

**DARSTELLUNG VON EDELMETALLNANOPARTIKELN  
UND DEREN ÜBERSTRUKTUREN**

**DISSERTATION**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Physikerin Nadja-Carola Bigall

geboren am 08.11.1979 in München

Gutachter:

Eingereicht am:

Tag der Verteidigung:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
1.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Darstellung von Edelmetallnanopartikeln</b>	<b>9</b>
2.1	Darstellung aus Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikeln . . . . .	9
2.2	Darstellung größerer Platinsphären . . . . .	15
2.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Geordnete Überstrukturen</b>	<b>28</b>
3.1	Infiltration von Polymerfilmen mit Nanopartikeln . . . . .	28
3.2	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Ungeordnete Überstrukturen</b>	<b>45</b>
4.1	Darstellung von Hydro- und Aerogelen aus Edelmetallen .	45
4.1.1	Monometallische Gele . . . . .	46
4.1.2	Bimetallische Gele . . . . .	55
4.1.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	69
4.2	Hybride Strukturen aus Metallnanopartikeln und Pilzmycel	72
4.2.1	Pilzmycel in Nanokristalllösung . . . . .	73
4.2.2	Nachweis katalytischer Aktivität . . . . .	85
4.2.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	87

<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>92</b>
<b>6 Anhang</b>	<b>105</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Nanopartikel sind millionstel Millimeter kleine Teilchen, deren physikalische Eigenschaften oftmals sehr stark von denen ihrer makroskopischen Pendanten abweichen. Dies liegt zum Einen daran, dass die Nanopartikel eine sehr große spezifische Oberfläche haben, was sie z.B. viel chemisch reaktiver sein lässt. Bei manchen Materialien wiederum lässt sich bei so kleinen Partikeln der Übergang vom Festkörper zum Molekül beobachten, was sich beispielsweise in der starken Änderung der Farbe der Nanopartikellösungen und ihrer Leuchteigenschaften zeigt. Im Groben lassen sich die Nanopartikel in drei wichtige Materialklassen - magnetische, halbleitende und metallische Nanopartikel - einteilen, wobei ein Teilchen nicht notwendigerweise zu nur einer dieser Klassen gehört.

Nanopartikel aus ferromagnetischen Materialien sind oftmals kleiner als eine Magnetfelddomäne des zugehörigen makroskopischen Festkörpers. Daraus resultieren magnetische Eigenschaften, die von denen des makroskopischen Ferromagneten verschieden sind (z.B. Superparamagnetismus). Magnetische Nanopartikel werden heute bereits in Lautsprechern und als Dichtungs- und Schmiermaterial eingesetzt. Durch Anlegen von einem äußeren Magnetfeld ist die Dichte einer magnetischen Nanopartikel enthaltenden Flüssigkeit - eines sogenannten Ferrofluids - einstellbar. Dieses Phänomen wird z.B. zur mechanischen Dämpfung ausgenutzt. Wei-

tere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Messtechnik sowie in der Medizintechnik. Vor allem in der diagnostischen Medizin werden Nanopartikel bereits erfolgreich in der Kernspintomographie als Kontrastmittel eingesetzt [1–5]. Auch sind die magnetischen Nanopartikel in der Erprobung, Tumorgewebe selektiv durch äußere Wechselfelder erhitzen und somit zerstören zu können.

Eine weitere wichtige Klasse von Nanopartikeln sind die Halbleiternanopartikel. Die den makroskopischen Halbleitermaterialien intrinsischen Bandlücken von bis etwa vier Elektronenvolt bestimmen die dem ersten elektronischen Übergang zugehörige Absorptionswellenlänge. Halbleiternanopartikel, deren Radius kleiner ist als der wahrscheinlichste Elektron-Loch-Abstand des Festkörperexcitons (der sogenannte Bohr-Exciton-Radius), weisen mit abnehmender Größe eine zunehmende Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen auf. Dieses Phänomen wird als Größenquantisierungseffekt bezeichnet. Zudem weisen viele Halbleiternanopartikel im Gegensatz zu den zugehörigen makroskopischen Festkörpern eine teilweise sehr intensive bandkantennahe Emission auf, deren Wellenlänge aufgrund des Größenquantisierungseffekts ebenfalls partikelgrößenabhängig ist.

An Halbleiternanopartikeln wird derzeit intensiv geforscht, sowohl an der Synthese neuer derartiger Materialien als auch an deren Einbettung in photonische Kristalle [6] oder in transparente und/oder leitfähige Medien zur Anwendung in LEDs [7–10], Lasern [11–13] und Solarzellen [14–19]. Darüber hinaus können Halbleiternanopartikel in der Sensorik Anwendung finden [20,21]. Durch biochemische Funktionalisierung können Halbleiternanopartikel als Fluoreszenzfarbstoffe in der Biologie und medizinischen Diagnostik eingesetzt werden [22–26], wobei derzeit auch intensive Studien zu ihrer Toxizität durchgeführt werden [27].

Die dritte große Klasse sind die metallischen Nanopartikel. Auch hier lässt sich oftmals beobachten, dass die Farbe der Kolloide größenabhängig ist. Die charakteristischen Absorptions- und Streueigenschaften von metallischen Nanopartikeln unterliegen jedoch einem anderen physikalischen Hintergrund als die von halbleitenden Nanopartikeln. An der Oberfläche von Metallen können kollektive Elektronenschwingungen angeregt werden, welche auch als Oberflächenplasmonen bezeichnet werden. Im Falle von metallischen Nanopartikeln können sich in Abhängigkeit von der Größe und Form der Partikel Resonanzen ausbilden. Die Anregung solcher lokalisierter Oberflächenplasmonen geht mit einer erhöhten Absorption bei der entsprechenden Wellenlänge des anregenden Lichts einher, was letztendlich verantwortlich für die Farbe solcher metallischer Nanopartikel ist.

