenden Übergang des Elektrons aus dem vibronischen Grundzustand des angeregten elektronischen Zustands in den elektronischen Grundzustand wird entsprechend ein Photon niedrigerer Energie emittiert. Zudem fällt das Elektron in der Regel in einen vibratorisch angeregten elektronischen Grundzustand.

3.3 Experimentelle Durchführungen

3.3.1 Synthese von Goldnanopartikeln in einer Zweiphasenreaktion

Die Synthese von Goldnanopartikeln mittels „digestive ripening“ erfolgte nach einer leicht modifizierten Prozedur von SHEVCHENKO *et al.*[110] Didecyldimethylammoniumbromid (244 mg, 0,600 mmol) und AuCl_3 (102 mg, 0,336 mmol) wurden in Toluol (30 mL) mit Hilfe von Ultraschall gelöst. Zur erhaltenen Lösung wurde unter starkem Rühren langsam ein Teil (120 μL) einer frisch angesetzten NaBH_4 Lösung (355,6 mg in 1 mL eiskühlem Wasser) getropft. Nach 20 min intensivem Rühren wurde Oleylamin (3,3 mL, 10 mmol) hinzugegeben und die Lösung für weitere 5 min gerührt. Grobe, nicht gelöste

Bestandteile wurden durch Zentrifugation (5 min, 1000 g) abgetrennt. Dann wurden die Goldpartikel aus dem Überstand mittels Ethanol (≈ 15 mL) und Methanol (≈ 15 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (20 min, 3773 g) und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das Produkt in Toluol (30 mL) aufgenommen, mit Oleylamin (3,3 mL) versetzt und für 50 min unter Rückfluss erhitzt. Die Goldnanopartikel wurden danach bei Raumtemperatur mittels Ethanol (≈ 10 mL) und Methanol (≈ 15 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (20 min, 3773 g) und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde abschließend in Toluol (6 mL) dispergiert.

3.3.2 Synthese von Platinnanopartikeln

Die Synthese der Platinnanopartikel erfolgte mit leichten Modifikationen nach einer von WANG *et al.* beschriebenen Prozedur.[111] Platin(II)acetylacetonat (0,20 g, 0,51 mmol) wurde in einem Dreihalskolben in Octadecen (15 mL) und Oleylamin (1 mL) gelöst. Die Lösung wurde bei 80 °C unter Vakuum für 1 h entgast und unter Argon mit 2 °C·min⁻¹ auf 120 °C geheizt. Die Temperatur wurde für zusätzliche 30 min auf 120 °C gehalten. Dann wurde eine frisch präparierte Lösung aus Eisen(0)pentacarbonyl in entgastem und getrocknetem Octadecen (120 μ L, 0,09 mmol; 0,4 mL Fe(CO)₅ in 3,6 mL Octadecen) in die Reaktionslösung injiziert und die Temperatur mit 5 °C·min⁻¹ auf 200 °C erhöht. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, die Platinnanopartikel mit Isopropanol (≈ 30 mL) präzipitiert, zentrifugiert (15 min, 8000 g) und in Hexan dispergiert.

3.3.3 Synthese von Cobaltplatinnanopartikeln

Die Cobaltplatinnanopartikel wurden mittels einer von SHEVCHENKO *et al.* entwickelten Prozedur synthetisiert.[112] Hierzu wurde Platin(II)acetylacetonat (98,4 mg, 0,250 mmol) zusammen mit Hexadecandiol (390 mg, 1,509 mmol), Adamantancarbonsäure (750 mg, 4,161 mmol), Hexadecylamin (12 g) und Diphenylether (6 mL) in einem Dreihalskolben unter Vakuum für 20 min bei 65 °C entgast. Dann wurde die Lösung unter Argon auf 170 °C geheizt. Parallel wurde eine Lösung aus Co₂(CO)₈ (129 mg, 0,377 mmol) in entgastem und destilliertem Dichlorbenzol (1,95 mL) bei 36 °C hergestellt. Diese Cobaltlösung wurde zügig in die 170 °C heiße Platinlösung injiziert. Nach 40 min wurde die Reaktionstemperatur auf 230 °C erhöht und für weitere 30 min gehalten. Nach Abkühlen auf 50 °C wurde die warme Reaktionslösung mit Chloroform (15 mL) in ein Zentrifugengefäß überführt. Durch Zugabe von 2-Propanol (≈ 80 mL) und anschließender Heißzentrifugation (5 min, 3733 g, 45 °C) wurde ein schwarzes Präzipitat erhalten. Der Feststoff wurde in Chloroform (5 mL) dispergiert, mit Methanol (5,3 mL) erneut präzipitiert und durch Zentrifugation (5 min, 3773 g) separiert. Der Feststoff wurde in Toluol (15 mL) dispergiert, durch einen Spritzenfilter (0,2 μ m) filtriert und abschließend durch Zugabe von Hexadecylamin (300 mg) stabilisiert.

3.3.4 Aufwachsen von Cadmiumsulfid und -selenid auf Metallnanopartikel

Die Metall-Cadmiumsulfid bzw. Metall-Cadmiumselenid Hybridnanopartikel wurden durch keimvermitteltes Wachstum hergestellt. Hierzu wurde eine Injektionslösung aus zuvor hergestellten und aufgereinigten Metallnanopartikeln in Kombination mit dem entsprechenden Chalkogenidpräkursor vorbereitet und in eine heiße Cadmiumpräkursorlösung injiziert. Die Cadmiumquelle war dabei ein Gemenge aus CdO und CdCl₂ in einem bestimmten Verhältnis, um spezifische Chloridmengen in der Syntheselösung einzustellen. Als Ausgangspunkt wurden Synthesebedingungen von CARBONE *et al.* adaptiert.[113]

In einer typischen Synthese wurde eine CdCl₂-Stammlösung in einem Dreihalskolben im Vakuum eingetrocknet und mit CdO gemischt ($n_{\text{ges}}(\text{Cd}) = 0,167 \text{ mmol}$), siehe Tabelle 3.1 für Details. *n*-Hexylphosphonsäure (20 mg, 0,065 mmol), *n*-Tetradecylphosphonsäure (60,5 mg, 0,217 mmol) und Tri-*n*-octylphosphinoxid (1,5 g) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde unter Vakuum bei 120 °C für 30 min entgast. Die Syntheselösung wurde anschließend unter Argon auf 350 °C geheizt. Parallel wurde eine Injektionslösung bestehend aus den Metallnanopartikeln und dem Chalkogenidpräkursor vorbereitet. Hierzu wurde S-TOP (0,36 mL) (0,7 g Schwefel in 10 mL Tri-*n*-octylphosphin) bzw. Se-TOP (0,39 mL) (1,58 g Selen in 10 mL Tri-*n*-octylphosphin) in eine Spritze aufgezogen. Im Vakuum getrocknete Goldnanopartikel ($m(\text{Au}) \approx 10 \text{ mg}$, $n(\text{Partikel}) \approx 2 \cdot 10^{15}$) bzw. äquivalent hierzu Platin- oder Cobaltplatinanopartikel wurden in entgastem, trockenem Toluol (50 µL) dispergiert und mittels entgastem, trockenem Octadecen (0,5 mL) in die gleiche Spritze aufgezogen. Die fertige Injektionslösung wurde homogen vermischt und zügig in die 350 °C heiße cadmiumhaltige Lösung injiziert. Nach 4 min (für die CdS-Systeme) bzw. 2 min (für die CdSe-Systeme) wurde ein 0,5 mL Aliquot entnommen und in Toluol (1 mL) verdünnt. Die Nanopartikel wurden mittels Ethanol (1 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (5 min, $\approx 3000 \text{ g}$) und in Toluol (1 mL) dispergiert. Das Au-CdSe-System wurde abschließend zusätzlich durch einen Spritzenfilter (0,2 µm) filtriert.

Tabelle 3.1: Einwaagen der Cadmiumquellen CdO und CdCl₂. Aufgrund der sehr kleinen Substanzmengen, wurde das CdCl₂ für $x=0$ bis 10% als Stammlösung zugegeben ($\beta(\text{CdCl}_2) = 10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in Wasser/Methanol = 1:3) und im Vakuum eingetrocknet.

$x(\text{CdCl}_2)$	$m(\text{CdCl}_2)$	$m(\text{CdO})$
0 %	0,00 mg	21,50 mg
3 %	0,92 mg	20,86 mg
6 %	1,84 mg	20,21 mg
8 %	2,46 mg	19,78 mg
10 %	3,07 mg	19,35 mg
20 %	6,14 mg	17,20 mg
50 %	15,35 mg	10,75 mg
100 %	30,69 mg	0,00 mg

3.4 Chloridbeeinflusstes Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumsulfid auf Gold- und anderen Metallnanopartikeln

Cadmiumsulfid wurde durch Nutzung vom keimvermittelten Wachstum auf zuvor hergestellte und aufgereinigte quasi-sphärische Goldnanopartikel (AuNP) aufgewachsen. Hierzu wurde ein definiertes Gemenge aus CdO und CdCl₂ als Cadmiumquelle sowie elementarer Schwefel als Schwefelquelle eingesetzt (siehe Abschnitt 3.3.4 für Details).

3.4.1 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Partikelmorphologie

In Abbildung 3.8 sind TEM-Aufnahmen (Transmissionselektronenmikroskop) der resultierenden Gold-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikel (Au-CdS) dargestellt, wobei der Stoffmengenanteil vom eingesetzten CdCl₂ zwischen 0 % und 100 % variiert. Zugleich wurde aber die Gesamtstoffmenge an Cadmium in den Systemen konstant gehalten. Ebenso wurden alle weiteren Reaktionsparameter konstant gehalten. Der Einfachheit halber wird x_{CdCl_2} , der Stoffmengenanteil von CdCl₂, der über das Verhältnis der Stoffmengen n von CdCl₂ und CdO in Gleichung 3.9 definiert ist,

$$x_{\text{CdCl}_2} = \frac{n_{\text{CdCl}_2}}{n_{\text{CdCl}_2} + n_{\text{CdO}}} \quad (3.9)$$

im weiteren Verlauf des Kapitels mit x abgekürzt. Wird kein CdCl₂ ($x = 0\%$) in der Synthese eingesetzt, dominiert die Primärnukleation von CdS. Das hat zur Folge, dass neben vereinzelt Au-CdS Hybridnanopartikeln überwiegend pure CdS Nanopartikel entstehen, vergleiche Abbildung 3.8B. Die puren CdS Nanopartikel besitzen einen stäbchenförmigen Habitus. Die CdS Domänen der wenigen entstandenen Hybridnanopartikel sind relativ klein. Auf größeren AuNP wird nahezu kein CdS gebildet. Bereits bei der Zugabe sehr kleiner Mengen CdCl₂ zur Syntheselösung ($x = 3\%$) ändert sich das Resultat der Synthese drastisch. Die Primärnukleation des CdS wird vollständig gehemmt und auf allen AuNP ist eine CdS Domäne erkennbar, vergleiche Abbildung 3.8C. Wird der Stoffmengenanteil von CdCl₂ weiter erhöht ($x = 10\%$ bis zu 100 %), können immer mehr pure nicht-überwachsene AuNP beobachtet werden, vergleiche Abbildung 3.8F–I und deren Übersichtsaufnahmen. Die Primärnukleation von CdS bleibt weiterhin vollständig unterdrückt. Wenn ausschließlich CdCl₂ als Cadmiumquelle eingesetzt wird ($x = 100\%$), wird überhaupt kein CdS gebildet, vergleiche Abbildung 3.8I. Mit einem ansteigenden Stoffmengenanteil von CdCl₂ geht nicht nur die soeben beschriebene gehemmte Primärnukleation von CdS einher. Auch der Habitus der gebildeten CdS Domänen verändert sich. In Abhängigkeit von x entwickelt sich der Habitus von stäbchenförmig über vielarmige Strukturen bis hin zu konisch zulaufenden, projektilartig geformten Strukturen. Ohne CdCl₂ ist das CdS überwiegend stäbchenförmig geformt, wobei ein sehr kleiner Anteil von vielarmigen Hybridpartikeln existiert. Die Dicke der Stäbchen ist mit etwa $3,9 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$ über die gesamte Länge der Stäbchen nahezu konstant. Die Länge

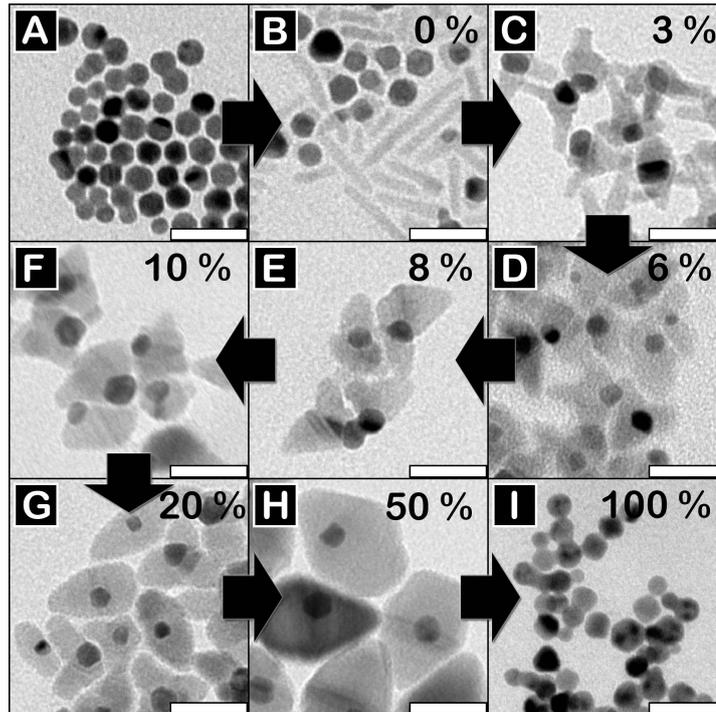


Abbildung 3.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) reinen Goldnanopartikeln und (B bis I) Gold-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikeln mit ansteigendem Stoffmengenanteil von CdCl_2 . Im Detail sind dies (B) $x = 0\%$, (C) $x = 3\%$, (D) $x = 6\%$, (E) $x = 8\%$, (F) $x = 10\%$, (G) $x = 20\%$, (H) $x = 50\%$ und (I) $x = 100\%$. Der Längenbalken entspricht 25 nm. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74] Für Übersichtsaufnahmen siehe Abbildung 9.2 auf Seite 146.

variiert jedoch sehr stark von wenigen Nanometern bis zu über 50 nm. Das Wachstum der Stäbchen erfolgt in Richtung der kristallographischen c -Achse der hexagonalen Kristallstruktur vom Wurzit-Strukturtyp.[113] Bei $x = 3\%$ sind die dominante Partikelspezies Hybridpartikel mit mehreren stäbchenförmigen CdS Domänen pro Goldkern. In der näheren Umgebung des Goldkerns sind die CdS-Ärmchen oft verdickt. Die Verdickungen sind bei $x = 6\%$ noch viel stärker ausgeprägt. Bei diesem Stoffmengenanteil können erste projektilartig geformte Hybridpartikel beobachtet werden, deren Golddomäne überwiegend an der Partikeloberfläche liegt. Von $x = 8\%$ an nimmt der Anteil projektilartig geformter Hybridpartikel deutlich zu, bis letztendlich bei $x = 50\%$ ausschließlich solch geformte Hybridpartikel gebildet werden. Diese sind mit Durchmessern von bis zu 30 nm sehr groß. Der Goldkern scheint dabei vollständig vom CdS eingeschlossen zu sein. Für alle untersuchten CdCl_2 Stoffmengenanteile wachsen die CdS Domänen nicht symmetrisch um die Goldkerne auf. Für $x < 50\%$ liegen die Goldkerne überwiegend an der Partikeloberfläche der Hybride. Da TEM-Aufnahmen stets zweidimensionale Projektionen der Partikel darstellen, ist es nicht in allen Fällen möglich zu unterscheiden, ob das Gold an der Oberfläche des Hybridpartikels liegt oder vollständig vom CdS umschlossen ist. Nichtsdestotrotz kann der Bedeckungsgrad des Goldkerns in einem gewissen Maße durch den eingesetzten Stoffmengenanteil von CdCl_2 gesteuert werden. So liegen die Golddomänen bei geringen Chloridkonzentrationen an der Oberfläche der Hybridpartikel und sind frei zugänglich, wohingegen sie bei hohen Chloridkonzentrationen stärker bzw. sogar vollständig vom CdS eingeschlossen sind. Dem Bedeckungsgrad des Goldkerns kann für mögliche Anwendungen hohe Bedeutung zukommen. So müssen z. B. bei einer photokatalytischen Anwendung beide Domänen eines Hybridpartikels zugänglich sein, während z. B. bei einer plasmonischen Anwendung dieses nicht der Fall sein muss. Einige Goldnanopartikel zeigen nach dem Aufwachsen von CdS abgeflachte Oberflächen. Dieser Abflachungseffekt wurde bereits in der Literatur beschrieben und wird derzeit untersucht.[114, 115]

Zusammengefasst zeigt die elektronenmikroskopische Strukturuntersuchung der Au-CdS Hybridnanopartikel zwei klare Tendenzen in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von CdCl_2 in der Reaktionsmischung:

1. In Abwesenheit von CdCl_2 überwiegt die Primärnukleation. Eine Sekundärnukleation von CdS auf der Goldoberfläche ist wenig wahrscheinlich. Daher entstehen viele pure CdS Nanostäbchen. Bereits mit einem sehr kleinen CdCl_2 Stoffmengenanteil von 3% wird die Primärnukleation jedoch vollständig gehemmt.
2. Die Form der Au-CdS Hybridnanopartikel entwickelt sich mit zunehmendem CdCl_2 Stoffmengenanteil von stäbchenförmig über vielarmig bis hin zu projektilartig geformten Strukturen. Der Goldkern wird dabei immer stärker vom CdS überwachsen bis er schließlich vollständig umschlossen ist.

Zudem sei erneut hervorgehoben, dass eine Mischung der Cadmiumquellen CdO und CdCl_2 notwendig ist, um Au-CdS Hybridnanopartikel in hoher Ausbeute bei möglichst wenig Nebenprodukt herzustellen. Dieses Syntheseresultat kann nicht durch die Verwendung von purem CdO bzw. purem CdCl_2 erreicht werden.

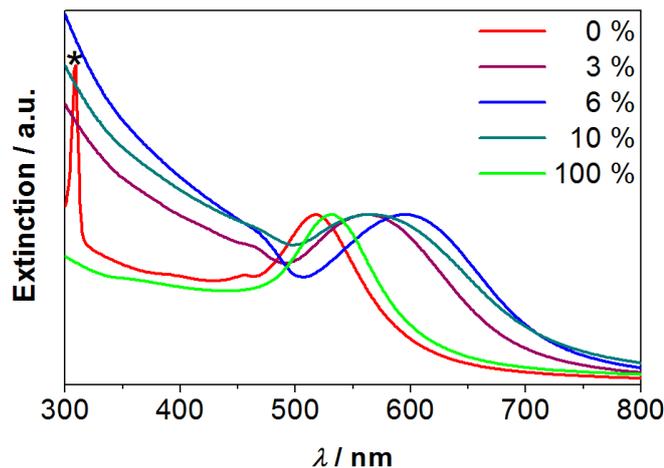


Abbildung 3.9: UV/vis Extinktionsspektren der Au-CdS Hybridproben nach Herstellung mit verschiedenen Stoffmengenanteilen von CdCl₂. Die Spektren sind auf die Resonanzwellenlänge der LSPR-Banden normiert. Die bathochrome Verschiebung der LSPR-Bande, sowie die zunehmende Extinktion bei $\lambda < 500$ nm zeigt die Bildung von CdS auf den Goldnanopartikeln. Ausschließlich für $x = 0$ % sind magic size cluster zu erkennen, gekennzeichnet mit einem *. Mit $x = 100$ % wird kein CdS gebildet. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74] Für Extinktionsspektren aller Stoffmengenanteile siehe Abbildung 9.3 auf Seite 147.

3.4.2 Optische Spektroskopie

In Abbildung 3.9 sind UV/vis Extinktionsspektren ausgewählter Au-CdS Proben gegenübergestellt, welche unter Verwendung verschiedener Mengen CdCl₂ hergestellt wurden. Die Gesamtabsorption ist hierbei eine Superposition zweier Absorptionen von unterschiedlichem physikalischen Ursprung. Dies ist zum einen die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz (LSPR) der Golddomänen und zum anderen die Interbandübergänge im direkten Halbleiter CdS. Die LSPR Absorption (z. B. für $x = 0$ % bei $\lambda = 518$ nm) wird durch die Anregung der freien Elektronen im Metall erzeugt, die eine kollektive Ladungsträgerdichteooszillation durchführen können. Die Absorption der Golddomäne unterhalb von ca. 450 nm ist überwiegend Interbandübergängen zuzuordnen. Die CdS Domänen tragen mit ihrer direkten Bandlücke nur bei Wellenlängen < 500 nm zur Gesamtabsorption bei. Diese zusätzliche durch CdS erzeugte Absorption kann deutlich an der zunehmenden Extinktion zwischen 300 und 500 nm von $x = 3$ % bis 10 % beobachtet werden. Nur bei $x = 0$ %, also in Abwesenheit von CdCl₂, ist ein zusätzlicher sehr schmaler und intensiver Absorptionspeak bei 309 nm vorhanden. YU und LIU haben in ihrer Studie zu *magic size clusters* (MSCs) von CdS eine Absorption bei identischer Wellenlänge beobachten können und ordneten diese Absorption einem MSC von CdS zu.[116]

Wie in den theoretischen Grundlagen ausgeführt (siehe Abschnitt 2.2.1 auf Seite 17), hängt die spektrale Lage der LSPR stark von der Permittivität des umgebenden Mediums ϵ_m ab. Bei höheren ϵ_m ist die Resonanz bathochrom verschoben. Cadmiumsulfid

als Festkörper mit vergleichsweise hoher Elektronendichte hat mit $\epsilon_m(\text{CdS}) = 5,23$ eine deutlich höhere Permittivität als Toluol mit $\epsilon_m(\text{Toluol}) = 2,4$. [117, 118] Somit kann geschlussfolgert werden, dass die beobachtete Verschiebung der LSPR-Bande zu größeren Wellenlängen durch das auf die Goldnanopartikel aufgewachsene CdS hervorgerufen wird. Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der TEM-Untersuchungen. Die LSPR-Bande wird mit steigendem CdCl_2 Anteil bis etwa 600 nm ($x = 6\%$) geschoben. Bei noch höheren Stoffmengenanteilen von CdCl_2 schiebt das Maximum der LSPR-Bande hingegen wieder zu kleineren Wellenlängen. Höchstwahrscheinlich wird dieser Effekt durch pure Goldnanopartikel, die nicht mit CdS überwachsen wurden, hervorgerufen. Die LSPR-Bande der puren Goldnanopartikel liegt bei kleineren Wellenlängen und wird dementsprechend in Superposition mit den Au-CdS Hybridnanopartikeln die Gesamtabsorption zu niedrigeren Wellenlängen verschieben und zu einer zusätzlichen Verbreiterung führen. Diese Erklärung korreliert mit den TEM-Untersuchungen, bei denen viele nicht überwachsene Goldnanopartikel in den Proben mit $x > 6\%$ beobachtet werden können. Wenn kein CdS gebildet wird, wie es bei $x = 100\%$ der Fall ist, schiebt die LSPR-Bande wieder zurück zu 532 nm und die CdS bedingte Absorption verschwindet vollständig. Mit 532 nm liegt die LSPR-Bande der Goldnanopartikel jedoch noch immer bei größeren Wellenlängen als die der Ausgangsgoldnanopartikel. Eine mögliche Erklärungen für diesen Effekt kann z. B. ein Ligandenaustausch auf der Goldnanopartikeloberfläche sein. Aber auch sehr kleine CdS Domänen auf den Goldnanopartikeln oder aber kleinere Goldnanopartikelaggregate können diesen Effekt hervorrufen. In den TEM-Untersuchungen mit $x = 100\%$ konnten jedoch weder systematisch größere noch aggregierte Goldnanopartikel beobachtet werden. Zudem konnte auch keine signifikante Menge CdS auf den Goldnanopartikeln gefunden werden. In Kontrollexperimenten, in denen die Synthese vollständig ohne Cadmiumquelle durchgeführt wurde, destabilisierten die Goldnanopartikel innerhalb von Sekunden und aggregierten. Dagegen blieb die kolloidale Lösung bei Synthesen mit $x = 100\%$ stabil. Das stützt die Vermutung, dass die Goldnanopartikel keine Aggregate bilden. Aufgrund dieses Unterschiedes in den letzten beiden angesprochenen Experimenten kann spekuliert werden, dass die Verschiebung der LSPR-Bande womöglich durch Chloridionen, welche an die Goldoberfläche koordiniert sind, hervorgerufen wird.

Zusammengefasst zeigt die optische Spektroskopie folgende Effekte von CdCl_2 :

1. Die Zunahme der Extinktion bei $\lambda < 500\text{nm}$ und die bathochrome Verschiebung der LSPR-Bande mit ansteigendem Stoffmengenanteil von CdCl_2 zeigt das Aufwachsen von Cadmiumsulfid auf die Goldnanopartikel.
2. Magic Size Cluster von Cadmiumsulfid können ausschließlich in Abwesenheit von CdCl_2 beobachtet werden.
3. Die Anwesenheit purer nicht-überwachsender Goldnanopartikel bei hohem Stoffmengenanteil von CdCl_2 führt zu einer hypsochromen pseudo-Verschiebung der LSPR-Bande.

3.4.3 Ansatz eines potentiellen Kristallisationsmechanismus

Ausgehend von den Resultaten der TEM-Untersuchung und der optischen Spektroskopie der Au-CdS Hybridnanopartikel ist es offensichtlich, dass Chloridionen einen erheblichen Einfluss auf den Kristallisationsprozess von Cadmiumsulfid haben. Der folgende Unterabschnitt behandelt einen möglichen Mechanismus für das Au-CdS System auf Grundlage der klassischen Kristallisationstheorie. Für eine grundlegende Erläuterung der klassischen Kristallisationstheorie und der entsprechenden Begriffe siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 36 in den theoretischen Grundlagen.

Aus klassischer Sicht kann der Unterschied im Nukleationsverhalten von CdS in An- bzw. Abwesenheit von CdCl_2 durch zwei Modelle erklärt werden. Zum einen kann die Monomerkonzentration von Cd^{2+} durch Chloridionen signifikant reduziert werden. Diese können Cd^{2+} in der Lösung maskieren, indem sie Chlorokomplexe wie z.B. $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ oder ähnliche bilden. Diese Komplexe können so stabil sein, dass die komplexierten Cd^{2+} -Ionen nicht mehr an Nukleationsereignissen partizipiert. Zum anderen kann aber auch der kritische Kristallkeimradius der CdS-Nukleationskeime in An- bzw. Abwesenheit von Chloridionen variieren. Diesbezüglich können Chloridionen CdS durch die Komplexbildung von Cd^{2+} ätzen. Da das Nukleationsverhalten des CdS bereits bei sehr kleinen Stoffmengenanteilen von CdCl_2 ($x = 3\%$) drastisch verändert ist, kann der Einfluss der Chloridionen auf die freie Monomerkonzentration vernachlässigt werden. Kontrollexperimente mit 0% CdCl_2 und zeitgleich 20% weniger Gesamtstoffmenge CdO zeigen nahezu keine Veränderung im Vergleich zu Experimenten mit 0% CdCl_2 und 100% CdO. Somit induziert eine reduzierte Stoffmenge Cadmium nicht den gleichen Effekt wie die Zugabe von CdCl_2 . Weitere Kontrollexperimente, in denen zu 100% CdO unterschiedliche Chloridquellen, wie z.B. Tetradodecylammoniumchlorid oder Triphenylchloromethan, zugegeben wurden, zeigen ähnliche Ergebnisse wie Experimente mit der äquivalenten Menge CdCl_2 , vergleiche Abbildung 3.10. Wird jedoch eine nicht lösliche Chloridquelle eingesetzt, wie z.B. Kaliumchlorid, ist das Resultat der Synthese das gleiche wie ohne die Zugabe einer chloridhaltigen Spezies. Diese Resultate zeigen: Die Chloridionen sind die Spezies im System, welche den ausschlaggebenden Einfluss auf das Nukleationsverhalten von CdS ausübt.

Es ist anzumerken, dass der zur Synthese der Goldnanopartikel verwendete Goldpräkursor ebenfalls eine große Menge Chloridionen enthält. Selbst nach einer sorgfältigen Aufreinigung werden unterschiedliche Goldnanopartikelchargen inhärent leicht variierende Mengen Chloridionen enthalten. Speziell diese unterschiedlichen Chloridverunreinigungen sowie leichte Variationen im Durchmesser und der Facettierung der Goldnanopartikel führen zu kleinen Variationen in der Entwicklung von primärer zu sekundärer Nukleation bei Verwendung unterschiedlicher Goldnanopartikelchargen. Dies hat vor allem bei Experimenten ohne Zugabe einer zusätzlichen Chloridquelle beobachtbare Auswirkungen. Trotzdem ist die Tendenz des Verhältnisses von primärer zu sekundärer Nukleation, sowie die Größen- und Formveränderung der CdS-Domänen bei allen verwendeten Goldnanopartikelchargen exakt die gleiche.

Da die eingesetzte Monomerkonzentration in den Vergleichsexperimenten keinen Einfluss zeigt, ist der zweite Wirkungsmechanismus des Chlorids wahrscheinlicher. So kön-

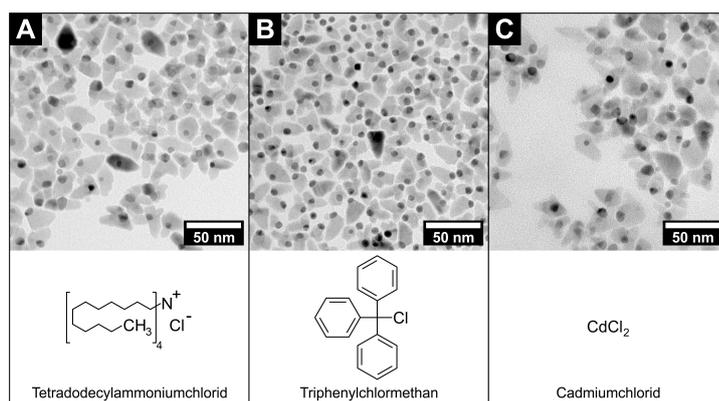


Abbildung 3.10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikeln, welche unter Zugabe verschiedener chloridhaltiger Spezies synthetisiert wurden. Dies waren (A) Tetradodecylammoniumchlorid, (B) Triphenylchlormethan und (C) Cadmiumchlorid. Die eingesetzten Mengen der Verbindungen entsprechen jeweils 0,02 mmol Chloratome in der Reaktionslösung.

nen die mit variierender $CdCl_2$ Konzentration einhergehenden Effekte auch über eine Veränderung der kritischen Kristallkeimradien erklärt werden. Mit dem Ansatz, dass für primäre und sekundäre Nukleation zwei unterschiedliche kritische Kristallkeimradien existieren, welche mit steigender Chloridionenkonzentration zunehmen, können die Beobachtungen erklärt werden. Da in Abwesenheit von $CdCl_2$ im System überwiegend Primärnukleation beobachtet wird, scheint der kritische Kristallkeimradius für die primäre Nukleation unter diesen Bedingungen deutlich kleiner zu sein als der für eine sekundäre Nukleation. Diese Annahme ist mit der Beobachtung der *magic size cluster* (MSC) für $x = 0\%$ konsistent, welche in Anwesenheit von $CdCl_2$ im System nicht mehr existent sind. Sobald Chloridionen im System vorhanden sind, scheint sich das Verhältnis der kritischen Kristallkeimradien zu invertieren. CdS nukleiert überwiegend sekundär auf der Goldoberfläche. Somit scheint unter diesen Bedingungen der kritische Kristallkeimradius für die Sekundärnukleation kleiner zu sein. Dass der kritische Kristallkeimradius der Sekundärnukleation weniger von den Chloridionen beeinflusst wird, ist schlüssig. Während der sekundären Nukleation ist der entstehende Kristallkeim zumindest zu einer Seite hin vom Goldnanopartikel sterisch gegenüber Chloridionen aus der Lösung abgeschirmt. Somit ist der Kristallkeim auch gegenüber den Einflüssen der Chloridionen besser geschützt als ein Kristallkeim einer Primärnukleation. Dennoch nimmt auch der kritische Kristallkeimradius der Sekundärnukleation mit steigender Chloridkonzentration zu, da auch Kristallkeime *in status nascendi* auf der Goldoberfläche geätzt werden können. Im Fall für 50 % $CdCl_2$ führt dieser Sachverhalt letztendlich zur Bildung großer CdS Domänen auf wenigen Goldnanopartikeln, während zeitgleich auf den anderen Goldnanopartikeln gar kein CdS aufwächst. Dies ist genau dann zu erwarten, wenn der kritische Kristallkeimradius auch für die sekundäre Nukleation so groß wird, dass nicht mehr auf allen Goldnanopartikeln stabile CdS Kristallkeime gebildet werden. Sind die Chloridkonzentrationen noch höher, wie es für 100 % $CdCl_2$ der Fall ist, ist davon auszugehen, dass zudem ein Maskierungseffekt des Cd^{2+} durch Cl^- auftritt und deshalb kein CdS in

der Reaktion gebildet werden kann. Neben dem direkten Einfluss auf die primäre und sekundäre Nukleation des Halbleitermaterials, können die Chloridionen ebenso mit der Oberfläche des Metallnanopartikels wechselwirken. Ein vollständiger Ligandenaustausch ist aber sehr unwahrscheinlich, da die sterisch stabilisierten Nanopartikel im organischen Milieu nach einem solchen Ligandenaustausch nicht mehr stabil sein sollten. Dennoch kann eine sekundäre Nukleation des Halbleiters durch den Austausch einiger weniger der organischen Liganden auf der Oberfläche vom Metall durch Chlorid beschleunigt werden, indem so die sterische Abschirmung der Oberfläche des Metallnanopartikels gegenüber den Halbleitermonomeren reduziert sein dürfte. Im Abschnitt 4.5.2 wird der Einfluss von Chloridionen auf die Oberfläche von Gold näher untersucht.

Nach erfolgter Nukleation kann das Wachstum des Kristallkeims eintreten. In dieser Phase wachsen die Kristallkeime durch fortwährendes Anlagern von Monomer. Die Monomerkonzentration ist in dieser Phase weiterhin größer als die Löslichkeitskonzentration, aber geringer als die kritische Keimbildungskonzentration. Wie in der TEM-Untersuchung dargestellt, führt dieser Wachstumsprozess für verschiedene CdCl_2 Konzentrationen zur Ausbildung eines unterschiedlichen Kristallhabitus der Hybridstruktur. Demzufolge werden die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallfacetten der CdS Domäne in unterschiedlichem Maße beeinflusst. Sind während der Synthese Chloridionen anwesend, wird der Kristallhabitus überwiegend durch geneigte Facetten wie z. B. $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ bestimmt. Durch die höhere Bindungsenergie von Chloridionen zu cadmiumreichen Facetten im Vergleich zu weniger cadmiumreichen wie den $\{0001\}$ -Kopf- und $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenfacetten werden die cadmiumreichen vermehrt koordiniert und somit auch vom Wachstum passiviert. Dieser Sachverhalt wurde für pures CdSe beschrieben und sollte qualitativ ebenso für das CdS-System zutreffen.[97] In Abbildung 3.11 sind die diskutierten Einflüsse der Chloridionen auf das Wachstum des CdS auf Goldnanopartikel auf schematische Weise skizziert. Auch wenn der hier vorgeschlagene Kristallisationsmechanismus in der Lage ist, die beobachteten Phänomene zu erklären, sollte bedacht werden, dass dieser auf Grundlage der klassischen Kristallisationstheorie aufgebaut ist. Da die Au-CdS Nanopartikelsynthese aber bei extrem hohen Monomerkonzentrationen stattfindet, können ebenso auch nicht-klassische Effekte wie z.B. *oriented attachment* kleiner Nuklei oder die Reorganisation zuvor ungeordnet gebildeter Cluster eintreten. Solche Effekte wurden in der Diskussion nicht weiter berücksichtigt.

Zusammengefasst hat Chlorid sowohl in der Nukleations- als auch in der Wachstumsphase einen signifikanten Einfluss auf CdS:

1. Je höher die Chloridkonzentration in der Synthese ist, desto größer werden die kritischen Kristallkeimradien für die primäre und sekundäre Nukleation von CdS.
2. Der kritische Kristallkeimradius der Primärnukleation wird bereits von sehr kleinen Chloridkonzentrationen so stark vergrößert, dass nahezu keine primäre Nukleation mehr eintritt, sobald kleine Mengen Chlorid anwesend sind. Der kritische Kristallkeimradius der Sekundärnukleation ist hingegen durch den sterischen Abschirmungseffekt des Goldnanopartikels weniger beeinflusst.
3. Bei extrem hohen Chloridkonzentrationen maskieren die Chloridionen zusätzlich

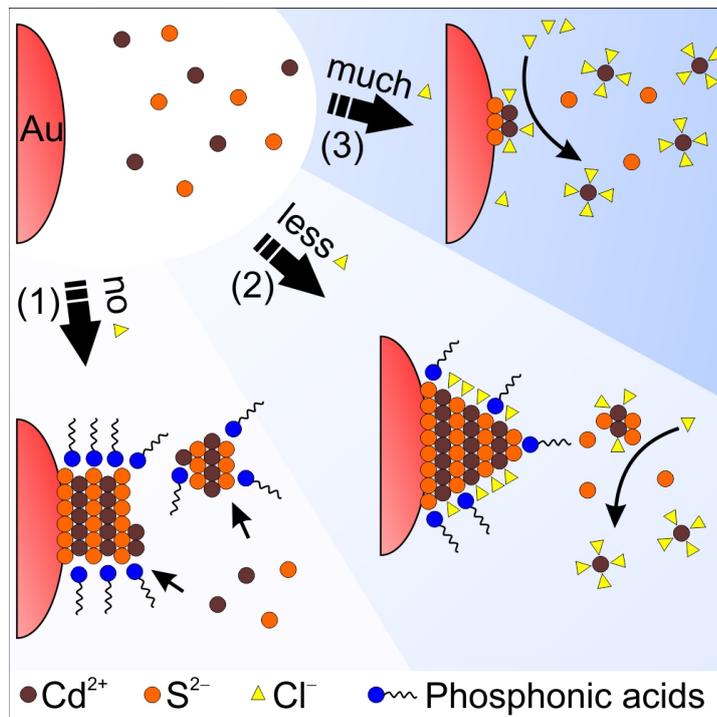


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Einflusses von Chloridionen auf den Nukleations- und Wachstumsprozess von Cadmiumsulfid auf Goldnanopartikel. (1) Wenn die Reaktion in Abwesenheit von Chloridionen abläuft, dominiert die Primärnukleation von purem CdS im Vergleich zur Sekundärnukleation auf der Goldoberfläche. (2) Sobald Chloridionen in der Reaktion vorhanden sind, wird die Primärnukleation von CdS unterdrückt, indem das Chlorid die Kristallkeime *in status nascendi* auflöst. (3) Bei sehr hohen Chloridkonzentrationen kommt es zusätzlich zu einem Maskierungseffekt und es kann weder primäre noch sekundäre Nukleation einsetzen. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

das Cadmium, wodurch keine Nukleation von CdS einsetzt.

4. Durch die hohe Bindungsaffinität von Chloridionen zu Cadmiumionen wird das Wachstum der cadmiumreichen, geneigten Kristallfacetten verlangsamt. Somit wird der entsprechende Kristallhabitus in Anwesenheit von Chloridionen überwiegend durch diese geneigten Facetten definiert.

3.4.4 Cadmiumsulfid auf Platinnanopartikeln

Der Einfluss der Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumsulfid ist auch in anderen Materialkombinationen gegeben. Werden anstelle der Goldnanopartikel Platinnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa $(3,5 \pm 0,5)$ nm in der Synthese eingesetzt, können Platin-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikel synthetisiert werden. Auch in diesem Materialsystem sind die Trends denen des Gold-Cadmiumsulfid-System sehr ähnlich. Auch wenn die Hybridpartikelmorphologie eher etwas elongierter beschaffen ist, zeigt Chlorid ebenso den signifikanten Einfluss auf die Art der Nukleation und die resultierende Partikelmorphologie, wie es in Abbildung 3.12 dargestellt ist. In Abwesenheit von CdCl_2 ($x = 0\%$) wächst das Cadmiumsulfid überwiegend stäbchenförmig auf einige wenige Platinnanopartikel auf, vergleiche Abbildung 3.12B. Zudem werden sehr viele pure CdS Nanostäbchen in vielen unterschiedlichen Längen gebildet, während sehr viele nicht-bewachsene Platinnanopartikel nebenher vorliegen. Dieses Verhalten wurde ebenso im Au-CdS-System ohne die Zugabe von CdCl_2 beobachtet. In Anwesenheit geringer Mengen CdCl_2 von $x = 3$ bis 8% wachsen die CdS-Stäbchen und auch die Pt-CdS Hybridnanopartikel auf eine Breite von etwa 5 bis 10 nm und auf eine Länge von bis zu > 80 nm, vergleiche Abbildung 3.12C–E. Die Cadmiumsulfidomäne wird in der Nähe der Platindomäne ab $x = 10\%$ deutlich breiter. Zudem entwickelt sich die Partikelmorphologie mit $x = 10$ bis 50% sowohl der puren CdS- als auch der Pt-CdS-Hybridnanopartikeln immer mehr in Richtung projektilartiger Form, vergleiche Abbildung 3.12F–H. Dieses Verhalten ist ebenfalls dem aus dem Au-CdS-System ähnlich. Ein Unterschied besteht jedoch in der Partikelgröße, so sind die Pt-CdS Strukturen deutlich größer und erreichen Längen zwischen 50 bis 100 nm. Wird ausschließlich CdCl_2 als Cadmiumquelle eingesetzt, wird gar kein CdS gebildet und die Platinnanopartikel sind nach der Synthese mit $(4,3 \pm 0,5)$ nm um etwa 1 nm größer als die ursprünglich injizierten. Dies ist vermutlich ein Reifungsprozess der Partikel infolge der hohen Synthesetemperaturen. Dieser Effekt war bei den Goldnanopartikeln nicht zu beobachten. Möglicherweise liegt die Ursache in der deutlich kleineren Partikelgröße der Platinnanopartikel (3,5 nm vs. 6,9 nm). Im Gegensatz zum Au-CdS-System kann im Pt-CdS-System die Primärnukleation von puren CdS-Stäbchen bei keiner Chloridkonzentration vollständig unterdrückt werden. Vermutlich ist dies auf die kleineren Gitterparameter von Platin ($a(\text{Pt}) = 3,92 \text{ \AA}$) im Vergleich zu Gold ($a(\text{Au}) = 4,09 \text{ \AA}$) zurückzuführen, da diese schlechter zu denen vom Cadmiumsulfid passen. Die höchste Ausbeute von Hybridnanopartikeln wird bei etwa 10 bis 20 % CdCl_2 erzielt.

Die UV/vis-Extinktionsspektren einiger ausgewählter Pt-CdS-Proben sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Im Wellenlängenbereich von 800 bis 300 nm ist vom Platin lediglich

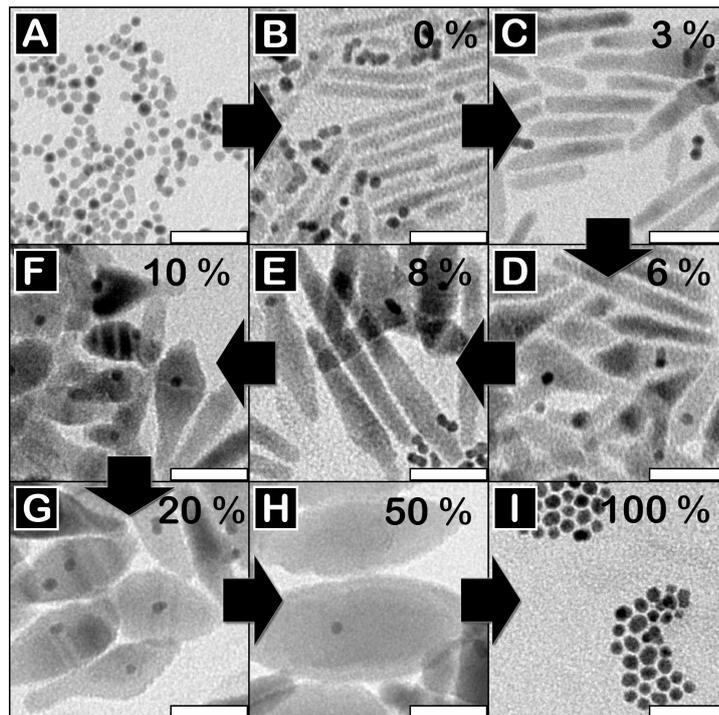


Abbildung 3.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) reinen Platinnanopartikeln und (B bis I) Platin-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikeln mit ansteigendem Stoffmengenanteil von CdCl₂. Im Detail sind dies (B) $x = 0\%$, (C) $x = 3\%$, (D) $x = 6\%$, (E) $x = 8\%$, (F) $x = 10\%$, (G) $x = 20\%$, (H) $x = 50\%$ und (I) $x = 100\%$. Der Längenbalken entspricht 25 nm. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74] Für Übersichtsaufnahmen siehe Abbildung 9.4 auf Seite 148.