Die optischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln spielen aufgrund der lokalisierten Oberflächenplasmonen eine Schlüsselrolle im Feld der Nanooptik [28]. In der spektralen Umgebung dieser Resonanz können sowohl der Streuquerschnitt als auch das das Partikel umgebende elektrische Feld sehr hohe Werte erreichen. Infolgedessen finden Metallnanopartikel Anwendung in der Verstärkung feldempfindlicher optischer Prozesse wie zum Beispiel in der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie [29–39] und Fluoreszenzverstärkung [40, 41].

Weitere Anwendung finden metallische Nanopartikel in der Sensorik [20, 21, 42–44] und Photonik [33–35, 45], sowie in der medizinischen Diagnostik [46, 47], wobei hier zusätzlich die Notwendigkeit von Toxizitätstests [48, 49] besteht.

Einige Metallnanopartikel besitzen auch großes Potential als Katalysator. Durch die Fähigkeit, die Aktivierungsenergie bestimmter Reaktionen stark herunterzusetzen, erleichtern sie die Synthese wichtiger Chemika-

lien. Vor allem viele Übergangsmetalle, die bereits als makroskopischer Festkörper katalytische Eigenschaften besitzen, weisen als Nanopartikel durch ihre hohe spezifische Oberfläche eine sehr hohe katalytische Aktivität auf, sodass sich hier ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet erschließt. [50–66]

Ein Bereich der heutigen Wissenschaft befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln. Eine Reihe unterschiedlicher nasschemischer sogenannter *bottom-up* Darstellungsmethoden von Nanopartikeln sind daher bereits in polaren und unpolaren Lösungsmitteln etabliert. So sind heute magnetische, halbleitende und metallische Nanopartikel herstellbar in unterschiedlichen Größen, Formen, Zusammensetzungen und Lösungsmitteln [67–70]. Alle diese Syntheseverfahren liefern jedoch grundsätzlich nur die kolloidalen Lösungen der jeweiligen Nanopartikel. Kolloidale Lösungen sind aber in ihren Anwendungsmöglichkeiten begrenzt, weil die Nanopartikel beispielsweise nicht ohne Weiteres vom Umgebungsmedium abgetrennt werden können. Eine Vielzahl der oben aufgeführten Anwendungen ist zudem nicht direkt aus kolloidalen Lösungen sondern ausschließlich aus den Überstrukturen der jeweiligen Nanopartikel realisierbar. Die Immobilisierung der Nanopartikel auf Substraten und die Selbstanordnung von Nanopartikeln sind daher wichtige Teilgebiete der Nanowissenschaft. Neben der damit verbundenen Grundlagenforschung im Bezug auf die Herstellung neuer Materialien, spielen auch etwaige Anwendungen eine wichtige Rolle. Bei katalytischen Anwendungen sind beispielsweise weniger die Ordnung der Partikel als vielmehr die große Oberfläche sowie die Durchströmbarkeit ihrer Überstrukturen von Bedeutung. Regelmäßige Anordnungen von Nanopartikeln sind dagegen für den Einsatz als bestimmte Sensoren sinnvoll, welche ohne äußere Einflüsse an jeder Stelle ein ähnliches Signal liefern sollen. Auch können

solche regelmäßigen Strukturen von Nanopartikeln möglicherweise interessant sein für die Herstellung neuer Speichermedien [71, 72].

In der vorliegenden Arbeit sollen in wässriger Synthese eine Auswahl an Übergangsmetallnanopartikeln hergestellt und daraus verschiedene geordnete und ungeordnete Überstrukturen synthetisiert werden. In Kapitel 2.1 ist die dieser Arbeit zugrundeliegende Synthese der Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikellösungen aufgeführt. Abweichungen von dieser Synthesevorschrift werden im jeweiligen Kapitel angegeben. Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte weiterführende Darstellungsvorschrift monodisperser Platinsphären in wässriger Lösung sowie deren Charakterisierung ist im Kapitel 2.2 beschrieben.

Die Darstellung unterschiedlicher Überstrukturen der Edelmetallnanopartikel wird in den folgenden Kapiteln beschrieben, wobei geordnete Überstrukturen in Kapitel 3 und ungeordnete in Kapitel 4 behandelt werden. Bei den geordneten Überstrukturen handelt es sich um mithilfe eines Polymerfilms, welcher regelmäßige Poren aufweist, ein- und zweidimensional regelmäßig angeordnete Edelmetallnanopartikel. Beispiele für ungeordnete Überstrukturen sind templatfrei hergestellte Hydro- und Aerogele (siehe Kapitel 4.1) sowie hybride Materialien aus Pilzmyzel und Nanopartikeln (siehe Kapitel 4.2).