3 Einfluss von Chloridionen auf Cadmiumchalkogenide

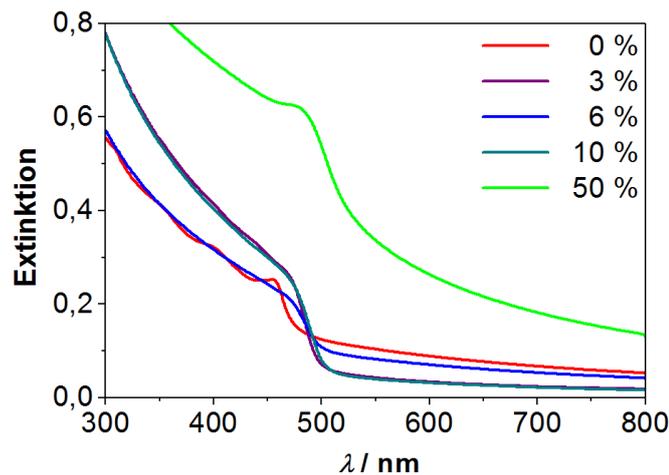


Abbildung 3.13: UV/vis Extinktionsspektren ausgewählter Proben von Pt-CdS Hybridnanopartikeln, die in Anwesenheit unterschiedlicher Stoffmengenanteile von CdCl_2 hergestellt wurden. Für Extinktionsspektren aller Stoffmengenanteile siehe Abbildung 9.5 auf Seite 149.

eine unspezifische zu kleineren Wellenlängen hin zunehmende Absorption zu beobachten, da die Resonanzfrequenz des lokalisierten Oberflächenplasmons von Platinnanopartikeln dieser Größe unterhalb von 300 nm liegt. Die zusätzliche Absorption unterhalb von etwa 500 nm ist durch die Absorption vom Cadmiumsulfid zu erklären. In der Probe ohne Chlorid ($x = 0\%$) sind schwach ausgeprägte Schultern bei etwa 455 nm, 400 nm und 350 nm zu erkennen. Diese Absorptionsstruktur ist in keiner anderen Probe, in der CdCl_2 eingesetzt wurde, zu beobachten. Dieser Effekt kann durch zwei Faktoren hervorgerufen werden. Zum einen die Verbreiterung der CdS-Stäbchendomänen, die zum Übergang aus dem Größenbereich der Größenquantisierung hin zum Volumenmaterial führt. Dies ist auch daran zu erkennen, dass die Absorptionskante von CdS von kleineren Wellenlängen mit zunehmendem x bathochrom schiebt. Zum anderen führt aber auch eine Verbreiterung der Größenverteilung der CdS-Stäbchendurchmesser zur Überlagerung vieler Übergänge bei unterschiedlichen Energien. Beide Phänomene führen letztendlich dazu, dass die Übergänge in den Absorptionsspektren verwischen und die Absorptionsschultern der einzelnen Übergänge verschwinden. Die Verbreiterung der CdS-Domänen wird durch die TEM-Untersuchung bestätigt. Mit zunehmendem x steigt die CdS-korrelierte Absorption in den Spektren, wie es auch für das Au-CdS-System gezeigt wurde. Mit $x = 50\%$ werden die Pt-CdS Hybridpartikel und puren CdS Partikel so groß, dass die Streuung signifikant zunimmt. Bei $x = 100\%$ ist keine CdS-bedingte Absorption mehr zu beobachten, da kein CdS mehr gebildet wird, vergleiche Abbildung 9.5 auf Seite 149.

Zusammengefasst hat Chlorid auch beim Einsatz von Platinnanopartikeln als Kristallisationskeim einen signifikanten Einfluss auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumsulfid:

1. Die Tendenzen im Pt-CdS-System sind denen aus dem Au-CdS-System sehr ähnlich.

2. Die Primärnukleation kann im Gegensatz zum Au-CdS-System nicht vollständig unterdrückt werden. Dennoch entwickelt sich die Partikelmorphologie mit zunehmendem Stoffmengenanteil von CdCl₂ von stäbchenförmig zu projektilartig. Im Allgemeinen sind die Partikel deutlich größer und weisen eine stärker elongierte Form auf.
3. In der optischen Spektroskopie führt die Verbreiterung der CdS-Domänen mit zunehmendem x zum Übergang aus dem Größenbereich der Größenquantisierung von CdS zu den Eigenschaften des Volumenmaterials.

3.4.5 Cadmiumsulfid auf Cobaltplatinanopartikeln

Anstelle reiner Platinanopartikel können auch quasi-sphärische Nanopartikel aus einer Cobaltplatinlegierung als Kristallkeime in der Aufwachssynthese von CdS verwendet werden. In der Stöchiometrie CoPt₃ ist diese Metallegierung superparamagnetisch[119] und besitzt mit $a(\text{CoPt}_3) = 3,83 \text{ \AA}$ eine noch kleinere Gitterkonstante als reines Platin mit $a(\text{Pt}) = 3,92 \text{ \AA}$. Daher ist die Gitterfehlpassung zum CdS stärker als beim reinen Platin und sollte dementsprechend zu einem weiter erschwerten Aufwachsen führen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm der etwa 6,3 nm großen Cobaltplatinanopartikeln ist die Lage der Reflexe eindeutig der CoPt₃-Stöchiometrie zuzuordnen, vergleiche Abbildung 3.14.

Auch im CoPt₃-CdS-System sind die gleichen Tendenzen vom Chlorideinfluss auf das Cadmiumsulfid wie im Au-CdS-System zu beobachten, vergleiche Abbildung 3.15. So entwickelt sich die Partikelmorphologie der CdS-Domänen und auch der reinen Cadmiumsulfidpartikel von stäbchenförmig (Abbildung 3.15B–C) über verbreiterte Stäbchen (Abbildung 3.15D–F) hin zu projektilartig geformt (Abbildung 3.15G–H). Zudem wird auch in diesem System kein CdS gebildet, wenn ausschließlich CdCl₂ ($x = 100\%$) als Cadmiumquelle eingesetzt wird (Abbildung 3.15I). Im Gegensatz zum Au-CdS-System wird jedoch für keinen Stoffmengenanteil x die Primärnukleation von reinem CdS vollständig unterdrückt. Dieses Verhalten ist aufgrund der sehr großen Gitterfehlpassung zwischen CoPt₃ und CdS zu erwarten. Unabhängig davon zeigt sich auch hier der signifikante Einfluss von Chloridionen auf das Wachstum von CdS auf Metallnanopartikel. Die Bildung von Hybridnanopartikeln wird durch die Zugabe von CdCl₂ deutlich erhöht, während die Primärnukleation von purem CdS stark gemindert wird.

Zusammengefasst zeigt auch das CoPt₃-CdS-System die gleichen Tendenzen wie bereits das Pt-CdS- und Au-CdS-System:

1. Die Partikelmorphologie der CdS-Domänen entwickelt sich mit ansteigendem CdCl₂-Stoffmengenanteil von ursprünglich stäbchenförmig über verdickte Stäbchen bis hin zu projektilartig geformten Partikeln bei $x > 20\%$.
2. Chloridionen in der Synthese erhöhen die Bildung von CoPt₃-CdS Hybridnanopartikeln und verringern eine parallele Primärnukleation von CdS.

3 Einfluss von Chloridionen auf Cadmiumchalkogenide

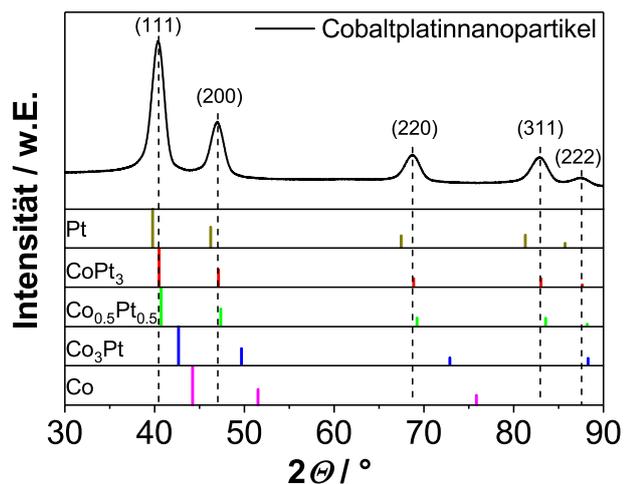


Abbildung 3.14: Röntgenpulverdiffraktogramm der Cobaltplatinanopartikel. Als Referenzdaten sind die Reflexpositionen der Phasen Pt (PDF-Karte #: 00-004-0802), CoPt₃ (PDF-Karte #: 01-072-9178), Co_{0.5}Pt_{0.5} (PDF-Karte #: 01-071-7407), Co₃Pt (PDF-Karte #: 01-071-7411) und Co (PDF-Karte #: 00-015-0806) als vertikale Linien eingezeichnet.

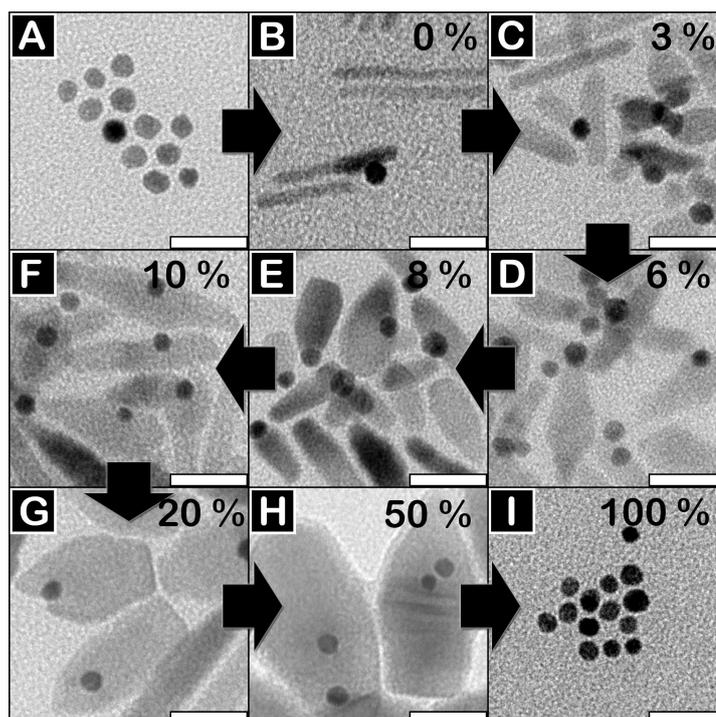


Abbildung 3.15: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) reinen Cobaltplatinanopartikeln und (B bis I) Cobaltplatin-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikeln hergestellt mit ansteigendem Stoffmengenanteil von CdCl₂. Im Detail sind dies (B) $x = 0\%$, (C) $x = 3\%$, (D) $x = 6\%$, (E) $x = 8\%$, (F) $x = 10\%$, (G) $x = 20\%$, (H) $x = 50\%$ und (I) $x = 100\%$. Der Längenbalken entspricht 25 nm. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74] Für Übersichtsaufnahmen siehe Abbildung 9.6 auf Seite 150.

3.5 Übertragung der chloridkontrollierten Aufwachssynthese von Cadmiumsulfid auf Cadmiumselenid

Bei Verwendung von elementarem Selen anstelle von Schwefel zur Herstellung des Chalkogenidpräkursors, kann mit der gleichen Syntheseprozedur auch Cadmiumselenid auf Goldnanopartikel aufgewachsen werden. In Abbildung 3.16 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen so erhaltener Au-CdSe Hybridnanopartikel gezeigt. Um auch in diesem Materialsystem den Einfluss von Chloridionen aufzuklären, wurde der Stoffmengenanteil von CdCl_2 in der Synthese ebenfalls von $x = 0\%$ bis 100% variiert. Bereits ohne eine Zugabe von CdCl_2 ($x = 0\%$) sind Au-CdSe Heterostrukturen bestehend aus mehreren kurzen CdSe-Armen pro Goldkern zu erkennen, vergleiche Abbildung 3.16B. Während die Partikelmorphologie für $x = 3\%$ noch relativ ähnlich ist (Abbildung 3.16C), entwickelt sich diese für $x = 6\%$ in Richtung blütenartiger Strukturen mit verkürzten und zugleich breiteren Armen (Abbildung 3.16D). Dies ist auch für die reinen CdSe Nanopartikel der Fall, die parallel als Nebenphase für alle Stoffmengenanteile von CdCl_2 durch Primärnukleation gebildet werden. Bei $x = 6\%$ ist der Anteil der Sekundärnukleation im Verhältnis zur Primärnukleation am größten. Freie nicht-bewachsene Goldnanopartikel können nicht beobachtet werden. Je höher die eingesetzte Menge CdCl_2 , desto rundlicher ist die Form des CdSe, sowohl als Domäne der Hybridnanopartikel wie auch als pures CdSe Nanopartikel. Für $x = 50\%$ und 100% werden CdSe Partikel in einer sehr breiten Partikelgrößenverteilung mit triangulärer Silhouette gebildet, vergleiche Abbildung 3.16H und 3.16I. Im Gegensatz zum CdS-System bildet sich auch bei Verwendung von 100% CdCl_2 als Cadmiumquelle CdSe. Wahrscheinlich ist dieser Effekt darin begründet, dass CdSe im Vergleich zu CdS eine geringere Löslichkeit besitzt und somit der Maskierungseffekt durch das Chlorid nicht mehr stark genug zu tragen kommt. Beim Vergleich der Heterostrukturen für $x = 0\%$ bis 100% kann auch für Au-CdSe ein signifikanter Einfluss der Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Cadmiumselenid beobachtet werden. Neben der Optimierung der Sekundärenukleation bei $x = 6\%$ kann die Partikelmorphologie durch Variation der Chloridmenge eingestellt werden. Aus der optischen Spektroskopie ist kein Trend abzuleiten. Aufgrund der geringeren Bandlücke von CdSe im Vergleich zu CdS (im Volumenmaterial: $E_{\text{bg}}(\text{CdSe}) = 1,75\text{ eV}$ vs. $E_{\text{bg}}(\text{CdS}) = 2,5\text{ eV}$)[120] kann CdSe bereits bei Wellenlängen von $\lambda \approx 700\text{ nm}$ absorbieren und überlagert damit die Absorption des LSPRs vom Gold sehr stark. Während für $x = 0$ und 3% eine stark bathochrom verschobene Absorption vom Gold um die 600 nm unter der Absorption vom Cadmiumselenid zu erkennen ist, ist das LSPR-Signal bei den anderen Stoffmengenanteilen nicht mehr wahrnehmbar, vergleiche hierzu Abbildung 9.8 auf Seite 152.

Eine Übertragung der Synthese zur Erzeugung von Pt-CdSe Hybridnanopartikel durch Verwendung von Platinnanopartikeln anstelle von Goldnanopartikeln war nicht möglich. Zum einen ist kaum CdSe auf den Platinnanopartikeln nukleiert und zum anderen konnte kein signifikanter Einfluss von Chloridionen auf den Halbleiter beobachtet werden.

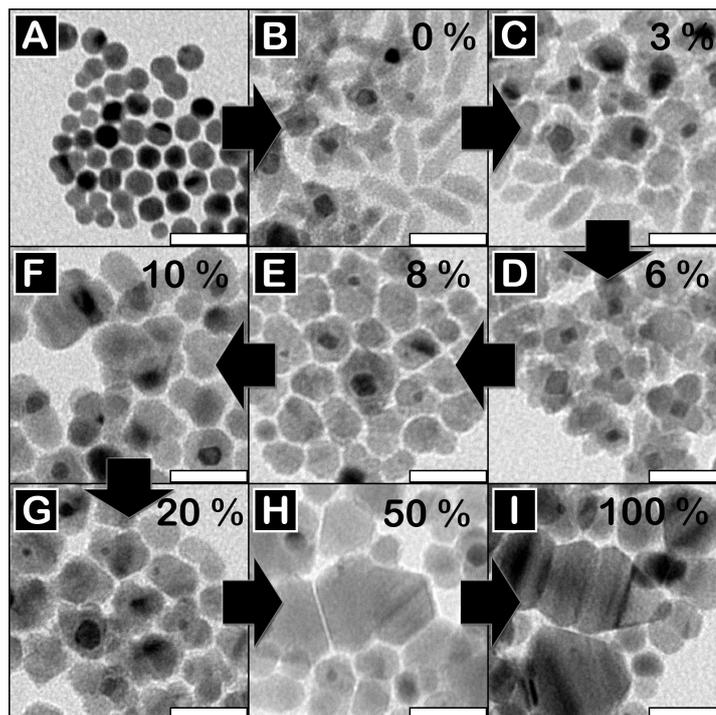


Abbildung 3.16: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) Goldnanopartikeln und (B – I) Gold-Cadmiumselenid Hybridnanopartikeln, hergestellt mit einem ansteigendem Stoffmengenanteil von CdCl_2 . Im Detail sind dies (B) $x = 0\%$, (C) $x = 3\%$, (D) $x = 6\%$, (E) $x = 8\%$, (F) $x = 10\%$, (G) $x = 20\%$, (H) $x = 50\%$ und (I) $x = 100\%$. Der Längenbalken entspricht 25 nm. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74] Für Übersichtsaufnahmen siehe Abbildung 9.7 auf Seite 151.

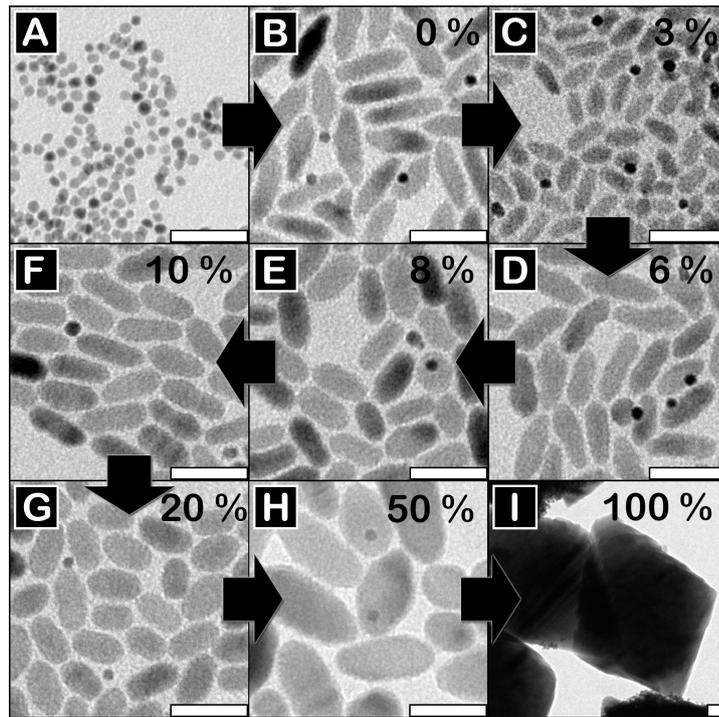


Abbildung 3.17: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) Platinnanopartikeln und (B – I) dem Produkt aus den Platin-Cadmiumselenid Hybridnanopartikelsynthesen mit einem ansteigendem Stoffmengenanteil von CdCl₂. Im Detail sind dies (B) $x = 0\%$, (C) $x = 3\%$, (D) $x = 6\%$, (E) $x = 8\%$, (F) $x = 10\%$, (G) $x = 20\%$, (H) $x = 50\%$ und (I) $x = 100\%$. Der Längenbalken entspricht 25 nm. Für Übersichtsaufnahmen siehe Abbildung 9.9 auf Seite 153.

Erst bei sehr hohen Stoffmengenanteilen von CdCl₂, wie 50 % bis 100 %, ändert sich die Form von verbreiterten Stäbchen in Richtung projektilartig-geformten bis zu letztendlich äußerst großen CdSe Partikeln, siehe Abbildung 3.17. Offensichtlich verhält sich das Pt-CdSe-System deutlich anders als alle anderen untersuchten Systeme. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf die überwiegende Primärnukleation des CdSe zurückzuführen. Diese ist wiederum eine Konsequenz der sehr unterschiedlichen Gitterparameter von Pt und CdSe. Während für CdSe[0001]//Au[111] eine relativ kleine kommensurable Gitterfehlpassung von $\mu = 0,8\%$ besteht,^[115] liegt diese Fehlpassung bei gleicher Berechnung für CdSe[0001]//Pt[111] bereits bei $\mu = 3,1\%$.

Zusammenfassend hat CdCl₂ auch auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von CdSe auf Metallnanopartikel einen signifikanten Einfluss:

1. Mit zunehmender Chloridmenge entwickelt sich sowohl die Partikelmorphologie der reinen CdSe Partikel als auch der Au-CdSe Hybridnanopartikel von vielarmigen über blütenartig-geformte zu prismaförmigen Strukturen.
2. Der höchste Anteil von Primär- zu Sekundärnukleation von CdSe ist bei $x = 6\%$ zu beobachten.

3. Im Gegensatz zur Nukleation von CdS auf Au, wird die Primärnukleation von CdSe für keinen untersuchten Stoffmengenanteil von CdCl₂ vollständig unterdrückt. Zudem werden keine nicht-bewachsenen Goldnanopartikel beobachtet.
4. Eine Übertragung der Synthese auf das potentielle Pt-CdSe-Materialsystem ist nicht möglich.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Synthese von Hybridnanopartikeln durch keimvermitteltes Wachstum von CdS sowie CdSe auf zuvor hergestellte und aufgereinigte quasi-sphärische Metallnanopartikel bestehend aus Gold, Cobaltplatin oder Platin vorgestellt. Dabei wurde im Speziellen der Einfluss von Chloridionen sowie deren Konzentration auf die jeweiligen Systeme in einer tiefgreifenden Studie untersucht. Bereits die Zugabe sehr kleiner Mengen von CdCl₂ zu CdO, welches die übliche Cadmiumquelle von CdS und CdSe darstellt, ist der Schlüsselaspekt zur Einstellung der Nukleationsart und der Erhöhung der Ausbeute monodisperser Hybridnanopartikel. Das heißt, das Verhältnis von sekundärer zu primärer Nukleation kann mittels CdCl₂-Zugabe eingestellt werden. Des Weiteren kann zugleich der Habitus der Hybridnanopartikel durch Variation des Stoffmengenanteils von CdCl₂ in der Synthesemischung eingestellt werden. Diese Syntheseprozedur scheint äußerst vielseitig zu sein, da sie auf verschiedene Metall-Halbleiter-Kombinationen übertragen werden konnte. Somit kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Einstellung der eingesetzten Chloridmenge die Möglichkeit eröffnet, qualitativ hochwertige Metall-Cadmiumchalkogenid Hybridnanopartikel zu erzeugen. Qualitativ hochwertig beschreibt in diesem Zusammenhang ein hohes Maß an Formkontrolle, Nukleationskontrolle, Monodispersität und einheitliche Hybridzusammensetzung.

4 Einfluss von Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Metalloxiden auf Goldnanopartikel

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Chloridionen auf das Nukleations- und Wachstumsverhalten von Zinkoxid, Manganoxid und Eisenoxid auf Goldnanopartikel untersucht. Während Chloridionen auf die relativ ausgereiften Synthesen von Zinkoxid und Manganoxid auf Goldnanopartikeln einen eher kontraproduktiven Einfluss erweisen, zeigt sich ein signifikanter Einfluss auf die Gold-Eisenoxid-Synthese. Das Gold-Eisenoxid-System wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht, wobei teilweise unterschiedliche Erkenntnisse diskutiert wurden. In diesem Kapitel wird klargestellt, wie wichtig der bisher zu wenig betrachtete Einfluss von Chloridionen auf die Kontrolle der $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ Hybridnanopartikelsynthese ist. Nur in Anwesenheit einer gewissen Menge Cl^- -Ionen — sei es durch eine beabsichtigte Zugabe oder eine unbewusste Verschleppung — kann eine Eisenoxidomäne auf Goldnanopartikel im keimvermittelten Wachstum erzeugt werden. Ergänzend zu diesem Resultat werden Hinweise aufgedeckt, dass Cl^- -Ionen auch eine nicht zu vernachlässigende direkte Wechselwirkung mit den Goldnanopartikeln haben. Somit müssen die Systeme unterschieden werden, in denen das Chlorid eher wenig mit dem aufzuwachsenden Material selbst wechselwirkt (wie z. B. $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$) oder aber sehr stark (wie z. B. Au-CdS). Letzteres System wurde bereits im Kapitel 3 detailliert untersucht und wird hier als Referenzsystem verwendet. Es ist essentiell die Fälle zu unterscheiden, in denen das Chlorid ausschließlich mit den Kristallkeimen wechselwirkt oder aber mit den Kristallkeimen und dem aufzuwachsenden Material zugleich wechselwirkt. Dadurch unterscheidet sich der optimale Zugabezeitpunkt der Cl^- -Ionen in der Synthesesequenz, um ein spezifisches Ergebnis zu erzielen. Alles in allem verdeutlichen die Erkenntnisse in diesem Kapitel die Schlüsselrolle von Cl^- -Ionen für eine erfolgreiche Synthese von $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ Hybridnanopartikeln im keimvermittelten Wachstum.

4.1 Stand der Technik

Eine erste detaillierte Beschreibung der Synthese von Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln in organischer Lösung wurde 2005 von YU *et al.* publiziert.[88] In den weiteren publizierten Arbeiten zur Herstellung solcher Hybridstrukturen bleibt das gleiche Grundprinzip der Synthese erhalten. Durch thermische Zersetzung von Eisen(0)pentacarbonyl,

gelegentlich auch Eisen(III)oleat, wird Eisen auf zuvor hergestellte Goldnanopartikel aufgewachsen und in einem anschließenden Reaktionsschritt zu Eisenoxid oxidiert. Über die genauen Auswirkungen der Syntheseparameter und Einflüsse auf die Partikelmorphologie bleibt jedoch Uneinigkeit bestehen. YU *et al.* beobachteten die Bildung von Januspartikeln oder blütenartigen Partikelmorphologien in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.[88] Sie legten die Polarität vom Lösungsmittel als den ausschlaggebenden Faktor aus. Durch den Kontakt des Eisens mit dem Gold würden Elektronen von der Goldoberfläche abgezogen. Dieser Elektronenmangel verhindere dann die weitere Nukleation von Eisen auf dem gleichen Goldnanopartikel. Der Einsatz von polaren Lösungsmitteln gleiche diesen Elektronenmangel teilweise aus und ermögliche somit eine Multinukleation. Dementgegen zweifelten WEI *et al.* genau diese Interpretation an und sahen eher einen Unterschied in der Kristallinität der Goldnanopartikel als den entscheidenden Parameter für eine mögliche Multinukleation von Eisen auf diesen Kristallkeimen an.[121] Bei einer Zwillingbildung im Goldnanopartikel seien mindestens zwei monokristalline Domänen vorhanden, welche jeweils zu einer separaten Nukleation führten. Demgegenüber steht die Aussage von LIN *et al.*, nach deren Interpretation hauptsächlich die Größe der Goldnanopartikel und die Konzentration des Eisenpräkursors über die resultierende Partikelmorphologie entscheiden.[15] An anderer Stelle wiederum argumentierten KIM *et al.* über das Verhältnis der eingesetzten Liganden.[122] Dieses Verhältnis sei der entscheidende Einflussfaktor auf die Partikelmorphologie der Hybridnanopartikel. VELASCO *et al.* wiederum argumentierten über das Verhältnis der Gold- und Eisenpräkursoren sowie die Reaktionszeit.[123] GEORGE *et al.* zeigten, dass die Synthesetemperatur und die Reaktionszeit großen Einfluss darauf haben, wie weit die Eisenoxiddomäne die entsprechende Golddomäne im Produkt überwächst.[124]

Erst seit wenigen Jahren liegt ein weiterer Syntheseparameter im Fokus der Forschung: ZHANG *et al.* publizierten 2014 den starken Einfluss von Cl^- - und Br^- -Ionen auf die Nukleation und das Wachstum von reinen Eisennanopartikeln, die durch thermische Zersetzung von Eisen(0)pentacarbonyl erzeugt wurden.[125] Während das Eisen in Anwesenheit von Halogenidionen einkristallin im kubisch raumzentrierten BRAVAIS-Gitter kristallisiert, entsteht in Abwesenheit von Halogenidionen überwiegend amorphes Eisen. Diesen Effekt machten sich JIANG *et al.* 2016 zu Nutze, sie konnten beim Aufwachsen von Eisen auf Goldnanopartikel durch die Zugabe von Cl^- -Ionen hohe Ausbeuten von Hybridnanopartikeln erzielen.[18] Sie begründeten den Effekt auf einer verlangsamten Nukleations- und Wachstumsrate vom Eisen, da ohne die Zugabe von Cl^- -Ionen viel Primärnukleation zu beobachten war. Im Jahr 2017 zeigten GUARDIA *et al.* erneut den signifikanten Einfluss von Cl^- -Ionen auf die Bildung von $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ Hybridnanopartikel im keimvermittelten Wachstum.[16] Die Cl^- -Ionen wurden entweder in einer zweischrittigen Synthese mittels HCl oder 1,2-Dichlorethan zugegeben oder waren direkt in einer einschrittigen Synthese durch den eingesetzten chloridhaltigen Goldpräkursor in der Aufwachssynthese vorhanden.

4.2 Experimentelle Durchführungen

4.2.1 Aufwachsen von Zinkoxid auf Goldnanopartikel

Stäbchenförmige Zinkoxiddomänen

Die Synthese von Gold-Zinkoxid Hybridnanopartikeln mit stäbchenförmiger Partikelmorphologie erfolgte nach einer Prozedur von TAHIR *et al.* mit leichten Variationen.[12] In einer typischen Synthese wurde Tetrachloroaurat(III) Trihydrat (20 mg, 0,05 mmol) und Zink(II)acetat Dihydrat (110 mg, 0,5 mmol) in einen Dreihalsrundkolben eingewogen. Zu dem Gemenge wurde Octadecen (2 mL), Oleylamin (3 mL) und Benzylalkohol (4 mL) als Lösungsmittel gegeben und dieses Gemisch für etwa 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 120 °C geheizt und für 20 min gehalten. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 180 °C angehoben, für 30 min gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde durch die Zugabe von Toluol (5 mL) und Ethanol (10 mL) präzipitiert, durch Zentrifugation (20 min, 3773 g) abgetrennt und in Toluol (2 mL) dispergiert.

Für die Übertragung der Syntheseprozedur auf ein keimvermitteltes Wachstum mit zuvor hergestellten und aufgereinigten Goldnanopartikeln wurde die Synthese leicht verändert. Es wurde kein Tetrachloroaurat(III)trihydrat in den Kolben eingewogen und kein Octadecen zugegeben. Anstelle dessen wurden Goldnanopartikel (≈ 10 mg in Toluol) mit Ethanol und Methanol präzipitiert, abzentrifugiert (5 min, 3000 g), im Vakuum eingetrocknet und anschließend in Toluol (100 μ L) und Octadecen (2 mL) gelöst. Diese Goldlösung wurde zur Zinklösung gegeben und die Synthese wie oben beschrieben weitergeführt.

Zur definierten Zugabe von Chlorid, wurden in der Edukteinwaage entsprechende Stoffmengen Zink(II)acetat Dihydrat durch Zink(II)chlorid ersetzt.

Prismatische Zinkoxiddomänen

Zur Herstellung von Gold-Zinkoxid Hybridnanopartikeln mit prismatischer Partikelmorphologie wurde eine Synthese von LI *et al.* mit leichten Variationen genutzt.[13] In einer typischen Synthese wurde Zink(II)acetat Dihydrat (110 mg, 0,5 mmol) in einem Dreihalskolben in Oleylamin (3 mL) und Dodecanol (6 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden Goldnanopartikel (≈ 10 mg, direkt aus der Stammlösung in Toluol) gegeben, die Lösung auf 120 °C geheizt und für 50 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur auf 180 °C angehoben und für 30 min gehalten, bevor die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Produkt wurde durch die Zugabe von Toluol (5 mL) und Ethanol (10 mL) präzipitiert, durch Zentrifugation (5 min, 3773 g) abgetrennt und anschließend in Toluol (2 mL) dispergiert.

Zur definierten Zugabe von Chlorid, wurden in der Edukteinwaage entsprechende Stoffmengen Zink(II)acetat Dihydrat durch Zink(II)chlorid ersetzt.

4.2.2 Synthese von Manganoleat

Die Synthesevorschrift zur Herstellung von Mangan(II)oleat wurde von SCHLADT *et al.* adaptiert.[126] Mangan(II)chlorid Tetrahydrat (7,94 g, 40 mmol) und Ölsäure (22,60 g, 80 mmol) wurden in Methanol (200 mL) gelöst. Parallel wurde Natriumhydroxid (3,2 g, 80 mmol) in Methanol (200 mL) mit Hilfe von Ultraschall gelöst. Die Natriumhydroxidlösung wurde unter starkem Rühren langsam über den Zeitraum von 2 h zur Manganlösung getropft. Nach weiteren 2 h wurde das wachsartige Mn(oleat)₂ mit viel Wasser, Ethanol und abschließend Aceton gewaschen. Daraufhin wurde das Produkt in Hexan (\approx 180 mL) gelöst, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wurde über mehrere Tage im Vakuum getrocknet.

4.2.3 Aufwachsen von Manganoxid auf Goldnanopartikel

Die Synthese der Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel erfolgte in Anlehnung an eine von SCHICK *et al.* beschriebenen Synthese.[14] Vorab erfolgte hierzu ein Ligandenaustausch an den Goldnanopartikeln. Für diesen Austausch wurden Goldnanopartikel (10 mg) zu einer Lösung bestehend aus 1-Octadecanthiol (125 μ L) in Toluol (1,25 mL) gegeben und für 2 h unter Stickstoffatmosphäre intensiv gerührt. Anschließend wurden die Nanopartikel durch Zugabe von Methanol (0,5 mL) präzipitiert, durch Zentrifugation (5 min, 3000 g) abgetrennt und in Toluol redispersiert. In einem Dreihalsrundkolben wurde Mangan(II)oleat (330 mg, 0,53 mmol) in einer Mischung aus 1-Octadecen (20 mL), Ölsäure (1,9 mL) und Oleylamin (2 mL) gelöst. Die vorbehandelten Goldnanopartikel wurden dann in diese Lösung überführt und die gesamte Reaktionsmischung für 30 min bei 80 °C im Vakuum entgast. Danach wurde die Reaktionstemperatur unter einem kontinuierlichen Argonstrom auf 315 °C mit einer Heizrate von 2 °C pro Minute angehoben, für 30 min auf 315 °C gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde durch die Zugabe von Toluol (\approx 10 mL), Aceton (\approx 20 mL) und Ethanol (\approx 10 mL) präzipitiert, durch Zentrifugation (5 min, 5000 g) abgetrennt und abschließend in Toluol (6 mL) dispersiert.

4.2.4 Aufwachsen von Eisenoxid auf Goldnanopartikel

Aufbauend auf der grundlegenden Syntheseroute von YU *et al.* wurde die Synthese zum Aufwachsen von Eisenoxid auf Goldnanopartikel entwickelt.[88] In einem Dreihalsrundkolben wurden Goldnanopartikel (10 mg Au in Toluol) zu einer Lösung aus Octadecen (10 mL), Oleylamin (0,5 mL) und Ölsäure (0,5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 min bei 100 °C im Vakuum entgast. Unter Argonatmosphäre wurde Eisen(0)pentacarbonyl (50 μ L, 0,38 mmol) injiziert und die Reaktionstemperatur schnell auf 300 °C erhöht. Nach 30 min Reaktionszeit wurde die Lösung unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt und für etwa 30 min an Luft gerührt. Anschließend wurden die Nanopartikel durch die Zugabe von Toluol (\approx 7,5 mL), Aceton (\approx 20 mL) und Ethanol (\approx 10 mL) präzipitiert, zentrifugiert (5 min, 5000 g) und in Toluol redispersiert. Die Nanopartikel wurden mittels Zentrifugieren ohne Fällungsmittel (1 min, 1000 g) von den

kolloidal instabilen Mikropartikeln abgetrennt.

Die definierte Zugabe von Chloridionen erfolgte über eine Stammlösung der entsprechenden organischen Verbindung (wie z. B. Tetradodecylammoniumchlorid) in THF, die vor dem Einfüllen der Reaktionsmischung im Dreihalsrundkolben im Vakuum vollständig eingetrocknet wurde.

4.2.5 Vorbehandlung der Goldnanopartikel mit Chlorid

Zur Vorbehandlung der Goldnanopartikel mit Chlorid wurde eine Lösung aus Tetradodecylammoniumchlorid in Tetrahydrofuran (1,614 mL, $10 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$, $2,2 \cdot 10^{-2}$ mmol) in einem Dreihalsrundkolben im Vakuum eingetrocknet. Dann wurden Octadecen (10 mL), Oleylamin (0,5 mL), Ölsäure (0,5 mL) und Goldnanopartikel (10 mg in Toluol dispergiert) zugegeben. Nach kurzem Evakuieren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung unter einem kontinuierlichen Argonstrom über die Flüssigkeitsoberfläche auf 100°C erhitzt und für 20 min gehalten. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Nanopartikel durch die Zugabe von Toluol ($\approx 7,5$ mL), Aceton (≈ 40 mL) und Methanol (≈ 10 mL) präzipitiert. Die Partikel wurden durch Zentrifugation (4 min, 5000 g) abgetrennt, erneut mit Toluol und Aceton gewaschen und abschließend in Toluol redispersiert.

4.2.6 Aufreinigung der Goldnanopartikel durch Extraktion

Zur intensiven Aufreinigung der Goldnanopartikel wurde die Dispersion, wie in Abschnitt 2.3.1 auf Seite 23 beschrieben, mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung extrahiert.

4.2.7 Synthese weiterer in diesem Kapitel verwendeter Nanopartikel

Die Synthese der Goldnanopartikel erfolgte, wie im Abschnitt 2.3.1 auf Seite 22 detailliert beschrieben, durch Reduktion von Tetrachloraurat(III) Trihydrat.

Die Synthese der Gold-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikel wird im Abschnitt 3.3.4 auf Seite 46 im Detail beschrieben.

4.3 Chlorideinfluss auf Zinkoxid im keimvermittelten Wachstum auf Goldnanopartikeln

Durch Erhitzen einer Lösung aus Tetrachloraurat(III) und Zink(II)acetat in 1-Octadecen, Oleylamin und Benzylalkohol können Gold-Zinkoxid Hybridnanopartikel synthetisiert werden, vergleiche Abbildung 4.1A. Neben wenigen reinen Goldnanopartikeln sind sehr viele mit stäbchenförmigen Zinkoxiddomänen bewachsene Goldnanopartikel zu erkennen. Die Zinkoxidstäbchen sind hierbei mit einer Breite von etwa 9 nm und einer Länge

von ca. 40 nm überwiegend einzeln auf die jeweiligen Goldnanopartikel aufgewachsen. Letztere besitzen einen Durchmesser von etwa 9 nm. Die Grenzfläche zwischen den Materialien ist flach. Wird jedoch die Hälfte des Zinkpräkursors gegen Zink(II)chlorid ausgetauscht, ändert sich die Partikelmorphologie drastisch. Während die Golddomänen weiterhin in gleicher Form und Größe vorliegen, sind die Zinkoxiddomänen bei ähnlicher Breite mit Längen um die 15 nm deutlich verkürzt, vergleiche Abbildung 4.1B. Der direkte Vergleich beider Experimente legt nahe, dass insgesamt weniger ZnO bei Verwendung von 50 % $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ entstanden ist. Diese Interpretation wird durch die optische Spektroskopie bestätigt. In den Extinktionsspektren sind jeweils bei $\lambda = 530\text{nm}$ eine breite Absorptionsbande der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz (LSPR) der Golddomänen und bei $\lambda < 370\text{nm}$ eine Absorptionsstufe hervorgerufen von der Bandlücke der Zinkoxiddomänen zu erkennen, vergleiche Abbildung 4.1D. Die LSPR-Absorptionsbande weist für beide Proben die gleiche spektrale Lage auf, da in erster Näherung die gleiche Fläche der Goldoberfläche mit ZnO bewachsen ist. Beim Vergleich der relativen Intensitäten der Absorptionen vom Zinkoxid und Gold ist eine klare Verschiebung zu erkennen: Bei ausschließlicher Verwendung von $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ist die Bandkante stark ausgeprägt, sprich es liegt viel ZnO in den Hybriden vor. Wird 50 % ZnCl_2 verwendet, so ist diese Bandkante nur noch sehr schwach ausgeprägt. Das lässt in der Tat darauf schließen, dass insgesamt weniger ZnO gebildet wurde. Möglicherweise liegt dieses Phänomen an einem sehr starken Maskierungseffekt vom Zink durch die Cl^- -Ionen in der Lösung. Dadurch stehen insgesamt weniger Zn^{2+} -Ionen zum Wachstum des Zinkoxids zur Verfügung. Ein Kontrollexperiment stützt diese Erklärung. Wird nur die halbe Stoffmenge $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ohne die Zugabe von ZnCl_2 in der Synthese verwendet, so wird ein Produkt erhalten, welches dem mit der Chloridzugabe sehr stark ähnelt, vergleiche Abbildung 4.1C. Dieses Experiment kommt dem Zustand nahe, in dem 50 % der Zn^{2+} -Ionen maskiert sind.

Zur Übertragung der einschrittigen Gold-Zinkoxid-Synthese auf ein keimvermitteltes Wachstum wurden zuvor hergestellte und aufgereinigte Goldnanopartikel anstelle des Goldpräkursors zur Reaktionslösung gegeben. Neben etwas längeren und breiteren Zinkoxiddomänen der Au-ZnO Hybridnanopartikel sind sehr viele nicht bewachsene Goldnanopartikel zu erkennen, vergleiche Abbildung 4.1E. Eine Zugabe von Cl^- -Ionen *via* ZnCl_2 führt zu keiner Qualitätsverbesserung der Hybridstrukturen, vergleiche Abbildung 4.1F. In diesem Fall wurde ein Stoffmengenanteil von 10 % verwendet.

Durch Verwendung von Dodecanol und Oleylamin als Lösungsmittel können prismatische Zinkoxiddomänen — anstelle stäbchenförmiger Zinkoxiddomänen — mit einer hexagonalen Basalebene auf zuvor hergestellte und aufgereinigte Goldnanopartikel aufgewachsen werden, vergleiche Abbildung 4.2A. Auch hier sind unbewachsene Goldnanopartikel zu erkennen. Abgesehen von der andersartigen Partikelmorphologie, verhält sich dieses System vollständig analog zum weiter oben beschriebenen stäbchenförmigen System. Wird 50 % vom Zinkpräcursor $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ durch ZnCl_2 ersetzt, nimmt die Größe der Zinkoxiddomänen stark ab, vergleiche Abbildung 4.2B. Die resultierenden unterschiedlichen Mengen ZnO sind auch in der optischen Spektroskopie anhand vom Intensitätsverhältnis zwischen der ZnO-Bandkante und der Au-LSPR-Bande zu beobachten, vergleiche Abbildung 4.2C.

Zusammenfassend nimmt die Zugabe von Cl^- -Ionen zur Synthese von Au-ZnO Hy-

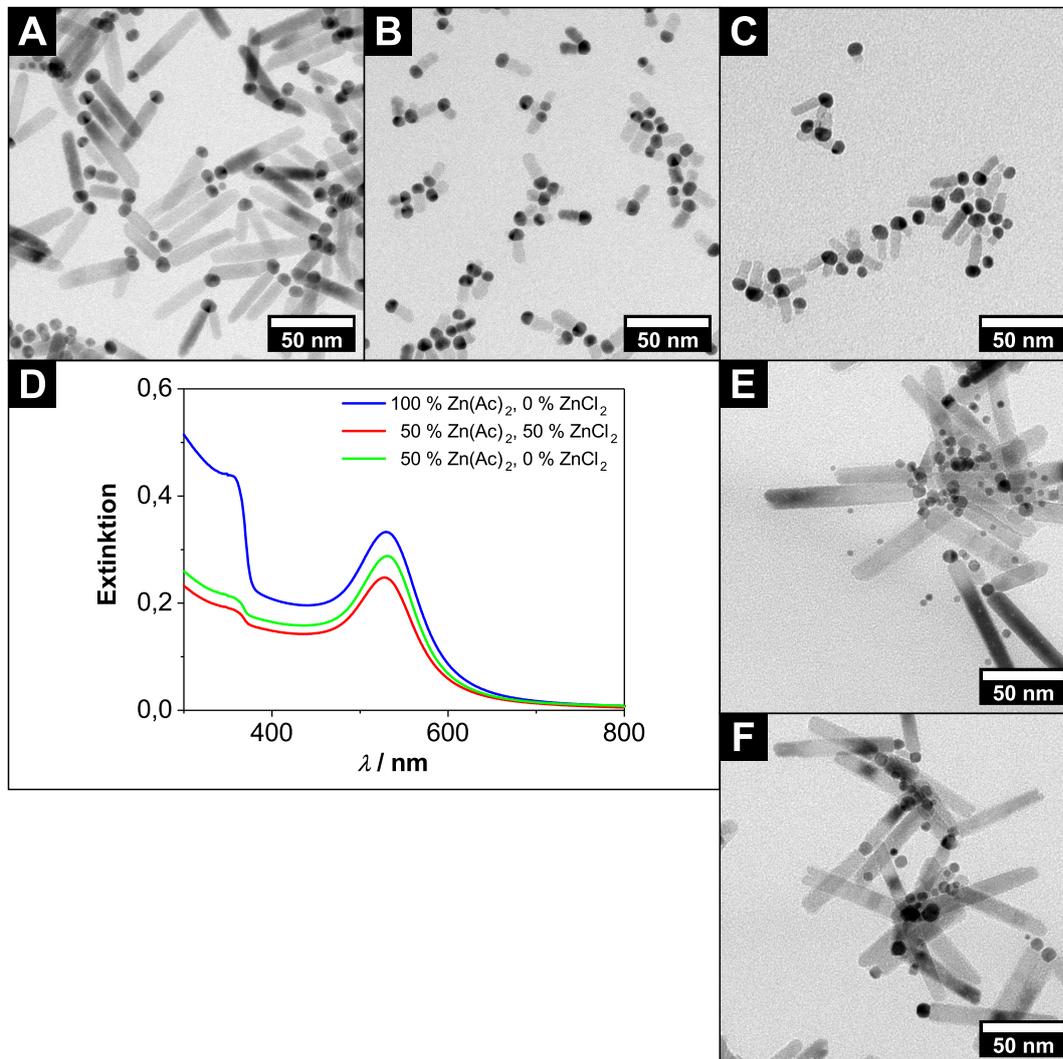


Abbildung 4.1: (A – C) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Zinkoxid Hybridnanostäbchen hergestellt in einer einschrittigen Synthese unter Verwendung verschiedener Stoffmengenverhältnisse von Zink(II)acetat ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) zu Zink(II)chlorid: (A) 100 % $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, (B) 50 % $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ und 50 % ZnCl_2 , sowie (C) ausschließlich 50 % $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. (D) UV/vis Extinktionsspektren der Proben aus A bis C. (E – F) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, in denen die Zinkoxid-domäne auf Goldnanopartikel aufgewachsen wurde mit (E) 100 % $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ und (F) einer Mischung aus 90 % $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ und 10 % ZnCl_2 .

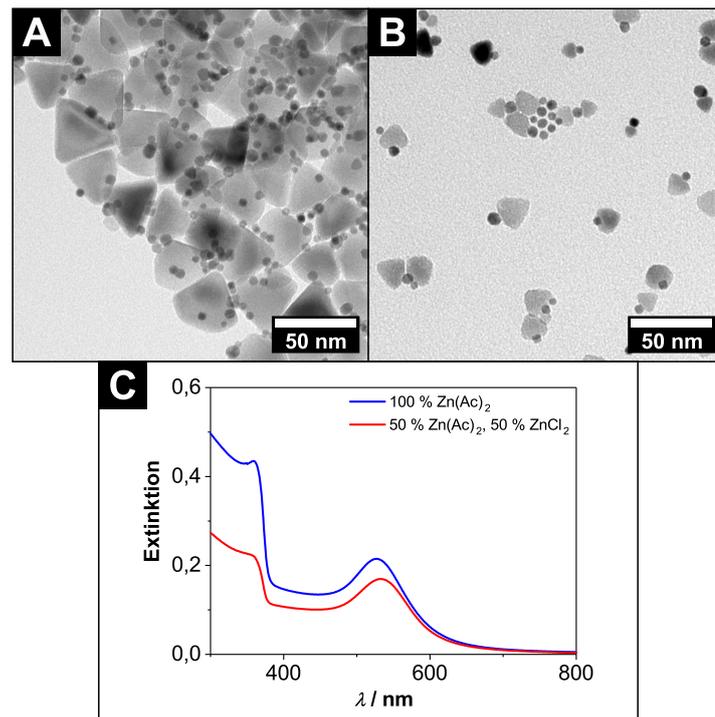


Abbildung 4.2: (A – B) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Zinkoxid Hybridnanopartikeln hergestellt durch keimvermitteltes Wachstum. Als Zinkquelle wurde Zink(II)acetat und Zink(II)chlorid mit den Stoffmengenverhältnissen (A) 100 % Zn(Ac)₂ bzw. (B) 50 % Zn(Ac)₂ und 50 % ZnCl₂ verwendet. (C) UV/vis Extinktionsspektren der beiden Proben.

bridnanopartikel in Form von ZnCl_2 Einfluss auf das Wachstum vom ZnO :

1. Unabhängig von der Partikelmorphologie führt ein 50 prozentiger Austausch von Zink(II)acetat durch Zink(II)chlorid zu deutlich kleineren Zinkoxiddomänen.
2. Vermutlich werden die Zn^{2+} -Ionen sehr effektiv von Cl^- -Ionen maskiert und stehen somit dem Wachstum der Zinkoxiddomäne nicht mehr zur Verfügung.

4.4 Chlorideinfluss auf Manganoxid im keimvermittelten Wachstum auf Goldnanopartikeln

Wird anstelle von Zinkoxid im keimvermittelten Wachstum Manganoxid durch thermische Zersetzung von Mangan(II)oleat auf Goldnanopartikel aufgewachsen, können asymmetrische Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel (Au-MONPs) mit überwiegend einer Manganoxiddomäne pro Goldnanopartikel hergestellt werden. In diesem Zusammenhang ist mit *asymmetrisch* die relative Lage der Materialdomänen zueinander gemeint, d. h. es ist kein symmetrischer sphärischer Kern-Schale-Aufbau. In einer typischen Synthese können bei Verwendung von 5,5 nm großen Goldnanopartikeln Manganoxiddomänen mit Außendurchmessern von grob 16 nm erzeugt werden. Dabei sind weder nicht-bewachsenes Gold noch primär nukleiertes Manganoxid als Nebenphasen zu beobachten, vergleiche Abbildung 4.3A. Die Partikelmorphologie der Au-MONPs ist näherungsweise sphärisch, wobei durchaus abgeflachte Facetten an einigen Partikeln zu erkennen sind. Wird in der Syntheseprozedur das als Manganquelle eingesetzte Mangan(II)oleat teilweise oder vollständig durch Mangan(II)chlorid ersetzt, ändert sich das Wachstumsverhalten vom Manganoxid signifikant, vergleiche Abbildung 4.3B. Bereits bei einem Stoffmengenanteil von $x(\text{MnCl}_2) = 6\%$ sind sehr viele nicht-bewachsene Goldnanopartikel im Produkt zu erkennen. Parallel hierzu weicht die Partikelmorphologie der Hybride sehr deutlich von einer quasi-sphärischen Form ab. Es sind teilweise deutlich elongierte Partikel zu beobachten, deren Habitus durch abgeflachte Facetten mitgeprägt ist. Die Partikelgröße ist auf über 26 nm angewachsen. Bei $x(\text{MnCl}_2) = 20\%$ setzt sich die Tendenz fort: Eine noch größere Anzahl von Goldnanopartikeln ist nicht von Manganoxid bewachsen und die gebildeten Hybridstrukturen sind mit durchschnittlich 38 nm erheblich größer, vergleiche Abbildung 4.3C. Beim Einsatz von 50 % MnCl_2 ist neben der fortgesetzten Tendenz — bis zu 80 nm große Manganoxiddomänen auf insgesamt noch weniger Goldnanopartikeln — ein zusätzlicher Effekt an der Oberfläche vom Manganoxid zu beobachten. Die Partikeloberfläche ist nicht mehr glatt, sondern rau, vergleiche Abbildung 4.3D. Dieser zuletzt genannte Effekt ist bei $x(\text{MnCl}_2) = 100\%$ so stark ausgeprägt, dass die Manganoxiddomänen kaum noch definierte Oberflächen aufweisen sondern eher wolkenartig erscheinen, vergleiche Abbildung 4.3E.

Zwar kann über die Gesamtmenge des gebildeten Manganoxids keine quantitative Aussage getroffen werden, dennoch scheint sich die Gesamtmenge nicht stark zu verändern. Insgesamt werden zwar weniger Goldnanopartikel bewachsen, doch zugleich nimmt die

Größe der Manganoxiddomänen der gebildeten Hybride zu und somit auch die Manganoxidmenge pro Hybridnanopartikel. Dementsprechend kann geschlussfolgert werden, dass zum einen das Mn^{2+} aus dem Mangan(II)chlorid in der Synthese zu Manganoxid umgesetzt. Zum anderen üben die Cl^- -Ionen keinen zu starken Maskierungseffekt auf die Manganionen aus, als dass kein Manganoxid mehr gebildet werden würde. Ansonsten hätte kein Manganoxid bei $x(\text{MnCl}_2) = 100\%$ beobachtet werden können. Die Affinität von Cl^- scheint gegenüber Mn^{2+} also nicht extrem stark zu sein. Die deutlich aufgerauten Manganoxidoberflächen der Hybridnanopartikel bei $x(\text{MnCl}_2) > 50\%$ können mit der Reaktionsgeschwindigkeit des Manganpräkursors zusammenhängen. Möglicherweise steht das Mangan aus der Chloridquelle schon bei niedrigeren Reaktionstemperaturen zur Verfügung als das Mangan des Oleats. Dadurch kann sich die Kristallinität des Produktes verringern, da es bei niedrigeren Temperaturen gebildet wird. Dem widerspricht jedoch die gleiche Reaktionszeit bei 315°C Reaktionstemperatur. Wahrscheinlicher ist ein Auflösungseffekt vom gebildeten Manganoxid durch Cl^- -Ionen bei sehr hohen Temperaturen, wodurch eine raue Oberfläche entstehen kann. Hierfür spricht ebenso der Fakt, dass erst bei sehr hohen Chloridkonzentrationen raue Oberflächen zu beobachten sind. Zudem lässt sich durch einen solchen Auflösungseffekt die abnehmende Wahrscheinlichkeit der Sekundärnukleation von Manganoxid auf den Goldnanopartikeln erklären. Mit zunehmender Chloridkonzentration wird auch das Auflösen kleiner gerade kristallisierender Manganoxiddomänen auf den Goldoberflächen durch Cl^- -Ionen wahrscheinlicher, wodurch entsprechend auch weniger Goldnanopartikel bewachsen werden.

Zusammenfassend zeigt Chlorid einen sehr deutlichen Einfluss auf das Wachstum von Manganoxid auf Goldnanopartikel, der in folgenden Tendenzen zum Ausdruck kommt:

1. Eine Primärnukleation von Manganoxid ist in den Aufwachssynthesen auf Goldnanopartikel ausreichend unwahrscheinlich, sodass bereits ohne die Zugabe von Chloridionen keine reinen Manganoxidnanopartikel gebildet werden.
2. Je mehr Cl^- -Ionen zugegeben werden, desto weniger Goldnanopartikel werden von Manganoxid bewachsen. Zugleich werden die gebildeten Manganoxiddomänen viel größer.
3. Wird mehr als 50% MnCl_2 als Manganquelle eingesetzt, wird die Oberfläche vom Manganoxid vermutlich durch Ätzprozesse vom Chlorid aufgeraut, bis die Hybridpartikel bei 100% MnCl_2 letztendlich keine definierte Außenform mehr aufweisen.

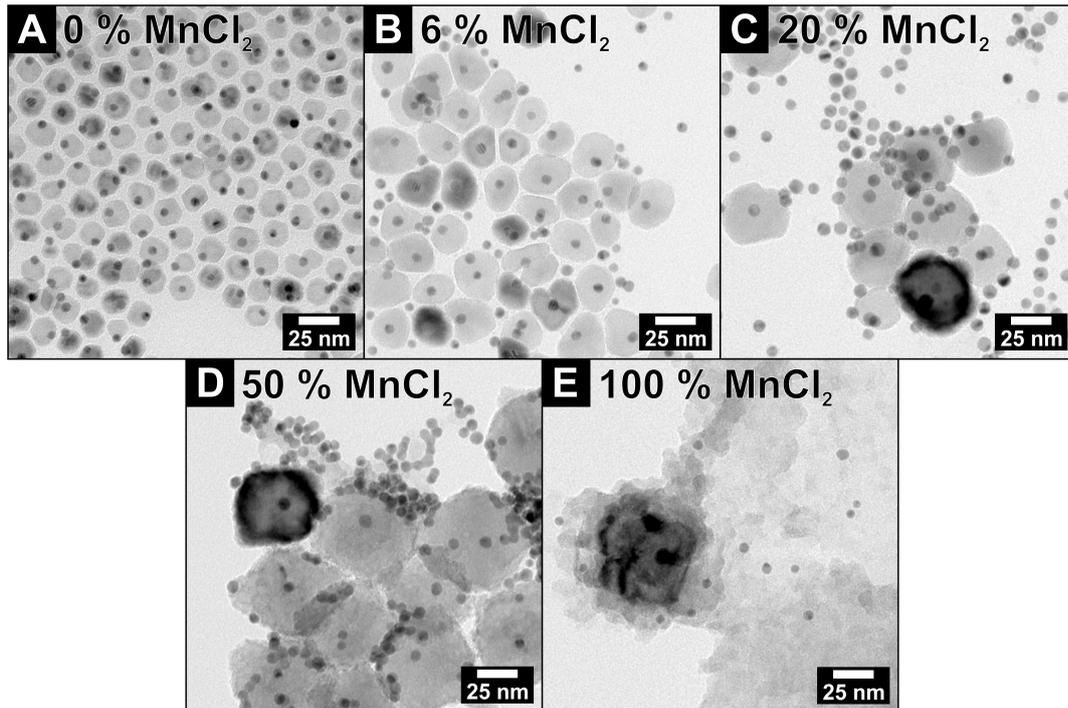


Abbildung 4.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln hergestellt durch keimvermitteltes Wachstum mit verschiedenen Stoffmengenanteilen x (MnCl_2) von Mangan(II)chlorid in der Aufwachssynthese. Im speziellen sind dies für (A) 0 % MnCl_2 , (B) 6 % MnCl_2 , (C) 20 % MnCl_2 , (D) 50 % MnCl_2 und (E) 100 % MnCl_2 .

4.5 Chlorideinfluss auf das Materialsystem Gold-Eisenoxid im keimvermittelten Wachstum

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss von Chloridionen auf die Synthese von $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ Hybridnanopartikel mit dem Fokus auf keimvermitteltes Wachstum untersucht. In Abbildung 4.4 sind die Reaktionsführungen schematisch gegenübergestellt. Der erste Teil des Abschnitts befasst sich mit dem Fall Nummer 1. In diesem werden fertig aufgearbeitete Goldnanopartikel als Kristallkeime im Aufwachsritt von Eisenoxid verwendet. Die Chloridionen werden direkt in die Syntheselösung des Aufwachsschritts gegeben und sind somit während der gesamten Reaktion präsent. Sie können daher sowohl auf das Eisen bzw. Eisenoxid als auch auf die Goldnanopartikel wirken. Im zweiten Teil des Abschnitts wird der Fall Nummer 2 näher untersucht. Im Gegensatz zum Fall Nummer 1 werden die Goldnanopartikel vorweg in einem separaten vorgelagerten Reaktionsschritt mit Chloridionen vorbehandelt, die anschließend vollständig abgetrennt werden. Erst danach werden diese vorbehandelten Goldnanopartikel als Kristallkeime ohne eine erneute Zugabe von Chloridionen im Aufwachsschritt von Eisenoxid verwendet. Die Chloridionen können in dieser Reaktionsführung also nur mit den Goldnanopartikeln selbst, aber nicht mit dem Eisen bzw. Eisenoxid wechselwirken. Im Fall Nummer 3, der hier der Vollständigkeit halber erwähnt ist, werden keine vorab synthetisierte Goldnanopartikel sondern ausschließlich der Goldpräkursor Tetrachloroaurat(III) Trihydrat als Goldquelle direkt in der Synthese eingesetzt. In dieser Reaktionsführung werden die Goldnanopartikel in situ zu Beginn der Aufwachsreaktion gebildet. In diesem Fall sind Chloridionen — eingetragen durch den Goldpräkursor — inhärent vorhanden und im gesamten Reaktionsverlauf anwesend. Sie können folglich sowohl mit dem Gold als auch dem Eisen bzw. Eisenoxid wechselwirken.

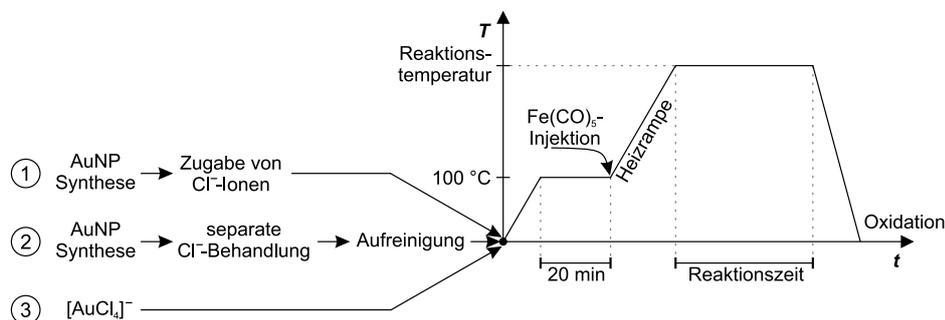


Abbildung 4.4: Schematische Gegenüberstellung dreier unterschiedlicher Reaktionsführungen zur Synthese von $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ Hybridnanopartikeln.

4.5.1 Der Effekt von direkt im Aufwachsschritt anwesenden Chloridionen

Einfluss der Chloridmenge

In der genutzten keimvermittelten Synthese zur Herstellung von Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln wurden die Goldnanopartikel in einer Octadecenlösung in Anwesenheit von Oleylamin und Ölsäure durch thermische Zersetzung von Eisen(0)pentacarbonyl mit Eisen bewachsen. Das Eisen wird erst am Ende der Synthese bei Raumtemperatur durch Luftsauerstoff zu Eisenoxid oxidiert. Bei Betrachtung von Abbildung 4.5A ist zu erkennen, dass in Abwesenheit von Cl^- -Ionen neben nur wenigen blütenförmigen Hybridnanopartikeln eine sehr große Anzahl quasi-sphärischer Nanopartikel bestehend aus Eisenoxid gebildet wurde. Bei den reinen Eisenoxidnanopartikeln ist durch Kontrastunterschiede eine Schalenstruktur zu erkennen, die vermutlich durch eine nicht vollständige Oxidation hervorgerufen wird, d. h. es handelt sich um Mischoxide. Wird Tetradodecylammoniumchlorid — eine hydrophobe, in Octadecen lösliche ionische Chloridspezies — direkt zur Syntheselösung gegeben, ändert sich das erhaltene Produkt drastisch in Abhängigkeit der Chloridmenge. Im Folgenden wird das Stoffmengenverhältnis $r(\text{Cl}^-)$ auf die Stoffmenge vom Eisen(0)pentacarbonyl bezogen: $r(\text{Cl}^-) = \frac{n(\text{Cl}^-)}{n(\text{Fe}(\text{CO})_5)}$.

Bei $r = 1\%$ nimmt die Partikelgröße der reinen Eisenoxidnanopartikel von ursprünglich ≈ 15 nm auf ≈ 25 nm zu. Das Verhältnis von sekundärer zu primärer Nukleation bleibt jedoch weiterhin niedrig. Wird die Chloridmenge weiter erhöht, ändert sich dieses jedoch. Bei $r = 3\%$ werden bereits deutlich mehr Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikel gebildet, die beim Einsatz von 6% Cl^- den Hauptbestandteil des Produktes ausmachen. Bei 10% Cl^- sind im gesamten Produkt nur noch sehr wenige Nanopartikel vorhanden. Bei den zu beobachtenden Nanopartikeln handelt es sich vor allem um Hybridnanopartikel, deren Eisenoxid- und Golddomäne in etwa gleich groß sind. Die Golddomänen sind dabei auffällig größer als die ursprünglich eingesetzten Goldnanopartikel. Bei allen Gold-Eisenoxid-Synthesen bilden sich parallel zu den beschriebenen Gold-Eisenoxid- und reinen Eisenoxidnanopartikeln auch stets große, kolloidal instabile Partikel bestehend aus Gold, Eisenoxid oder auch Gold-Eisenoxid, vergleiche Abbildung 9.10 auf Seite 154. Es können Golddomänen mit Größen über 50 nm beobachtet werden. Das Eisenoxid erreicht Partikelgrößen von über 100 nm und bildet deutliche Facettierungen aus. Unter anderem sind Partikel mit oktaedrischem Kristallhabitus zu erkennen, vergleiche Abbildung 9.10. Vermutlich sind diese Partikel kolloidal instabil, da das Eisenoxid bei dieser Domänengröße nicht mehr superparamagnetisch sondern ferro- bzw. ferrimagnetisch ist. Die somit initiierte interpartikuläre magnetische Wechselwirkung führt zur einer Aggregation der Partikel. All diese kolloidal instabilen Partikel werden nach der Synthese vom Produkt abgetrennt. Somit wird eine nicht zu vernachlässigende Menge Gold und Eisen aus der Synthese entfernt, wodurch die Ausbeute vom Produkt sinkt.

Bei der Verwendung noch größerer Mengen Cl^- ($r > 10\%$) wird kein kolloidal stabiles nanopartikuläres Produkt mehr erhalten. Dieses Resultat ist unerwartet. Im Fall literaturbekannter einschrittiger Synthesen von Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln, in denen anstelle vorgefertigter Goldnanopartikel lediglich der Goldpräkursor zur Synthese

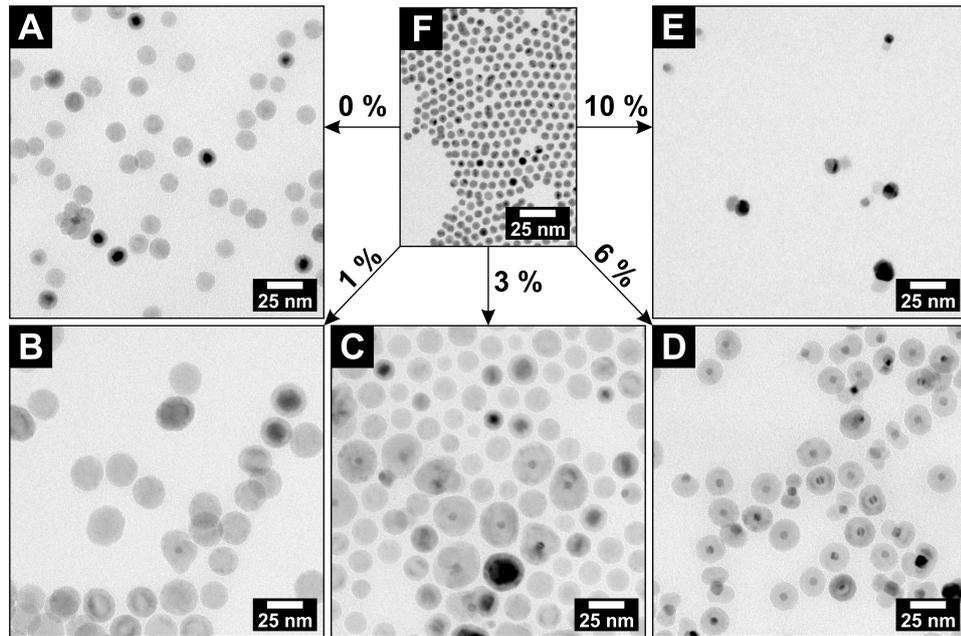


Abbildung 4.5: (A – E) Elektronenmikroskopische Aufnahmen vom nanopartikulären Produkt aus der Synthese von Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln, die mit zunehmender Menge Tetradodecylammoniumchlorid in der Reaktionslösung hergestellt wurden. Im Detail sind dies (A) $r = 0\%$, (B) $r = 1\%$, (C) $r = 3\%$, (D) $r = 6\%$ und (E) $r = 10\%$. (F) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der ursprünglichen Goldnanopartikel, die als Kristallkeime in der Synthese eingesetzt wurden.

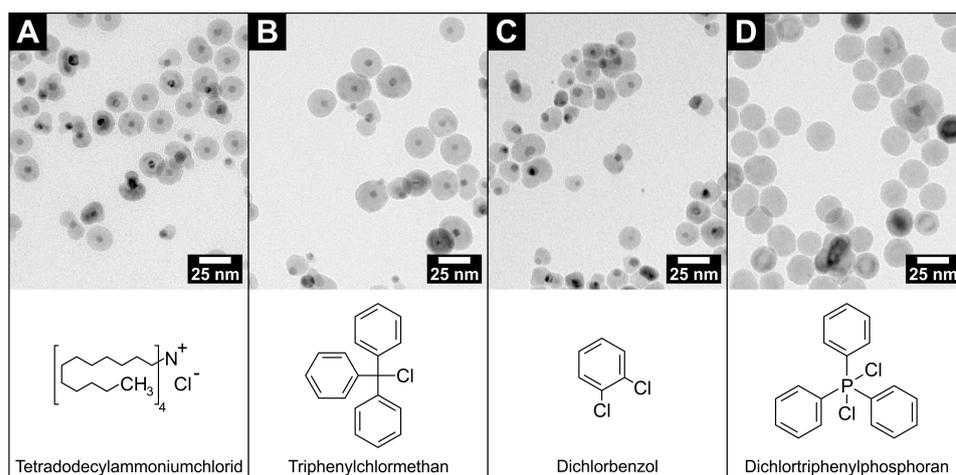


Abbildung 4.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte aus keimvermittelten Aufwachsungen von Eisenoxid auf Goldnanopartikel unter Zugabe unterschiedlicher Chloridspezies. Als Chloridquelle wurde ein entsprechendes Chloridäquivalent ($r(\text{Cl}^-) = 6\%$) der Verbindung (A) Tetradodecylammoniumchlorid, (B) Triphenylchlormethan, (C) Dichlorbenzol oder (D) Dichlortriphenylphosphoran verwendet.

gegeben wird, sind Cl^- -Mengen von z. B. $r = 20\%$ durchgehend in der Synthese gegenwärtig.[88] Das Chlorid stammt in diesem Fall aus dem Tetrachloroaurat(III)-Komplex, der verwendeten Goldquelle. Trotz der großen Menge anwesendem Chlorids wächst das Eisenoxid in diesen Synthesen auf die in situ gebildeten Goldnanopartikel auf.

Dass in der Tat nur die Chloridionen und keine Gegenionen oder andere Bestandteile die maßgebliche reaktive Spezies in der Reaktion sind, welche die Sekundärnukleation ermöglichen bzw. begünstigen, kann durch die Variation der Chloridquelle gezeigt werden. Denn auch beim Einsatz von Triphenylchlormethan und Dichlorbenzol tritt der beschriebene Effekt ein, vergleiche Abbildung 4.6. Auch wenn die Partikelmorphologie der erhaltenen Hybridnanopartikel minimal unterschiedlich ist, zeigt sich dennoch eine nahezu quantitative Bildung von Hybriden. Ausschließlich bei Verwendung von Dichlortriphenylphosphoran, einer Spezies mit Phosphor-gebundenem Chlor, ist kein Einfluss vom Chlorid in der Synthese zu beobachten. In diesem Fall tritt überwiegend Primärnukleation vom Eisenoxid ein, genau wie ohne Zugabe einer Chloridquelle. Vermutlich ist die Bindung thermisch zu stabil, weshalb sie bei der Reaktionstemperatur nicht zersetzt wird und das Chlorid somit keine signifikante Wechselwirkung mit dem Eisen ausübt.

Zusammenfassend fördert die Zugabe geringer Mengen Chlorid zum keimvermittelten Aufwachsen von Eisenoxid auf Gold die Bildung von Hybridstrukturen drastisch:

1. Durch die Zugabe von 6% Cl^- direkt zur Aufwachssynthese von Eisenoxid auf Goldnanopartikel wird die Bildung von Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln begünstigt.
2. Der Effekt des Chlorids ist unabhängig von der eingesetzten Chloridquelle, solange diese ausreichend Cl^- bei der Reaktionstemperatur freisetzt.

Einfluss der Aufheizrampe und der Reaktionszeit

Auch wenn das Temperaturprofil einen nicht so dominanten Einfluss wie die Chloridmenge auf das Produkt zeigt, hat das Temperaturprofil durchaus einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Partikelmorphologie der resultierenden Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikel. Die Aufheizrampe charakterisiert das Zeitintervall zum Erreichen der Reaktionstemperatur der Syntheselösung. Die Aufheizrampe ist daher inhärent mit der Gesamtreaktionszeit der Synthese gekoppelt.

In Abbildung 4.7 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikeln gegenübergestellt, bei deren Synthese verschiedene Heizraten zum Erreichen der Reaktionstemperatur von 300 °C genutzt wurden. Für alle diese in Gegenwart von Cl⁻-Ionen durchgeführten Synthesen wurde die Reaktionstemperatur nach Erreichen von 300 °C für 30 min konstant gehalten. Je länger die Aufheizrampe dauert, d. h. bei geringerer Heizrate, desto polydisperser wird das erhaltene Produkt. Die Größenverteilung der Golddomänen wird von (6,0 ± 0,7) nm zu (8,9 ± 3,1) nm signifikant breiter. Es sind sogar über 16 nm großen Golddomänen enthalten. Währenddessen nimmt die Größe der Eisenoxiddomänen von durchschnittlich 20 nm auf etwa 6 nm deutlich ab. Da die Golddomänen größer als die ursprünglich eingesetzten Goldnanopartikel sind, ist vermutlich ein Koaleszenzprozess oder eine OSTWALD-Reifung involviert. Bei hohen Heizraten wird die Zersetzungstemperatur von Eisen(0)pentacarbonyl schneller erreicht. Dieses gebildete Eisenoxid bzw. Eisen scheint eine Art stabilisierenden Effekt auf die Goldnanopartikel auszuüben. Dies kann aus folgender Beobachtung geschlossen werden: Je stärker die jeweiligen Golddomänen von Eisenoxid umgeben sind, desto mehr bleibt auch deren ursprüngliche Größe und Form im Produkt erhalten. Dies ist schlüssig, da das durch Eisenoxid teilweise abgeschirmte Gold weniger wahrscheinlich koalesziert und auch schlechter Reifen kann.

Auch die Gesamtreaktionszeit hat einen deutlichen Einfluss auf die Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikel. In Abbildung 4.8 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben gegenübergestellt, die zu unterschiedlichen Reaktionszeiten genommen wurden. Beim Vergleich wird deutlich, dass die zu Beginn eingesetzten monodispersen Goldnanopartikel (Abbildung 4.8A) während der Aufheizrampe etwas polydisperser werden (Abbildung 4.8B) ((5,6 ± 0,4) nm zu (6,9 ± 1,3) nm) und trotz Erreichen von 300 °C Reaktionstemperatur noch keine Eisenoxidphase zu erkennen ist. Bereits nach 5 min Reaktionszeit bei 300 °C (Abbildung 4.8C) sind kleinere Eisenoxiddomänen auf den Goldnanopartikeln zu erkennen, die schnell auf über 20 nm anwachsen (Abbildung 4.8D) und blütenförmige Hybridpartikel durch Multinukleation erzeugen. Nach 15 min Reaktionszeit sind die Golddomänen der Hybridnanopartikel wieder monodispers. Der Grund hierfür liegt in der post-synthetischen Trennung von Nano- und Mikropartikeln. Die nach 0 min bereits größer gewordenen Goldnanopartikel sind bis hierhin bereits so stark gewachsen und wurden mit sehr großen Eisenoxiddomänen überwachsen, dass sie kolloidal instabil sind und vor den Untersuchungen mittels Zentrifugation abgetrennt wurden, vergleiche Abbildung 9.10 auf Seite 154. Die Ausbeute von Hybridnanopartikeln nimmt hierdurch drastisch ab. Wird die Reaktionszeit auf 45 min verlängert (Abbildung 4.8E) wird die Partikelmorphologie der Hybridnanopartikel sphärischer und etwas kleiner. Es sind in

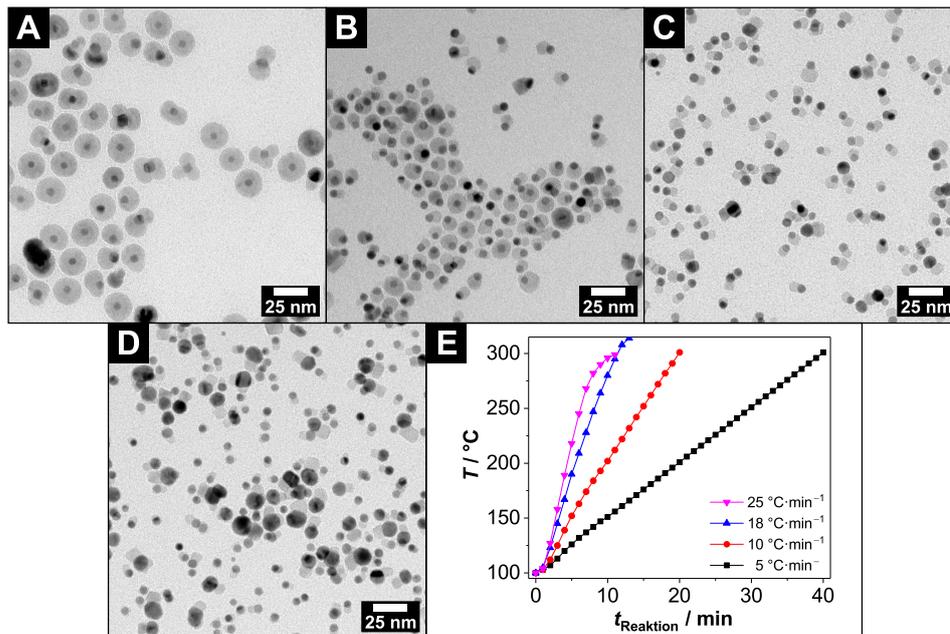


Abbildung 4.7: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikeln, welche mit unterschiedlichen Aufheizrampen jedoch konstanten 30 min Reaktionszeit bei 300 °C hergestellt wurden. Die verwendeten Heizraten betragen durchschnittlich (A) 25 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, (B) 18 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, (C) 10 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$, sowie (D) 5 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$. Alle Synthesen erfolgten in Gegenwart von Cl⁻-Ionen. (E) Gegenüberstellung der gemessenen Reaktionstemperaturen der jeweiligen Aufheizrampen zum Erreichen der 300 °C Reaktionstemperatur.

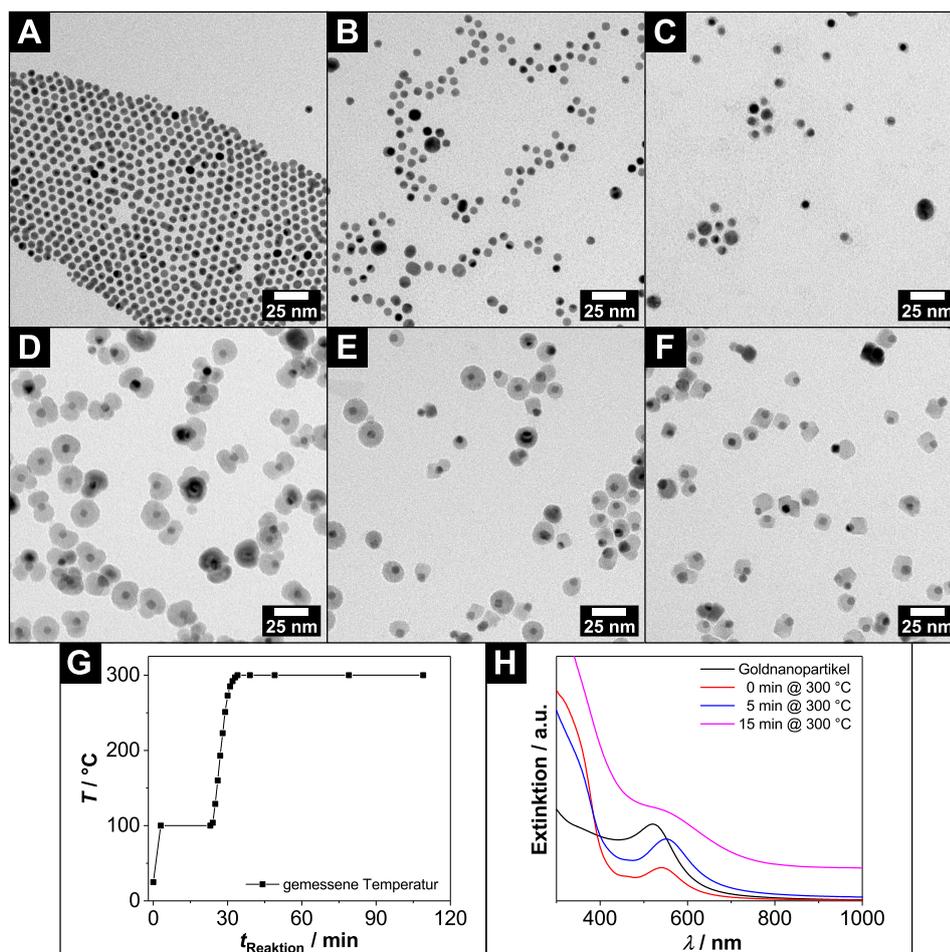


Abbildung 4.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) den ursprünglich eingesetzten Goldnanopartikeln zu Beginn der Synthese und (B – F) Proben von Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikeln, welche nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 300 °C genommen worden. Die Reaktionszeiten betragen (B) 0 min, (C) 5 min, (D) 15 min, (E) 45 min und (F) 75 min. (G) Darstellung der gemessenen Reaktionstemperaturen, sowie (H) die optischen Extinktionsspektren der entsprechenden Proben.

dieser Probe bereits erste Partikel mit stark facettierter Eisenoxidphase zu erkennen. Dieser Trend setzt sich fort, sodass nach 75 min Reaktionszeit (Abbildung 4.8F) nahezu ausschließlich facettierte Eisenoxidomänen auf den Goldnanopartikeln zu erkennen sind. Die Goldomänen liegen bei vielen Hybridpartikeln wieder im direkten Kontakt zur Oberfläche. In diesem Stadium der Reaktion haben die abzutrennenden Mikropartikel einen erheblichen Anteil am Produkt eingenommen, wodurch die Ausbeute an Nanopartikeln sehr schlecht ist. Diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass nach dem Aufwachsen vom Eisen eine starke OSTWALD-Reifung erfolgt, d. h. ein Materialtransport von kleineren zu größeren Partikeln.

In den Extinktionsspektren der Proben A bis D, vergleiche Abbildung 4.8H, ist mit zunehmender Reaktionszeit eine bathochrome Verschiebung der LSPR-Absorptionsbande (AuNPs: $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$, 0 min: $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$, 5 min: $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$), eine starke Zu-

nahme der Extinktion bei $\lambda < 450$ nm sowie eine leichte Zunahme der Extinktion bei längeren Wellenlängen zu erkennen. Die LSPR-Absorptionsbande der Goldnanopartikel verschiebt sich zunächst durch die Vergrößerung des Durchmessers der Goldnanopartikel und dann vor allem durch die Erhöhung der Permittivität der Umgebung, welche durch das Aufwachsen von Eisenoxid entsteht. Die Anwesenheit vom Eisenoxid erzeugt die stark zunehmende Extinktion bei kleinen Wellenlängen. Sind die Hybridpartikel nach 15 min dann über 20 nm groß, nimmt auch der Streuanteil bei längeren Wellenlängen deutlich zu. Die Resultate der optischen Spektroskopie sind in Übereinstimmung mit der Elektronenmikroskopie.

Zusammenfassend zeigt das Temperaturprofil deutliche Einflüsse auf die Partikelmorphologie der erhaltenen Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikel:

1. Bei einer höheren Heizrate bildet sich schneller Eisen auf den Goldnanopartikeln, welches deren Koaleszenz und OSTWALD-Reifung verhindert. Zum Ende der Reaktion wird das Eisen zu Eisenoxid oxidiert. Dies führt dazu, dass die Golddomänen der Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikel in ihrer ursprünglichen Größe und Form erhalten bleiben.
2. Je länger die Gesamtreaktionszeit ist, desto kleiner werden die Eisenoxiddomänen der Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikel. Dies ist durch den fortschreitenden Materialtransport von den Nanopartikeln zu den (post-synthetisch abgetrennten) Mikropartikeln bedingt.

4.5.2 Der Effekt einer Vorbehandlung der Goldnanopartikel mit Chlorid in einem separaten vorgelagerten Reaktionsschritt

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt ist die Zugabe einer chloridhaltigen Spezies zur Gold-Eisenoxid-Synthese notwendig, um qualitativ hochwertige Hybridnanopartikel in größeren Ausbeuten zu erzeugen. Der genaue Wirkmechanismus bleibt jedoch unklar, da das Chlorid stets mit dem Gold und dem Eisen bzw. Eisenoxid zugleich wechselwirken kann.

Anders als durch eine kontinuierliche Präsenz von Chloridionen während der gesamten Aufwuchssynthese, können die Goldnanopartikel auch vor dem Aufwachsen von Eisen in einem separaten vorgelagerten Reaktionsschritt mit Chloridionen behandelt werden. Hierzu werden die Goldnanopartikel in einer Reaktionslösung äquivalent zur Aufwuchssynthese mit Tetradodecylammoniumchlorid ohne Zugabe von Eisen(0)pentacarbonyl für 20 min bei 100 °C behandelt (für Details siehe Abschnitt 4.2.5 auf Seite 69). Werden so vorbehandelte Goldnanopartikel aufgereinigt, d. h. die Cl⁻-Ionen werden vollständig entfernt, und anschließend als Kristallkeime verwendet, können die Cl⁻-Ionen aufgrund der räumlichen und zeitlichen Trennung nicht mehr direkt auf das Eisen bzw. Eisenoxid im Aufwuchsschritt wirken. Diese Reaktionsführung trennt somit den Chlorideinfluss auf das Gold vom Einfluss auf das Eisen bzw. Eisenoxid.

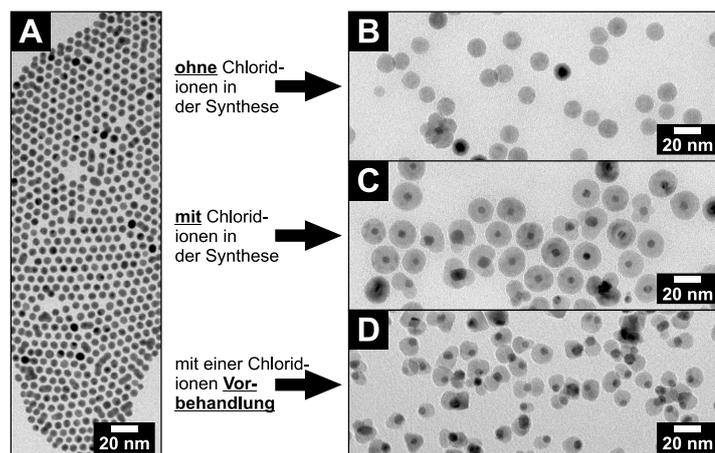


Abbildung 4.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (A) der ursprünglichen Goldnanopartikel, die als Kristallkeime verwendet wurden, sowie der Produkte der Aufwuchssynthesen von Eisenoxid (B) auf unbehandelte Goldnanopartikel ohne eine Zugabe von Chloridionen, (C) auf unbehandelte Goldnanopartikel in Anwesenheit von Chloridionen im gesamten Aufwuchsschritt und (D) auf Cl^- -vorbehandelte Goldnanopartikel ohne die Zugabe von Chloridionen im direkten Aufwuchsschritt.

Elektronenmikroskopische Untersuchung

In Abbildung 4.9 sind Produkte aus Aufwuchssynthesen mit unbehandelten und vorbehandelten Goldnanopartikeln gegenübergestellt. Ohne Zugabe einer chloridhaltigen Spezies ist eine dominierende Primärnukleation von Eisenoxid neben einem vernachlässigbaren Anteil von Hybridnanopartikeln zu erkennen, vergleiche Abbildung 4.9B. Wird das gleiche Experiment mit identischen Versuchsparametern aber in Anwesenheit von Cl^- -Ionen — zugeführt in Form von Tetradodecylammoniumchlorid — durchgeführt, so werden nahezu ausschließlich Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikel gebildet, vergleiche Abbildung 4.9C. Wird das Experiment mit ebenfalls identischen Versuchsparametern, jedoch ohne eine direkte Zugabe von Chloridionen, wohl aber mit separat Cl^- -vorbehandelten Goldnanopartikeln durchgeführt,^a so enthält das Produkt ebenfalls ausschließlich Hybridnanopartikel. Die vollständige Abwesenheit primär nukleierter Eisenoxidnanopartikel ist in Abbildung 4.9D zu beobachten. Die Hybridnanopartikel aus Abbildung 4.9C und 4.9D weisen eine ähnliche Partikelmorphologie auf. Letztere sind lediglich etwas weniger symmetrisch bewachsen und kleiner. Trotzdem lässt sich aus diesem Experiment ganz klar ableiten: Cl^- -Ionen können auch in einem vorgelagerten Behandlungsschritt der Goldnanopartikel die Bildung von entsprechenden Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln forcieren bzw. erst möglich machen.