## 2 Darstellung von Edelmetallnanopartikeln

### 2.1 Darstellung aus Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikeln

Bereits seit Jahrzehnten ist eine Vielzahl an Methoden zur Synthese wässriger Suspensionen von Goldnanopartikeln basierend auf Natriumcitrat als Reduktionsmittel bekannt [73, 74]. Die Goldsalzlösung wird dabei auf 100 °C erhitzt, und das Reduktionsmittel zugegeben. In der vorliegenden Arbeit sollen neben kolloidalen Goldlösungen auch Silber-, Platin- und Palladiumnanokristalle synthetisiert werden. Da jedoch nicht alle verwendeten Prekursoren dieser Metalle mit Citrat in wässriger Lösung eine ausreichend schnelle Reaktion eingehen, wird hier eine Erweiterung der Synthese verwendet, in welcher neben Natriumcitrat auch das stärkere Reduktionsmittel Natriumborhydrid eingesetzt wird. Diese von Natan et. al. [75] beschriebene Vorschrift zur Darstellung von Goldnanopartikeln lässt sich direkt auf die Systeme Silber, Platin und Palladium übertragen.

Als Metallprekursoren für Gold, Platin und Silber werden Tetrachlorgold-säure (99.9+ %, Sigma-Aldrich), Hexachloroplatinsäure (ACS reagent, Sigma-Aldrich) und Silbernitrat (Sigma-Aldrich, 99.9999 %) verwendet. Tetrachloropalladat wird synthetisiert, indem Palladium(II)chlorid (Sigma-Aldrich, 99.999 %) in konzentrierter Salzsäure im molekularen Verhältnis  $PdCl_2:HCl$  1:2 gelöst [76] und das Gemisch mit deionisiertem

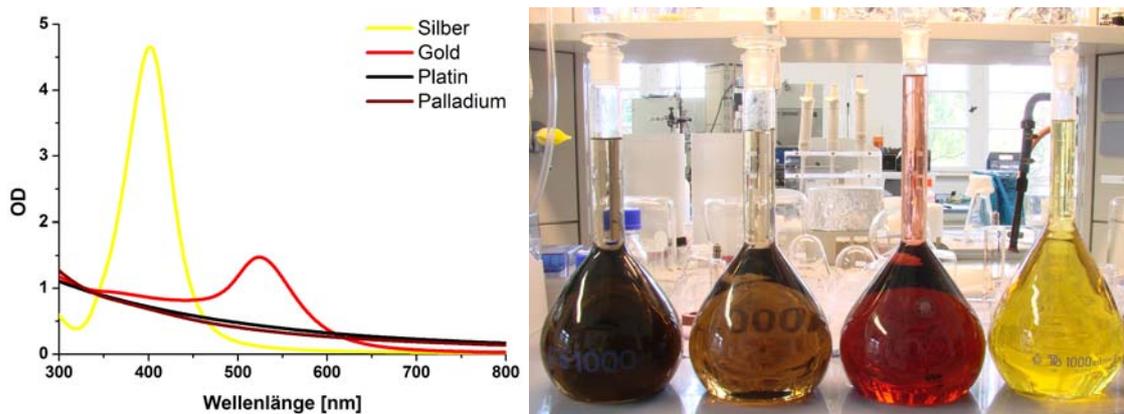


Abbildung 2.1: Links: Spektren der synthetisierten kolloidalen Lösungen. Rechts: Foto der Edelmetallnanopartikellösungen. Es stehen von links nach rechts jeweils ein Liter Platin-, Palladium-, Gold- und Silberkolloide.

Wasser verdünnt und gefiltert (Rotalibo-Spritzenfilter 13 mm, Porengröße  $0.22 \mu\text{m}$ , PVDF) wird.

Einem Kolben mit siedendem deionisiertem Wasser werden  $0.27 \text{ mmol}$  des Metallprecursors zugegeben. Nach einer Minute werden  $11 \text{ mL}$  einer wässrigen Lösung aus  $1 \%$  Natriumcitrat und  $0.05 \%$  Citronensäure hinzugefügt. Eine weitere halbe Minute später werden  $5.5 \text{ mL}$  einer eine Minute alten Lösung aus  $0.08 \%$  Natriumborhydrid,  $1 \%$  Natriumcitrat und  $0.05 \%$  Citronensäure in deionisiertem Wasser schnell injiziert. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit im Kolben beträgt  $500 \text{ mL}$ . Nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten wird die Lösung abgekühlt. Wenn makroskopische Verunreinigungen auftreten, werden die Nanopartikellösungen gefiltert, wobei solche makroskopischen Verunreinigungen bei den Silber- und Palladiumnanopartikellösungen häufiger beobachtet werden als bei den kolloidalen Lösungen von Gold oder Platin.

Abbildung 2.1 zeigt ein Farbfoto sowie die Extinktionsspektren (Cary 5000 Spektrometer) der synthetisierten Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikellösungen. Das Extinktionsmaximum der Goldnanopar-

tikellösung liegt bei 524 nm, das der Silbernanopartikellösung bei 402 nm. Diese Absorptionsmaxima liegen in der Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen begründet. Die kolloidalen Lösungen von Platin und Palladium weisen eine starke Absorption im ultravioletten Bereich auf, die zu größeren Wellenlängen hin monoton abnimmt. Diese braune Farbe ist charakteristisch für kleine Platin- und Palladiumpartikel, da diese Partikel im gemessenen Wellenlängenbereich keine lokalisierten Oberflächenplasmonen aufweisen.