JIANG *et al.* interpretierten ebenso wie GUARDIA *et al.* den Einfluss von Chloridionen auf das Gold-Eisenoxid-System ausschließlich über eine direkte Wechselwirkung vom Cl^- zum Eisen.[16, 18] In der Tat ist diese Interpretation beim Vergleich von Expe-

^aIn Abschnitt 4.5.2 „Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Mikrocoulometrie“ auf Seite 85 wird die Abwesenheit relevanter Mengen von Chlorid auf den Goldnanopartikeln nach dem Vorbehandlungsschritt mit anschließender Aufreinigung gezeigt.

rimenten mit und ohne anwesendem Chlorid in der Reaktion durchaus schlüssig, wie es bereits im Abschnitt 4.5.1 gezeigt wurde. Der Einfluss von Cl^- -Ionen auf CdS und CdSe beim Aufwachsen auf Goldnanopartikel wurde in Kapitel 3 ebenfalls über die Cadmium-komplexierende Eigenschaft vom Chlorid interpretiert. In gleicher Weise können Cl^- -Ionen auch Eisen komplexieren. Wenn jedoch die Komplexierung vom Eisen durch das Chlorid der einzige zugrunde liegende Mechanismus wäre, dürfte das Produkt der Synthese mit Cl^- -vorbehandelten Goldnanopartikeln nicht dem Produkt der Synthese in Anwesenheit von Cl^- -Ionen gleichen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass alle Cl^- -Ionen vollständig nach der Vorbehandlung entfernt wurden, was im Folgenden eingehend diskutiert wird. Entsprechend sollten keine Cl^- -Ionen im Aufwachsschritt anwesend sein und daher nicht mit dem Eisen direkt wechselwirken können.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Mikrocoulometrie

Die Abwesenheit größerer Mengen von Cl^- -Ionen auf der Goldnanopartikeloberfläche nach dem Vorbehandlungsschritt konnte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: *x-ray photo-electron spectroscopy*, XPS) bestätigt werden. In Abbildung 4.10A und 4.10B sind Detail-XPS-Spektren unbehandelter sowie Cl^- -vorbehandelter Goldnanopartikel gegenübergestellt. Beim Vergleich der Signale der Au-4f- und Cl-2p-Elektronen beider Proben sind keinerlei Unterschiede feststellbar, weder in der energetischen Lage der Bindungsenergie noch in der Signalintensität. Vollständige Übersichtsspektren sind in Abbildung 9.11 auf Seite 154 dargestellt. Auf der Oberfläche der vorbehandelten Goldnanopartikel ist, ebenso wie auf den ursprünglichen Partikeln, eine sehr geringe Menge Chlorid (< 1 Atomprozent) nachweisbar. Dieses Chlorid ist vermutlich nicht kovalent am Gold gebunden, da hierfür Signale bei höheren Energien zu erwarten sind.[127] Diese XPS-Messung zeigt, dass nur eine sehr kleine Menge Cl^- über die Oberfläche der Goldnanopartikel in die Aufwachssynthese eingebracht wird. Diese Menge ist jedoch so gering, dass sie den Effekt vom besseren Aufwachsen des Eisens auf die vorbehandelten Goldnanopartikel nicht erklären kann, da die nicht-vorbehandelten Goldnanopartikel ebenso die gleiche Menge Cl^- enthalten.

In einer mikrocoulometrischen Analyse^b wurde der Gesamtchlorgehalt der ursprünglichen toluolischen Golddispersion ohne Cl^- -Vorbehandlung bestimmt. In der Analyse wurden 120 ppm Chlor festgestellt. Dies entspricht in grober Näherung einer Stoffmenge von $3,0 \cdot 10^{-3}$ mmol Chloridspezies pro 10 mg Gold. Umgerechnet auf die eingesetzte Menge Goldnanopartikel pro Ansatz entspricht dies wiederum einer zugegebenen Chloridmenge im Stoffmengenverhältnis $r = 0,8 \%$. Dieser Wert ist durchaus gering, verdeutlicht aber dennoch den Sachverhalt, dass sämtliche Goldnanopartikeldispersionen inhärent nach ihrer Synthese trotz intensiver Aufreinigung gewisse Mengen nicht-abtrennbares Chlorid enthalten. Dieses Chlorid wird in die Aufwachssynthesen verschleppt, sobald die Goldnanopartikel als Kristallkeime eingesetzt werden. Die enthaltenen Mengen variieren sehr wahrscheinlich von Charge zu Charge, wodurch kleine Variationen in den Resultaten von Aufwachssynthesen mit unterschiedlichen Goldnanopartikelchargen zu

^bDurchgeführt vom externen Labor MIKROANALYTISCHES LABOR PASCHER.

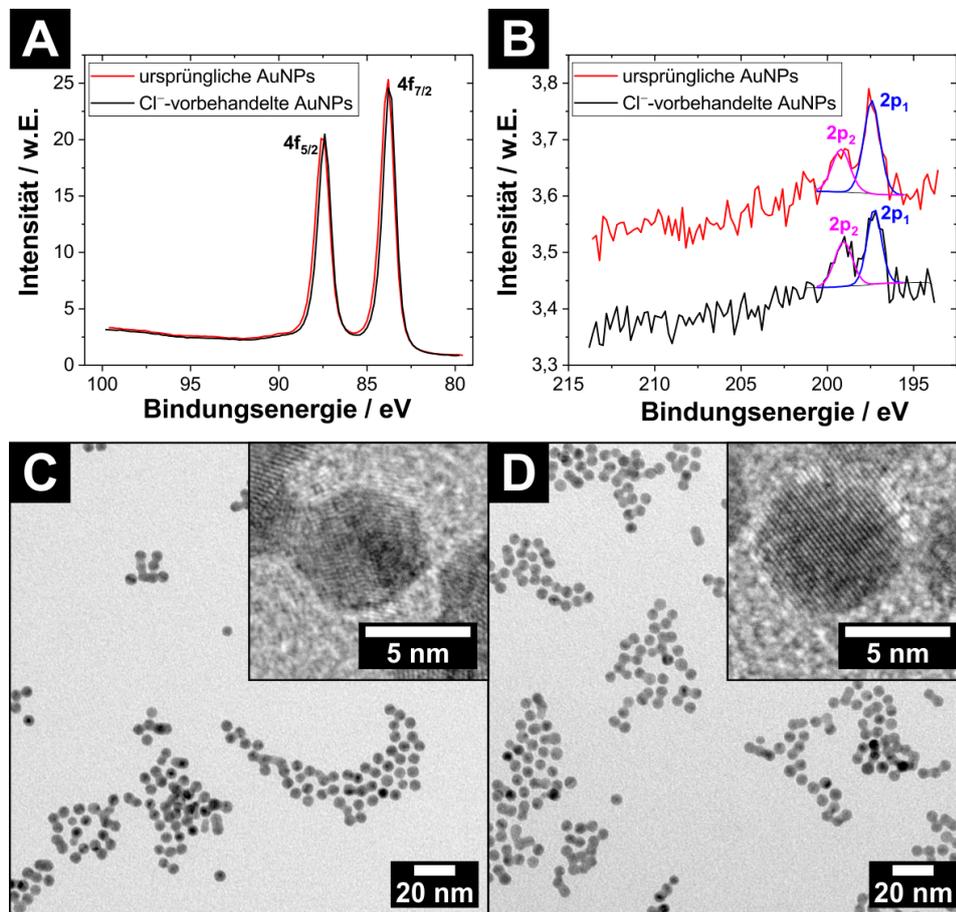


Abbildung 4.10: Detail-XPS-Spektren der (A) Au-4f- und (B) Cl-2p-Elektronen der ursprünglichen und Cl⁻-vorbehandelten Goldnanopartikel, die als Kristallkeime für Gold-Eisenoxid-Synthesen verwendet wurden. Für die entsprechenden Übersichtsaufnahmen siehe Abbildung 9.11 auf Seite 154. Im unteren Teil sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden (C) ursprünglichen und (D) Cl⁻-vorbehandelten Goldnanopartikel dargestellt.

erwarten und zu erklären sind. Nichtsdestotrotz wird der signifikante Einfluss erst durch größere Mengen Chlorid ($\approx 6\%$) hervorgerufen, die manuell zugegeben werden müssen, vergleiche Abbildung 4.5.

Kernspinresonanzspektroskopie

ANDERSON *et al.* zeigten in einer Studie zu Cadmium- und Bleichalkogenidnanopartikeln, dass die ursprünglichen Carboxylat-Liganden auf deren Oberfläche relativ schnell durch verschiedene manuell zugegebene LEWIS-Basen ausgetauscht werden können.[128] Dies konnten sie mittels ^1H NMR-Spektroskopie quantitativ über spezifische Protonen und deren mobilitätsabhängige Linienbreite messen. Übertragen auf die Cl^- -Vorbehandlung der Goldnanopartikel, eröffnet sich somit die Möglichkeit einen potentiellen Austausch von Oleylaminmolekülen durch Chloridionen und einen damit verbundenen Ätzprozess auf der Oberfläche zu identifizieren.

Als Experiment wurde die Cl^- -Vorbehandlung in deuteriertem Toluol als Lösungsmittel direkt in einem NMR-Röhrchen durchgeführt. Zwar sind dies nicht exakt die gleichen Versuchsbedingungen wie in der üblichen Cl^- -Vorbehandlung, die in Octadecen durchgeführt wird, doch nur so ist die NMR-Spektroskopie der gesamten Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitungsschritte möglich. Im ^1H NMR-Spektrum der ursprünglichen Goldnanopartikel liegt das Signal der vinyl-ständigen Protonen vom Oleylamin durch deren starke Entschirmung bei etwa 5,46 ppm gut separiert von den restlichen Signalen, vergleiche Abbildung 4.11A. Neben den zugeordneten Signalen vom Oleylamin wurden das Multiplett bei 2,1 ppm und das Signal bei 0,4 ppm nach FULMER *et al.* restlichem Toluol bzw. Wasser zugeordnet.[129] Im allgemeinen ist zu beobachten, dass die Signalintensitäten des Oleylamins sehr schwach sind und das Rauschen groß ist. Dies resultiert aus der geringen Menge eingesetzter Goldnanopartikel von 10 mg Gesamtmasse.

Die vinyl-ständigen Protonen zeigen ein breites Signal, da das Oleylamin überwiegend oberflächengebunden vorliegt. Die Analyse der NMR-Linienbreite ist ein geeignetes Mittel, um gebundene Liganden, deren Bewegung eingeschränkt ist und die daher breite Signale verursachen, von frei beweglichen Liganden zu unterscheiden. Letztere erzeugen im Gegensatz dazu schmalere Signale. Wenn demnach Cl^- -Ionen mit der Goldoberfläche wechselwirken und dabei Oleylamin-Liganden von dieser freisetzen, so ist zu erwarten, dass sich ein zusätzliches schmales Signal bei etwas geringerer chemischer Verschiebung entwickelt.[128] Solch ein erwartetes Signal ist in den Detailspektren in Abbildung 4.11B, 4.11C und 4.11D nicht zu erkennen. Das Signal der vinyl-ständigen Protonen bleibt weiterhin breit und das einzige im entsprechenden Messbereich. Es wird sogar etwas breiter, was wahrscheinlich durch Wechselwirkungen mit dem zugegebenen Tetradodecylammoniumchlorid hervorgerufen wird. Somit konnte dieses Experiment keinen Nachweis erbringen, dass Cl^- -Ionen mit der Goldoberfläche wechselwirken und dadurch Oleylamin-Liganden freisetzen.

Es wäre prinzipiell auch möglich, dass signifikante Mengen Chlorid aus der Vorbehandlungsprozedur über den Liganden selbst, anstelle über die direkte Goldoberfläche, in die Aufwuchsprozedur eingebracht werden könnten. Das Chlorid könnte womöglich an die Doppelbindung des Oleylamins addieren und somit Teil der organischen Liganden-

4 Einfluss von Chloridionen auf Metalloxide

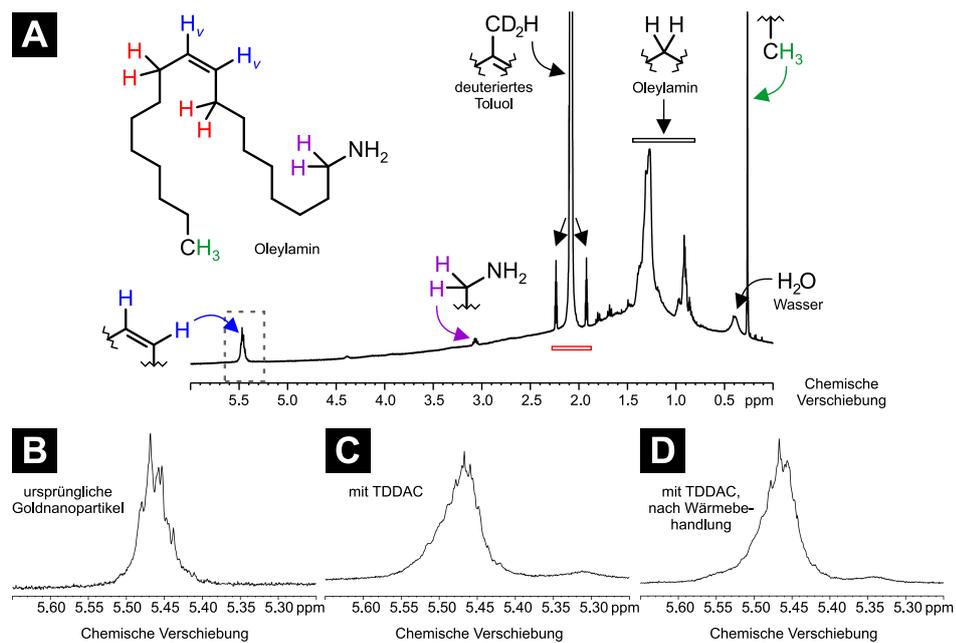


Abbildung 4.11: (A) ^1H NMR-Spektrum von ursprünglichen Goldnanopartikeln in d_8 -Toluol. (B – D) Detailansicht des Bereiches zwischen 5,25 ppm – 6,25 ppm der ^1H NMR-Spektren von (B) den ursprünglichen Goldnanopartikel, (C) den Goldnanopartikel nach der Zugabe von Tetradodecylammoniumchlorid (TDDAC) bei Raumtemperatur und (D) der Lösung mit TDDAC nach 20 min Wärmebehandlung bei 100°C .

hülle der Goldnanopartikel werden. Dies würde jedoch auch erhebliche Auswirkungen auf das Signal der vinyl-ständigen Protonen zeigen müssen. Somit kann das Resultat erweiternd dahingehend interpretiert werden, dass kein Chlorid an die Doppelbindung in der Vorbehandlung addiert.

Optische Spektroskopie

Die vis-Extinktionsspektren der Goldnanopartikel zu verschiedenen Zeitpunkten einer Cl^- -Vorbehandlung bei 100°C deuten darauf hin, dass die Goldnanopartikel während des Prozesses eine Veränderung erfahren. Da die Änderungen in den optischen Spektren relativ schwach sind, bieten die Daten keine große Belastbarkeit. In Abbildung 4.12A & 4.12B sind die normierten Extinktionsspektren einiger Proben dargestellt. Bei einer reinen Wärmebehandlung, sprich ohne die Zugabe von Cl^- -Ionen, schiebt das Maximum der LSPR-Bande erst bathochrom von 518 nm bei 0 min zu 520 nm bei 20 min, anschließend hypsochrom zu 517 nm bei 40 min und bleibt dann bis 120 min konstant. Demgegenüber ist die Tendenz für die Behandlung in Anwesenheit von Cl^- -Ionen zwar ähnlich, doch abgeschwächt. So schiebt das Maximum der LSPR-Bande von 518 nm bei 0 min zu 519 nm bei 20 min und ist bei 120 min wieder beim Ausgangswert von 518 nm. Ebenso wie das Maximum der LSPR-Bande weist auch die Form der Bande in Anwesenheit von Cl^- -Ionen viel geringeren Schwankungen auf. Während die langwellige Flanke der LSPR-Bande ohne Cl^- -Ionen merklich variiert — sie schiebt direkt nach dem Aufheizen zu längeren Wellenlängen, anschließend wieder zurück zur ursprünglichen Lage und dann zu noch kürzeren Wellenlängen — zeigt diese bei Anwesenheit von Cl^- -Ionen keine signifikante Variation und bleibt näherungsweise konstant. Da das Lösungsmittel für alle Proben identisch ist, kann die Veränderung der LSPR-Bande nur aus einer Variation der Partikelform, Partikelgröße oder Ligandenhülle resultieren. Die Partikelformen sind ohne Auffälligkeiten in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen weiterhin quasi-sphärisch. Anhand der Größenverteilungen aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der 20 min-Proben wird im Vergleich zu den ursprünglichen Goldnanopartikeln deutlich, dass sich die Größenverteilung in Abhängigkeit von Cl^- -Ionen unterschiedlich entwickelt, vergleiche Abbildung 4.12C & 4.12D. In der reinen Wärmebehandlung ohne Cl^- -Ionen nimmt der durchschnittliche Partikeldurchmesser der Goldnanopartikel von 4,76 nm auf 4,82 nm zu. Ebenso wird auch die Verteilung breiter, die Standardabweichung steigt von 0,33 nm auf 0,37 nm an. Diese Beobachtung passt zur optischen Spektroskopie, in der das Maximum der LSPR-Bande nach 20 min bathochrom verschoben ist. Im Gegensatz hierzu wird die Partikelgrößenverteilung in Anwesenheit von Cl^- -Ionen nach 20 min schmaler. Die Standardabweichung sinkt von 0,33 nm auf 0,28 nm. Zudem sinkt der durchschnittliche Partikeldurchmesser marginal von 4,76 nm auf 4,73 nm. Der Vergleich der durchschnittlichen Partikeldurchmesser ist signifikant, da der Standardfehler des Mittelwerts (SEM) für die ursprünglichen Goldnanopartikel 0,009 nm, für die ohne Cl^- -Ionen wärmebehandelten Goldnanopartikel 0,010 nm und für die in Anwesenheit von Cl^- -Ionen vorbehandelten Goldnanopartikel 0,008 nm beträgt. Es findet daher eine Art Größenfokussierung in Anwesenheit von Cl^- -Ionen statt.

Durch die elektronenmikroskopische Untersuchung ist die Zunahme der Wellenlänge

4 Einfluss von Chloridionen auf Metalloxide

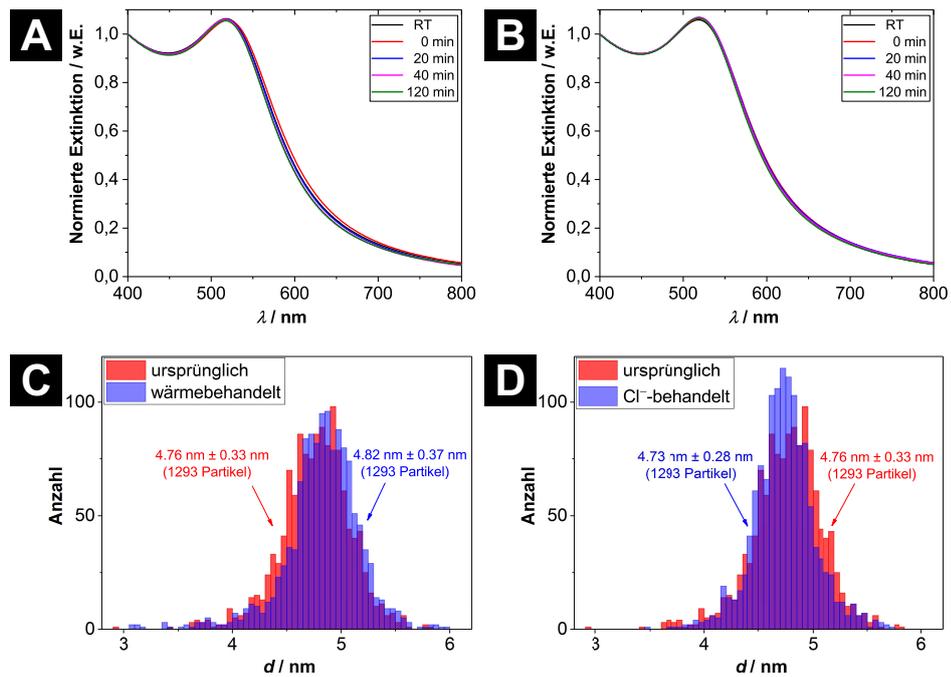


Abbildung 4.12: Normierte vis-Extinktionspektren der wärmebehandelten Goldnanopartikel nach verschiedenen Reaktionszeiten (A) ohne Cl^- -Ionen und (B) mit Cl^- -Ionen in der Reaktionslösung. Das Akronym RT steht für Raumtemperatur, d. h. vor der Aufheizphase. (C – D) Größenhistogramme der entsprechenden Goldnanopartikel nach 20 min Reaktionszeit im Vergleich zur ursprünglichen Größenverteilung der Ausgangspartikel.

vom LSPR-Maximum der wärmebehandelten Goldnanopartikel zu erklären, sie werden etwas größer. Wenn das der einzige Ursprung des Effekts in der optischen Spektroskopie wäre, so müsste das LSPR-Maximum der mit Cl^- -Ionen behandelten Goldnanopartikel entsprechend minimal zu kürzeren Wellenlängen verschoben werden, da die Partikelgröße letztendlich etwas abnimmt. Dies ist aber nicht der Fall, sie schiebt ebenfalls leicht bathochrom. Es könnte also durchaus auch etwas im Aufbau der Ligandenhülle ablaufen, was mit dem Transmissionselektronenmikroskop nicht nachzuweisen ist.

Vergleich mit dem Gold-Cadmiumsulfid-System

Wie in Kapitel 3 detailliert beschrieben, zeigt die Nukleation und das Wachstum von Cadmiumsulfid auf Goldnanopartikeln eine starke Abhängigkeit von der Chloridmenge in der Syntheselösung. Die Primärnukleation von CdS wird durch Cl^- -Ionen vollständig unterdrückt. Zugleich entwickelt sich die Partikelmorphologie mit zunehmender Chloridkonzentration von stäbchenförmig zu projektilartig. Der zugrunde liegende Mechanismus für beide Effekte wurde hauptsächlich auf eine direkte Wechselwirkung der Cl^- - und Cd^{2+} -Ionen gestützt. Der für das Gold-Eisenoxid-System beschriebene direkte Chlorideinfluss auf die Goldnanopartikel scheint ebenso für das Au-CdS-System zu bestehen: Während beim Aufwachsen von Cadmiumsulfid auf nicht-vorbehandelte Goldnanopartikel ohne jegliche Zugabe von Cl^- -Ionen eine große Menge primär nukleierter CdS-Stäbchen zu beobachten ist, werden bei Anwesenheit von Cl^- -Ionen im Aufwuchsprozess keinerlei pure CdS Nanopartikel erhalten, vergleiche Abbildung 4.13B und 4.13C. Wie zu erwarten war, ändert sich zeitgleich die Partikelmorphologie von stäbchenförmig zu projektilartig. Wenn ausschließlich die direkte Wechselwirkung zwischen den Cl^- - und Cd^{2+} -Ionen der Grund dafür wäre, müsste das Produkt eines Aufwachsens von Cadmiumsulfid ohne Anwesenheit von Cl^- -Ionen auf Cl^- -vorbehandelte Goldnanopartikel das gleiche sein, wie bei Verwendung der ursprünglichen nicht-vorbehandelten Goldnanopartikel. Wie jedoch in Abbildung 4.13D zu erkennen ist, wird die Primärnukleation von CdS durch die Cl^- -Vorbehandlung der Goldnanopartikel stark reduziert, wobei aber die Partikelmorphologie für die meisten Partikel nahezu unverändert stäbchenförmig bleibt. Auch in der optischen Spektroskopie sind die entsprechenden Tendenzen zu erkennen, vergleiche Abbildung 9.12 auf Seite 155. Im Rückschluss ist daher eine Wechselwirkung der Cl^- -Ionen mit der Goldoberfläche sehr wahrscheinlich. Die Goldoberfläche wird durch die Cl^- -Vorbehandlung in einer bisher nicht aufgeklärten Art und Weise affiner für die Sekundärnukleation von CdS.

Die Resultate weisen darauf hin, dass der in Kapitel 3 beschriebene Mechanismus den Chlorideinfluss nicht ausreichend präzise beschreibt und daher erweitert werden sollte. Die Wirkung ist eher als eine Überlagerung zweier separater Effekte zu sehen: Zum einen existiert eine direkte Cd^{2+} -komplexierende Eigenschaft der Cl^- -Ionen. Diese Wechselwirkung beeinflusst primär die Partikelmorphologie des gebildeten Cadmiumsulfids bzw. verhindert die Bildung von CdS bei sehr hohen Chloridkonzentrationen durch vollständige Maskierung der Cd^{2+} -Ionen. Zum anderen können die Cl^- -Ionen mit den Goldnanopartikeln wechselwirken. Diese Wechselwirkung verändert vor allem das Aufwuchsverhalten vom CdS und macht die Goldoberfläche affiner für eine Sekundärnu-

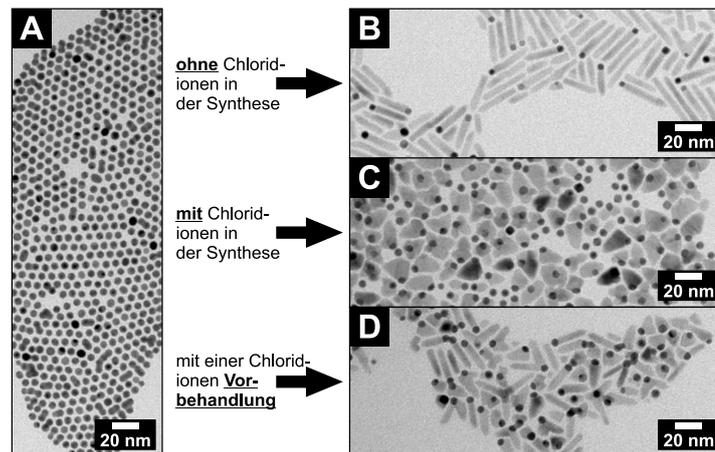


Abbildung 4.13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (A) der ursprünglichen Goldnanopartikel, die als Kristallkeime verwendet wurden, sowie der Produkte der Aufwuchssynthesen von Cadmiumsulfid (B) auf die ursprünglichen Goldnanopartikel ohne eine Zugabe von Chloridionen, (C) auf die unbehandelte Goldnanopartikel in Anwesenheit von Chloridionen im gesamten Aufwuchsschritt und (D) auf Cl^- -vorbehandelte Goldnanopartikel ohne die Zugabe von Chloridionen im direkten Aufwuchsschritt.

kleation von CdS. Dies wurde bereits in Kapitel 3 vermutet, konnte aber erst durch die Separation der Chloridbehandlung an dieser Stelle gestützt werden.

Fazit

Die beschriebenen Beobachtungen aus der Reaktionsführung mit Cl^- -vorbehandelten Goldnanopartikeln weisen auf eine Wechselwirkung zwischen Cl^- -Ionen und den Goldnanopartikeln hin. Somit liegen zwei sich überlagernde Effekte des Chlorids auf die Hybridsynthese vor. Die Ausprägungen beider Effekte sind dabei abhängig vom jeweiligen Materialsystem der angestrebten Hybridstruktur. Während im Gold-Eisenoxid-System der Einfluss vom Chlorid auf die Goldnanopartikel überwiegt, das Chlorid macht dessen Oberfläche affiner für eine Sekundärnukleation und zeigt nur einen eher geringen Einfluss auf die Partikelmorphologie, verhält sich das Gold-Cadmiumsulfid-System anders. Im Gold-Cadmiumsulfid-System ist die Wechselwirkung der Cl^- -Ionen mit den Cd^{2+} -Ionen sehr stark und zeigt signifikante Auswirkungen auf die resultierende Partikelmorphologie. Der direkte Einfluss auf die Goldnanopartikel ist vermutlich dem Einfluss aus dem Gold-Eisenoxid-System gleich.

4.6 Zusammenfassung

Chloridionen führen in der Synthese von Gold-Zinkoxid Hybridnanopartikeln zu einer starken Maskierung der Zn^{2+} -Ionen. Diese ist so stark, dass das Resultat der Synthese unter Zugabe von Cl^- -Ionen identisch ist zu einer chloridfreien Synthese mit einer entsprechend reduzierten eingesetzten Menge Zink. Auch das Wachstum von Manganoxid

auf Goldnanopartikel wird von Cl^- -Ionen beeinflusst. Je mehr Cl^- -Ionen in der Syntheselösung enthalten sind, desto größer werden die Manganoxiddomänen. Zugleich nimmt der Anteil bewachsener Goldnanopartikel ab; Das heißt, es liegen unbewachsene Goldnanopartikel als Nebenphase vor. Wird mehr als 50 % der Manganquelle durch MnCl_2 ersetzt, entwickeln die Manganoxiddomänen eine aufgeraute Oberfläche sowie eine undefinierte Partikelform bei 100 %. Im Gold-Eisenoxid-System haben sich Cl^- -Ionen als essentieller Parameter für die Sekundärnukleation erwiesen. Nur in Gegenwart optimierter Mengen von Cl^- -Ionen können Eisenoxiddomänen auf Goldnanopartikel aufgewachsen werden. Ergänzend konnte gezeigt werden, dass ebenso die Heizrate und die Reaktionszeit Auswirkungen auf die $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ Hybridnanopartikel haben. Eine höhere Heizrate führt zum Erhalt der Größenverteilung der eingesetzten Goldnanopartikel. Bei Reaktionszeiten größer 15 min beginnen die Eisenoxiddomänen durch OSTWALD-Reifung deutlich kleiner zu werden und parallel sinkt die Ausbeute. Abschließend wurden Hinweise aufgedeckt, die neben der Wechselwirkung der Cl^- -Ionen mit dem Eisen bzw. Eisenoxid auf eine zusätzliche direkte Wechselwirkung der Cl^- -Ionen mit den Goldnanopartikeln deuten. Diese Effekte treten überlagert auf sobald die Cl^- -Ionen in der gesamten Aufwuchsprozedur anwesend sind. Die Ausprägung beider Effekte ist dabei abhängig vom jeweiligen Materialsystem. Im $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ -System überwiegt der Einfluss vom Chlorid auf die Goldnanopartikel. Es macht die Goldoberfläche auf bisher ungeklärte Weise affiner für eine Sekundärnukleation und hat parallel nur einen eher geringen Einfluss auf die Partikelmorphologie durch Wechselwirkung mit dem aufzuwachsenden Material. Im Au-CdS -System, welches zum Vergleich herangezogen wurde, ist der Effekt auf die Goldnanopartikel gleichermaßen gegeben. Aber zugleich ist die Wechselwirkung zwischen den Cl^- - und Cd^{2+} -Ionen auch sehr stark und nimmt somit einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Morphologie der Cadmiumsulfiddomäne. Somit führt die Zugabe der Cl^- -Ionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Au-CdS -Synthese zu verschiedenen Produkten, während der Zugabezeitpunkt im $\text{Au-Fe}_x\text{O}_y$ -System in erster Näherung irrelevant ist.

4 Einfluss von Chloridionen auf Metalloxide

5 Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln^a

Im folgenden Kapitel wird die größenspezifische Wechselwirkung quasi-sphärischer Nanopartikel mit einer Kavität in komplementärer Form und Größe, die selbst nanopartikelartig in Form von konkaven Nanopartikeln vorliegt, untersucht. Tatsächlich wird der Beweis erbracht, dass diese Interaktion bei kolloidalen Nanopartikeln nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip abläuft. Das heißt es können nur solche Nanopartikel miteinander wechselwirken, die auch in ihrer Größe zusammen passen. Bisher wurde dieser Effekt auf der nanoskopischen Größenordnung noch nicht experimentell nachgewiesen. Die durch die thermodynamische Triebkraft *Depletion Attraction* — initiiert durch die Zugabe eines Polymers — hervorgerufene Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zeigt sich als reversibel und zugleich materialunabhängig. Als Modellsystem werden konkave Manganoxidnanopartikel in Kombination mit sehr monodispersen Goldnanopartikeln genutzt. Aus geometrischen Gründen können nur solche Goldnanopartikel in die Kavitäten eindringen, deren Durchmesser kleiner als die Öffnung der Kavität ist. Auch Nanopartikel aus Silber, Eisenoxid oder gar Gold-Nickelsulfid (Kern-Schale-Struktur) zeigen die gleichen Wechselwirkungen mit den konkaven Nanopartikeln.

5.1 Stand der Technik

Seit 2008 ist ein vermehrtes Interesse an der Untersuchung von Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen zwischen Mikro- bzw. Submikropartikeln zu verzeichnen. Auf dem Gebiet der theoretischen Simulation von Schlüssel-Schloss-Systemen konnten vertiefte Einsichten in die Mechanismen gewonnen werden. So zeigten ODRIOZOLA *et al.* in ihrer theoretischen Arbeit 2008, dass energetisch bevorzugte Trajektorien für das Eindringen der Schlüsselpartikel in die Schlosspartikel existieren. Somit kann die Selbstanordnung der Partikel auch ohne den Einfluss starker attraktiver Kräfte vonstatten gehen.[131] JIN *et al.* untersuchten 2011 die entropischen Kräfte mittels einem kostengünstigen Hybridansatzes aus Monte-Carlo-Simulation und Dichtefunktionaltheorie. Sie simulierten die Abhängigkeit der Schlüssel-Schloss-Interaktion asymmetrischer Partikel von der Partikelgröße und -form.[132] 2013 zeigten ODRIOZOLA *et al.* ein universelles Verhalten von Schlüssel-Schloss-Interaktion für ungeladene Partikel. Dieses sei vor

^aDer Großteil dieses Kapitels wurde bereits in *Nanoscale* publiziert.[130]

allem durch Entropiebeiträge gesteuert.[133] CHANG *et al.* haben 2015 in ihrer theoretischen Studie den Einfluss der Polymerkonzentration, der Polymerkettenlänge und des Lösungsmittels auf die Bindungsenergie von Schlüssel- und Schlosspartikeln in einer Polymerlösung sowie deren Bindungshäufigkeit untersucht. Eine Erhöhung der Polymerkonzentration steigerte die Bindungsenergie linear und die Bindungshäufigkeit sigmoidal. Ebenso konnten beide Parameter auch durch eine längere Polymerkette erhöht werden.[134] 2016 untersuchten ODRIEZOLA *et al.* die Wechselwirkung geladener Schlüssel- und Schlosspartikel in Abhängigkeit von ihrem Größenverhältnis und der Ionenstärke. Ebenso untersuchten sie auch das Verhalten ungeladener Partikel in Abhängigkeit von ihrem Größenverhältnis und der Polymerkonzentration.[135] Im selben Jahr haben BELTRAN-VILLEGAS *et al.* eine ausführliche theoretische Arbeit publiziert, in der sie ein Modell zur Kinetik von Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung kolloidaler Partikel mit komplementärer Form entwickelten. In guter Übereinstimmung zu experimentellen Daten zeigten sie, dass eine leicht größere Kavität im Vergleich zum Durchmesser des Schlosspartikels zu optimalen Bindungsverhältnissen führt.[136] Die Interaktion von Schlüssel- und Schlosspartikeln in nematischen Flüssigkristallphasen wurde 2017 von SILVESTRE *et al.* untersucht.[137] WU *et al.* simulierten 2017 die Wechselwirkung zweier nanoskopischer, kolloidaler Schlüssel- und Schlosspartikel mithilfe der Dichtefunktionaltheorie und einem Solvatationskonzept. Sie konnten semiquantitative Aussagen über das Verhältnis gebundener Schlüssel-Schloss-Paare in Abhängigkeit der Polymerkonzentration und Systemtemperatur treffen.[138] Ebenso wurden seit 2008 auch durch experimentelle Studien beachtliche Resultate im Bereich der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen Mikro- bzw. Submikropartikeln erzielt. So zeigten SACANNA *et al.* 2010 und 2011 anhand von konkaven und konvexen Mikropartikeln aus Silica, Polystyrol oder Poly(methylmethacrylat) (2 bis 5 μm) eine Schlüssel-Schloss-spezifische Wechselwirkung, welche durch die Zugabe von Polyethylenoxid initiiert wurde.[139, 140] 2011 beobachteten GEORGE *et al.* eine Destabilisierung von Goldnanopartikeln durch die Zugabe konkaver Eisenoxidnanopartikel, die eine Kavität in komplementärer Form und Größe besaßen. Sie begründeten den beobachteten Effekt, der interessanterweise ohne die Zugabe eines Polymers auftrat, auf der Basis von Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen der Nanopartikel.[124] 2014 erzeugten KRAUS-OPHIR *et al.* Nanokavitäten in einer Polyanilinschicht auf Zinn-dotiertem Indiumoxid. Diese Kavitäten konnten in einem Goldsol Goldnanopartikel aufnehmen, die auf elektrochemischem Wege quantitativ nachgewiesen werden konnten.[141] 2012 und 2014 untersuchten WANG *et al.* die spezifische Wechselwirkung von sphärischen Silikamikropartikeln (1 μm) mit konkaven Mikrostrukturen aus kondensiertem 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat, die durch Zugabe von Polyethylenoxid initiiert wurde.[142, 143] KIM *et al.* haben 2015 die Wechselwirkung superparamagnetischer konkaver Halbsphären (10 bis 50 μm) mit unterschiedlich großen Polystyrolmikropartikeln (10 bis 20 μm) untersucht. Die Wechselwirkung wurde durch Zugabe von Polystyrolnanopartikeln initiiert.[144] WANG *et al.* haben 2015 lithografisch offene Ringe (15 μm) aus SU-8 Fotolack erzeugt und deren Selbstanordnung in Abhängigkeit des osmotischen Druckes untersucht und eine Tendenz zur Dimerisation beschrieben.[145] 2016 haben KAMP *et al.* die interpartikuläre Wechselwirkung zwischen Silica- bzw. Polystyrolpartikeln mit schalenförmigen Partikeln aus Polydimethylsiloxan (> 2,5 μm) untersucht.

Dabei initiierten sie die Wechselwirkung durch ein elektrisches Wechselfeld.[146] Im gleichen Jahr zeigten TIGGES *et al.* die formspezifische Wechselwirkung extrem monodisperser trichterförmig geformter Mikropartikel (4,5 x 2,5 µm), welche mittels 3D-Laserdruck hergestellt wurden. Die Anordnung der Partikel wurde durch Zugabe von Polyethylenglykol initiiert.[147] MIHUT *et al.* zeigten 2017 eine durch Temperatur und Ionenstärke steuerbare Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung geladener Submikropartikel (> 250 nm) bestehend aus Polystyrol und Poly(*N*-isopropylmethacrylamid) in komplementärer Form. Durch die Reversibilität des Prozesses konnten besondere Anordnungen, wie z. B. molekularartig aufgebaute Cluster, erzeugt werden.[148] Ebenfalls 2017 erzeugten OKABE *et al.* definierte konkave und konvexe Mikrostrukturen aus Gelatine mittels Lithographie (10 bis 100 µm). Diese konnten in Lösung durch Zugabe eines Polymers zur Schlüssel-Schloss-spezifischen Interaktion gebracht werden.[149]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass trotz theoretischer Simulationen bisher noch keine reversiblen Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen von Nanopartikeln experimentell nachgewiesen und untersucht wurden. Lediglich GEORGE *et al.* und KRAUSOPHIR *et al.* zeigten Schlüssel-Schloss-spezifische interpartikuläre Wechselwirkungen von Nanopartikeln in ihren experimentellen Arbeiten.[124, 141] Doch in beiden Arbeiten wurden die Schlosspartikel durch die Wechselwirkung bzw. deren Nachweis irreversibel verändert. Entweder sie koaleszierten oder sie wurden elektrochemisch aufgelöst.[124, 141]

5.2 Theoretische Grundlagen III

5.2.1 Begriffsdefinitionen zum Schlüssel-Schloss-Prinzip

Partikel, deren gesamte Oberfläche nach außen gewölbt ist (sphärische oder ellipsoide Form) oder zumindest glatt ist (kubische Form, platonische Körper *etc.*), werden im Rahmen dieser Arbeit als *konvex* bezeichnet. Diese Partikelspezies wird als *Schlüsselpartikel* genutzt. Alle Partikelformen mit Einwölbungen, Kavitäten, hohlen Innenräumen *etc.*, die vom Partikeläußeren zugänglich sind, werden als *konkav* bezeichnet. Partikel dieser Spezies werden als *Schlosspartikel* genutzt. Wenn die Kavität solch konkaver Partikel nur mit konvexen Partikeln komplementärer Größe und Form wechselwirkt, spricht größen- und formspezifisch ist, so ist diese interpartikuläre Wechselwirkung eine *Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung* in Analogie zum Schlüssel-Schloss-Prinzip in der Enzymatik.

5.2.2 Interpartikuläre Wechselwirkungen in Kolloiden durch die Erhöhung der Systementropie mittels Zugabe eines Polymers

Die kolloidale Stabilität von Partikeln wird durch eine Vielzahl interpartikulärer Kräfte beeinflusst. Seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts wurden hierzu intensive Untersuchungen durchgeführt. Zu den wichtigsten Kräften zählen die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, sterische Kräfte durch oberflächenadsorbierte große Moleküle bzw.

Polymere, elektrostatische Kräfte zwischen geladenen Partikeln sowie magnetische Kräfte. Vor einigen Jahrzehnten wurde ein weiteres Phänomen (wissentlich) beobachtet: Auch nicht-adsorbierte gelöste Polymere können die Stabilität eines Kolloids stark beeinflussen. Dieses Phänomen wurde erstmals 1954 von ASAKURA und OOSAWA durch ein entropiegetriebenes Konzept in Analogie zum osmotischen Druck beschrieben.[150] Hierbei kann das Polymer nur freies Volumen in der Lösung einnehmen. Der Massenschwerpunkt des Polymers kann sich der Oberfläche eines Partikels nicht beliebig weit nähern, sondern nur bis der Abstand dem Gyrationradius des Polymers entspricht. Das dadurch gebildete und für das Polymer unzugängliche Volumen direkt an der Partikeloberfläche wird als Verarmungszone bezeichnet. Kommen sich zwei Partikel durch BROWN'sche Molekularbewegung einander so nahe, dass deren Verarmungszonen überlappen, erhöht sich letztendlich das freie Volumen für das Polymer im Gesamtsystem exakt um das überlagerte Volumen. Dadurch nimmt schließlich die Entropie des Gesamtsystems zu. Die somit erzeugte interpartikuläre Wechselwirkung durch Verarmungszonen wird in englischsprachiger Literatur als *depletion interaction* bzw. *depletion attraction* bezeichnet. Eine ausführliche Einführung bietet das Buch „Colloids and the Depletion Interaction“ von LEKKERKERKER und TUINIER.[151]

Das einfachste Modell zur Beschreibung eines Polymers ist das *ideale Knäuel*. In diesem wird das Polymermolekül als eine Kette von M Untereinheiten angesehen. Jede Untereinheit ist in sich unflexibel und hat eine feste Bindungslänge a , vergleiche Abbildung 5.1. In seiner Orientierung und Position ist jede Untereinheit unabhängig von allen anderen Untereinheiten. Diese Sichtweise ist analog zu der eines idealen Gases. Somit kann die Polymerkette als ein *random walk* mit M Schritten beschrieben werden. Da die Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen gleich groß ist, wird der durchschnittliche Kettenabstand vom Anfang der ersten Untereinheit bis zum Ende der letzten Untereinheit Null sein, $\langle \vec{R} \rangle = \sum_{i=1}^M \vec{r}_i = 0$. Die Varianz hingegen ist jedoch nicht Null und berechnet sich nach Gleichung 5.1:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = M \cdot a^2 \quad (5.1)$$

Die Größe eines Polymers nimmt somit proportional zu \sqrt{M} zu, während die Kettenlänge direkt proportional zu M wächst. Eine gebräuchliche Größe zur Beschreibung der räumlichen Ausdehnung eines Polymers ist der sogenannte *Gyrationradius* R_g . Dieser ist nach Gleichung 5.2 definiert und gibt den mittleren Abstand einer Monomereinheit zum Massenschwerpunkt des Polymers an.

$$R_g = a \sqrt{\frac{M}{6}}. \quad (5.2)$$

Wenn sich ein nicht-adsorbiertes Polymermolekül einer beliebigen Oberfläche nähert (z. B. einem Nanopartikel), kann der Abstand des entsprechenden Massenschwerpunktes zur Oberfläche in erster Näherung nicht kleiner als R_g werden. Das führt dazu, dass dem Polymer nicht das gesamte Volumen der Lösung (ohne dem des Nanopartikels) als Aufenthaltsort zur Verfügung steht. An der Oberfläche des Nanopartikels bildet sich eine Verarmungszone aus, sprich ein ausgeschlossenes Volumen für das Polymer (engl. *excluded volume*), vergleiche Abbildung 5.2. Die Dicke δ dieser Verarmungszone entspricht

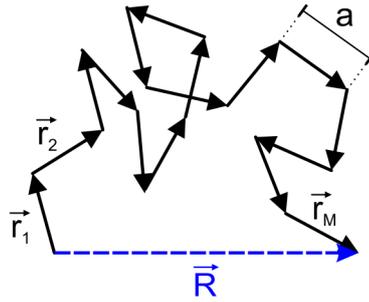


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines idealisierten Polymermoleküls bestehend aus M aneinander gereihten Untereinheiten \vec{r}_i der jeweiligen Länge a . Der Kettenabstand vom Anfang der ersten bis zum Ende der letzten Untereinheit ist \vec{R} .

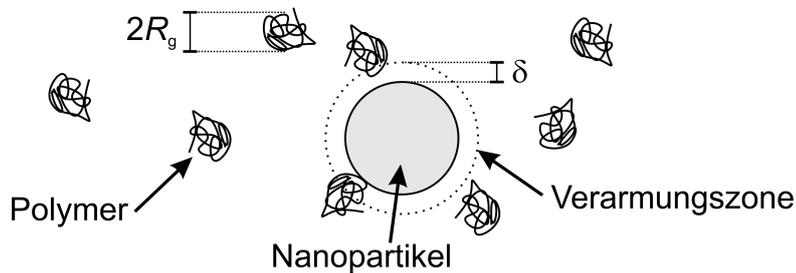


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Verarmungszone eines Polymers an der Oberfläche eines sphärischen Nanopartikels. In einem guten Lösungsmittel ist die Dicke δ der Verarmungszone, welche durch die gestrichelte Umrandung dargestellt ist, in etwa so groß wie der Gyrationsradius R_g des Polymeren.

für ein System mit einem guten Lösungsmittel (hier in Bezug auf das Polymer) in etwa dem Gyrationsradius R_g des Polymeren. In einem System bestehend aus kolloidalen Nanopartikeln und Polymer in einem Lösungsmittel existiert somit um jedes einzelne Nanopartikel eine Verarmungszone. Die Nanopartikel diffundieren in der Lösung durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen, welche der Brownschen Molekularbewegung unterliegen. Wenn dabei zwei Nanopartikel zusammenstoßen, überlagern sich deren Verarmungszonen, vergleiche Abbildung 5.3. Durch diese Überlagerung nimmt das für das Polymer im System zugängliche Volumen exakt um das überlagerte Volumen zu. Somit wird die Entropie des Gesamtsystems erhöht und die Nanopartikel bleiben durch diese thermodynamische Triebkraft agglomeriert. Ebenso kann das Phänomen auch durch eine Analogie zum osmotischen Druck beschrieben werden. Sobald die Nanopartikel sich einander soweit genähert haben, dass der interpartikuläre Abstand h kleiner als $2R_g$ wird, kann kein Polymer mehr zwischen die Partikel gelangen. Somit ist der osmotische Druck um die Nanopartikel herum nicht mehr isotrop. Es kommt zu einer osmotischen Druckdifferenz, welche die Nanopartikel zusammendrückt. Das Wechselwirkungspotential $W(h)$ in Abhängigkeit des interpartikulären Abstandes h zweier sphärischer Partikel (ungeladen und diamagnetisch) in einer Polymerlösung verläuft qualitativ wie in Abbil-

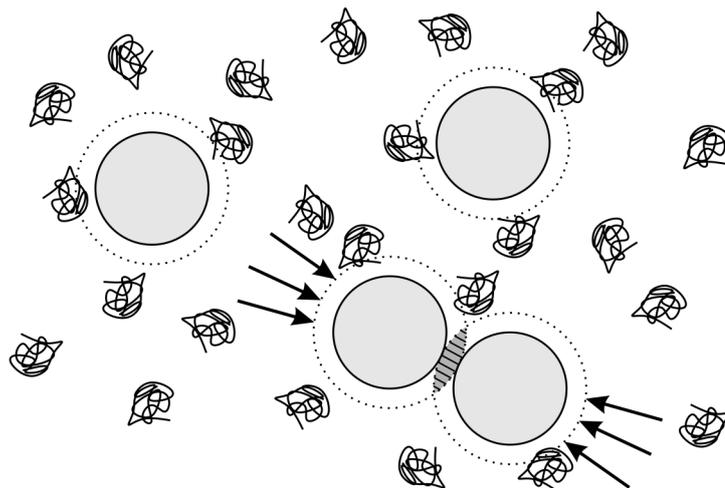


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung kolloidaler Nanopartikel in einer Lösung mit nicht-adsorbiertem Polymer. Wenn die Partikel separat in der Lösung vorliegen, ist der osmotische Druck um die Partikel herum isotrop. Sobald die Verarmungszonen der Partikel überlappen, ist der osmotische Druck nicht mehr im Gleichgewicht. Die Partikel werden zusammengedrückt. Aus anderer Sichtweise wird das überlappende Volumen der Verarmungszonen für das Polymer im Gesamtsystem wieder zugänglich. Dadurch erhöht sich letztendlich die Entropie des Systems und der Zustand ist thermodynamisch stabiler.

dung 5.4A dargestellt. Sobald $h < 2\delta$ wird, sprich die Verarmungszonen der Partikel zu überlappen beginnen, nimmt die Energie mit abnehmender Distanz ab bis schließlich die Oberflächen bei $h = 0$ in Kontakt stehen und ein tiefes Potentialminimum erreicht ist. Für den Fall, dass die Partikel keine freien, sondern mit Liganden bedeckte Oberflächen besitzen, kommt eine repulsive sterische Wechselwirkung hinzu. Diese wird vor allem bei kleinen Abständen sehr groß und verändert den Potentialverlauf. Somit ergibt sich für $W(h)$ ein weniger tiefes lokales Minimum, vergleiche Abbildung 5.4B. Durch diese zusätzliche Kraft sind die mit Liganden bedeckten Partikel — alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel sind mit Liganden bedeckt — reversibel agglomeriert. Je größer das Polymer ist, desto größer ist der Abstand h , ab dem eine attraktive Wechselwirkung eintritt (Potentialsenke wird breiter). Je höher die Polymerkonzentration ist, desto stärker ist die attraktive Wechselwirkung (Potentialsenke wird tiefer).

Bei einer gegebenen Polymerkonzentration ist im Falle von anisotrop geformten Partikeln der agglomerationsbedingte Entropiegewinn abhängig von der jeweiligen Partikelkonfiguration. Dies resultiert aus den unterschiedlich großen Überlappvolumen für verschiedene Partikelkonfigurationen. So ist es z. B. möglich diesen Effekt gezielt zur form- und größenselektiven Trennung von Partikeln zu nutzen. Ohne das zugrunde liegende Prinzip bewusst verstanden zu haben wurden bereits 1941 von COHEN *et al.* zwei unterschiedlich geformte Viren — stäbchenförmige Tobacco Mosaic und sphärische Tobacco Necrosis Viren — durch die Zugabe vom Polysaccharid Heparin aufgetrennt.[152] Auch in der modernen Nanopartikelsynthese können mit diesem Effekt unterschiedlich geformte Nanopartikel post-synthetisch aufgetrennt werden, wie es z. B. PARK *et al.*

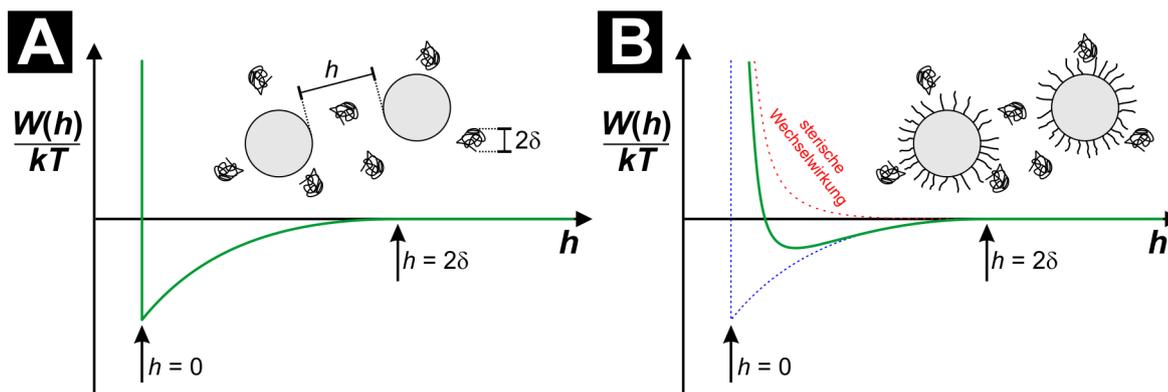


Abbildung 5.4: Die qualitativen Verläufe des Wechselwirkungspotentials $W(h)$ für (A) zwei sphärische Partikel in einer Polymerlösung und (B) zwei sphärische Partikel, deren Oberflächen mit einem sterisch anspruchsvollem Liganden bedeckt sind. Der Gyrationradius R_g ist näherungsweise gleich der Dicke der Verarmungszone δ .

2010 an Goldnanostäbchen und -kuben zeigten.[153] Als eine besondere Art der größen- und formspezifischen Wechselwirkung kann die Polymer-induzierte Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung konvex geformter Schlüsselpartikel mit konkav geformten Schlosspartikeln angesehen werden (für die Begriffsdefinition siehe Unterabschnitt 5.2.1 auf Seite 97). Wie in Abbildung 5.5 dargestellt ist das Überlappvolumen der Verarmungszone vom Schlüssel- und Schlosspartikel maximal, wenn das Schlüsselpartikel in der Kavität des Schlosspartikels liegt. Das bedeutet wiederum, dass exakt in dieser Partikelkonfiguration ein energetisches Minimum des Gesamtsystems besteht. Die Bildung der Schlüssel-in-Schloss-Agglomerate ist ein reversibler Prozess, der von vielen Faktoren abhängig ist.[136] Auch wenn aus thermodynamischer Sicht die Entropie des Systems maximal wird, wenn das Schlüsselpartikel exakt im Schlosspartikel liegt, so ist kinetisch gesehen der Weg zur Agglomeratbildung über Konfigurationszwischenstufen wahrscheinlicher als ein direkter Weg des konvexen Partikels in die Kavität. In Abbildung 5.6A ist eine Energielandschaft dargestellt, in welcher die für das Schlosspartikel zu überwindenden Barriereenergien dargestellt sind. Eine energetisch optimale Trajektorie ergibt sich, wenn das Partikel auf die Kante der Kavität trifft und von dort aus seitlich in diese hineingleitet. So können Lösungsmittelmoleküle gut aus der Kavität verdrängt werden. Da jedoch die Stoßwahrscheinlichkeit für diese spezielle Partikelkonfiguration sehr gering ist, wird eine zweite Trajektorie wahrscheinlicher, vergleiche Abbildung 5.6B. Hierbei trifft das Partikel an einer beliebigen Stelle auf die Oberfläche des Schlosspartikels, überwindet die Barriereenergie und gleitet mit relativ geringem Energieaufwand über dessen Oberfläche zur Kante der Kavität und letztendlich in eben diese hinein.[131]

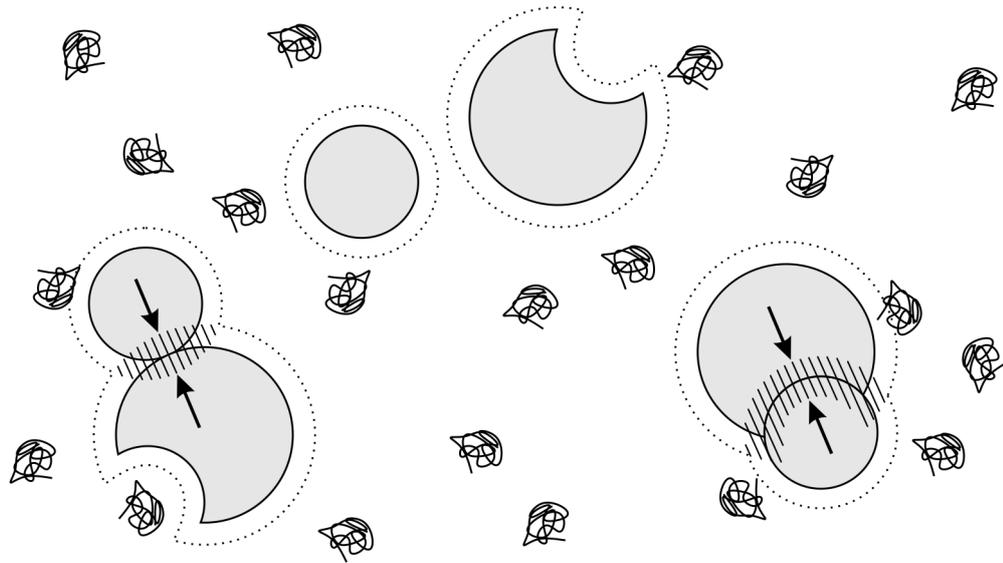


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung eines Kolloids mit konvexen und konkaven Partikelformen in einer Lösung mit nicht-adsorbiertem Polymer. Die durch Agglomeration der Schlüssel- und Schlosspartikel überlappenden Verarmungszonen (schraffierte Flächen) erhöhen das zugängliche Volumen im System für das Polymer. Das entsprechende Überlappvolumen ist je nach Partikelkonfiguration unterschiedlich. (Links) Wenn das Schlüsselpartikel in einer beliebigen Konfiguration auf der äußeren Oberfläche des Schlosspartikels liegt, ist das Überlappvolumen deutlich kleiner, als wenn (Rechts) das Schlüsselpartikel exakt in der Kavität des Schlosspartikels mit komplementärer Form und Größe liegt.

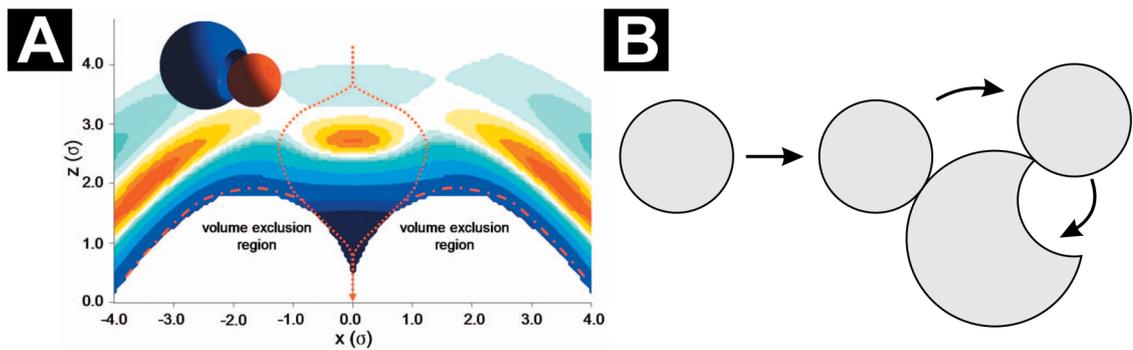


Abbildung 5.6: (A) Barriereenergien für die Annäherung eines Schlüsselpartikels in Abhängigkeit des Ortes. Die Längen sind in Einheiten eines starren Moleküldurchmessers σ vom Lösungsmittel angegeben. Mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing.[131]. (B) Schematische Darstellung der wahrscheinlichsten Trajektorie des Schlüsselpartikels bei der Bildung eines Schlüssel-in-Schloss-Agglomerates.

5.3 Experimentelle Durchführungen

5.3.1 Erzeugung konkaver Strukturen durch Ätzen mit Iod

In einem Zentrifugengefäß (Polypropylen) wurde eine Lösung von Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln in Toluol (3 mL, $\approx 3 \cdot 10^{-9}$ mol Nanopartikel) mit Oleylamin (1,5 mL, 4,6 mmol) und Ölsäure (1,5 mL, 4,7 mmol) gemischt. Zu dieser gut vermischten Lösung wurde eine frisch hergestellte Lösung aus Iod in Toluol (7,5 mL, 3,75 mmol, $c(\text{I}_2) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gegeben und die Reaktionslösung für 40 min geschüttelt. Anschließend wurden die Nanopartikel durch Zugabe von Aceton (≈ 12 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (1 min, 5000 g) und in Toluol (3 mL) dispergiert. Nach Zugabe von Oleylamin (1,5 mL, 4,6 mmol) und Ölsäure (1,5 mL, 4,7 mmol) wurde erneut eine Iodlösung (7,5 mL, 3,75 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für 40 min geschüttelt. Die gesamte Lösung wurde in ein neues Zentrifugengefäß überführt, um eine Verschleppung des in das Polypropylen diffundierten Iods zu verhindern. Die Nanopartikel wurden durch Zugabe von Aceton (≈ 12 mL) präzipitiert und abzentrifugiert (1 min, 5000 g). Der Feststoff wurde mehrere Male mit frischem Aceton gespült, dann für 30 min unter Aceton gelagert und abschließend in Toluol (3 mL) dispergiert.

5.3.2 Erzeugung konkaver Strukturen durch Ätzen mit Cyanid

In einem Zentrifugengefäß (Polypropylen) wurde eine Lösung von Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln in Toluol (0,1 mL, $\approx 1 \cdot 10^{-10}$ mol Nanopartikel) mit Ölsäure (0,1 mL, 0,3 mmol) und Oleylamin (0,1 mL, 0,3 mmol) gemischt. Wurde die Ätzprozedur in Anwesenheit vom Phasentransferkatalysator 18-Krone-6-ether durchgeführt, so wurde eine Lösung von 18-Krone-6-ether in Toluol (0,53 mL, $\beta \approx 100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) zugegeben. In Abwesenheit von 18-Krone-6-ether wurde reines Toluol (0,53 mL) zugegeben. Anschließend wurde vorsichtig eine wässrige Kaliumcyanidlösung (0,2 mL, $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) zugegeben und das zweiphasige Reaktionsgemisch für 10 min stark geschüttelt. Durch die Zugabe von Aceton (1 mL) und Toluol (0,5 mL) wurden die Phasen vereint und gleichzeitig die Nanopartikel präzipitiert. Das Präzipitat wurde abzentrifugiert (5 min, 14100 g) und abschließend in Toluol (0,3 mL) dispergiert.

5.3.3 Synthese von Gold-Nickelsulfid Kern-Schale-Nanopartikeln

Die Synthese der Gold-Nickelsulfid Kern-Schale-Nanopartikel erfolgte nach einer Syntheseroute von HIMSTEDT *et al.* durch keimvermitteltes Wachstum.[154] In einem Dreihalsrundkolben wurde Nickel(II)chlorid Hexahydrat (6,7 mg, 0,028 mmol) in einer Mischung aus 1-Octadecen (5 mL) und Oleylamin (0,5 mL) gelöst und bei 80 °C für 1 h im Vakuum entgast. Anschließend wurde die Lösung unter Argon auf 200 °C geheizt und eine Lösung, bestehend aus Goldnanopartikeln in Toluol ($4,1 \cdot 10^{-9}$ mol Nanopartikel, 0,1 mL), 1-Octadecen (0,5 mL), Oleylamin (0,25 mL) und Tri-*n*-octylphosphin (0,4 mL), zügig in die Nickellösung injiziert. Direkt danach wurde eine Lösung aus 1-Dodecanthiol (65 μL , 0,271 mmol) in 1-Octadecen (1 mL) über einen Zeitraum von etwa 1 min tropfenwei-

se zugegeben. Nach einer zusätzlichen Minute Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Toluol (5 mL) gestoppt, das Produkt durch Zugabe von Ethanol (12 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (20 min, 3773 g) und abschließend in Toluol (4 mL) dispergiert.

5.3.4 Synthese von Eisenoxidnanopartikeln

Die reinen Eisenoxidnanopartikel wurden nach einer Synthese von HUFSCHMID *et al.* mit kleinen Variationen hergestellt.[155] In einem Dreihalsrundkolben wurde eine Lösung aus Ölsäure (0,8 mL, 2,5 mmol) in 1-Octadecen (10 mL) unter Vakuum bei 100 °C für 30 min entgast. Unter Argonatmosphäre wurde Eisen(0)pentacarbonyl (0,2 mL, 1,48 mmol) injiziert und die Temperatur innerhalb von 9 min auf 300 °C erhöht. Die 300 °C Reaktionstemperatur wurde für insgesamt 30 min gehalten, anschließend unter Argonatmosphäre auf Raumtemperatur gesenkt und die Reaktionslösung dann für 15 min an Luft gerührt. Das Produkt wurde durch die Zugabe von Toluol (10 mL) und Aceton (50 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (5 min, 5000 g) und in Toluol dispergiert. Die Präzipitation wurde mit Methanol (30 mL) wiederholt, die Partikel abzentrifugiert (5 min, 5000 g) und abschließend in Toluol (4 mL) dispergiert. Durch Variation des Verhältnisses Ölsäure zu Eisen(0)pentacarbonyl kann der Durchmesser der Eisenoxidnanopartikel gesteuert werden. Ein größeres Verhältnis führt zu größeren Partikeldurchmessern und ein kleineres entsprechend zu kleineren.

5.3.5 Synthese von Silbernanopartikeln

In einem Rundkolben wurde Silberacetylacetonat (103 mg, 0,5 mmol) in einer Mischung aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen (10 mL) und Oleylamin (10 mL) mittels Ultraschall suspendiert und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung bestehend aus *tert*-Butylaminboran (88 mg, 1 mmol) in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen (1 mL) und Oleylamin (1 mL) wurde unter starkem Rühren injiziert. Nach 1 h wurden die Partikel durch die Zugabe von Aceton (\approx 120 mL) präzipitiert, abzentrifugiert (2 min, 5000 g) und in Toluol (12 mL) mit Oleylamin (0,4 mL) dispergiert. Durch die Zugabe von Ethanol (40 mL) wurden die Silbernanopartikel erneut präzipitiert, zentrifugiert (4 min, 5000 g) und in Toluol dispergiert. Große Partikel wurden durch einen Spritzenfilter (200 μ m, Teflon) von den Nanopartikeln abgetrennt und verworfen.

5.3.6 Synthese von Goldkupfer-Nanowürfeln und Aufwachsen von Cadmiumsulfid

Die Synthese hydrophober Au₃Cu-Nanowürfel

Die Synthese der Au₃Cu-Nanowürfel erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevariante von LIU *et al.* durch die simultane Reduktion von Tetrachloraurat(III) Trihydrat (200 mg, 0,5 mmol) und Kupfer(II)acetylacetonat (130 mg, 0,5 mmol).[156] Die Metallsalze wurden zusammen mit Adamantancarbonsäure (540 mg, 3,0 mmol), 1,2-Hexadecandiol (3,2 g,

12,4 mmol), 1-Hexadecylamin (4 g, 16,6 mmol), 1-Dodecanthiol (1 mL, 4,2 mmol) und Diphenylether (20 mL) in einem 50 mL Dreihalsrundkolben mit etwa $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine Reaktionstemperatur von $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt. Die Reaktionstemperatur wurde für 20 min gehalten und die Syntheselösung heiß in ein Zentrifugegefäß überführt. Nach kurzem Zentrifugieren bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min, 3773 g) wurde der Überstand abdekantiert und das Präzipitat in Trichlormethan (10 mL) suspendiert. Die Suspension wurde erneut zentrifugiert (10 min, 3773 g), der Überstand abdekantiert und das Produkt abschließend in Trichlormethan (10 mL) dispergiert.

Das Aufwachsen von CdS auf Au₃Cu-Nanowürfel

Zum Aufwachsen von Cadmiumsulfid auf die Au₃Cu-Nanowürfel wurde Cadmiumoxid (21,5 g, 0,167 mmol) zusammen mit *n*-Hexylphosphonsäure (20 mg, 0,065 mmol), *n*-Tetradecylphosphonsäure (60,5 mg, 0,217 mmol) und Tri-*n*-octylphosphinoxid (1,5 g) in einen 25 mL Dreihalsrundkolben eingewogen. Das Gemisch wurde bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ für etwa 1 h im Vakuum entgast und anschließend unter Argon auf $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt. Parallel wurden Au₃Cu-Nanowürfel ($\approx 0,8\text{ mL}$) durch Zentrifugation (5 min, 3000 g) vom Trichlormethan abgetrennt, im Vakuum eingetrocknet und in einer Glovebox mit Toluol (200 μL), Oleylamin (200 μL) und 1-Octadecen (200 μL) gemischt. Nach kurzem Dispergieren im Ultraschallbad wurde die Lösung mit einer Spritze in die Cadmiumlösung injiziert (Achtung: Eine zu lange Ultraschall-Behandlung führt in Anwesenheit von Oleylamin dazu, dass die Ecken der Nanowürfel abgerundet werden!). Nach 4 min Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit einer Glasspritze entnommen und in Toluol (4 mL) verdünnt. Die Partikel wurden durch Zugabe von Ethanol (4 mL) präzipitiert, dann abzentrifugiert (5 min, 3000 g) und abschließend in Toluol (4 mL) redispersiert.

5.3.7 Synthese weiterer in diesem Kapitel verwendeter Nanopartikel

Alle verwendeten Goldnanopartikel wurden durch Reduktion von Tetrachloraurat(III) Trihydrat hergestellt. Die Durchführung wird detailliert im Abschnitt 2.3.1 auf Seite 22 beschrieben. Goldnanopartikel mit Durchmessern größer als etwa 6 nm wurden mittels keimvermitteltem Wachstum hergestellt, siehe Abschnitt 2.3.1 auf Seite 23.

Die Synthese der Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel erfolgte durch thermische Zersetzung von Manganoleat auf Goldnanopartikeln und wird detailliert in Abschnitt 4.2.3 auf Seite 68 beschrieben.

Die Synthese der Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikel erfolgte, wie in Abschnitt 4.2.4 auf Seite 68 detailliert beschrieben, durch thermische Zersetzung von Eisen(0)pentacarbonyl auf Goldnanopartikeln.

5.3.8 Schlüssel-Schloss-Experimente

Die Experimente zur Interaktion von Schlüssel- und Schlosspartikeln wurden in 500 μL Quarzglasküvetten (Suprasil®) mit einer Weglänge von 2 mm durchgeführt. Für ein typi-

ches Experiment mit einem Volumenanteil von Poly(ethylenglycol)methacrylat $\varphi(\text{PEG-MA}) = 0,3$ wurden Schlüssel- und Schlosspartikel (jeweils $1 \cdot 10^{-10}$ mol Nanopartikel) mit einer Toluol-Oleylamin-Lösung (5 μL in 3 mL Toluol) auf ein Gesamtvolumen von 350 μL verdünnt. Anschließend wurde Poly(ethylenglycol)methacrylat (150 μL) zugegeben und mit einer Spritze intensiv durchmischt. Direkt nach der Zugabe des Polymers setzte die Partikel-Partikel-Wechselwirkung ein. Die Lösung wurde gelegentlich geschüttelt bis nach insgesamt 30 min TEM-Proben präpariert wurden. Hierzu wurde die unverdünnte Lösung auf ein TEM-Grid getropft und mit Aceton vorsichtig gespült, um möglichst viel organische Kontamination vom Grid zu entfernen.

5.4 Erzeugung konkaver Nanopartikel mittels cast-mold

Die potentiell auf eine Vielzahl von Materialsystemen übertragbare Syntheseroute namens *cast-mold* erlaubt es gezielt konkave Nanopartikel herzustellen, das bedeutet Nanopartikel mit einer von der Oberfläche aus zugänglichen Vertiefung bzw. Kavität. Diese Syntheseprozedur besteht aus zwei sequentiellen Syntheseschritten: Im ersten Schritt wird auf ein formgebendes Nanopartikel, mit einer definierten Größe und Form, ein zweites Material aufgewachsen. Somit wird ein Hybridnanopartikel erzeugt. In einem nachfolgenden zweiten Schritt wird das ursprüngliche formgebende Nanopartikel aus diesem Hybridnanopartikel selektiv herausgelöst. Dieser Ätzprozess wird so gewählt, dass dabei das aufgewachsene Material nicht beeinflusst wird. Somit wird letztendlich ein Nanopartikel erzeugt, welches eine Kavität in entsprechend komplementärer Form und Größe des eingesetzten formgebenden Nanopartikels enthält, vergleiche Abbildung 5.7. Diese Prozedur wurde 2011 von GEORGE *et al.* zur Erzeugung konkaver Eisenoxidnanopartikel beschrieben.[124]

Durch Nukleation und Wachstum von Manganoxid auf zuvor hergestellte und aufgereinigte quasi-sphärische Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von $(6,4 \pm 0,5)$ nm lassen sich durch den *cast-mold*-Ansatz Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel mit einem Außendurchmesser von etwa $(12,7 \pm 1,3)$ nm erzeugen. Aus diesen asymmetrischen Hybridstrukturen können wiederum durch anschließendes Herausätzen der Golddomäne mittels Iod konkave Manganoxid Nanopartikel erhalten werden. Wenn die formgebenden Goldnanopartikel eine sehr schmale Partikelgrößenverteilung aufweisen, werden dementsprechend auch die resultierenden Kavitäten der Manganoxid Nanopartikel eine relativ schmale Größenverteilung aufweisen, hier etwa $(5,5 \pm 0,7)$ nm, vergleiche Abbildung 5.7. Die Manganoxiddomäne selbst wird im Ätzschritt nicht erkennbar geätzt und behält somit ihre ursprüngliche Form bei. Die Öffnung der Kavitäten ist um ca. 1 nm kleiner als der Durchmesser der ursprünglichen Goldnanopartikel. Diese kleineren Öffnungen resultieren aus der Geometrie der Hybridnanopartikel. So sind in den Hybriden die Goldnanopartikel weniger als bis zur Hälfte mit dem Manganoxid überwachsen, weshalb die Einprägung kleiner als der Goldnanopartikeldurchmesser ist.

Das Herauslösen der formgebenden Materialdomäne kann nur dann erreicht werden,

5.4 Erzeugung konkaver Nanopartikel mittels cast-mold

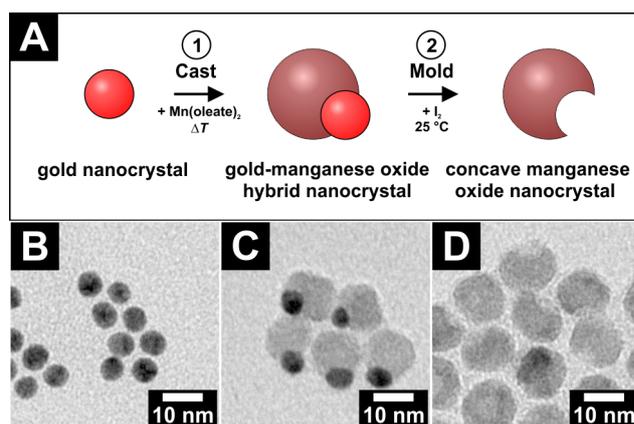


Abbildung 5.7: (A) Schematischer Ablauf der Syntheseroute *cast-mold*. Auf zuvor hergestellte und aufgereinigte Metallnanopartikel, hier Gold, wird im ersten Schritt ein anderes Material, hier Manganoxid, aufgewachsen. Im zweiten Schritt wird das Metallnanopartikel anschließend herausgelöst. Dadurch wird ein Nanopartikel mit einer Kavität erhalten, die in Form und Größe dem eingesetzten ursprünglichen Metallnanopartikel komplementär ist. (B – D) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (B) Goldnanopartikeln, (C) Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln nach dem ersten Schritt und (D) konkaven Manganoxidnanopartikeln nach dem zweiten Schritt. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

wenn diese Domäne asymmetrisch und nicht vollständig umwachsen wird. Denn nur so hat das innere Material des Hybridpartikels Kontakt zur Oberfläche der Struktur und kann somit vom entsprechenden Ätzmittel angegriffen werden. In Abbildung 5.8 ist dieser Effekt verdeutlicht. Die Golddomäne der dargestellten Hybridnanopartikel ist teilweise vollständig von Manganoxid umwachsen. Das führt dazu, dass eben dieses Gold nicht mit dem Lösungsmittel und einem darin vorhandenen Ätzmittel in Kontakt steht. Somit kann es nicht herausgelöst werden und es können nach dem Ätzschritt noch Hybridpartikel beobachtet werden, in denen eine Golddomäne im Partikelinneren existiert. Alles Gold, welches in Kontakt mit dem Lösungsmittel steht, wurde durch die Behandlung mit Iod vollständig aufgelöst. Das gilt also auch für pure Goldnanopartikel.

Neben Manganoxid ist eine Vielzahl weiterer Materialien vorstellbar, aus denen im *cast-mold* Ansatz konkave Nanopartikel erzeugt werden können. So kann konkaves Eisenoxid oder konkaves Cadmiumsulfid mit quasi-sphärischer Kavität hergestellt werden, vergleiche Abbildung 5.9D–E. Werden anstelle der vorgelegten quasi-sphärischen Goldnanopartikel kubische Goldkupfernanowürfel genutzt können Kavitäten in kubischer Morphologie erhalten werden, vergleiche Abbildung 5.9F. Diese Materialsysteme sind lediglich herausgegriffene Beispiele und es ist offensichtlich, dass über die gleiche Synthesestrategie konkave Nanopartikel aus vielen verschiedenen Materialien mit ausgewählter Partikelmorphologie zugänglich sind.

Zur Untersuchung der interpartikulären Wechselwirkung zwischen konkav- und konvexgeformten Nanopartikeln wurde im Rahmen dieses Kapitels Manganoxid als Material für die konkaven Nanopartikel gewählt. Diese Entscheidung erfolgte nicht aufgrund irgendeiner spezifischen chemischen Eigenschaft von Manganoxid, sondern wegen der hohen

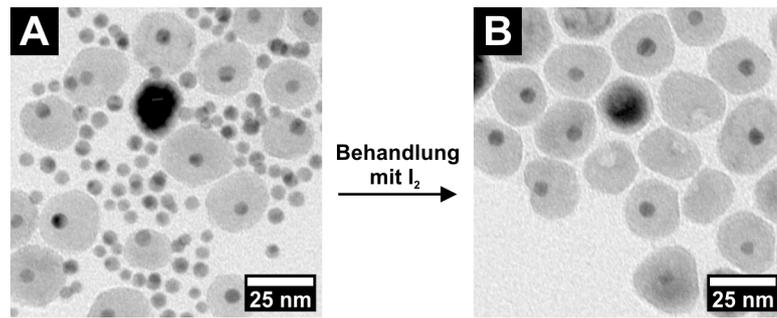


Abbildung 5.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln, die aufgrund nicht optimierter Synthesebedingungen in einer Mischung mit reinen Goldnanopartikeln vorliegen und (B) dem Produkt einer Iod-Behandlung dieser Partikelcharge.

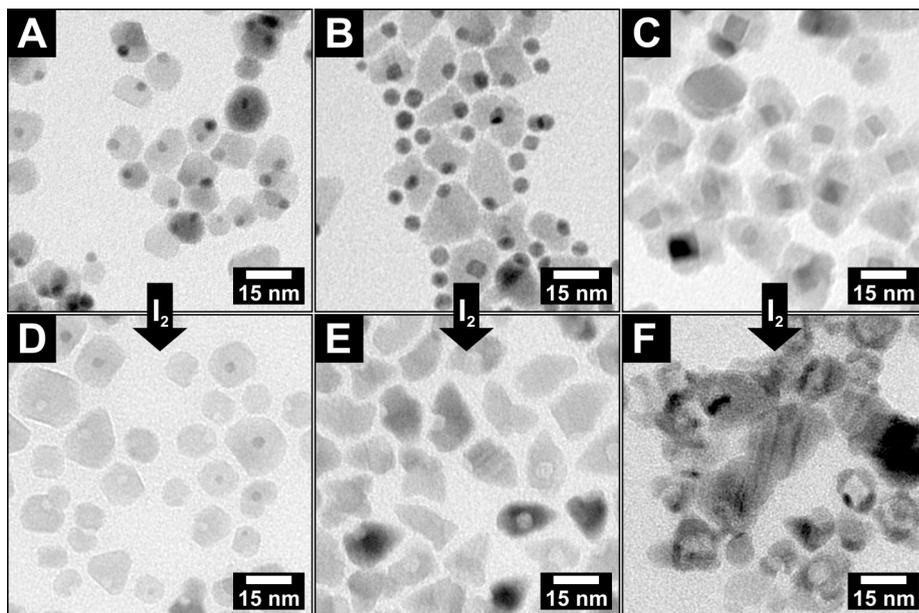


Abbildung 5.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikeln, (B) Gold-Cadmiumsulfid Hybridnanopartikeln in Mischung mit reinen Goldnanopartikeln aus der Aufwachssynthese und (C) Hybridnanopartikeln bestehend aus einer Goldkupferdomäne in kubischer Partikelmorphologie, auf die Cadmiumsulfid aufgewachsen wurde. (D – F) Die entsprechenden konkaven Nanopartikel, aus denen mittels Iod die Gold- bzw. Goldkupferdomänen herausgeätzt wurden. Aufgrund nicht optimierter Synthesebedingungen sind auch nach der Ätzprozedur in manchen der Nanopartikel noch Golddomänen enthalten.

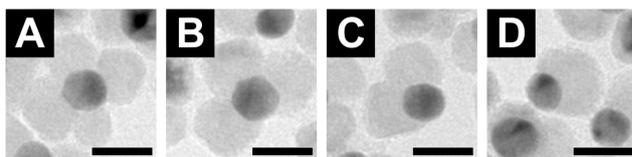


Abbildung 5.10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln, die jeweils aus (A) vier, (B) drei, (C) zwei oder (D) nur einer Manganoxidomäne pro Goldomäne aufgebaut sind. Die Längsbalken entsprechen jeweils 15 nm. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

Reproduzierbarkeit der Synthese bei zugleich sehr schmalen Partikelgrößenverteilungen in Verbindung mit einer hohen Ausbeute an Hybridnanopartikeln. Prinzipiell sollte eine ähnliche Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung auch mit sehr vielen weiteren Materialien möglich sein, solange diese ausreichend monodispers und mit Kavitäten hergestellt werden können.

Die exakte Geometrie der Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel lässt sich unter anderem durch die Anzahl der Manganoxidomänen pro Goldnanopartikel variieren. Um asymmetrische Hybridnanopartikel, bestehend aus einer Gold- und einer Manganoxidomäne, zu erhalten, muss vor dem Aufwachsen vom Manganoxid noch ein Ligandenaustausch am Gold erfolgen. Hierbei wird der ursprüngliche Oberflächenligand Oleylamin gegen 1-Octadecanthiol ausgetauscht. Somit wird die relativ schwach koordinierende Aminogruppe des Oleylamins durch eine sehr stark koordinierende Thiolgruppe ersetzt. Durch die erheblich größere Bindungsaffinität des Thiols zu Gold, ist dessen Oberfläche viel stärker gegen die Nukleation von Manganoxid geschützt.[14] Somit nukleiert und wächst nur eine einzelne Manganoxidomäne pro Goldnanopartikel. Wird ein solcher Ligandenaustausch vor dem Aufwachsen nicht durchgeführt, nukleieren meist mehrere Manganoxidomänen pro Goldnanopartikel und die entstehenden Hybridnanopartikel haben eher eine blütenartige Struktur. Interessanterweise ermöglicht gerade diese Multi-nukleation das Erzeugen größerer Kavitäten, die durch bis zu vier miteinander kondensierten Manganoxidomänen geformt werden, vergleiche Abbildung 5.10 und 5.11. Am häufigsten sind Partikel bestehend aus zwei bis drei Manganoxidomänen zu beobachten.

In Abbildung 5.12A sind Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel (Au-MONPs) mit einem Außendurchmesser von grob 25 bis 30 nm gezeigt. Nach Herauslösen des Goldkerns werden konkave Manganoxid Nanopartikel (MONPs) mit einem inneren Hohlraumdurchmesser von $(9,3 \pm 0,9)$ nm erhalten, vergleiche Abbildung 5.12B. Weil bei den ursprünglichen Au-MONPs die Goldnanopartikel näherungsweise bis zur Hälfte überwachsen wurden, ist die Öffnung zu den resultierenden Kavitäten in diesem Fall auch nahezu gleich groß wie der Hohlraum selbst. In den UV/vis/NIR-Extinktionsspektren der Hybridnanopartikel in Abbildung 5.12C ist ein Absorptionsbande mit einem Maximum bei 566 nm zu erkennen, dessen Ursprung in der lokalisierten Oberflächenplasmonresonanz (LSPR) der Goldomänen liegt. Im Vergleich zur Lage der LSPR-Absorptionsbande der ursprünglichen Goldnanopartikel ohne Manganoxidomäne, deren LSPR-Absorptionsmaximum bei etwa 531 nm lag, ist die Absorption um 35 nm bathochrom verschoben, vergleiche Abbildung 5.13. Dieser Effekt ist durch die höhere Permittivität des Manganoxids im

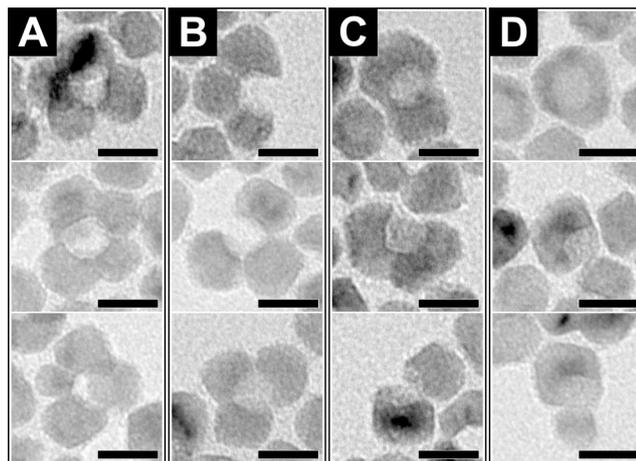


Abbildung 5.11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen konkaver Manganoxidnanopartikel, die durch Nukleation auf relativ großen Goldnanopartikeln hergestellt wurden. Die Strukturen bestehen typischerweise aus (A) vier, (B) drei, (C) zwei oder (D) einer einzelnen kristallinen Manganoxiddomäne. Am häufigsten sind Partikel mit drei bzw. zwei Domänen in der Probe vertreten. Die Längsbalken entsprechen jeweils 15 nm. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

Vergleich zu Toluol bedingt. Nach der Iodbehandlung der Hybridnanopartikel, welche das Gold aus der Struktur herauslöst, zeigen die konkaven MONPs nur noch eine uncharakteristische Extinktion. Die Extinktion steigt zu niedrigen Wellenlängen an. Es ist keine LSPR-induzierte Absorption mehr zu erkennen. Das ist ein starkes Indiz dafür, dass sämtliches Gold aus der Probe herausgelöst wurde. Auch die Diffraktogramme der Au-MONPs und konkaven MONPs stimmen mit der optischen Spektroskopie überein. So sind die Goldreflexe der Au-MONPs bei $38,2^\circ 2\theta$, $44,4^\circ 2\theta$, $64,6^\circ 2\theta$, $77,5^\circ 2\theta$ und $81,7^\circ 2\theta$ nach der Iodbehandlung vollständig verschwunden, vergleiche Abbildung 5.12D. In den Diffraktogrammen der Hybridnanopartikel und auch der konkaven MONPs sind Reflexe mehrerer Manganoxidphasen vorhanden. Das Manganoxid besteht dabei hauptsächlich aus Manganosin und Pyrolusit. Somit ist das Manganoxid als eine Mischphase anzusehen. Die Zusammensetzung wird als ein nicht weiter definiertes Mn_xO_y angenommen. Auf Grundlage der elektronenmikroskopischen, optischen sowie röntgenographischen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass das Gold der Hybridpartikel quantitativ durch den Ätzprozess entfernt wurde.

Das beschriebene cast-mold-Verfahren ist zur Erzeugung vielseitiger konkaver Strukturen geeignet, da z. B. durch den Einsatz unterschiedlich großer Goldnanopartikel verschieden große Kavitäten herstellbar sind. In Abbildung 5.14 sind drei unterschiedliche konkave Partikelspezies dargestellt, deren Öffnungen zu den Kavitäten verschieden groß sind.