Transmissionselektronenmikroskopieübersichtsaufnahmen, (im Folgenden mit TEM-Übersichtsaufnahmen abgekürzt) der jeweiligen Nanopartikel sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Es fällt auf, dass alle Partikelchargen eine breite Größenverteilungen besitzen. Die resultierenden Durchmesser sind  $24 \pm 2$  nm für Gold,  $8 \pm 4$  nm für Silber,  $5 \pm 1$  nm für Platin und  $4 \pm 1$  nm für Palladium. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass aufgrund der schlechten Belegung des TEM-Kohlenstoffnetzchens mit Nanopartikeln nur wenige Teilchen ausgezählt wurden, sodass die angegebenen Standardabweichungen und auch der gemittelte Durchmesser fehlerbehaftet sein können.

Die hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (HR-TEM) geben Aufschluss über die Kristallinität der Nanopartikel (siehe Abbildung 2.3). Eine Analyse der Netzebenenabstände belegt deren Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die (111)-Ebene des jeweiligen Metalls [77]. Alle Nanopartikel kristallisieren also höchstwahrscheinlich in der fcc-Struktur. Das Auftreten von Zwillingsdefekten wird hauptsächlich bei den größeren Silber- und Goldpartikeln beobachtet, während bei Platin- und Palladiumpartikeln oft Einzeldomänengitterstrukturen auftreten.

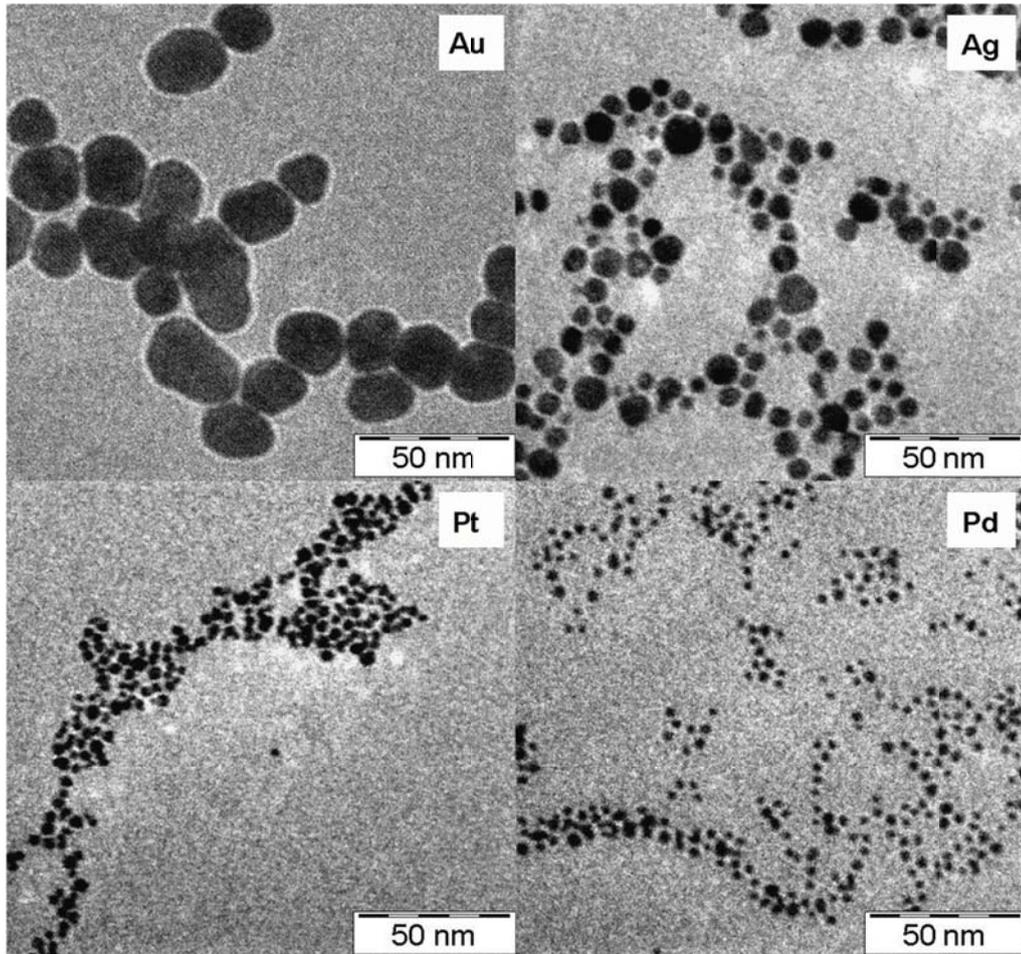


Abbildung 2.2: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen von Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikeln.