Zusammengefasst konnten neuartige kolloidale Nanopartikel in einer konkaven Partikelmorphologie erzeugt und charakterisiert werden:

1. Die templatgestützte Syntheseprozedur *cast-mold* wurde erfolgreich auf das Materialsystem Gold-Manganoxid übertragen. Dadurch konnten konkave Manganoxid-

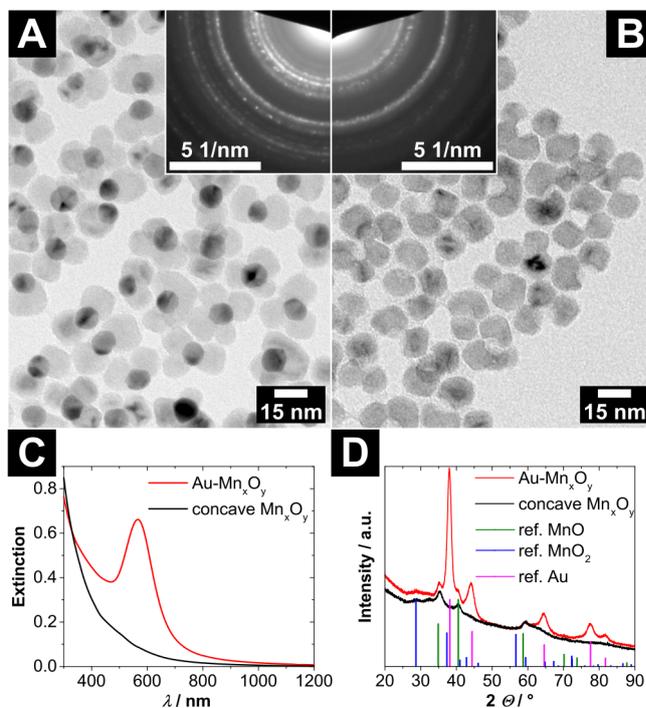


Abbildung 5.12: (A) Elektronenmikroskopische Aufnahme von Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln mit einer quasi-sphärischen ($10,8 \pm 0,8$) nm großen Golddomäne. Das Panel oben rechts zeigt das Diffraktogramm einer Bereichselektronenbeugung dieser Partikel. (B) Elektronenmikroskopische Aufnahme der gleichen Partikel nach dem Herausätzen der Golddomäne mittels Iod. Das Panel oben links zeigt das Diffraktogramm einer Bereichselektronenbeugung dieser konkaven Manganoxidnanopartikel. Für die Indizierung siehe Abbildung 9.13 auf Seite 156. (C) UV/vis/NIR-Extinktionsspektren der Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel und der entsprechenden konkaven Manganoxidnanopartikel. (D) Röntgenpulverdiffraktogramm der Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel und der entsprechenden konkaven Manganoxidnanopartikel. Als Referenzdaten sind die Reflexpositionen von Manganosit (MnO , PDF-Karte #: 01-075-6876), Pyrolusit (MnO_2 , PDF-Karte #: 01-071-0071) und Gold (Au , PDF-Karte #: 00-004-0784) als vertikale Linien eingezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

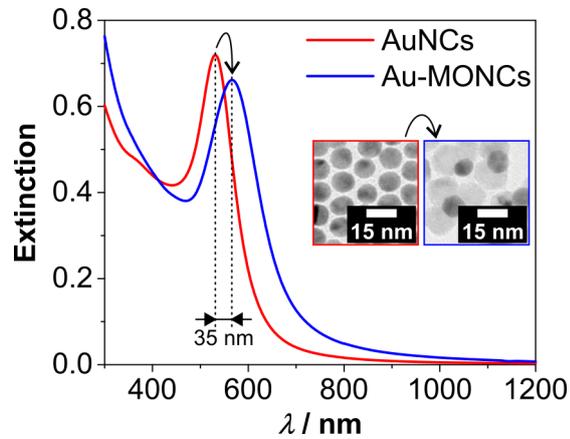


Abbildung 5.13: UV/vis-Extinktionsspektren von (blau) Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln und (rot) den ursprünglichen Goldnanopartikeln, die als Kristallisationskeime zum Aufwachsen der Manganoxiddomäne genutzt wurden. Die kolloidalen Lösungen wurden in unbestimmten Verdünnungen gemessen, wodurch die optischen Dichten nicht zu vergleichen sind. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

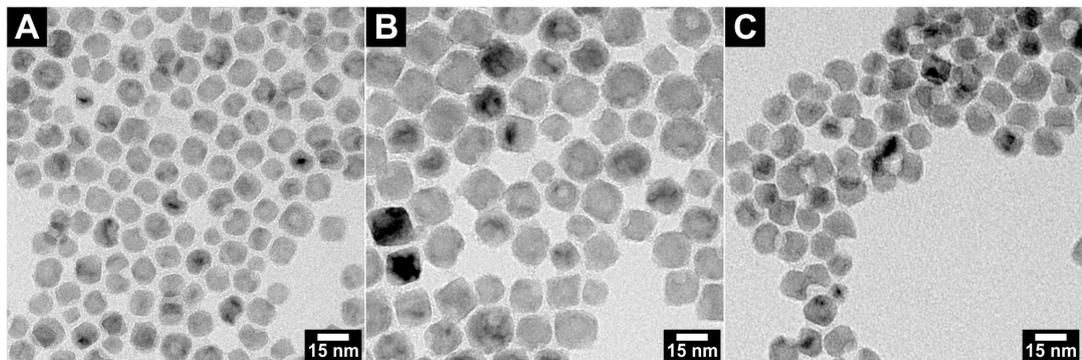


Abbildung 5.14: Elektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher konkaver Manganoxidnanopartikel mit verschiedenen großen Kavitäten. Die Öffnung der jeweiligen Kavitäten ist in etwa (A) $(5,5 \pm 0,7)$ nm, (B) $(6,5 \pm 0,9)$ nm und (C) $(9,3 \pm 0,9)$ nm groß. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

nanopartikel in sehr schmaler Partikelgrößenverteilung synthetisiert werden.

2. Ebenso konnten auch weitere Materialien, wie Eisenoxid und Cadmiumsulfid, in konkaver Partikelmorphologie hergestellt werden. Letzteres konnte sogar mit kubisch geformten Kavitäten erzeugt werden.
3. Es konnte durch Verwendung mehrerer Charakterisierungsmethoden nachgewiesen werden, dass die Golddomänen quantitativ aus den Hybridnanopartikeln entfernt werden konnten. Daher bieten sich die erhaltenen konkaven Manganoxidnanopartikel für eine weitere Verwendung in Schlüssel-Schloss-Experimenten an.

5.5 Post-synthetische Feineinstellung der Kavität durch die Wahl des Ätzprozesses

Neben der bereits beschriebenen Möglichkeit das Gold mittels Iod aus den Hybridstrukturen herauszulösen, besteht die Variante Kaliumcyanid als Ätzmittel zu nutzen. Mit Iod kann Gold sowohl selektiv als auch quantitativ aus den Gold-Manganoxidnanopartikeln entfernt werden. Ein Nachteil bei der Verwendung von Iod liegt allerdings darin, dass bereits kleinste Mengen von verschlepptem Iod signifikant mit anschließenden Schlüssel-Schloss-Experimenten interagieren können. Auf diesen Effekt wird im Unterabschnitt 5.6.2 vertieft eingegangen. Daher ist es essentiell die geätzten Partikel mit großer Sorgfalt von Iodresten zu reinigen. Anstelle von Iod kann aber auch Kaliumcyanid als Ätzmittel eingesetzt werden. Das Cyanid ist ebenfalls im Stande das Gold relativ selektiv und quantitativ zu ätzen. Während jedoch die hydrophoben Gold-Manganoxid Hybridnanopartikel sehr gut in Toluol löslich sind, ist Kaliumcyanid (im Gegensatz zu I_2) ausschließlich in stark polaren Lösungsmitteln wie z. B. Wasser löslich. Daher ist das Ätzen mittels Kaliumcyanid nur in einer Zweiphasenreaktion möglich. Prinzipiell ist eine solche Reaktionsführung möglich, auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt ist. Doch das erhaltene Produkt ist kolloidal nicht stabil und eignet sich daher nicht für anschließende Schlüssel-Schloss-Experimente in kolloidaler Lösung. Abhilfe schafft die Zugabe eines Phasentransferkatalysators. In diesem Falle ist 18-Krone-6-ether geeignet, in dessen Zentrum das K^+ -Ion vom KCN koordiniert und somit in die organische Phase transferiert werden kann. Dadurch wird das CN^- -Ion als Gegenion mit in die organische Phase gezogen und ist dort entsprechend sehr reaktiv.[157, 158] Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt drastisch zu und interessanterweise wird das erhaltene Produkt kolloidal langzeitstabil. Dennoch ist gerade die hohe Reaktivität des Cyanids in dieser Reaktionsführung ein Nachteil: Die Cyanidionen in der organischen Phase sind aufgrund der geringen oder nicht vorhandenen Solvatationshülle so stark in ihrer Reaktivität gesteigert, dass sie nicht nur die gewünschten Golddomänen auflösen, sondern auch signifikante Teile vom Manganoxid ätzen, vergleiche Abbildung 5.15F. Vor allem die innere Region der Manganoxidnanopartikel ist hiervon betroffen. Vermutlich ist eben diese ursprüngliche direkte Umgebung der Golddomäne eine weniger sauerstoffreiche Manganoxidphase und gegebenenfalls dadurch leichter durch das Cyanid zu ätzen. Zudem liegt die innere

Oberfläche des Manganoxids zum Zeitpunkt direkt nach dem Ätzen der letzten Goldatome ohne absättigende Liganden vor. Das macht diese Oberfläche leicht für das Cyanid angreifbar.

In Abbildung 5.15 ist der Einfluss der Ätzprozedur mit Kaliumcyanid in An- bzw. Abwesenheit von 18-Krone-6-ether zusammengefasst. Abbildung 5.15C zeigt wie sehr die Kavitäten durch die Zugabe von 18-Krone-6-ether an Größe zunehmen und deutlich größer als die 5,5 nm der ursprünglichen Goldnanopartikeldurchmesser werden. Im Allgemeinen nimmt die Kavitätgröße mit zunehmender Reaktionszeit zu. Ebenso nimmt auch der Anteil von vollständig geleerten Kavitäten mit voranschreitender Reaktionszeit zu, vergleiche hierzu Abbildung 5.15D. Nur in Anwesenheit von 18-Krone-6-ether kann eine vollständige Entfernung der Golddomänen bei einer Reaktionszeit von 10 min erreicht werden.

Interessanterweise bietet genau diese Aufweitung der Kavitäten, die durch das 18-Krone-6-ether aktivierte Cyanid bedingt ist, eine Art der post-synthetischen Feineinstellung der Größe der Kavitäten bei einer gegebenen Gold-Manganoxid Partikelcharge.

Unabhängig vom verwendeten Ätzmittel, ob Iod oder Kaliumcyanid in Kombination mit 18-Krone-6-ether, ist es von sehr großer Bedeutung das konkave Endprodukt genau zu prüfen, ob alle Golddomänen aufgelöst wurden. Denn zurückgebliebenes Gold kann in späteren Schlüssel-Schloss-Experimenten zu Fehlinterpretationen führen.

Zusammengefasst ist das Herauslösen der Golddomäne aus Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln sowohl mittels Iod als auch Kaliumcyanid möglich. Ein Vergleich der Methoden zeigt:

1. Iod ätzt selektiv das Gold aus den Hybridstrukturen, während das Manganoxid in seiner ursprünglichen Form bleibt. Das Produkt muss jedoch mit großer Sorgfalt von Iodresten gereinigt werden.
2. Das Ätzen mittels Kaliumcyanid erfordert eine Zweiphasenreaktion. Um eine vollständige Reaktion und zugleich ein kolloidales stabiles Produkt zu erhalten, ist der Einsatz vom Phasentransferkatalysator 18-Krone-6-ether notwendig.
3. Das sehr reaktive Cyanid in organischer Phase führt zum Ätzen einiger Teile vom Manganoxid. Das wiederum bietet die Möglichkeit, die Größe der Kavität einer gegebenen Partikelcharge post-synthetisch einzustellen.

5.5 Post-synthetische Feineinstellung der Kavität durch die Wahl des Ätzprozesses

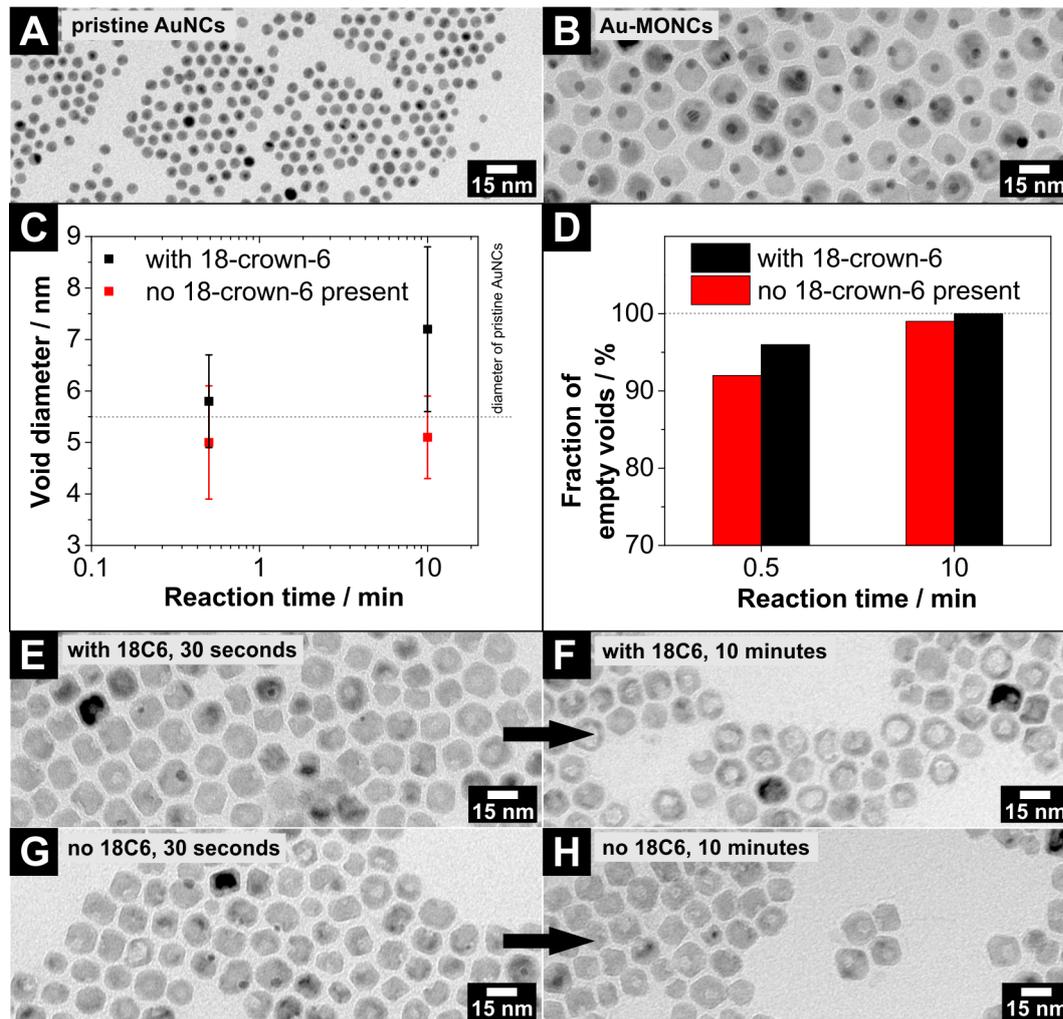


Abbildung 5.15: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) den ursprünglich zur Synthese der Hybridnanopartikel eingesetzten Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von $(5,5 \pm 0,5)$ nm und (B) den entsprechenden Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von etwa $(16,3 \pm 1,6)$ nm. Letztere wurden für die gesamte Cyanid-Studie genutzt. (C) Grafische Darstellung der Innendurchmesser der Kavitäten nach entsprechender Ätzprozedur in Abhängigkeit der Reaktionszeit mit Kaliumcyanid. (D) Grafische Gegenüberstellung der Anteile konkaver Manganoxidnanopartikel mit vollständig leerer Kavität im Verhältnis zu Kavitäten mit zurückgebliebenen Goldnanopartikeln bzw. Goldresten. (E – H) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kaliumcyanid-behandelten Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln, wobei die Ätzprozedur bei (E & F) in Anwesenheit und bei (G & H) in Abwesenheit von 18-Krone-6-ether erfolgte. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

5.6 Größenspezifische interpartikuläre Wechselwirkung von Schlüssel- und Schlossnanopartikeln

Zur Untersuchung der interpartikulären Wechselwirkung von Schlüssel- und Schlossnanopartikeln mit konvexer und konkaver Form wurden die Partikelkonzentrationen für beide Partikelspezies bestimmt und in näherungsweise gleicher Partikelkonzentration in den folgenden Experimenten eingesetzt. Eine Übersicht und zusätzliche Analytik der in diesem Kapitel genutzten Goldnanopartikel ist in Abbildung 9.14 und 9.15 auf Seite 156 gegeben.

5.6.1 Das simple Mischen von konkaven und konvexen Nanopartikeln in Toluol

Das Mischen konkaver Manganoxidnanopartikel (MONPs) mit einer Kavität von $(9,3 \pm 0,9)$ nm mit quasi-sphärischen AuNPs, deren Partikeldurchmesser mit $(7,5 \pm 0,6)$ nm deutlich kleiner ist, in reinem Toluol resultiert in einer über Tage hinweg stabilen Dispersion. Auch wenn die Schlüsselpartikel rein geometrisch in die Löcher der Schlosspartikel passen sollten, können dennoch nahezu keine Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen in der elektronenmikroskopischen Untersuchung beobachtet werden, vergleiche Abbildung 5.16. Einige extrem seltene Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen sind zwar zu erkennen, doch statistisch in keiner Weise aussagekräftig, da sie auch z. B. durch simple Überlagerung der Partikel hervorgerufen sein können oder durch rein zufälliges nebeneinander liegen zustande gekommen sind. Auch die optische Spektroskopie einer entsprechenden Partikelmischung, vergleiche Abbildung 5.17, die über den Zeitraum von einer Stunde untersucht wurde, zeigt keinerlei signifikante Änderung im Extinktionsverhalten der Goldnanopartikel. Daraus kann gefolgert werden, dass auch in der kolloidalen Lösung keine — zumindest kein messbarer und somit signifikanter Anteil — Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen gebildet werden, wenn die unterschiedlichen Partikelspezies zusammengegeben werden. Dieses Experiment steht im starken Kontrast zu den Beobachtungen eines in der Literatur beschriebenen Gold-Eisenoxid Schlüssel-Schloss-Systems.[124] Bisher ist diese experimentelle Arbeit von GEORGE *et al.* die einzige in der Literatur beschriebene größenspezifische Schlüssel-Schloss-artige Wechselwirkung kolloidaler Nanopartikel. In diesem Zusammenhang haben GEORGE *et al.* konkave Eisenoxidnanopartikel hergestellt, indem sie den cast-mold Ansatz genutzt haben. Sie haben die so erzeugten Partikel als Schlosspartikel in Kombination mit quasi-sphärischen Goldnanopartikeln zweier unterschiedlicher Größen genutzt. Beim Mischen der Schlüssel- und Schlosspartikel in reinem Toluol konnte eine rasche Destabilisierung des Systems beobachtet werden, wenn der Durchmesser der Schlüsselpartikel kleiner als der Durchmesser der Kavitäten war. Die Goldnanopartikel sind in diesem Fall zu großen undefinierten Strukturen koalesziert und gewachsen, was mittels dynamischer Lichtstreuung und elektronenmikroskopischer Untersuchung beobachtet wurde. Sie haben die Ergebnisse auf Grundlage eines Mechanismus interpretiert, in dem das Gold durch eine Kavität in gleicher Größe destabilisiert

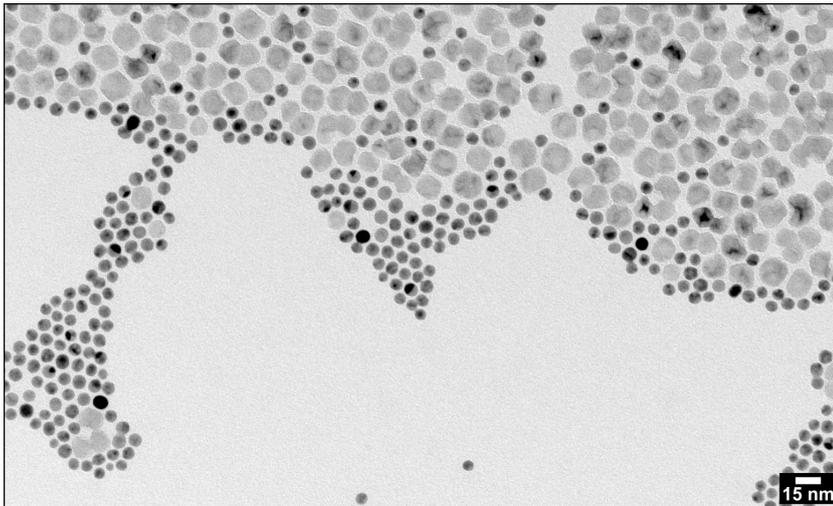


Abbildung 5.16: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Mischung konkaver Manganoxid- und Goldnanopartikel. Die Partikelmischung in reinem Toluol ist über Tage hinweg kolloidal stabil. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

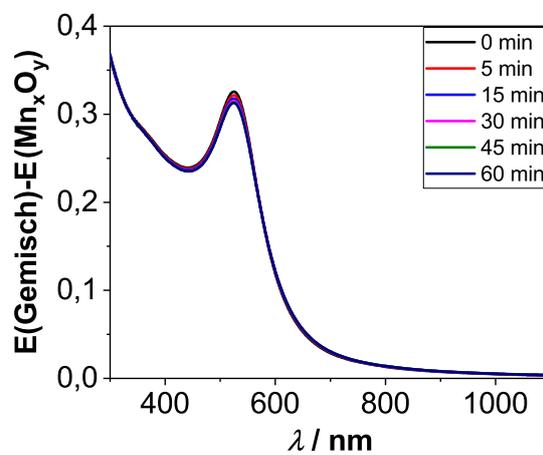


Abbildung 5.17: UV/vis/NIR-Extinktionsspektren einer Mischung konkaver Manganoxid- und passender Goldnanopartikel in Toluol. Um in erster Näherung nur die Extinktion der Goldnanopartikel darzustellen, wurde von der Extinktion der Partikelmischung die Extinktion der Manganoxidnanopartikel subtrahiert. Die Extinktion zeigt über den Zeitraum von einer Stunde keine signifikante Änderung.

würde. Hierbei würden die Liganden von der Goldoberfläche abgestreift, sobald die Goldnanopartikel in eine der Kavität eindringen. Das wiederum führe letztendlich zu einer Destabilisierung des Golds im System und würde so zum Wachstum zu großen Goldpartikel führen.[124] Die thermodynamische Triebkraft für diesen Vorgang bleibt jedoch offen.

Zusammengefasst wurde im beschriebenen Experiment gezeigt, dass eine Mischung aus konkaven Manganoxid- und konvexen Goldnanopartikeln, deren Außendurchmesser kleiner als die Öffnung der Kavitäten ist, kolloidal langzeitstabil ist. Die Partikelspezies zeigen keine formbedingte interpartikuläre Wechselwirkung, die optisch oder elektronenmikroskopisch beobachtbar ist.

5.6.2 Koaleszenz von Goldnanopartikeln durch Iodkontaminationen in Schlüssel-Schloss-Experimenten

Durch die folgenden Kontrollexperimente wird deutlich, dass die Beobachtungen von GEORGE *et al.*[124] möglicherweise gar nicht durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen, sondern lediglich durch verschleppte Iodkontaminationen hervorgerufen wurden. Im zweiten Schritt der cast-mold-Prozedur zur Herstellung ihrer konkaven Eisenoxidnanopartikel wird die Golddomäne aus dem Hybridnanopartikel mit Iod herausgelöst. Potentiell können bei diesem Vorgang kleinere Mengen Iod an der Oberfläche der konkaven Partikel haften geblieben und somit in die Schlüssel-Schloss-Experimente verschleppt worden sein.

Werden die konkaven Manganoxidnanopartikel nach der Herstellungsprozedur nur mäßig gut aufgereinigt und anschließend mit potentiell passenden Goldnanopartikeln zusammen gegeben, lässt sich folgende Beobachtung machen: Die Lösung trübt nach kurzer Zeit stark ein und große Partikelaggregate beginnen zu präzipitieren. In der optischen Spektroskopie ist zu erkennen, dass die Intensität der LSPR-Absorptionsbande (zwischen $\lambda = 500$ und 600 nm) abnimmt, ihre spektrale Lage bathochrom schiebt, die spektrale Breite sehr stark zunimmt sowie ein deutlicher Streuuntergrund entsteht, vergleiche Abbildung 5.18. Diese Beobachtung weist sehr deutlich auf eine fortlaufende Aggregation der Goldnanopartikel in der Lösung hin.

Bei Betrachtung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Experiments wird deutlich, dass bereits nach 10 min nahezu alle Goldnanopartikel zu sehr großen, undefiniert geformten Mikropartikeln koalesziert und gewachsen sind, vergleiche Abbildung 5.19. All diese Beobachtungen korrelieren mit den Beobachtungen von GEORGE *et al.*, die eine Destabilisierung ihres Goldes beschreiben, und würden daher eine Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen den Partikeln vermuten lassen. Der beobachtete Destabilisierungseffekt vom Gold ist hierbei irreversibel. Wird das gleiche Experiment nur einen Tag später mit exakt den gleichen Partikelchargen durchgeführt, entsteht lediglich eine kolloidal stabile Partikelmischung ohne jegliche Interaktion. Die Dispersion ist über viele Stunden stabil. Das Gold koalesziert nicht. Würde das Gold durch die spezifische Wechselwirkung mit komplementären Kavitäten koaleszieren, so dürfte der Zeitpunkt des Experimentes keinerlei Auswirkungen auf das Resultat zeigen und das Experiment

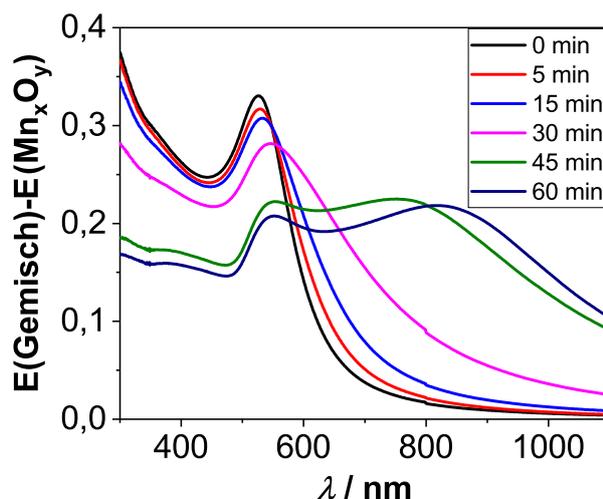


Abbildung 5.18: UV/vis/NIR-Extinktionsspektren einer Mischung konkaver Manganoxidnanopartikel mit einer Kavitätöffnung von etwa $(6,5 \pm 0,9)$ nm mit quasi-sphärischen Goldnanopartikeln mit einem Außendurchmesser von $(6,1 \pm 0,6)$ nm. Um in erster Näherung nur die Extinktion der Goldnanopartikel darzustellen, wurde von der Extinktion der Partikelmischung die Extinktion der Manganoxidnanopartikel subtrahiert.

müsste mit den gleichen Partikelchargen reproduzierbar sein. Diese Beobachtung spricht also gegen eine Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung.

Eine Erklärung für diese Phänomen kann auf eine Wechselwirkung von Iod mit Gold zurückzuführen sein. Es ist durchaus denkbar, dass Iodreste auf den Manganoxidnanopartikeln aus dem Ätzschritt in das Schlüssel-Schloss-Experiment verschleppt worden sind. Da Iod in der Lage ist Gold aufzulösen, werden kleinere Mengen Iod als Mineralisator entsprechend zu einem Materietransport von Gold führen können. Dies begünstigt die Koaleszenz der Goldnanopartikel. Somit kann Iod den oben beschriebenen Effekt hervorgerufen haben, der als falsch-positive Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung interpretiert wurde. Die vermutlich geringen Mengen verschleppten Iods können über den Zeitraum von einigen Stunden in der Manganoxidnanopartikelcharge zu anderen Verbindungen abreagiert sein, wodurch die Zeitabhängigkeit des Experimentes zu erklären wäre.

Um den direkten Einfluss von Iod auf Goldnanopartikel nachzuweisen, wurde eine Experimentreihe mit reinen Goldnanopartikeln in Mischung mit unterschiedlichen Konzentrationen von Iod durchgeführt. In Abbildung 5.20 ist die zeitliche Veränderung der Extinktion der entsprechenden Lösungen dargestellt. Das Mischen der reinen Goldnanopartikel mit kleinen Mengen Iod führt in der Tat zu einer sehr schnellen Koaleszenz der Goldnanopartikel. Bereits eine Iodkonzentration von etwa $c(\text{I}_2) \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ reicht aus, um ein Goldkolloid mit etwa $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Nanopartikeln innerhalb weniger Minuten vollständig zu destabilisieren. Dies ist der eindeutige Beweis, dass Iod selbst in kleinen Mengen sehr stark mit Goldnanopartikeln wechselwirkt und in Schlüssel-Schloss-Experimenten vermieden werden muss. Um dies zu gewährleisten, müssen die konkaven Manganoxidnanopartikel vor den Experimenten intensiv gereinigt werden.

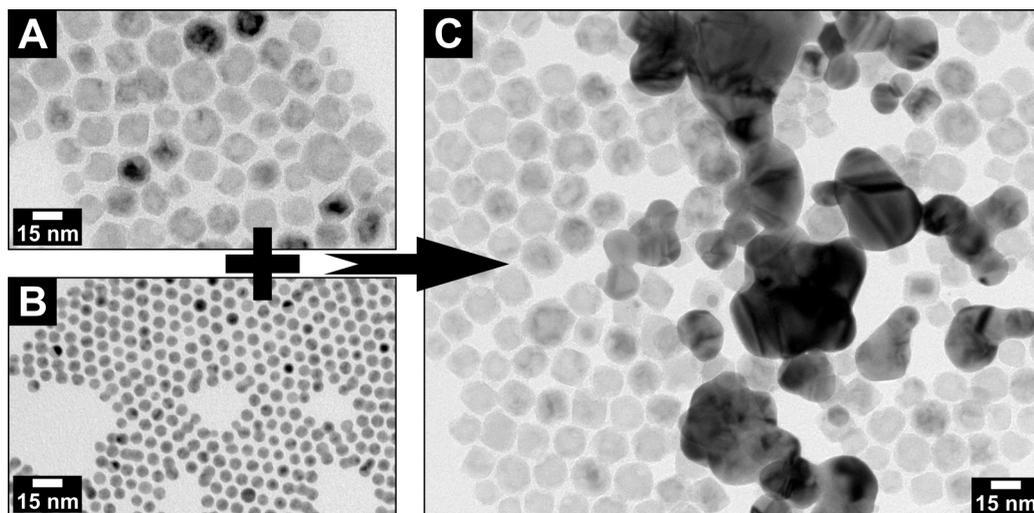


Abbildung 5.19: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) konkaven Manganoxidnanopartikeln mit einem Außendurchmesser von $(17,9 \pm 3,3)$ nm und einer Öffnung der Kavität von etwa $(6,5 \pm 0,9)$ nm. Diese Partikel wurden nach der Goldätzprozedur beabsichtigt nur mäßig gut gewaschen. (B) Quasi-sphärische Goldnanopartikel mit einem Außendurchmesser von $(6,1 \pm 0,6)$ nm. (C) Eine Mischung aus diesen beiden Partikelchargen in purem Toluol nach etwa 10 min Reaktionszeit. Nahezu alle Goldnanopartikel sind zu größeren unspezifisch geformten Mikropartikeln koalesziert. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

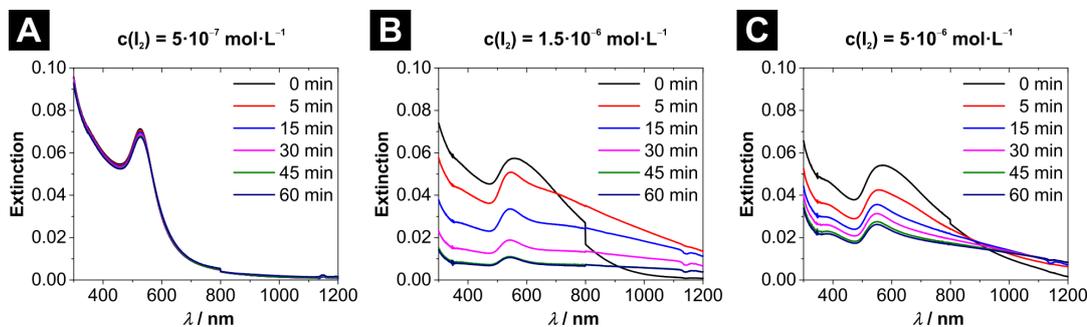


Abbildung 5.20: UV/vis/NIR-Extinktionsspektren von Goldnanopartikeln (Durchmesser etwa 6,2 nm) mit einer finalen Partikelkonzentration in der Messküvette von etwa $2,2 \cdot 10^{-9}$ mol·L⁻¹ in Mischung mit unterschiedlichen Mengen von Iod in Toluol. Die Iodkonzentration in der Küvette betrug (A) $5 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹, (B) $1,5 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹ und (C) $5 \cdot 10^{-6}$ mol·L⁻¹. Der auffällige Sprung bei 800 nm resultiert aus einem Gitter- und Detektorwechsel an dieser Stelle, der deutlich langsamer ist als die Koaleszenz der Goldnanopartikel. Die Spektren wurden in Richtung kleinerer Wellenlängen mit einer Scanrate von ≈ 6 nm·s⁻¹ aufgenommen. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

Auch in der Literatur wird der Einfluss von molekularem I_2 und ionischem I^- auf Gold beschrieben.[159, 160] FIGUEROLA *et al.* nutzten sogar gezielt die Iod-induzierte Goldkoaleszenz aus, um Hybridnanopartikel über ihre Golddomänen auf kontrollierte Weise miteinander zu größeren Überstrukturen zu verschweißen.[161]

Zusammengefasst hat Iod einen sehr starken Einfluss auf Goldnanopartikel in Schlüssel-Schloss-Experimenten:

1. Iod führt nachweislich zu einer sehr schnellen Koaleszenz von Goldnanopartikeln. Dieser Effekt ist völlig unabhängig von der Anwesenheit anderer z. B. konkav geformter Partikel.
2. Durch das Goldätzen mit Iod können gewisse Iodkontaminationen über die konkaven Manganoxidnanopartikel in anschließende Schlüssel-Schloss-Experimente verschleppt werden. Um die Verschleppung und damit verbundene Wechselwirkung mit Goldnanopartikel zu verhindern, müssen die konkaven Nanopartikel intensiv aufgereinigt werden.

5.6.3 Initiierung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung durch eine thermodynamische Triebkraft

Sehr viele theoretische und experimentelle Studien zu Schlüssel-Schloss-Systemen auf mikroskopischer Größenordnung haben sich *depletion interaction* zu Nutze gemacht, um die Schlüsselpartikel in die komplementären Schlosspartikel zu treiben. Dieser Wechselwirkung liegt eine entropische Triebkraft zugrunde, die dazu genutzt werden kann, den interpartikulären Abstand zwischen Partikeln in einem System durch simple Zugabe eines Polymers zu reduzieren. Für Details zum theoretischen Hintergrund ist auf Abschnitt 5.2.2 (ab Seite 97) verwiesen.

In der Tat wird durch die Zugabe von Poly(ethylenglycol)methacrylat (PEGMA) zu einer kolloidal stabilen Dispersion aus AuNPs und konkaven MONPs in Toluol eine Wechselwirkung der Partikel initiiert. Nach wenigen Minuten trübt die Lösung mit einem Volumenanteil $\varphi(\text{PEGMA}) = 0,3$ ein, was deutlich eine Agglomeration der Nanopartikel anzeigt. In Abbildung 5.21 sind die Produkte aus vier Experimenten mit unterschiedlichen Goldnanopartikeldurchmessern in Kombination mit konkaven Manganoxidnanopartikeln gleichbleibender Größe gezeigt. Diese Systeme enthalten alle PEGMA im Volumenanteil $\varphi = 0,3$. Für die Kombinationen von AuNPs mit kleinerem Durchmesser als die Größe der Kavitäten können Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen beobachtet werden, vergleiche Abbildung 5.21A–C. Das beweist, dass die Wechselwirkung, hervorgerufen durch Verarmungszonen, nicht nur eine willkürliche Agglomeration der Nanopartikel initiiert hat, sondern darüber hinaus eine Wechselwirkung unterschiedlich geformter Partikel begünstigt. Im Gegensatz zu diesen drei passenden Größenkombinationen, sind im Falle zu großer AuNPs für die gleichen Schlosspartikel keine Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen zu beobachten, vergleiche Abbildung 5.21D. Dies ist in keiner Weise verwunderlich, da aus rein geometrischen Gründen keine größeren Nanopartikel in kleinere Kavitäten passen. Dennoch kann auch für diese Partikelkombination eine Trübung durch einsetzende

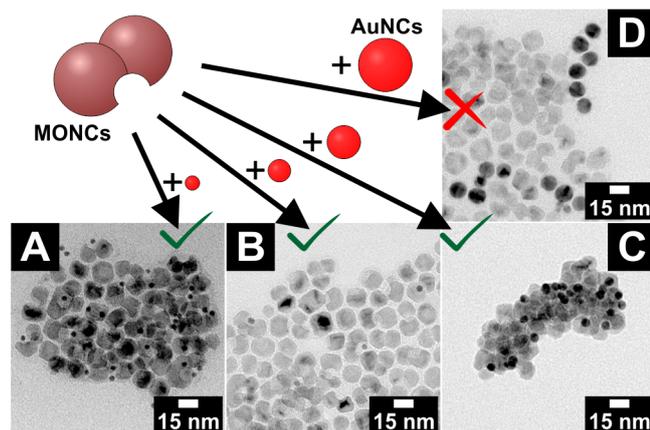


Abbildung 5.21: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Schlüssel-Schloss-Experimenten mit quasi-sphärischen Gold- und konkaven Manganoxidnanopartikeln. Während in allen Experimenten die gleichen Schloss-Partikel mit einer Kavität von $(9,3 \pm 0,9)$ nm eingesetzt wurden, variiert der Durchmesser der Schlüsselpartikel von (A) $(3,9 \pm 0,3)$ nm zu (B) $(5,1 \pm 0,6)$ nm, (C) $(7,5 \pm 0,6)$ nm und (D) $(13,4 \pm 0,9)$ nm. Der Volumenanteil von Poly(ethylenglycol)methacrylat wurde für alle vier Experimente auf 0,3 eingestellt, um die interpartikuläre Wechselwirkung zu initiieren. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

Agglomeration nach wenigen Minuten beobachtet werden. Dies ist der Fall, weil depletion attraction auch stets zu einer Art unspezifischen Agglomeration von Partikeln führt. Diese Agglomeration tritt auch bei ausschließlicher Verwendung perfekt sphärischer Partikeln ein. Exakt diese Art der unspezifischen Hintergrundagglomeration aller Partikel macht eine statistisch belastbare Interpretation der elektronenmikroskopischen Messungen in Bezug auf die Anzahl von Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen im Verhältnis zu nicht größenspezifisch interagierenden Partikeln unmöglich. Zudem kommt ein weiterer erschwerender Effekt zur Auswertung hinzu. So können sehr große Agglomerate aus einer Probe eine unterschiedliche Anzahl von Schlüssel- bzw. Schlosspartikel enthalten und somit an einer anderen Stelle des Systems zu einer Verschiebung des Partikelverhältnisses führen.

Trotzdem sind diese gezeigten Systeme der erste experimentelle Nachweis einer zerstörungsfreien, größenspezifischen Erkennungsreaktion von Nanopartikeln durch konkave Nanopartikel. Diese Erkennungsreaktion auf nanoskaliger Größenordnung wurde bisher noch nicht experimentell in der Literatur gezeigt.

Die Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung ist ausschließlich vom Außen- bzw. Innendurchmesser der Schlüssel- und Schlosspartikel abhängig. Sie ist jedoch nicht von den Materialien abhängig, aus denen die Partikel bestehen. Um diese Hypothese zu stützen, wurden weitere quasi-sphärische Nanopartikel mit passenden Durchmessern bestehend aus Silber, Eisenoxid und Gold-Nickelsulfid, letztere als Kern-Schale-Partikel, als Schlüsselpartikel mit den gleichen konkaven MONPs gemischt. Für die Charakterisierung der entsprechenden Silber-, Eisenoxid- und Gold-Nickelsulfidnanopartikel siehe Abbildung 9.16 (Seite 157), Abbildung 9.17 (Seite 158) und Abbildung 9.18 (Seite 159). Die Wechselwirkung wurde ebenfalls durch die Zugabe von PEGMA initiiert. Für alle drei Material-

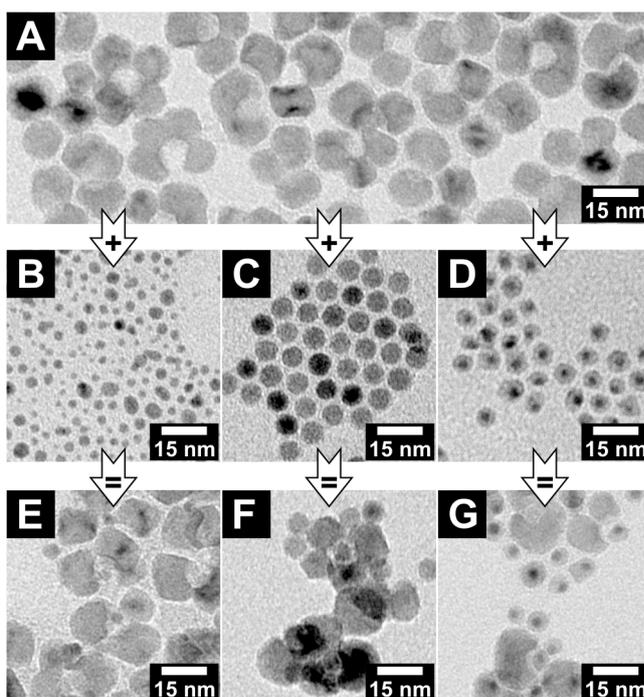


Abbildung 5.22: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) konkaven Manganoxidnanopartikeln mit Durchmessern der Kavität von $(9,3 \pm 0,9)$ nm, sowie der reinen quasi-sphärischen Nanopartikel aus (B) Silber ($3,1 \pm 1,2$) nm, (C) Eisenoxid ($7,6 \pm 0,4$) nm und (D) Gold-Nickelsulfid in Kern-Schale-Geometrie ($6,5 \pm 1,0$) nm. (E – G) Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen der Mischungen der MONPs mit (E) Silbernanopartikeln, (F) Eisenoxidnanopartikeln bzw. (G) Gold-Nickelsulfidnanopartikeln. $\varphi(\text{PEGMA})$ wurde für alle Experimente auf 0,3 eingestellt. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

kombinationen können in der Tat Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen beobachtet werden, vergleiche Abbildung 5.22. Die Resultate sind allerdings nicht so deutlich wie für die Goldnanopartikel. Der Grund liegt in den weniger schmalen Partikelgrößenverteilungen der entsprechenden Ausgangsnanopartikel. Dennoch zeigt die Untersuchung ganz klar, dass der erwartete Prozess — die größenspezifische Wechselwirkung konvexer und konkaver Nanopartikel — auf nanoskopischer Größenskala nicht materialspezifisch ist, sondern lediglich durch Größe und Form der entsprechenden Partikel beeinflusst wird. Somit sollte diese Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung prinzipiell auch auf viele weitere Materialien übertragbar sein. Auch wenn in diesem Falle nur das Material der Schlüsselpartikel variiert wurde, sollte ebenfalls ein Wechsel vom Schlossmaterial möglich sein. In dieser Studie wurde ausschließlich Manganoxid als Material genutzt, da es sich durch seine hohe kolloidale Stabilität, Reproduzierbarkeit und gute Ausbeute bei zugleich schmaler Partikelgrößenverteilung als ein hervorragend geeignetes Material für die Produktion von Schlosspartikeln erwiesen hat. Zudem konnte das Gold im Ätzschritt quantitativ entfernt werden.

Zusammengefasst wurde die größenspezifische Wechselwirkung zwischen konvexen und konkaven Nanopartikeln nachgewiesen.

1. Durch die Zugabe eines Polymers, in diesem Falle Poly(ethylenglycol)methacrylat, können Verarmungszonen in direkter Umgebung der Nanopartikel erzeugt werden. Diese Zonen führen letztendlich zu einer Annäherung der Partikel untereinander. Dieses Phänomen erweist sich als geeignete entropische Triebkraft zur Initiierung größenpezifischer Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konvexen und konkaven Nanopartikeln.
2. Am Beispiel von quasi-sphärischen Gold- und konkaven Manganoxidnanopartikel konnte eine größen spezifische Wechselwirkung nachgewiesen werden. Während Schlüsselpartikel, deren Außendurchmesser kleiner ist als die Kavität der Schlosspartikel, in diese Schlosspartikel eindringen können, sind größere Schlüsselpartikel aus geometrischen Gründen dazu nicht in der Lage. Somit zeigt sich eine Größen-selektion bei der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung.
3. Es konnte durch eine Variation vom Material der Schlüsselpartikel gezeigt werden, dass die Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung materialunabhängig ist. Sogar Kern-Schale Hybridnanopartikel konnten erfolgreich als Schlüsselpartikel eingesetzt werden.