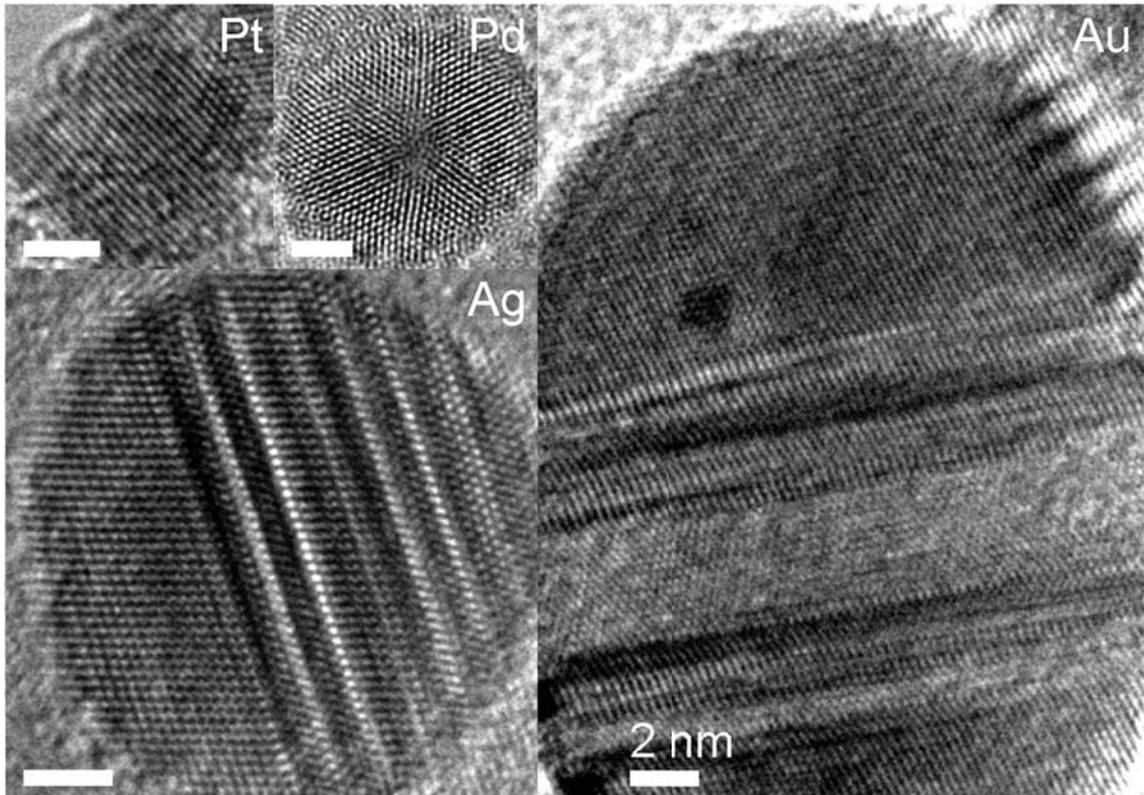


Abbildung 2.3: Hochauflösende Elektronenmikroskopaufnahmen je eines Platin-, Palladium-, Silber- und Goldnanopartikels. Der Größenbalken entspricht jeweils zwei Nanometern.

Weiterhin wird beobachtet, dass im Falle geringerer Citronensäureanteile in der Natriumborhydridlösung, niedrigerer Temperaturen bei der Präparation der Natriumborhydridlösung oder frischerer Natriumborhydridlösung viel kleinere Goldnanopartikel (etwa 3-5 nm Durchmesser) entstehen. Der Einfluss auf die Größen der Partikel aus den anderen Materialien ist gering. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Tetrachloroaureat bei 100 °C auch von Natriumcitrat reduziert wird. Bei Silber- Platin- und Palladium wird nur wenig bis keine Reduktion durch das Natriumcitrat beobachtet, dem hier hauptsächlich eine stabilisierende Rolle zugeschrieben wird.

Außerdem ist bei der Synthese von Palladiumpartikeln besonders darauf zu achten, die Palladiumsalzlösung nur kurze Zeit vor der Reduktionsmittelinjektion zu erhitzen, da bei erhöhten Temperaturen Palladiumchlorid ausfallen kann [76].

## 2.2 Darstellung größerer Platinsphären

Wie bereits in Kapitel 1.1 dargestellt, sind Metallnanopartikel aufgrund ihrer lokalisierten Oberflächenplasmonen (LOP) für die Nanooptik sehr interessant, da diese LOP sowohl einen erhöhten Streuquerschnitt als auch ein verstärktes elektrisches Feld bewirken können. Um hohe Sensitivität in Anwendungen wie SERS und Fluoreszenzverstärkung [40,41], Sondierung des Umgebungsbrechungsindex [43,44] und anderen Anwendungen zu erreichen, ist die exakte Kenntnis und spektrale Kontrolle der LOP notwendig. Daher wird intensiv an der Herstellung von Metallnanopartikeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften in Größe, Form und Material gearbeitet. Die Resonanzfrequenzen der LOP betreffend, ist es schwierig, den gesamten in der Nanooptik interessanten Wellenlängenbereich (entsprechend dem ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich) abzudecken, da mit den in der Nanooptik am weitesten verbreiteten Materialien (Gold und Silber) hauptsächlich der sichtbare und nahinfrarote Spektralbereich erreicht wird. Da Platinnanopartikel typischerweise Resonanzen im Wellenlängenbereich kleiner 450 nm aufweisen, stellt Platin hier eine interessante Alternative zu Gold oder Silber dar. Obwohl die Spektren der LOP breiter sind und die Feldverstärkungen geringer als zum Beispiel bei Gold und Silber [78], sind Platinnanopartikel vielversprechende Kandidaten für nanooptische Anwendungen im ultravioletten Bereich.

Weiterhin gibt es eine Vielzahl anderer Anwendungsmöglichkeiten für Platinnanopartikel. So werden zum Beispiel in photonischen Kristallen Partikel mit hohem Brechungsindex gesucht. Hier könnten Platinsphären die bereits existierenden Silber-, Palladium-, Bismuth- und Bleisphären oder anders geformte monodisperse Partikel ergänzen [79–83]. Auch in der Katalyse spielen Platinnanokristalle eine Schlüsselrolle, vor allem auf-

grund der katalytischen Eigenschaften von Platin in Kombination mit der für Nanopartikel typischen großen spezifischen Oberfläche. Dies wurde bereits für viele Systeme gezeigt [61, 84–93].