5.6.4 Reversibilität der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung

Die Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung ist ein reversibler Prozess. Alle Nanopartikel des Systems sind während des Prozesses kontinuierlich durch eine Ligandenhülle stabilisiert und werden lediglich durch die pseudo-attraktive Triebkraft der depletion attraction in- bzw. aneinandergespreßt. Wird ein System, in welchem durch PEGMA ($\varphi = 0,3$) passende AuNPs in entsprechende konkave MONPs gepreßt wurden, mit dem Lösungsmittel Toluol um den Faktor ≈ 2 verdünnt, werden sämtliche Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen sowie auch alle anderen Agglomerate wieder vollständig aufgelöst. Es entsteht eine kolloidal stabile Lösung aus AuNPs und MONPs, vergleiche Abbildung 5.23. Die Nanopartikel sind am Ende wieder im gleichen Zustand (Größe und Form) wie ursprünglich vor dem Experiment. Sie sind weder beschädigt oder gewachsen noch irreversibel destabilisiert. Diese Beobachtung steht im Kontrast zu den Beobachtungen von GEORGE *et al.*, bei denen das Gold zu großen Aggregaten koalesziert ist.[124] Jener Prozess war irreversibel.

Zusammengefasst konnte die Reversibilität der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln nachgewiesen werden. Die Schlüsselpartikel können durch simples Verdünnen der Reaktionslösung wieder aus den Kavitäten der Schlosspartikel herausgelöst werden. Alle Partikel zeigen nach dem Experiment keine Veränderungen.

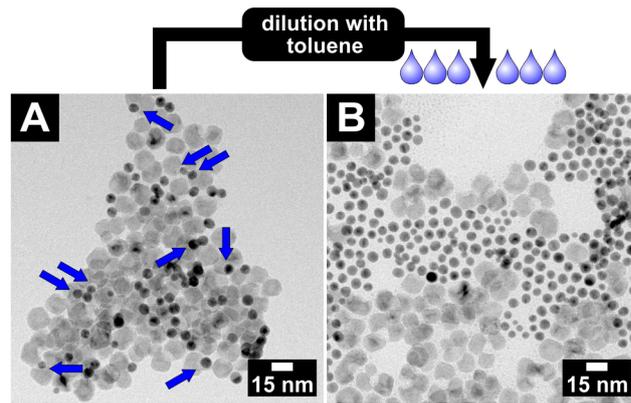


Abbildung 5.23: Die entropische Triebkraft *depletion attraction* kann durch simples Verdünnen ausgeschaltet werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (A) einer Mischung passender Schlüssel- und Schlosspartikel (Gold und Manganoxid) mit $\varphi(\text{PEGMA}) = 0,3$. Die blauen Pfeile zeigen auf Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen. (B) Exakt dieselbe Probe nach Verdünnung um den Faktor ≈ 2 . Es können keine Schlüssel-in-Schloss-Anordnungen mehr beobachtet werden. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die interpartikuläre Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkav- und konvex-geformten Nanopartikeln untersucht. Nach einer kurzen theoretischen Einführung in das Phänomen der depletion interaction, wurde die cast-mold-Syntheseroute vorgestellt. Mit Hilfe dieses Syntheseansatzes konnten neuartige kolloidale Nanopartikel aus Manganoxid, Eisenoxid und Cadmiumsulfid in konkaver Partikelmorphologie synthetisiert werden. Hierzu wurden Goldnanopartikel als formgebende Strukturen genutzt, wobei die Größe und sogar die Form der resultierenden Kavitäten durch die Partikelmorphologie dieser Goldnanopartikel voreingestellt werden konnten. Um das Gold aus den Hybridnanopartikeln herauszulösen, wurden die Ätzmittel Iod und Kaliumcyanid untersucht. Hierbei erwies sich Iod als geeignetere Wahl, da es hoch selektiv ausschließlich das Gold aus den Hybriden herausätzt. Kaliumcyanid hingegen ätzt bei Nutzung des Phasentransferkatalysators 18-Krone-6-ether zusätzlich Teile des Manganoxids in der Kavität. Dies eröffnet die Möglichkeit einer post-synthetischen Feinjustage der Kavitätsgröße. Da vor allem die konkaven Manganoxidnanopartikel hervorragende Qualität aufwiesen, wurden diese für Schlüssel-Schloss-Experimente genutzt. Durch simples Zusammengeben der entsprechenden Nanopartikel in Schlüssel-Schloss-Experimenten konnte keine formspezifische, interpartikuläre Wechselwirkung beobachtet werden. In Experimenten mit Iod-kontaminierten Schlosspartikeln wurde gezeigt, dass Iod zu einer sehr schnellen Koaleszenz von Goldnanopartikeln führt. Die Interaktion der Schlüssel- und Schlosspartikel, bestehend aus Gold und Manganoxid, konnte durch Zugabe von Poly(ethylenglycol)methacrylat zur Partikeldispersion initiiert und elektronenmikroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Die entropische Triebkraft *depletion attraction* ermöglicht es somit, die größenspezifische Wechselwirkung der Schlüssel- und

5 Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung

Schlosspartikel zu untersuchen. Es wurde gezeigt, dass aus rein geometrischen Gründen nur solche Schlüsselpartikel in den Kavitäten zu beobachten sind, deren Durchmesser kleiner als die Kavitätsöffnung ist. Somit zeigt sich eine Größenselektion. Durch Variation des Materials der Schlüsselpartikel, erwies sich dieses Phänomen als materialunabhängig. Zuletzt konnte durch Verdünnung der Reaktionslösung die Reversibilität der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung nachgewiesen werden.

Als Resultat kann festgehalten werden, dass hiermit der erste experimentelle Beweis für eine reversible, interpartikuläre, größenspezifische Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln in Dispersion erbracht wurde. Die theoretisch vorausgesagte Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung bei Nanopartikeln konnte erfolgreich durch experimentelle Techniken verifiziert werden. Zukünftige sensorische Anwendungen dieses Prinzips in der Nanopartikelanalyse sind durchaus denkbar.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Vielzahl maßgeschneiderter Nanopartikel aus Metallen sowie Metallen in Kombination mit einem Metallchalkogenid bzw. -oxid synthetisiert werden. Die teilweise zur erfolgreichen Synthese notwendige Anwesenheit von Chloridionen wurde für verschiedene Systeme detailliert untersucht. Durch die erfolgreiche Synthese konkaver Nanopartikel konnte die interpartikuläre Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln untersucht werden. Diese Wechselwirkung wurde bisher für Partikel in dieser Größenordnung noch nicht berichtet und nur theoretisch vorhergesagt. In dieser Arbeit konnte die Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung experimentell nachgewiesen und zugleich als reversibel, größenselektiv und materialunabhängig identifiziert werden.

In Kapitel 2 konnten hydrophobe, quasi-sphärische Goldnanopartikel mit Durchmessern zwischen 2 bis über 12 nm und monodisperser Partikelgrößenverteilung hergestellt werden. Aufgrund der hohen kolloidalen Stabilität bei zugleich hoher Partikelkonzentration sind diese Oleylamin-stabilisierten Goldnanopartikel sehr gut als Kristallkeime zum Aufwachsen verschiedener anderer Materialien geeignet. Ebenso sind sie insbesondere durch die schmalen Größenverteilungen als Schlüsselpartikel für Schlüssel-Schloss-Experimente zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln einsetzbar. Zudem konnten die qualitativ hochwertigen Goldnanopartikel genutzt werden, um den partikelgrößenabhängigen Extinktionskoeffizienten von Gold experimentell zu bestimmen. Die berechnete Abhängigkeit und die Größenordnung der Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich der Literaturwerte. Ergänzend hierzu konnten Messwerte für den Bereich zwischen 5 und 10 nm, für den in der Literatur keine Messwerte existieren, bestimmt werden.

Aufbauend auf den hydrophoben, quasi-sphärischen Goldnanopartikeln, wurde in Kapitel 3 eine Synthese zur Erzeugung von Au-CdS Hybridnanopartikel durch keimvermitteltes Wachstum entwickelt. Hierbei zeigte sich im Speziellen, dass für die erfolgreiche Herstellung der Hybridstruktur notwendigerweise Cl^- -Ionen in der Reaktionslösung gegenwärtig sein müssen. Bereits die Zugabe sehr kleiner Mengen CdCl_2 zur üblichen Cadmiumquelle CdO begünstigt das Verhältnis von sekundärer zu primärer Nukleation vom Cadmiumchalkogenid signifikant. Zugleich kann der Habitus der Hybridnanopartikel als Funktion des Stoffmengenanteils von CdCl_2 in der Synthesemischung von stäbchenförmig, über blütenförmig bis hin zu projektilartig-geformt eingestellt werden. Die Synthese ließ sich auf weitere Kristallkeimmaterialien wie Cobaltplatin und Platin übertragen. Ebenso konnte auch die Materialzusammensetzung der Halbleiterdomäne durch den Wechsel von Schwefel zu Selen zwischen CdS und CdSe variiert werden. Die Kombination aus keimvermitteltem Wachstum und der präzisen Einstellung der Chloridkonzentration eröffnet somit die Synthese qualitativ hochwertiger Metall-Cadmiumchalkogenid Hybridnanopartikel. Qualitativ hochwertig bedeutet in diesem Zusammenhang ein ho-

hes Maß an Formkontrolle, Nukleationskontrolle, Monodispersität und eine einheitliche Hybridzusammensetzung.

Cl^- -Ionen nehmen zudem auch Einfluss auf die Nukleation und das Wachstum von Metalloxiden, wie es im anschließenden Kapitel 4 gezeigt wurde. Während Chlorid im keimvermittelten Wachstum von Au-ZnO Hybridnanopartikeln ausschließlich zur Verkleinerung der Zinkoxiddomänen führt, zeigt sich im Falle von Au-Mn_xO_y Hybridnanopartikeln eine Vergrößerung der Manganoxiddomänen bei simultaner Aufrauung der Oberfläche. Anders ist es in der Synthese von Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikeln: Hier zeigte sich ein weiteres Mal die Notwendigkeit der Anwesenheit von Cl^- -Ionen für eine kontrollierte Sekundärnukleation. Nur in Gegenwart optimierter Mengen Cl^- -Ionen konnten Eisenoxiddomänen auf Goldnanopartikel aufgewachsen werden. Zudem sind die Heizrate und die Reaktionszeit zwei weitere wichtige Reaktionsparameter mit Auswirkungen auf die Au-Fe_xO_y Hybridnanopartikel. Dabei erwiesen sich eine möglichst hohe Heizrate und eine mittlere Reaktionszeit von etwa 15 min als optimal. Abschließend wurden Hinweise aufgedeckt, nach denen zu urteilen Cl^- -Ionen zwei überlagerte Einflüsse zeigen: Zum einen die direkte Wechselwirkung mit dem Eisen bzw. Eisenoxid, zum anderen eine Wechselwirkung mit den Goldnanopartikeln. Letztere macht die Goldnanopartikel affiner für eine Sekundärnukleation und existiert ebenso für das keimvermittelte Wachstum von Cadmiumsulfid. Die Effekte sind für unterschiedliche Materialsysteme verschieden ausgeprägt. Für das Au-CdS-System gilt, dass der Zugabezeitpunkt der Cl^- -Ionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Synthese zu verschiedenen Produkten führt, während der Zugabezeitpunkt im Au-Fe_xO_y-System in erster Näherung nicht relevant ist, wohl aber die Anwesenheit von Cl^- -Ionen.

In Kapitel 5 wurde die interpartikuläre Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln gezeigt. Durch Nutzung des cast-mold-Ansatzes konnten aus Manganoxid, Cadmiumsulfid und Eisenoxid Nanopartikel in konkaver Partikelmorphologie hergestellt werden. Die Größe und Form der Kavität war hierbei definiert einstellbar. Es wurde gezeigt, dass die formgebenden Golddomänen durch Iod oder Kaliumcyanid in Kombination mit einem Phasentransferkatalysator quantitativ entfernt werden konnten. Iod ätzt hochgradig selektiv nur die Golddomäne. Das simple Zusammengeben konkaver und konvexer Nanopartikel in Schlüssel-Schloss-Experimenten ergab keine formspezifische, interpartikuläre Wechselwirkung. Die Interaktion konnte jedoch durch die Zugabe von Poly(ethylenglycol)methacrylat initiiert werden, da dies eine entropische Triebkraft ins System einführt. Es konnte gezeigt werden, dass aus rein geometrischen Gründen nur solche Schlüsselpartikel in Kavitäten aufzufinden sind, deren Durchmesser kleiner als die Kavitätsöffnung ist, was einer Größenselektion entspricht. Durch Variation des Schlüsselpartikelmaterials konnte dieses Phänomen als materialunabhängig erwiesen werden. Der Vorgang dieser Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung stellte sich als reversibel dar. Iodkontaminationen sind in Schlüssel-Schloss-Experimenten zu vermeiden, da sie zu einer irreversiblen Koaleszenz der Goldnanopartikel führen. Mit der aufgeführten Untersuchung wurde der erste experimentelle Beweis für eine reversible, interpartikuläre, größenspezifische Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln in Dispersion erbracht. Die theoretisch vorausgesagte Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung bei Nanopartikeln konnte erfolgreich verifiziert werden.

7 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der teils signifikante Einfluss von Chloridionen auf das Wachstum von Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid und auch Eisen-, Mangan- bzw. Zinkoxid auf Metallnanopartikel detailliert untersucht. Es konnte gezeigt werden, wie monodisperse Goldnanopartikel als Kristallkeime in verschiedenen Größen synthetisiert werden können. Chlorid hat sich für CdS, CdSe und Eisenoxid als wertvoller Syntheseparameter erwiesen, durch dessen Einsatz Hybridnanopartikel zugänglich sind, die in Zusammensetzung und Form ohne Chlorid nicht erzeugt werden können. Es wurden zudem Hinweise aufgezeigt, welche einen direkten Einfluss von Chlorid auf die Goldnanopartikel selbst erkennen lassen. Inwiefern diese Wechselwirkung abläuft und welche Auswirkungen dieses Phänomen auf die Sekundärnukleation anderer Materialien wie z. B. Eisenoxid hat, bedarf weiterer Untersuchung und bleibt Gegenstand aktueller Forschung.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit die größenspezifische Wechselwirkung kolloidaler Nanopartikel untersucht, die ein hohes Maß an Größen- und Formkontrolle in der Herstellung voraussetzt. Die erwartete Wechselwirkung zwischen konkav und konvex geformten Nanopartikeln konnte durch Elektronenmikroskopie zweifelsfrei belegt werden. Dieser Nachweis der größenspezifischen Interaktion legt den Grundstein zur zukünftigen Entwicklung potentieller sensorischer Anwendungen. Während zur heutigen Zeit bereits vielfältige Synthesewege und Synthesemethoden von Nanopartikeln zur Verfügung stehen, bleibt die Analytik in manchen Fragestellungen noch herausfordernd sowie teilweise sehr kostenintensiv. So ist zur Größenbestimmung von Nanopartikeln, neben dem Einsatz dynamischer Lichtstreuung und ggf. Absorptions- und Emissionsspektroskopie, immer noch der sehr teure Einsatz von Transmissionselektronenmikroskopen die beste und zuverlässigste Methode. Konkave Nanopartikel bieten die Möglichkeit Sensoren zu entwerfen, die größenspezifisch mit anderen Nanopartikeln in Wechselwirkung treten können. Darüber können Informationen über deren Größe gewonnen werden. Des Weiteren ist auch eine Variation der Form der Kavität eine sehr interessante zusätzliche Option. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, neben der größenspezifischen auch eine formspezifische Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung der Nanopartikel zu generieren. Somit lassen sich ergänzend Informationen zur Form des Analyten gewinnen. Auf dem Weg zum Sensor wird eine Immobilisierung der konkaven Nanopartikel auf makroskopischen Oberflächen einen wichtigen Schritt in der Entwicklung darstellen.

8 Literatur

- [1] S. Cao, F. F. Tao, Y. Tang, Y. Li, J. Yu, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 4747–4765.
- [2] S. Bedanta, W. Kleemann, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 013001.
- [3] H. Weller, *Advanced Materials* **1993**, *5*, 88–95.
- [4] U. Banin, Y. Ben-Shahar, K. Vinokurov, *Chemistry of Materials* **2013**, *26*, 97–110.
- [5] N. C. Bigall, W. J. Parak, D. Dorfs, *Nano Today* **2012**, *7*, 282–296.
- [6] M. Li, S. K. Cushing, N. Wu, *Analyst* **2015**, *140*, 386–406.
- [7] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3828–3857.
- [8] E. Boisselier, D. Astruc, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1759–1782.
- [9] J. Beik, Z. Abed, F. S. Ghoreishi, S. Hosseini-Nami, S. Mehrzadi, A. Shakeri-Zadeh, S. K. Kamrava, *Journal of Controlled Release* **2016**, *235*, 205–221.
- [10] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Rädler, G. Natile, W. J. Parak, *Nano Letters* **2004**, *4*, 703–707.
- [11] J. M. McMahon, S. R. Emory, *Langmuir* **2007**, *23*, 1414–1418.
- [12] M. N. Tahir, F. Natalio, M. A. Cambaz, M. Panthofer, R. Branscheid, U. Kolb, W. Tremel, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9944–9949.
- [13] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5660–5663.
- [14] I. Schick, S. Lorenz, D. Gehrig, A. M. Schilman, H. Bauer, M. Panthofer, K. Fischer, D. Strand, F. Laquai, W. Tremel, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2473–2483.
- [15] F.-h. Lin, H.-H. Peng, Y.-H. Yang, R.-a. Doong, *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15*, 1–13.
- [16] P. Guardia, S. Nitti, M. E. Materia, G. Pugliese, N. Yaacoub, J. M. Greneche, C. Lefevre, L. Manna, T. Pellegrino, *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5*, 4587–4594.
- [17] Z. Li, J. J. Foley, S. Peng, C. J. Sun, Y. Ren, G. P. Wiederrecht, S. K. Gray, Y. Sun, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 8948–8951.

- [18] G. Jiang, Y. Huang, S. Zhang, H. Zhu, Z. Wu, S. Sun, *Nanoscale* **2016**, *8*, 17947–17952.
- [19] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145–181.
- [20] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5576–5582.
- [21] N. T. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [22] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55–75.
- [23] J. Turkevich, *Gold Bulletin* **1985**, *18*, 86–91.
- [24] G. Frens, *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20–22.
- [25] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1994**, 801–802.
- [26] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1995**, 1655–1656.
- [27] I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper, M. Brust, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16398–16399.
- [28] N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6550–6551.
- [29] T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 2719–2724.
- [30] S. Peng, Y. Lee, C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, *Nano Research* **2008**, *1*, 229–234.
- [31] W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. Wright, X. Sun, A. A. Peterson, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 16833–16836.
- [32] J. P. Wilcoxon, P. P. Provencio, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6402–6408.
- [33] X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 198–202.
- [34] X. M. Lin, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Journal of Nanoparticle Research* **2000**, *2*, 157–164.
- [35] J. R. Shimpi, D. S. Sidhaye, B. L. V. Prasad, *Langmuir* **2017**, *33*, 9491–9507.
- [36] P. Wang, X. Qi, X. Zhang, T. Wang, Y. Li, K. Zhang, S. Zhao, J. Zhou, Y. Fu, *Nanoscale Research Letters* **2017**, *12*, 25.
- [37] S. I. Stoeva, V. Zaikovski, B. L. Prasad, P. K. Stoimenov, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Langmuir* **2005**, *21*, 10280–10283.

- [38] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Langmuir* **2002**, *18*, 7515–7520.
- [39] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 935–942.
- [40] A. B. Smetana, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, A. A. Ponce, B. Mwale, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 2155–2158.
- [41] N. Arora, B. R. Jagirdar, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 11381–11389.
- [42] R. Shankar, B. B. Wu, T. P. Bigioni, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15916–15923.
- [43] K. Naoe, M. Kataoka, M. Kawagoe, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *364*, 116–122.
- [44] N. Razgoniaeva, M. Yang, P. Garrett, N. Kholmicheva, P. Moroz, H. Eckard, L. Royo Romero, D. Porotnikov, D. Khon, M. Zamkov, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 1391–1398.
- [45] U. Sanyal, R. Datta, B. R. Jagirdar, *RSC Advances* **2012**, *2*, 259–263.
- [46] S. B. Kalidindi, B. R. Jagirdar, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4524–4529.
- [47] S. Cingarapu, Z. Yang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 5000–5005.
- [48] S. Cingarapu, Z. Yang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1–12.
- [49] T. Thomas, S. Sethuraman, D. Satyam, D. Kumar, B. Kannadasan, A. Anderson, S. Prashant, R. Vijayakrishnan, S. Khan, P. Das, M. Kumar, K. Bisi, Y. Chinta, B. Talluri, *Applied Surface Science* **2018**, *448*, 248–253.
- [50] D. Lee, S. Park, J. Lee, N. Hwang, *Acta Materialia* **2007**, *55*, 5281–5288.
- [51] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, *330*, 377–445.
- [52] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer, **2007**.
- [53] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, **1995**.
- [54] N. E. Christensen, B. O. Seraphin, *Physical Review B* **1971**, *4*, 3321–3344.
- [55] R. Courths, H. G. Zimmer, A. Goldmann, H. Saalfeld, *Physical Review B* **1986**, *34*, 3577–3585.
- [56] T. Rangel, D. Kecik, P. E. Trevisanutto, G. M. Rignanese, H. Van Swygenhoven, V. Olevano, *Physical Review B* **2012**, *86*, 125125.
- [57] S. Link, M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8410–8426.
- [58] R. H. Doremus, *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 2389–2396.
- [59] G. C. Papavassiliou, *Progress in Solid State Chemistry* **1979**, *12*, 185–271.

- [60] W. Ni, X. Kou, Z. Yang, J. Wang, *ACS Nano* **2008**, *2*, 677–686.
- [61] L. D. Marks, *Reports on Progress in Physics* **1994**, *57*, 603–649.
- [62] L. D. Marks, *Philosophical Magazine A* **1984**, *49*, 81–93.
- [63] A. Sanchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, B. Rodriguez-Gonzalez, F. J. Garcia de Abajo, L. M. Liz-Marzan, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2529–2534.
- [64] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2002**.
- [65] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723–4730.
- [66] R. E. Rondeau, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1966**, *11*, 124–124.
- [67] T. Hendel, M. Wuithschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann, *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 11115–11124.
- [68] G. A. Rance, D. H. Marsh, A. N. Khlobystov, *Chemical Physics Letters* **2008**, *460*, 230–236.
- [69] M. M. Maye, L. Han, N. N. Kariuki, N. K. Ly, W.-B. Chan, J. Luo, C.-J. Zhong, *Analytica Chimica Acta* **2003**, *496*, 17–27.
- [70] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, Q. Huo, *Colloids Surf B Biointerfaces* **2007**, *58*, 3–7.
- [71] A. I. Dolinnyi, *Colloid Journal* **2017**, *79*, 611–620.
- [72] J. S. Lee, S. I. Stoeva, C. A. Mirkin, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8899–8903.
- [73] R. Himstedt, D. Hinrichs, D. Dorfs, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2018**, –.
- [74] D. Hinrichs, M. Galchenko, T. Kodanek, S. Naskar, N. C. Bigall, D. Dorfs, *Small* **2016**, *12*, 2588–2594.
- [75] A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 25421–25429.
- [76] H. Schlicke, D. Ghosh, L.-K. Fong, H. L. Xin, H. Zheng, A. P. Alivisatos, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 980–982.
- [77] R. Costi, G. Cohen, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nano Letters* **2009**, *9*, 2031–2039.
- [78] S. Naskar, A. Schlosser, J. F. Miethe, F. Steinbach, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 3159–3166.
- [79] I. R. Franchini, G. Bertoni, A. Falqui, C. Giannini, L. W. Wang, L. Manna, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 1357–1366.
- [80] C. O’Sullivan, R. D. Gunning, C. A. Barrett, A. Singh, K. M. Ryan, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 7875–7880.

- [81] G. Menagen, D. Mocatta, A. Salant, I. Popov, D. Dorfs, U. Banin, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6900–6902.
- [82] A. Demortiere, R. D. Schaller, T. Li, S. Chattopadhyay, G. Krylova, T. Shibata, dos Santos, P. C. Claro, C. E. Rowland, J. T. Miller, R. Cook, B. Lee, E. V. Shevchenko, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2342–2350.
- [83] Y. Li, Q. Zhang, A. V. Nurmikko, S. Sun, *Nano Letters* **2005**, *5*, 1689–1692.
- [84] M. Casavola, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, E. F. Pinel, M. A. Garcia, L. Manna, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1386–1395.
- [85] H. Kim, M. Achermann, L. P. Balet, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 544–546.
- [86] W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchanskyy, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Letters* **2006**, *6*, 875–881.
- [87] K. T. Yong, Y. Sahoo, K. R. Choudhury, M. T. Swihart, J. R. Minter, P. N. Prasad, *Nano Letters* **2006**, *6*, 709–714.
- [88] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano Letters* **2005**, *5*, 379–382.
- [89] C. G. Read, T. R. Gordon, J. M. Hodges, R. E. Schaak, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 12514–12517.
- [90] M. A. Muhammed, M. Döblinger, J. Rodriguez-Fernandez, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11666–11677.
- [91] H. Zhang, S. Delikanli, Y. Qin, S. He, M. Swihart, H. Zeng, *Nano Research* **2010**, *1*, 314–320.
- [92] J. Zhang, Y. Tang, K. Lee, M. Ouyang, *Science* **2010**, *327*, 1634–1638.
- [93] S. Lambright, E. Butaeva, N. Razgoniaeva, T. Hopkins, B. Smith, D. Perera, J. Corbin, E. Khon, R. Thomas, P. Moroz, A. Mereshchenko, A. Tarnovsky, M. Zamkov, *ACS Nano* **2014**, *8*, 352–361.
- [94] J. Bai, C. Liu, J. Niu, H. Wang, S. Xu, H. Shen, L. S. Li, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2014**, *35*, 397–400.
- [95] M. R. Kim, K. Miszta, M. Povia, R. Brescia, S. Christodoulou, M. Prato, S. Marras, L. Manna, *ACS Nano* **2012**, *6*, 11088–11096.
- [96] J. Lim, W. K. Bae, K. U. Park, L. zur Borg, R. Zentel, S. Lee, K. Char, *Chemistry of Materials* **2012**, *25*, 1443–1449.
- [97] M. Meyns, F. Iacono, C. Palencia, J. Geweke, M. D. Coderch, U. E. A. Fittschen, J. M. Gallego, R. Otero, B. H. Juárez, C. Klinke, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 1813–1821.
- [98] Y. Zou, D. Li, D. Yang, *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 374–380.
- [99] J. W. Mullin, *Crystallization*, Oxford: Butterworth-Heinemann, **2001**.

- [100] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small* **2011**, *7*, 2685–2702.
- [101] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [102] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937.
- [103] A. P. Alivisatos, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [104] P. E. Lippens, M. Lannoo, *Physical Review B* **1989**, *39*, 10935–10942.
- [105] L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 5566–5571.
- [106] L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [107] C. C. Yang, S. Li, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 2851–2856.
- [108] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [109] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 2850–2858.
- [110] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3620–3637.
- [111] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6974–6975.
- [112] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9090–9101.
- [113] 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*, 2942–2950.
- [114] K. K. Haldar, N. Pradhan, A. Patra, *Small* **2013**, *9*, 3423–3432.
- [115] A. Figuerola, M. van Huis, M. Zanella, A. Genovese, S. Marras, A. Falqui, H. W. Zandbergen, R. Cingolani, L. Manna, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3028–3036.
- [116] Q. Yu, C.-Y. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12766–12771.
- [117] S. Ninomiya, S. Adachi, *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 1183–1190.
- [118] R. J. W. Le Fèvre, *Transactions of the Faraday Society* **1938**, *34*, 1127–1132.
- [119] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, *Physical Review B* **2003**, *67*, 224416-1 –224416-11.
- [120] D. Battaglia, B. Blackman, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10889–10897.
- [121] Y. Wei, R. Klajn, A. O. Pinchuk, B. A. Grzybowski, *Small* **2008**, *4*, 1635–1639.
- [122] M. Kim, H. Song, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 4997–5004.

- [123] V. Velasco, L. Muñoz, E. Mazarío, N. Menéndez, P. Herrasti, A. Hernando, P. Crespo, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2015**, *48*, 035502.
- [124] C. George, D. Dorfs, G. Bertoni, A. Falqui, A. Genovese, T. Pellegrino, A. Roig, A. Quarta, R. Comparelli, M. L. Curri, R. Cingolani, L. Manna, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2205–2217.
- [125] S. Zhang, G. Jiang, G. T. Filsinger, L. Wu, H. Zhu, J. Lee, Z. Wu, S. Sun, *Nanoscale* **2014**, *6*, 4852–4856.
- [126] T. D. Schladt, T. Graf, W. Tremel, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3183–3190.
- [127] N. L. Swanson, B. D. Billard, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 353–357.
- [128] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, J. S. Owen, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 18536–18548.
- [129] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [130] D. Hinrichs, R. Himstedt, D. Dorfs, *Nanoscale* **2018**, *10*, 9899–9907.
- [131] G. Odriozola, F. Jimenez-Angeles, M. Lozada-Cassou, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 111101.
- [132] Z. Jin, J. Wu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 1450–1460.
- [133] G. Odriozola, M. Lozada-Cassou, *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 105701.
- [134] H. Y. Chang, C. W. Huang, Y. F. Chen, S. Y. Chen, Y. J. Sheng, H. K. Tsao, *Langmuir* **2015**, *31*, 13085–13093.
- [135] G. Odriozola, M. Lozada-Cassou, *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 5966–5974.
- [136] D. J. Beltran-Villegas, L. Colon-Melendez, M. J. Solomon, R. G. Larson, *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *463*, 242–257.
- [137] N. M. Silvestre, M. Tasinkevych, *Physical Review E* **2017**, *95*, 012606.
- [138] H. Wu, Y. Li, D. Kadirov, S. Zhao, X. Lu, H. Liu, *Langmuir* **2017**, *33*, 11817–11824.
- [139] S. Sacanna, W. T. Irvine, P. M. Chaikin, D. J. Pine, *Nature* **2010**, *464*, 575–578.
- [140] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, L. Rossi, D. J. Pine, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1631–1634.
- [141] S. Kraus-Ophir, J. Witt, G. Wittstock, D. Mandler, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 294–298.
- [142] Y. Wang, Y. Wang, D. R. Breed, V. N. Manoharan, L. Feng, A. D. Hollingsworth, M. Weck, D. J. Pine, *Nature* **2012**, *491*, 51–55.
- [143] Y. Wang, Y. Wang, X. Zheng, G. R. Yi, S. Sacanna, D. J. Pine, M. Weck, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6866–6869.

- [144] H. Kim, H. Terazono, H. Takei, K. Yasuda, *Japanese Journal of Applied Physics* **2015**, *54*, 06FL02.
- [145] P. Y. Wang, T. G. Mason, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 15308–15314.
- [146] M. Kamp, N. A. Elbers, T. Troppenz, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 1040–1048.
- [147] T. Tigges, A. Walther, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11261–11265.
- [148] A. M. Mihut, B. Stenqvist, M. Lund, P. Schurtenberger, J. J. Crassous, *Science Advances* **2017**, *3*, e1700321.
- [149] U. Okabe, T. Okano, H. Suzuki, *Sensors and Actuators A: Physical* **2017**, *254*, 43–53.
- [150] S. Asakura, F. Oosawa, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 1255–1256.
- [151] H. N. Lekkerkerker, R. Tuinier, *Colloids and the depletion interaction*, Springer, **2011**.
- [152] S. S. Cohen, *Experimental Biology and Medicine* **1941**, *48*, 163–167.
- [153] K. Park, H. Koerner, R. A. Vaia, *Nano Letters* **2010**, *10*, 1433–1439.
- [154] R. Himstedt, P. Rusch, D. Hinrichs, T. Kodanek, J. Lauth, S. Kinge, L. D. A. Siebbeles, D. Dorfs, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 7371–7377.
- [155] R. Hufschmid, H. Arami, R. M. Ferguson, M. Gonzales, E. Teeman, L. N. Brush, N. D. Browning, K. M. Krishnan, *Nanoscale* **2015**, *7*, 11142–11154.
- [156] Y. Liu, A. R. H. Walker, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 6933–6937.
- [157] J. H. Zubrick, B. I. Dunbar, H. D. Durst, *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 71–74.
- [158] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angewandte Chemie International Edition* **1972**, *11*, 16–25.
- [159] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 449–452.
- [160] S. Singh, R. Pasricha, U. M. Bhatta, P. V. Satyam, M. Sastry, B. L. V. Prasad, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1614–1619.
- [161] A. Figuerola, I. R. Franchini, A. Fiore, R. Mastria, A. Falqui, G. Bertoni, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. Kudera, R. Cingolani, L. Manna, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 550–554.
- [162] C. Gammer, C. Mangler, C. Rentenberger, H. Karthaler, *Scripta Materialia* **2010**, *63*, 312–315.

9 Appendix

9.1 Messmethoden und Probenpräparation

UV/vis/NIR-Extinktionsspektroskopie

Die UV/vis/NIR-Extinktionsspektren wurden mit einem Cary 5000 UV/vis/NIR-Spektrometer der Firma Agilent Technologies in Zweistrahlgeometrie aufgenommen. Die Proben wurden in 10 mm x 10 mm Küvetten aus Quarzglas (Suprasil[®]) in Toluol verdünnt. Gegebenenfalls wurden einige μL Oleylamin zur Stabilisierung der Nanopartikel zugegeben. Die spektrale Auflösung betrug 1 nm.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie erfolgte an einem FEI Tecnai G2 F20, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV. Zur Präparation der Proben wurden die kolloidalen Nanopartikel durch mehrmaliges Präzipitieren, Abzentrifugieren und anschließendes Dispergieren in Toluol gereinigt. Die Lösungen wurden verdünnt und auf Kohlenstofffilm-überzogene Kupfergrids der Firma Quantifoil[®] getropft. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mittels Digital Micrograph[®] und ImageJ.^a Zur azimuthalen Integration der Elektronenbeugungsbilder wurde das Plugin PASAD für Digital Micrograph[®] genutzt.^b[162] Die Rohdaten wurden ohne zusätzliche Bearbeitung und Untergrundkorrektur exportiert.

Atomabsorptionsspektroskopie

Die Elementaranalytik wurden an einem Spektrometer des Typs Varian AA 140 von Agilent Technologies durchgeführt. Zur Atomisierung wurde eine Luft/Acetylen-Flamme genutzt. Zur Messung wurden 3 Aliquote der jeweiligen Nanopartikelstammlösungen eingetrocknet und der Feststoff in frisch angesetztem Königswasser (1 mL) aufgelöst (Ausnahme Silber: Hier konz. Salpetersäure). Die Lösungen wurden mit deionisiertem Wasser verdünnt und gegen Kalibrationsstandards mit bekannter Konzentration gemessen.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem D8 Advance der Firma Bruker in BRAGG-BRENTANO-Geometrie aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit $\text{Cu-K}\alpha$

^a<https://imagej.nih.gov/ij/>

^b<http://www.univie.ac.at/pasad>

Strahlung. Die Quelle wurde bei einer Spannung von 40 kV mit 40 mA betrieben. Zur Präparation der Probe wurden die kolloidalen Nanopartikeldispersionen auf einen Siliziumkristall getropft und eingetrocknet.

Kernspinresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem 400 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Zur Präparation wurden die Goldnanopartikel, ggf. mit den entsprechenden Zusätzen zusammen, im NMR-Probenröhrchen im Vakuum getrocknet und in d_8 -Toluol gelöst. Die so präparierten Proben wurden den entsprechenden Reaktionstemperaturen ausgesetzt und anschließend gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software TopSpin.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS Messungen zur Oberflächenanalyse wurden an einem PHI Versaprobe II Scanning ESCA Microprobe der Firma Physical Electronics durchgeführt. Es wurde mit monochromatisierter $Al-K_{\alpha}$ Strahlung (Anregungsenergie = 1486,6 eV, Leistung = 50 W, Spotgröße = 200 μm) angeregt. Die Ladungsneutralisation wurde mit einem Zweistrahl-Setup realisiert; einem schwachen Ar^+ -Strom (≈ 10 eV) in Kombination mit einem höheren Elektronstrom (≈ 1 eV). Zur Ladungskorrektur wurde die C-1s Linie auf 284,8 eV gesetzt. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 93,9 eV und einer Schrittweite von 0,8 eV aufgenommen. Die Detailspektren hingegen wurden mit einer Passenergie von 23,5 eV und einer Schrittweite von 0,2 eV aufgenommen. Zur Präparation der Proben wurden die Nanopartikeldispersionen auf 4 mm x 4 mm Glasssubstrate aufgetropft und eingetrocknet.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FTIR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker mit einer Diamant-ATR-Einheit aufgenommen. Hierzu wurden die Proben zur Verdünnung mit getrocknetem KBr verrieben und anschließend mit einem Stempel auf den Diamant-Kristall der ATR-Einheit gepresst. Die Auflösung der Spektren betrug 4 cm^{-1} . Für jede Probe wurde über 15 einzelne Scans gemittelt, um das finale Spektrum zu erhalten.

9.2 Reinigungsprozedur der Glasgeräte

Alle verwendeten Glasgeräte und Teflon-ummantelte Magnetührstäbchen wurden vor der Nutzung nach folgender Reinigungsvorschrift gereinigt: Nach einer groben mechanischen Vorreinigung und Spülen mit Toluol und Aceton, sowie einer anschließenden Reinigung mit Königswasser, wurden die Glasgeräte über Nacht in ein Basenbad, bestehend aus einer gesättigten Lösung KOH in 2-Propanol, eingelegt. Am Folgetag wurden sie kurz in ein Säurebad getaucht (bestehend aus 0,5 molarer HCl) und dann ausgiebig

mit Wasser und deionisiertem Wasser gespült. Abschließend wurden die Glasgeräte in einem Trockenschrank getrocknet.

9.3 **Verwendete Chemikalien**

Soweit nicht anders in den experimentellen Durchführungen angegeben, wurden die Chemikalien ohne zusätzliche Aufreinigung oder Vorbehandlung verwendet.

Tabelle 9.1: Stoffbezeichnung, CAS-Nummer (engl.: *chemical abstract service registry number*, Reinheit und Hersteller der verwendeten Chemikalien; **Teil 1**.)

Bezeichnung	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
Aceton	67-64-1	> 99 %	Sigma Aldrich
Adamantancarbonsäure	828-51-3	99 %	Sigma Aldrich
Argon	7440-37-1	99,99 %	Linde
Benzylalkohol	100-51-6	> 99 %	Sigma Aldrich
<i>tert</i> -Butylaminboran	7337-45-3	> 97 %	Alfa Aesar
Cadmiumchlorid	10108-64-2	99,996 %	Alfa Aesar
Cadmiumoxid	1306-19-0	99,998 %	Alfa Aesar
Cobalt(0)carbonyl	10210-68-1	> 90 %	Sigma Aldrich
Deionisiertes Wasser	7732-18-5	$\rho = 18,25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$	LNQE
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1	99 %	Sigma Aldrich
Dichlortriphenylphosphoran	2526-64-9	96 %	Alfa Aesar
Didecyldimethylammoniumbromide	2390-68-3	98 %	Sigma Aldrich
Diphenylether	101-84-8	> 99 %	Sigma Aldrich
1-Dodecanthiol	112-55-0	98 %	Sigma Aldrich
Eisen(0)pentacarbonyl	13463-40-6	> 99,99 %	Acros Organics
Ethanol	64-17-5	> 99,8 %	Sigma Aldrich
Gold(III)chlorid	13453-07-1	99 %	ABCR
1,2-Hexadecandiol	6920-24-7	90 %	Sigma Aldrich
1-Hexadecylamin	143-27-1	> 95 %	Merck
<i>n</i> -Hexan	110-54-3	99 %	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Hexylphosphonsäure	4721-24-8	—	PCI Synthesis
Iod	7553-56-2	99,8 %	Carl Roth
Kaliumhydroxid	1310-58-3	> 85 %	Sigma Aldrich
18-Krone-6-ether	17455-13-9	99 %	ABCR
Kupfer(II)acetylacetonat	13395-16-9	99,99 %	Sigma Aldrich
Magnesiumsulfat	7487-88-9	62 – 70 %	Fisher Chemical
Mangan(II)chlorid Tetrahydrat	13446-34-9	> 99 %	Sigma Aldrich
Methanol	67-56-1	> 99,8 %	Sigma Aldrich
Natriumborhydrid	16940-66-2	99 %	Sigma Aldrich

Tabelle 9.2: Stoffbezeichnung, CAS-Nummer, Reinheit und Hersteller der verwendeten Chemikalien; Teil 2.

Bezeichnung	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
Natriumcarbonat	497-19-8	techn.	Fisher Scientific
Natriumhydroxid	1310-73-2	> 99,8 %	Sigma Aldrich
Nickel(II)chlorid Hexahydrat	7791-20-0	99,9 %	ABCR
1-Octadecanthiol	2885-00-9	> 98 %	Sigma Aldrich
Octadecen	112-88-9	90 %	Sigma Aldrich
Oleylamin	112-90-3	70 %	Sigma Aldrich
Ölsäure	112-80-1	90 %	Alfa Aesar
Platin(II)acetylacetonat	15170-57-7	98 %	ABCR
Poly(ethylenglycol)methacrylat	25736-86-1	$M_n = 500$	Sigma Aldrich
2-Propanol	67-63-0	> 99,7 %	Carl Roth
Salpetersäure	7697-37-2	> 65 %	Sigma Aldrich
Salzsäure	7647-01-0	> 37 %	Sigma Aldrich
Schwefel	7704-34-9	99,98 %	Sigma Aldrich
Selen	7782-49-2	99,999 %	Alfa Aesar
Silber(I)acetylacetonat	15525-64-1	98 %	Sigma Aldrich
Stickstoff	7727-37-9	99,999 %	Linde
Tetrachloroaurat(III) Trihydrat	16961-25-4	99,99 %	ABCR
<i>n</i> -Tetradecylphosphonsäure	4671-75-4	> 99 %	Sigma Aldrich
Tetradodecylammoniumchlorid	82944-72-7	97 %	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran	109-99-9	99,9 %	Sigma Aldrich
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	119-64-2	97 %	Alfa Aesar
Toluol	108-88-3	> 99,7 %	Sigma Aldrich
<i>d</i> ₈ -Toluol	2037-26-5	99 Atom% D	Sigma Aldrich
Trichlormethan	67-66-3	99 %	Sigma Aldrich
Tri- <i>n</i> -octylphosphin	4731-53-7	99 %	ABCR
Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid	78-50-2	99 %	ABCR
Triphenylchlormethan	98 %	76-83-5	ABCR
Zink(II)acetat Dihydrat	5970-45-6	> 99 %	Sigma Aldrich
Zink(II)chlorid	7646-85-7	99,999 %	Sigma Aldrich

9.4 Ergänzende Analytik

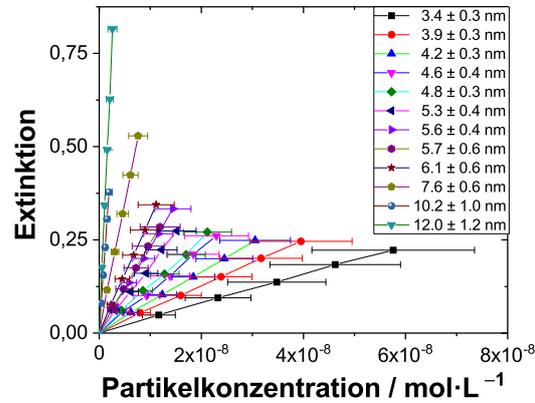


Abbildung 9.1: Experimentell bestimmte Extinktion von Goldnanopartikeldispersionen in unterschiedlichen Partikelkonzentrationen für Durchmesser von 3,4 nm bis 12,0 nm. Ergänzend ist die jeweilige Regressionsgerade für die Konzentrationsreihen eingezeichnet.

Tabelle 9.3: Werte der experimentell bestimmten Durchmesser und Extinktionskoeffizienten, sowie der entsprechenden Standardabweichungen, von quasi-sphärischen, Oleylamin-stabilisierten und in Toluol dispergierten Goldnanopartikeln.

d / nm	$\Delta d / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
3,4	0,3	$3,87 \cdot 10^6$	$5,05 \cdot 10^4$
3,9	0,3	$6,21 \cdot 10^6$	$6,25 \cdot 10^4$
4,2	0,3	$8,05 \cdot 10^6$	$8,47 \cdot 10^4$
4,6	0,4	$1,13 \cdot 10^7$	$2,13 \cdot 10^5$
4,8	0,3	$1,24 \cdot 10^7$	$2,79 \cdot 10^5$
5,3	0,4	$1,79 \cdot 10^7$	$3,15 \cdot 10^5$
5,6	0,4	$2,29 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^5$
5,7	0,6	$2,38 \cdot 10^7$	$2,59 \cdot 10^5$
6,1	0,6	$3,06 \cdot 10^7$	$3,37 \cdot 10^5$
7,6	0,6	$6,89 \cdot 10^7$	$5,50 \cdot 10^5$
10,2	1,0	$1,96 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^6$
12,0	1,2	$3,08 \cdot 10^8$	$6,50 \cdot 10^6$

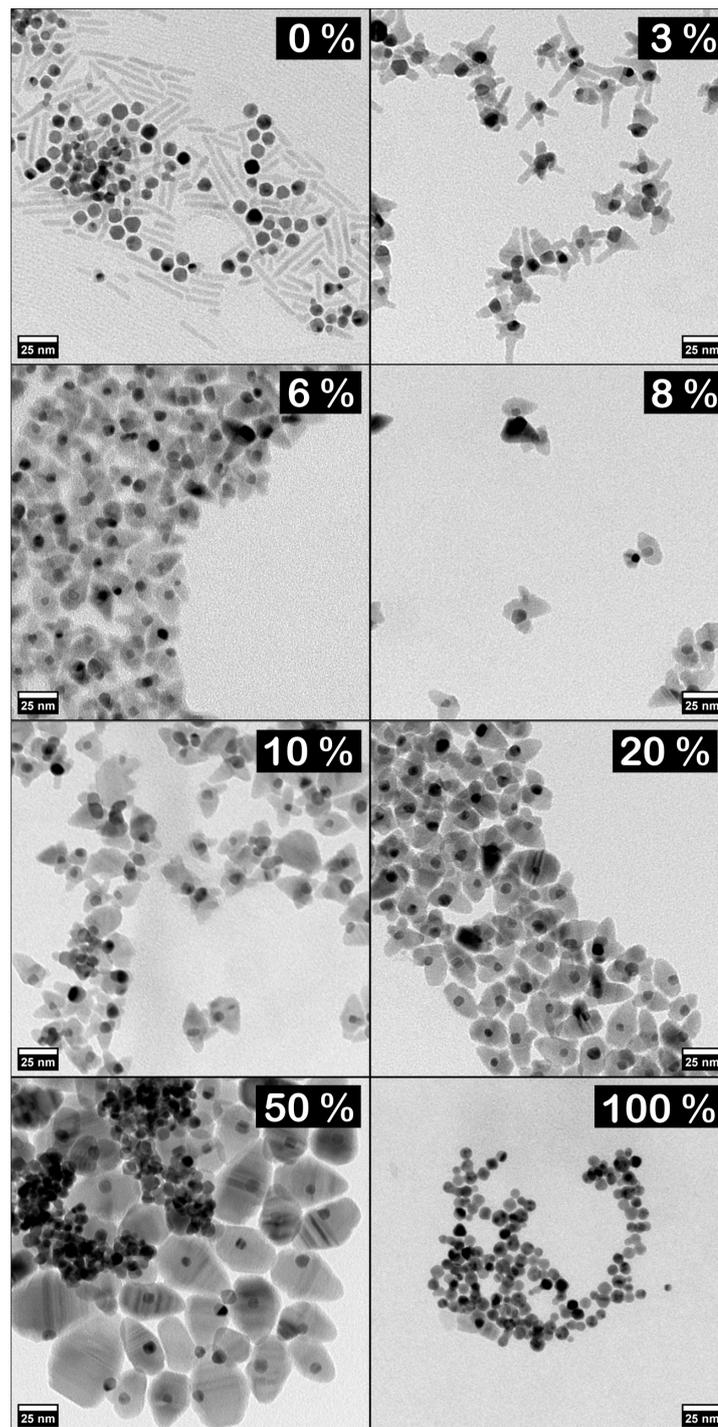


Abbildung 9.2: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen von Au-CdS Hybridnanopartikeln, hergestellt mit unterschiedlichen CdCl₂-Gehalten. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

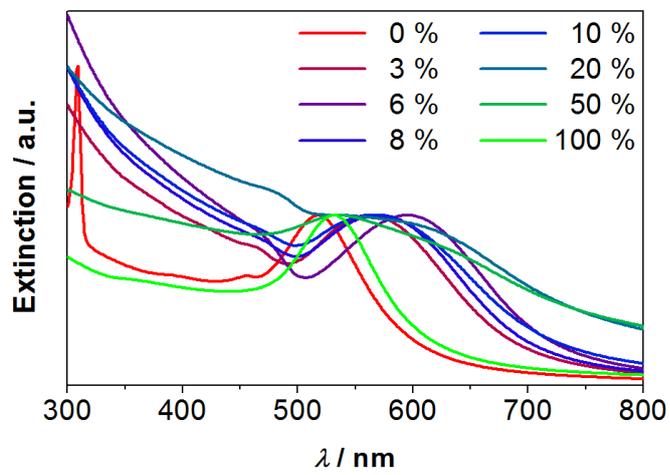


Abbildung 9.3: Normierte UV/vis-Extinktionsspektren von Au-CdS Hybridnanopartikeln hergestellt mit verschiedenen Stoffmengenanteilen von CdCl₂. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

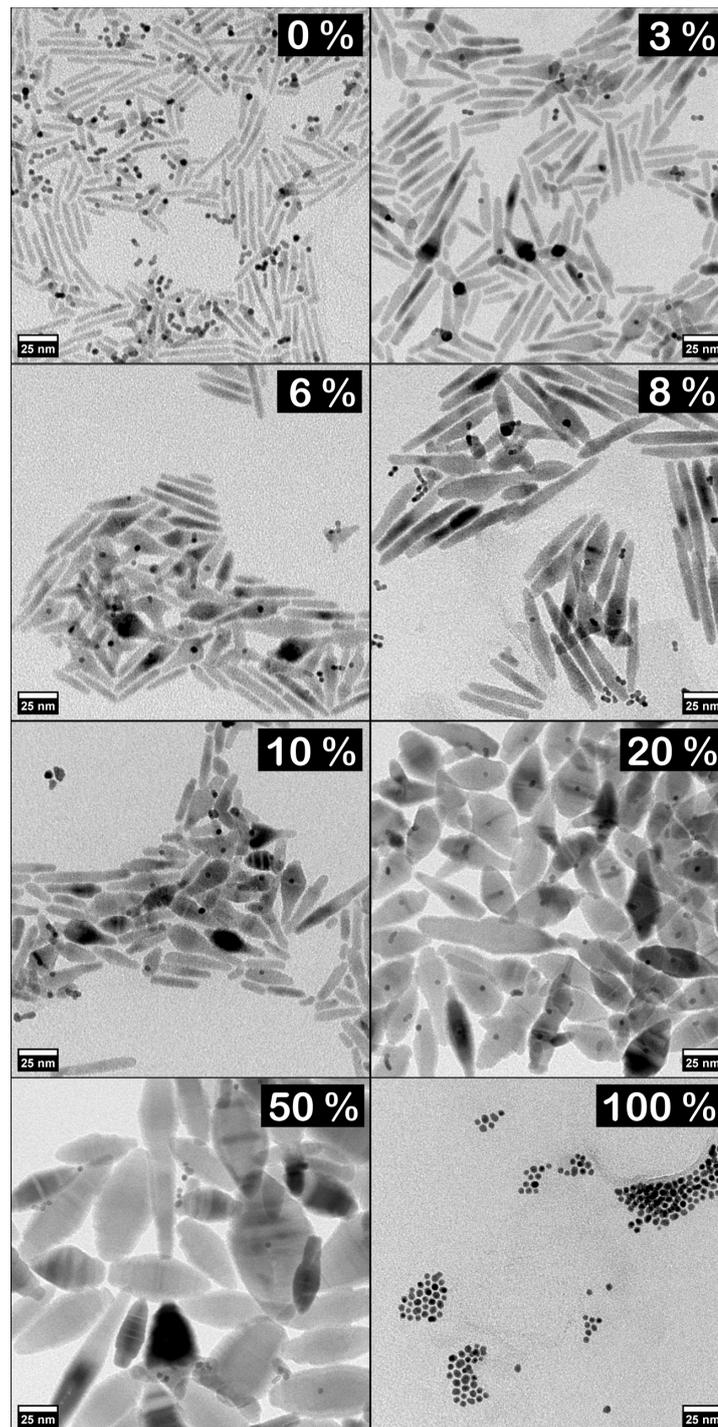


Abbildung 9.4: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen von Pt-CdS Hybridnanopartikeln, hergestellt mit unterschiedlichen CdCl₂-Gehalten. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

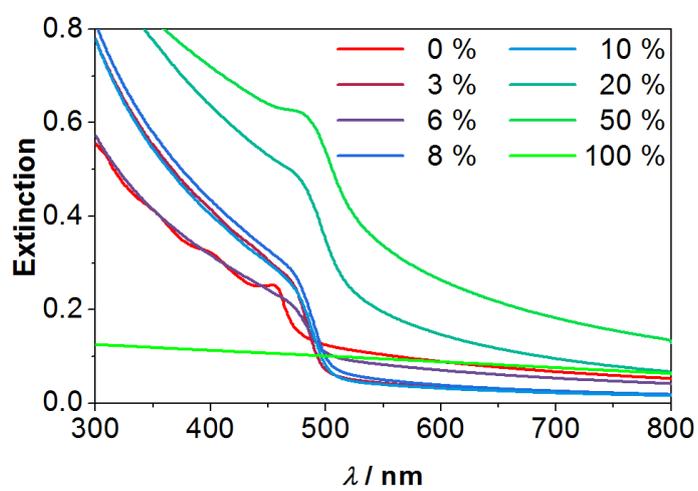


Abbildung 9.5: UV/vis-Extinktionsspektren von Pt-CdS Hybridnanopartikeln hergestellt mit verschiedenen Stoffmengenanteilen von CdCl₂. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

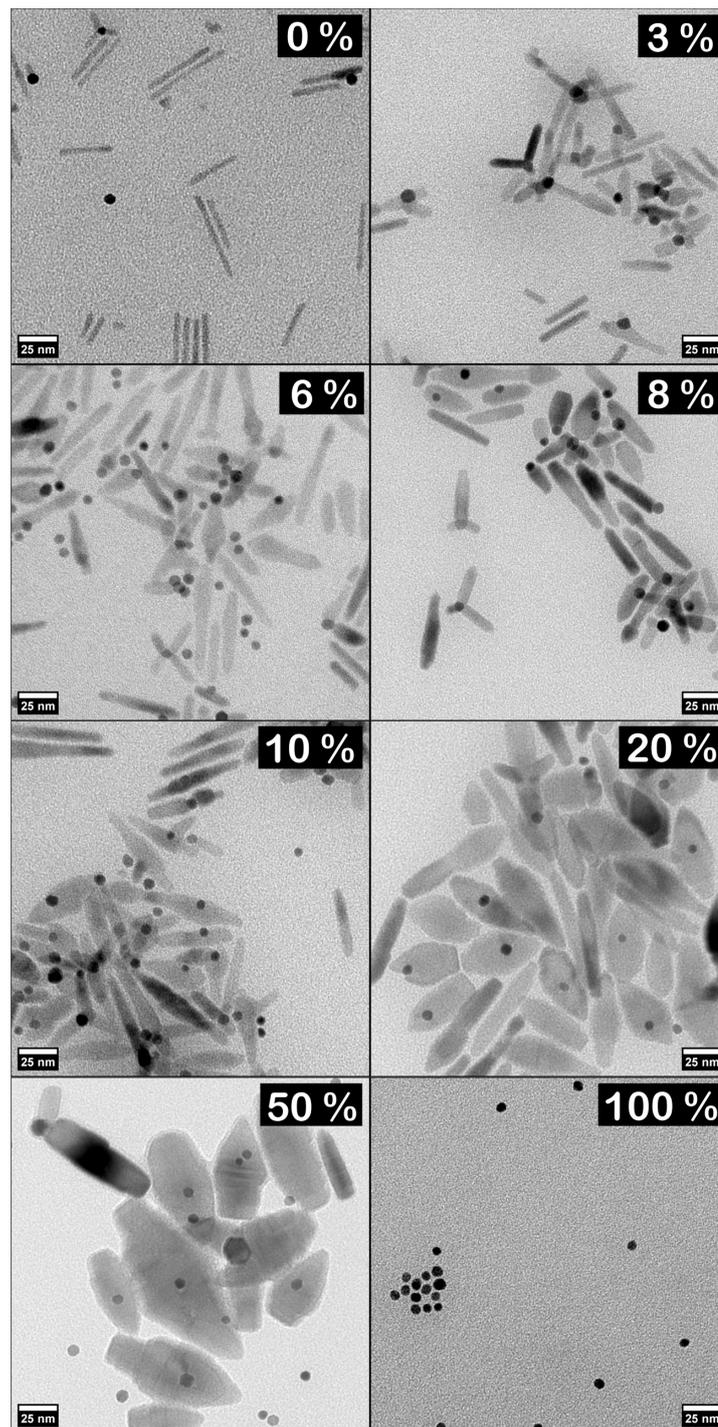


Abbildung 9.6: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen von CoPt₃-CdS Hybridnanopartikeln, hergestellt mit unterschiedlichen CdCl₂-Gehalten. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

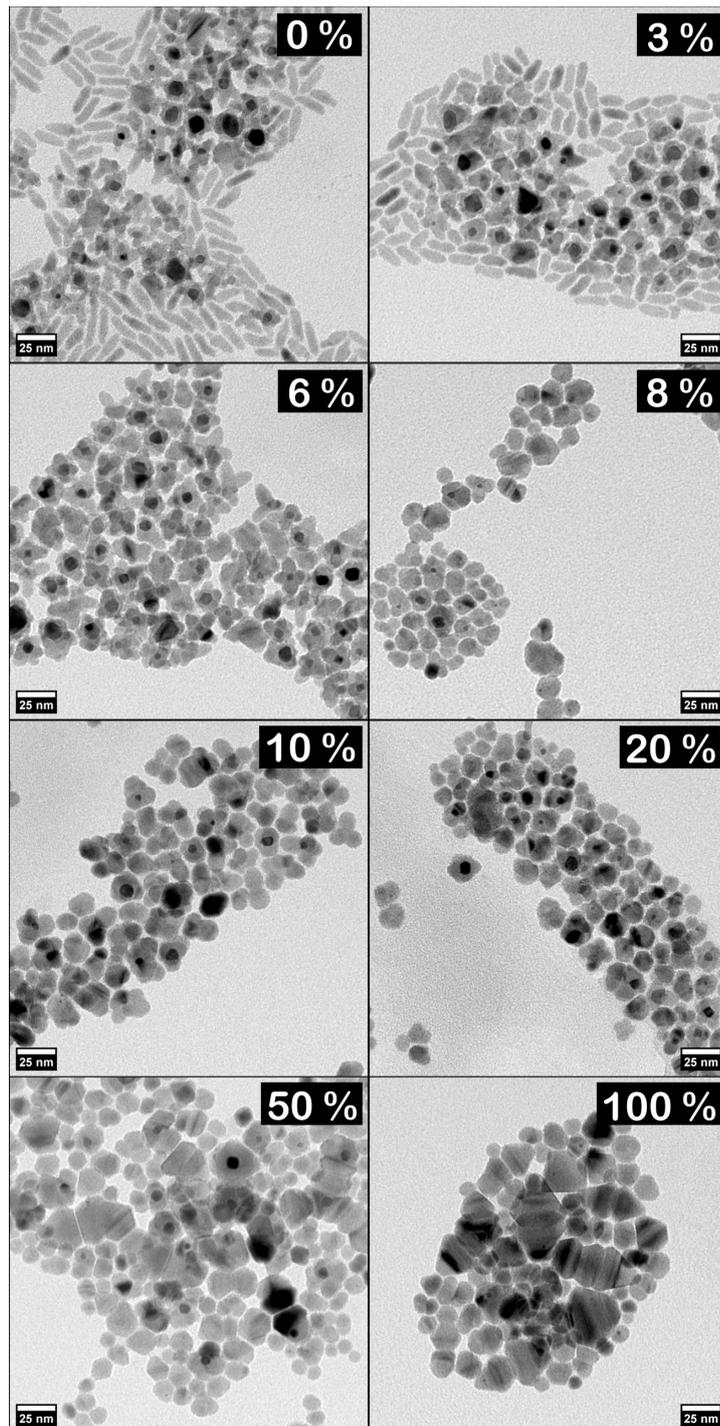


Abbildung 9.7: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen von Au-CdSe Hybridnanopartikeln, hergestellt mit unterschiedlichen CdCl₂-Gehalten. In keinem der Produkte sind pure nicht-überwachsene Goldnanopartikel zu beobachten. Dieser Effekt kann durchaus durch einen zusätzlichen Aufreinigungsschritt hervorgerufen sein. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

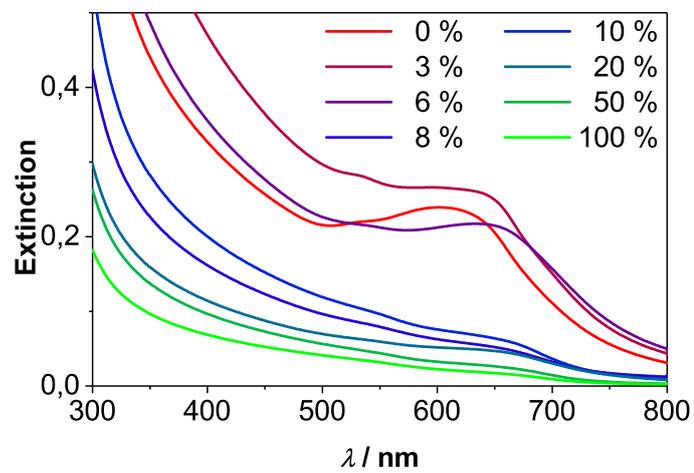


Abbildung 9.8: UV/vis-Extinktionsspektren der Proben aus der Au-CdSe Hybridnanopartikelsynthese hergestellt mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen $x(\text{CdCl}_2)$ nach jeweils 2 min Reaktionszeit. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

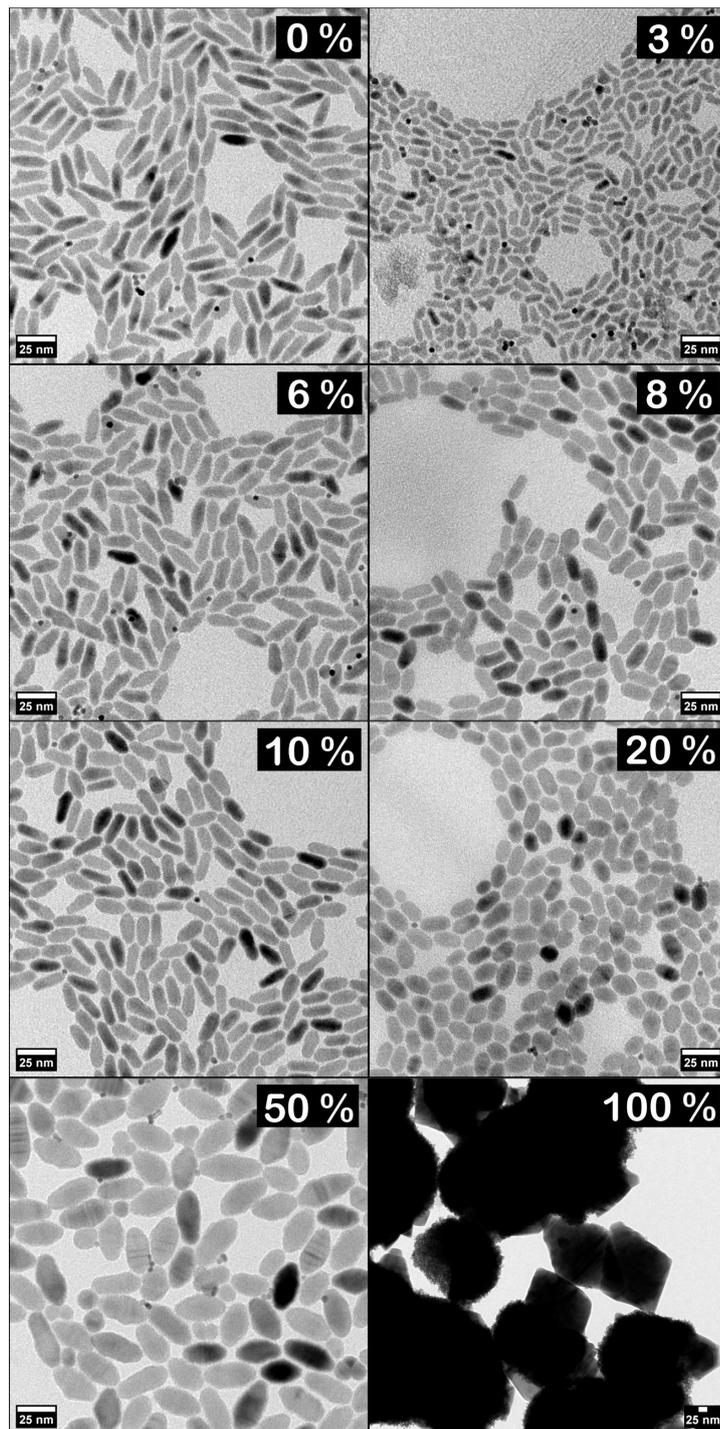


Abbildung 9.9: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen von Pt-CdSe Hybridnanopartikeln, hergestellt mit unterschiedlichen CdCl₂-Gehalten. Es sind nahezu ausschließlich primärnukleierte pure CdSe Nanopartikel zu erkennen. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons.[74]

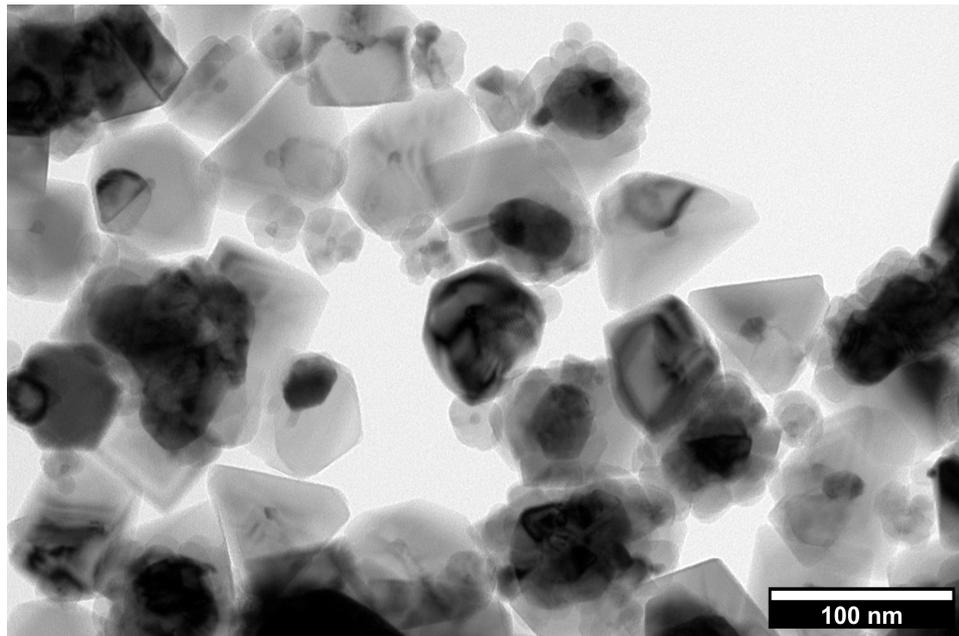


Abbildung 9.10: Elektronenmikroskopische Aufnahme typischer Nebenprodukte aus einer Gold-Eisenoxid Hybridnanopartikelsynthese, die je nach Reaktionsführung verstärkt oder schwächer auftreten. Sie sind jedoch immer zu einem gewissen Anteil vorhanden und müssen z. B. durch Zentrifugation vom Produkt abgetrennt werden.

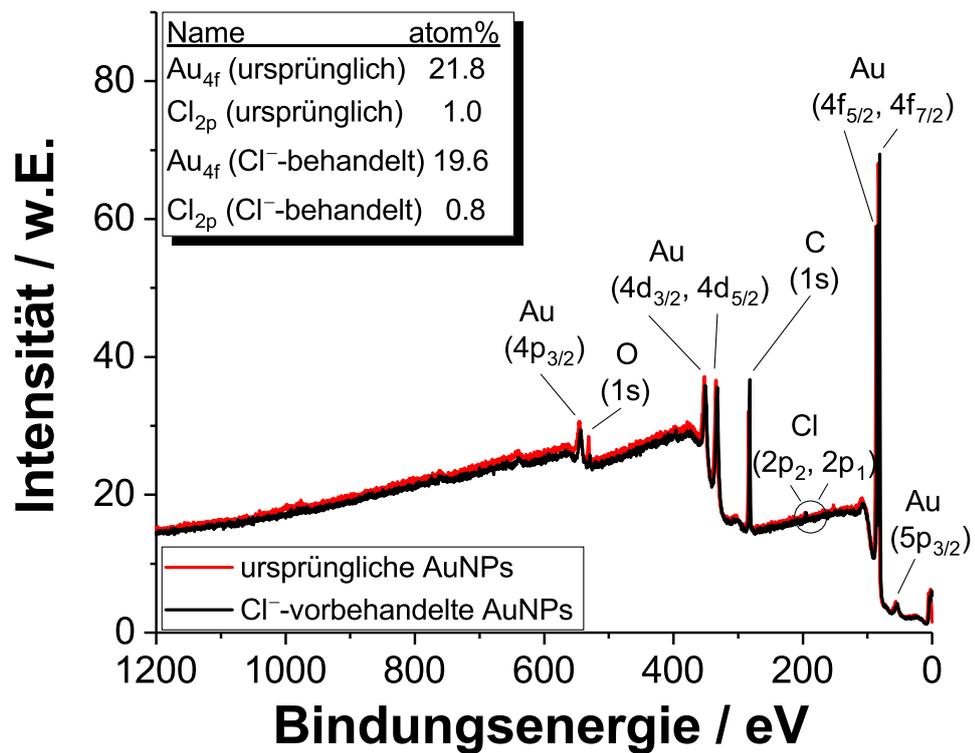


Abbildung 9.11: Übersichts-XPS-Spektren der (rot) Cl⁻-vorbehandelten sowie (schwarz) ursprünglichen Goldnanopartikel.

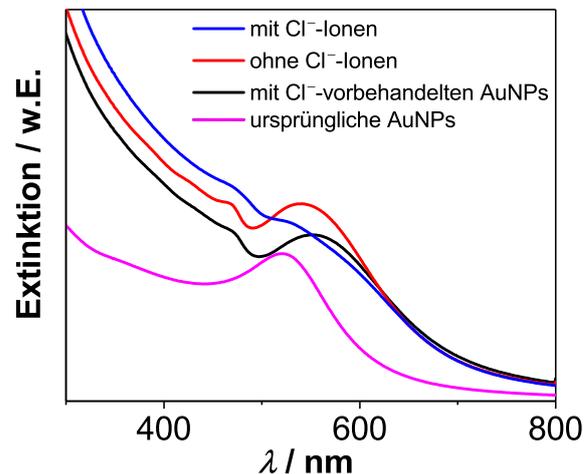


Abbildung 9.12: UV/vis-Extinktionsspektren (blau) der Au-CdS Hybridnanopartikel aus einschrittiger keimvermittelter Synthese in Anwesenheit von Cl^- -Ionen, (rot) des Produkts ohne die Zugabe von Cl^- -Ionen, (schwarz) des Produkts mit Cl^- -vorbehandelten Goldnanopartikeln und (magenta) der ursprünglichen Goldnanopartikel. Im Extinktionsspektrum der Au-CdS Hybridnanopartikel ohne Cl^- -Ionen schiebt die LSPR-Absorptionsbande im Vergleich zu den ursprünglichen Goldnanopartikeln um 20 nm bathochrom. Dieser Effekt wird erwartet, sobald ein Material mit einem höheren Brechungsindex als das Lösungsmittel aufgewachsen wird. Im Falle der Cl^- -vorbehandelten Goldnanopartikel ist die LSPR-Absorptionsbande mit 30 nm deutlich stärker bathochrom verschoben. Somit ist mehr CdS auf das Gold aufgewachsen, was auch in den TEM-Aufnahmen zu erkennen ist. In diesen beiden Spektren ist die vom CdS hervorgerufene Absorption unter 500 nm im Verlauf relativ gleich. Die Absorptionsschultern sind in beiden Spektren zu erkennen und sprechen für Cadmiumsulfidomänen mit sehr kleinen Abmessungen. Dies ist auch für stäbchenförmige Domänen mit kleinem Durchmesser zu erwarten. Demgegenüber ist die Extinktion der in Anwesenheit von Cl^- -Ionen erzeugten Hybridstrukturen anders. Die LSPR-Absorptionsbande ist stark bathochrom verschoben und zusätzlich mit einer LSPR-Absorptionsbande nicht überwachsener Goldnanopartikel (Nebenphase) überlagert. Die Cadmiumsulfidomäne ist in diesen Hybriden so stark verbreitert, dass keine Schultern mehr in der Extinktion zu erkennen sind.

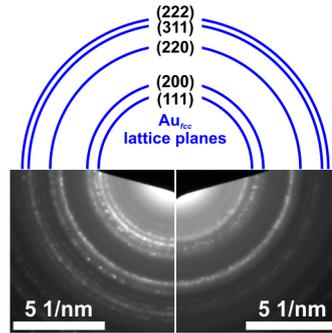


Abbildung 9.13: Diffraktogramm der Bereichselektronenbeugung von (unten links) Gold-Manganoxid Hybridnanopartikeln und (unten rechts) der entsprechenden konkaven Manganoxidnanopartikel. Es wurden ausschließlich die Netzebenen der Golddomäne indiziert, da das Manganoxid offensichtlich eine Mischphase von mindestens zwei Oxiden ist (wie im Haupttext diskutiert). Die Netzebenen vom Manganoxid sind somit nicht eindeutig zuzuordnen. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

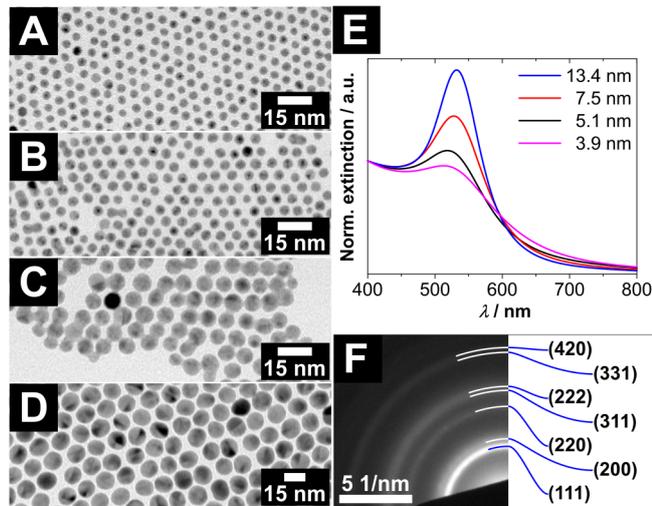


Abbildung 9.14: (A – D) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von quasi-sphärischen Goldnanopartikeln mit verschiedenen Durchmessern. Die Durchmesser sind im speziellen (A) $(3,9 \pm 0,3)$ nm, (B) $(5,1 \pm 0,6)$ nm, (C) $(7,5 \pm 0,6)$ nm und (D) $(13,4 \pm 0,9)$ nm. (E) Normierte UV/vis-Extinktionsspektren der entsprechenden Goldnanopartikel in Toluol. (F) Diffraktogramm einer Bereichselektronenbeugung von 5 nm Goldnanopartikel mit entsprechender Zuordnung der Gitternetzebenen für kubisch flächenzentriertes Gold. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

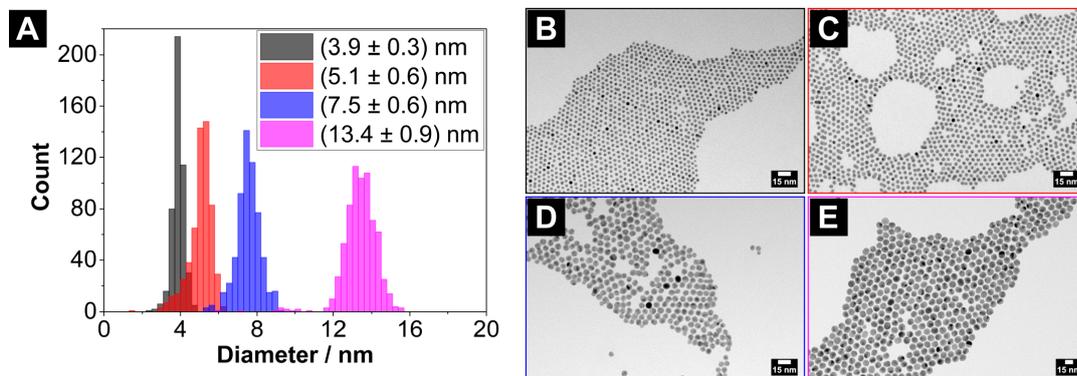


Abbildung 9.15: (A) Größenhistogramm der Partikeldurchmesser der Goldnanopartikel. (B – E) Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen der Goldnanopartikel mit verschiedenen Durchmessern. Diese sind: (A) $(3,9 \pm 0,3)$ nm, (B) $(5,1 \pm 0,6)$ nm, (C) $(7,5 \pm 0,6)$ nm und (D) $(13,4 \pm 0,9)$ nm. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

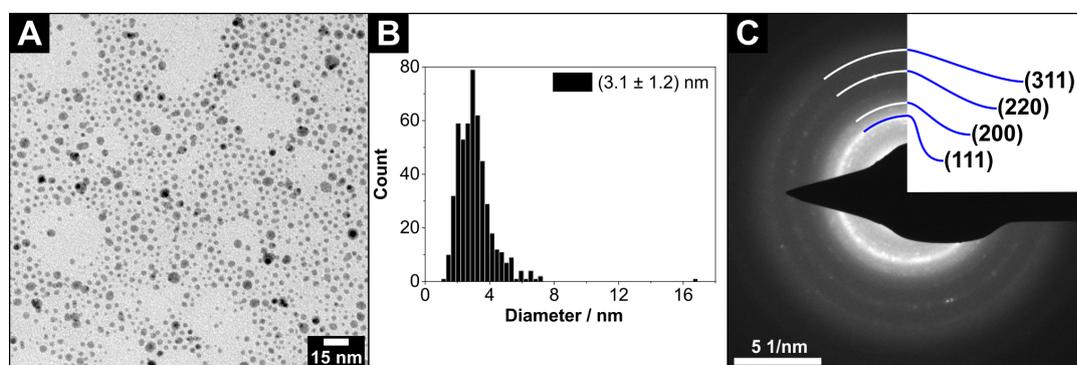


Abbildung 9.16: (A) Elektronenmikroskopische Aufnahme quasi-sphärischer Silbernanopartikel. (B) Histogramm der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser. Es existiert eine sehr kleine Partikelfraktion mit Durchmessern über 15 nm. (C) Diffraktogramm der Bereichselektronenbeugung mit Zuordnung zu den entsprechenden Netzebenen von Silber. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

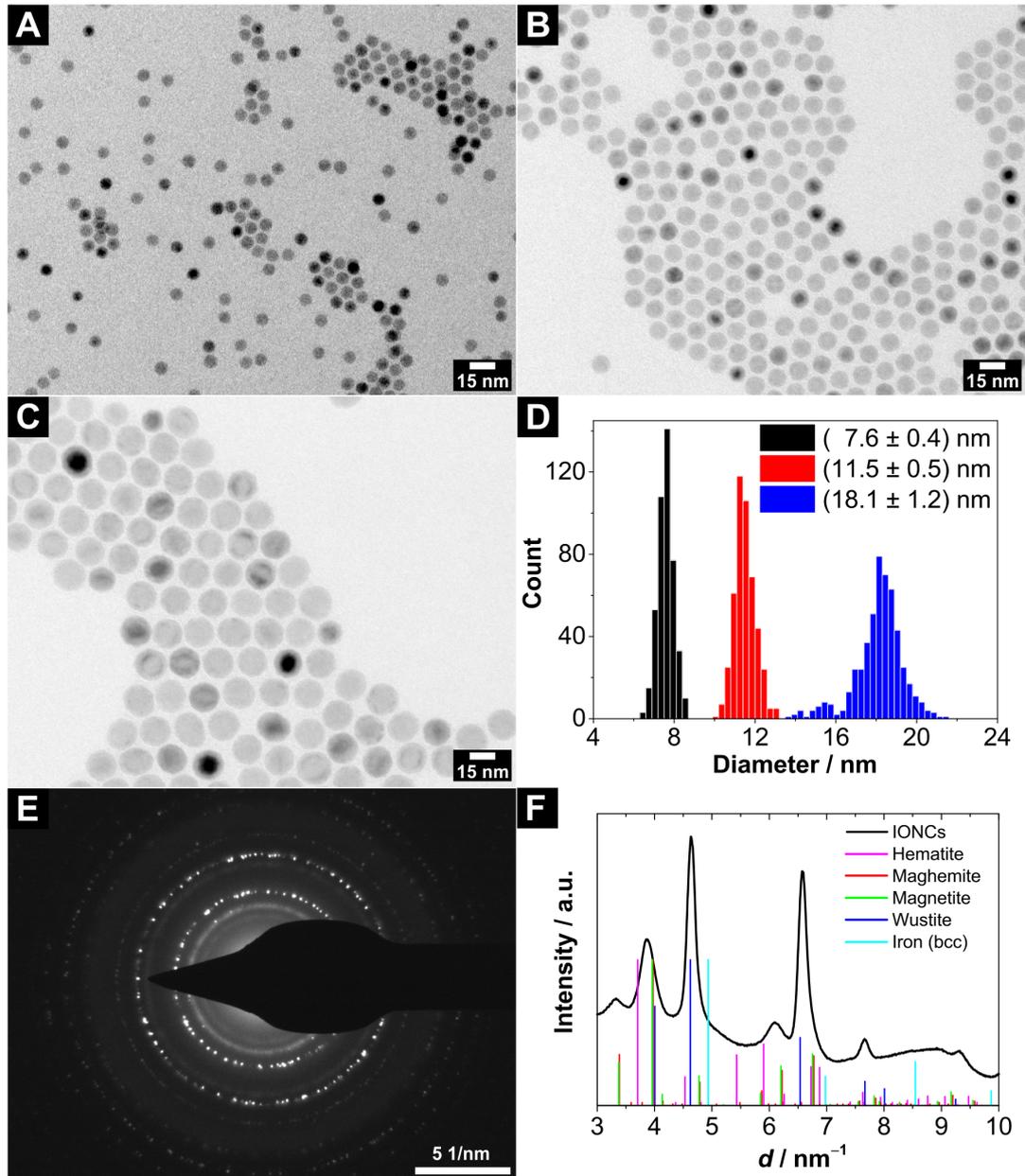


Abbildung 9.17: (A – C) Elektronenmikroskopische Aufnahmen quasi-sphärischer Eisenoxidnanopartikel mit Partikeldurchmessern von (A) $(7,6 \pm 0,4)$ nm, (B) $(11,5 \pm 0,5)$ nm und (C) $(18,1 \pm 1,2)$ nm. (D) Histogramm der elektronenmikroskopisch bestimmten Partikeldurchmesser. (E) Diffraktogramm einer Bereichselektronenbeugung der 18,1 nm Partikel, die aufgrund der höheren Reflexintensität für das Beugungsexperiment genutzt wurden. (F) Auftragung der azimuthal integrierten Reflexintensitäten in Abhängigkeit des reziproken Netzebenenabstandes. Die Reflexpositionen der Referenzen wurden aus den röntgenografischen Daten von Hämatit (rhomboedrisches Fe_2O_3 , PDF-Karte #: 01-071-5088), Maghemit (kubisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF-Karte #: 00-039-1346), Magnetit (kubisches Fe_3O_4 , PDF-Karte #: 01-071-6336), Wüstit (kubisches FeO , PDF-Karte #: 01-089-0687) und Eisen (*bcc*-Fe, PDF-Karte #: 00-006-0696) berechnet. Offensichtlich bestehen die Eisenoxidnanopartikel aus einem Gemisch unterschiedlicher Eisenoxidphasen. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

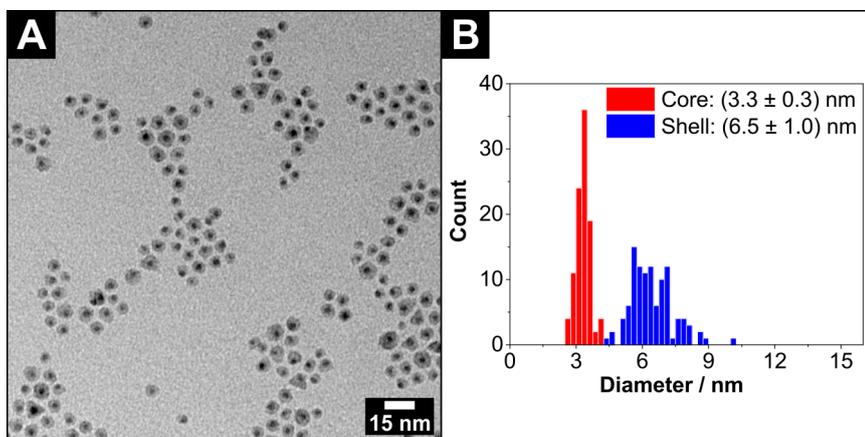


Abbildung 9.18: (A) Elektronenmikroskopische Aufnahme der Gold-Nickelsulfid Kern-Schale Hybridnanopartikel. (B) Histogramm der elektronenmikroskopisch bestimmten Außendurchmesser der Goldkerne und Nickelsulfidschale. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry.[130]

9.5 Lebenslauf

Zur Person

Name: Dominik Hinrichs
 Geburtsdatum: 11.05.1987
 Geburtsort: Soltau

Akademische Ausbildung

2013 – 2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Leibniz Universität Hannover
 2011 – 2013 Masterstudium *Material- und Nanochemie* an der Leibniz Universität Hannover, Thema der Masterarbeit: „Untersuchungen des Einflusses verschiedener Syntheseparameter auf die Morphologie von Gold-Halbleiter-Kompositnanopartikeln“
 2007 – 2011 Bachelorstudium *Chemie* an der Leibniz Universität Hannover, Thema der Bachelorarbeit: „Untersuchungen zur Herstellung von Alumophosphaten aus ionischen Flüssigkeiten“
 2006 Abitur an der Kooperativen Gesamtschule Schneverdingen

Erstautorenschaften (einschl. geteilter Erstautorenschaft)

- (1) D. Hinrichs, R. Himstedt, D. Dorfs, The size-selective interaction of key and lock nanocrystals driven by depletion attraction at the nanoscale, *Nanoscale*, **2018**, 10, 9899.
- (2) R. Himstedt, D. Hinrichs, D. Dorfs, Extinction coefficient of plasmonic nickel sulfide nanocrystals and gold-nickel sulfide core-shell nanoparticles, *Z. Phys. Chem.*, **2018**.
- (3) D. Hinrichs, M. Galchenko, T. Kodanek, S. Naskar, N. C. Bigall, D. Dorfs, Chloride ion mediated synthesis of metal/semiconductor hybrid nanocrystals, *Small*, **2016**, 12, 2588.

Koautorenschaften

- (4) I. Strauss, A. Mundstock, D. Hinrichs, R. Himstedt, A. Knebel, C. Reinhardt, D. Dorfs, and J. Caro, The interaction of guest molecules with Co-MOF-74: A vis/NIR and Raman approach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 7434.
- (5) F. Lübckemann, T. C. Gusenberger, D. Hinrichs, R. Himstedt, D. Dorfs, N. C. Bigall, Synthesis of InP/ZnS nanocrystals and phase transfer by hydrolysis of ester, *Z. Phys. Chem.*, **2018**.
- (6) R. Himstedt, P. Rusch, D. Hinrichs, T. Kodanek, J. Lauth, S. Kinge, L. D. A. Siebbeles, D. Dorfs, Localized surface plasmon resonances of various nickel sulfide nanostructures and Au-Ni₃S₂ core-shell nanoparticles, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 7371.
- (7) P. Chhantyal, T. Birr, D. Hinrichs, U. Zywietz, D. Dorfs, B. Glasmacher, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, Influence of fabrication methods of gold and silver layers on surface plasmon polaritons propagation length, *Plasmonics*, **2017**.
- (8) P. Adel, J. Bloh, D. Hinrichs, T. Kodanek, D. Dorfs, Determination of all dimensions of CdSe seeded CdS nanorods solely via their UV/VIS spectra, *Z. Phys. Chem.*, **2016**, 231, 93.
- (9) A. Wolf, T. Härtling, D. Hinrichs, D. Dorfs, Synthesis of plasmonic Cu_{2-x}Se@ZnS core@shell nanoparticles, *ChemPhysChem*, **2016**, 17, 717.
- (10) A. Wolf, D. Hinrichs, J. Sann, J. F. Miethe, N. C. Bigall, D. Dorfs, Growth of Cu_{2-x}Se-CuPt and Cu_{1.1}S-Pt hybrid nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 21925.