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche neue Syntheserouten für Platinnanopartikel sowohl in organischen [94–97] als auch in wässrigen Lösungen erforscht [53, 98–109]. In neueren Veröffentlichungen geht es um die Kontrolle der Form der Partikel [94, 110–115]. Dabei wurden zum Beispiel tetraedrische, kubische und tetrahexaedrische Nanopartikel sowie Multipods, Nanoblumen und -sphären, Nanodrahtnetzwerke, Hohlkugeln und kontrollierte Aggregationen dieser Strukturen synthetisiert [103, 112, 116–131]. Auch dendritisches Wachstum kleiner Platinnanopartikel wurde beobachtet [132]. Dennoch besteht vor allem in wässriger Lösung immer noch Bedarf an einfachen Synthesemethoden für sphärische Platinpartikel größer als fünf Nanometer Durchmesser mit einheitlicher und kontrollierbarer Größe.

Zur Herstellung derartiger Platinpartikel wird hier die Methode des Keimvermittelten Wachstums angewandt. Dabei dienen die im Kapitel 2.1 hergestellten Platinpartikel als Keime. Sie werden zusammen mit einem schwachen Reduktionsmittel einer Platinsalzlösung zugegeben. Das Reduktionsmittel, hier L-Ascorbinsäure, führt bei den verwendeten Platinsalzkonzentrationen nicht zur Keimbildung, bewirkt aber bei vorhandenen Kondensationskeimen ein Aufwachsen auf vorgeformte Keime. Die Lösung wird langsam bis zum Siedepunkt erhitzt. Mit dieser Methode werden sehr enge Größenverteilungen der Partikel von 3 bis 7 % erreicht [133].

**Synthese von Platinpartikeln bis 30 nm Durchmesser:** Zu 29 mL deionisiertem Wasser wird bei Raumtemperatur 1 mL der wie in Kapitel 2.1 beschrieben synthetisierten Platinkeimlösung gegeben. 0.045 mL ei-

ner 0.4 M Chloroplatinsäurelösung (VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Hexachloroplatin(IV)säure, reinst) werden zusammen mit 0.5 mL einer Lösung aus 1 % Natriumcitrat (USP testing specifications, Sigma-Aldrich) und 1.25 % L-Ascorbinsäure (Sigma-Aldrich) zugegeben. Unter Rühren wird die Temperatur langsam bis zum Siedepunkt erhöht (etwa 10 °C pro Minute). Die Gesamtreaktionszeit beträgt 30 Minuten. Durch Variation der Chloroplatinsäuremenge ist es mit der beschriebenen Methode möglich, Partikel mit mittleren Durchmessern von etwa 10 bis 30 nm zu synthetisieren. In Abbildung 2.4 sind TEM Aufnahmen von etwa 10 nm großen Partikeln dargestellt, welche mit 0.005 mL Chloroplatinsäurelösung hergestellt wurden. Die größeren Partikel lassen sich annähernd als Sphären mit rauher Partikeloberfläche beschreiben, wie aus Abbildung 2.5 ersichtlich ist. Das TEM zeigt Platinnanopartikel, deren mittlerer Durchmesser zu 29 nm bestimmt wurde. Die Standardabweichung der Größenverteilung beträgt 7 %.

**Synthese von Platinsphären bis 110 nm Durchmesser:** Um Platinsphären mit einem mittlerem Durchmesser von 48 nm zu erhalten, werden die oben beschriebenen Partikel mit 29 nm Durchmesser als Keime verwendet. 4 mL dieser Lösung werden zusammen mit 0.045 mL Chloroplatinsäurelösung zu 26 mL deionisiertem Wasser gegeben. Dieser Mischung werden unter Rühren 0.5 mL einer wässrigen Lösung aus 1 %igem Natriumcitrat und 1.25 %iger L-Ascorbinsäure zugefügt. Die Temperatur wird langsam zum Siedepunkt erhöht, und die Gesamtreaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten.

Dieselbe Vorschrift mit nur 1 mL oder 0.25 mL der Platinkeimlösung in jeweils 29 mL Wasser führt zu Platinsphären mit 73 nm und 107 nm Durchmesser. In Abbildung 2.6 sind TEM-Aufnahmen von Sphären mit 48, 73 und 107 nm Durchmesser dargestellt. Auch hier sind die sphärische

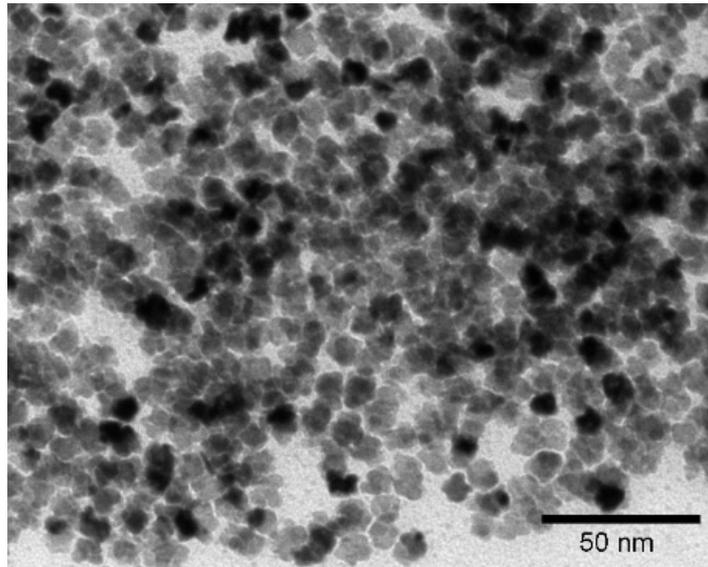


Abbildung 2.4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme etwa 10 nm großer Platinnanopartikel, welche durch Keim vermitteltes Wachstum aus 5 nm großen Partikeln synthetisiert wurden.

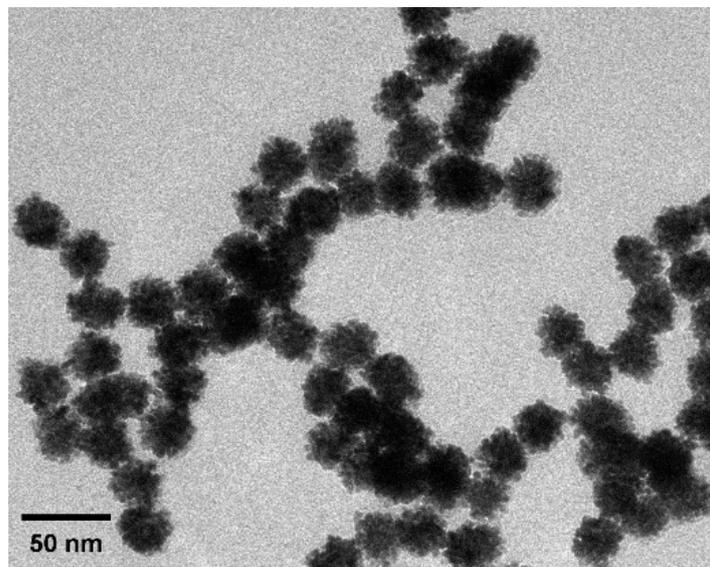


Abbildung 2.5: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme 29 nm großer Platinnanopartikel, welche durch Keim vermitteltes Wachstum aus 5 nm großen Partikeln synthetisiert wurden.

Form, die einheitliche Größe und die rauhe Partikeloberfläche erkennbar. Die Größenverteilungen der synthetisierten Nanopartikelchargen sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die prozentuale Standardabweichung nimmt mit wachsendem Sphärendurchmesser von 7 % bei 29 nm Durchmesser bis 3 % bei 107 nm Durchmesser ab, die Absolutwerte sind aber mit 2 bis 3 Nanometern relativ konstant.

Abbildung 2.8 links ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme des Randes einer 107 nm großen Sphäre. Es zeigt sich, dass die Oberfläche aus Platinkristalliten mit Durchmessern von drei bis zehn Nanometern besteht. Die Gitterebenen am äußeren Rand der Nanosphäre sind auflösbar. Die so bestimmbare Gitterkonstante ist mit  $2.27 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für den [111]-Netzebenenabstand in Platin [134]. Aufgrund dieser Beobachtung wird vermutet, dass die Nanosphären vollständig aus kleinen Platinkristalliten bestehen. Rechts in Abbildung 2.8 ist die Elektronenbeugung einer einzelnen Platinsphäre gezeigt. Neben den für polykristallines Platin erwarteten Beugungsringen existieren auch diskrete Reflexe. Dies deutet auf eine bevorzugte Orientierungsrichtung der Kristallite oder eine größere kristalline Domäne am Rand der Sphäre hin. Aufschluss über eine solche Vorzugsrichtung sowie über den Wachstumsprozess könnten hochauflösende TEM-Aufnahmen von Proben, welche während des Wachstums abgenommen werden, geben.

Für die Messung der Extinktionsspektren werden die Partikel dreimal durch Zentrifugieren (Viva Spin 2000 bei 13000 Umdrehungen pro Minute) und Redispergieren in deionisiertem Wasser aufgereinigt. Die Extinktionsspektren der Sphären mit 29, 48, 73 und 107 nm Durchmesser sind in Abbildung 2.9 a dargestellt. Mit wachsendem Sphärendurchmesser verschiebt sich die LOP-Resonanz und somit das Extinktionsmaximum hin

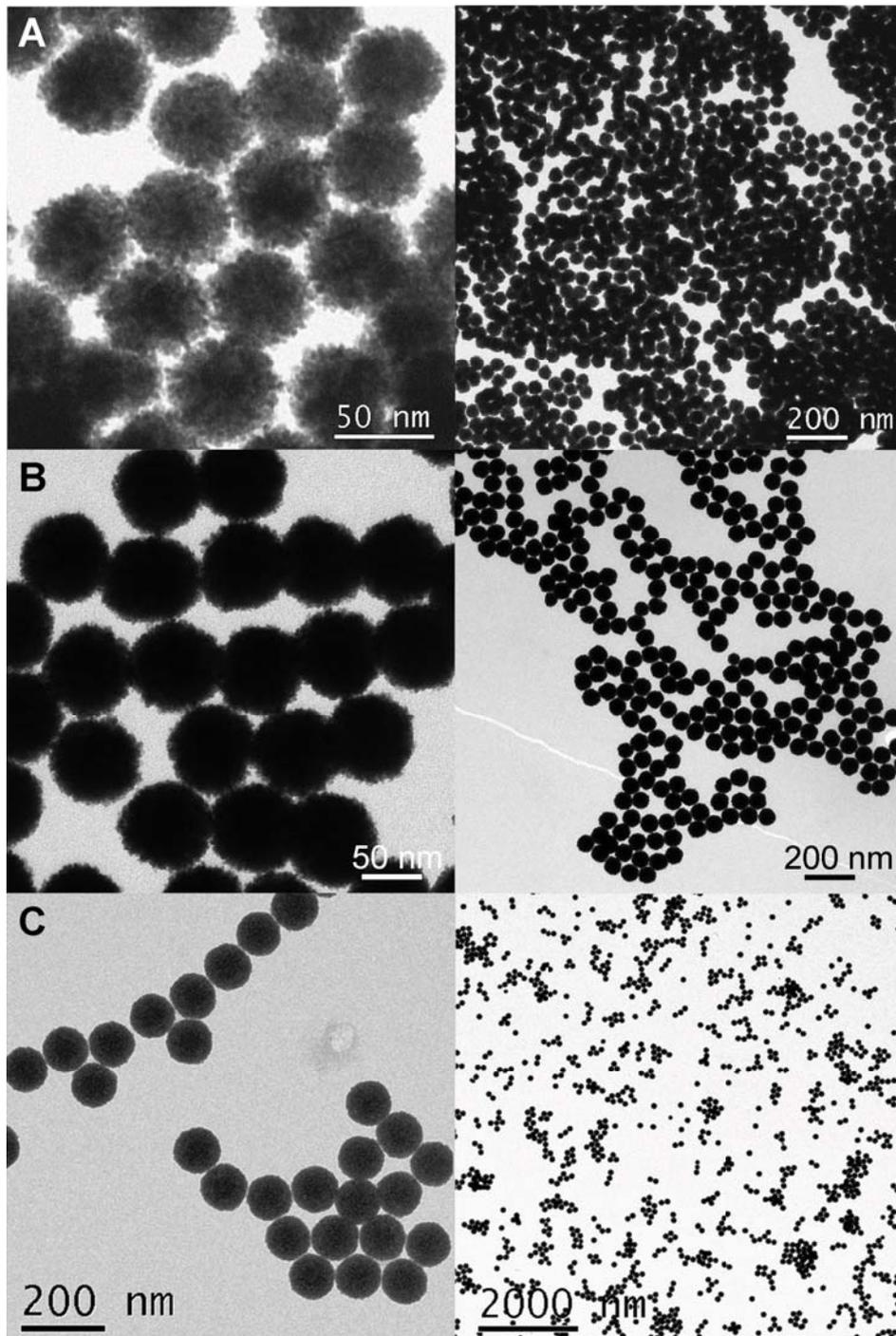


Abbildung 2.6: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme  $48 \pm 2$  (A),  $73 \pm 3$  (B) und  $107 \pm 3$  nm großer Platinnanopartikel (C), welche durch Keim vermitteltes Wachstum aus 29 nm großen Partikeln synthetisiert wurden.

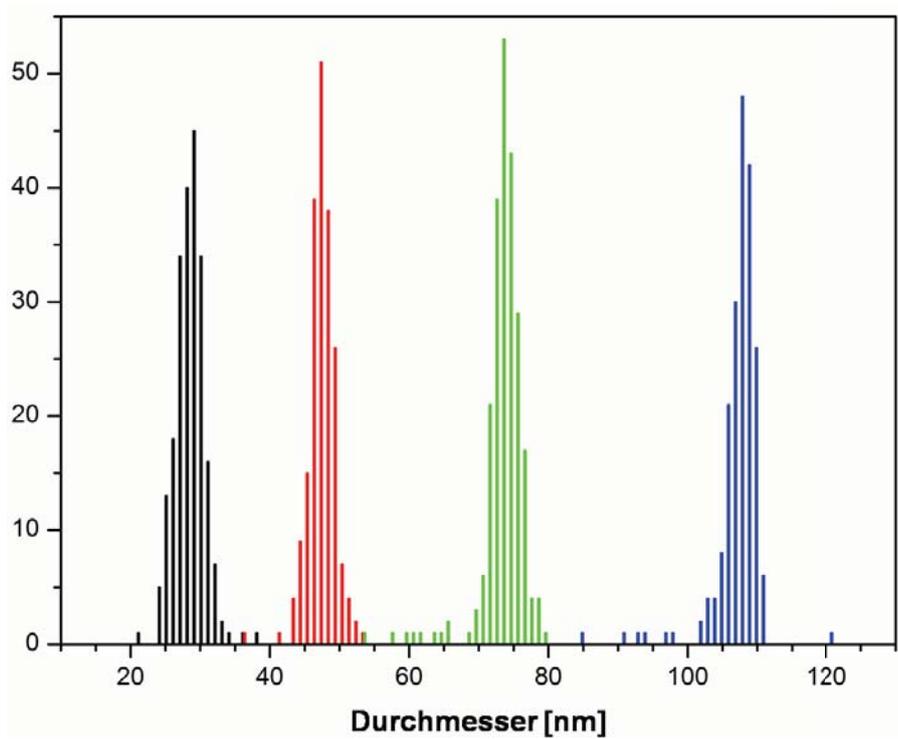


Abbildung 2.7: Größenverteilungen unterschiedlicher Partikelchargen. Die Durchmesser wurden TEM-Aufnahmen mit Hilfe einer Graphiksoftware entnommen, indem jeweils derselbe Schwellenwert zur Trennung der Partikel vom Untergrund verwendet wurde.

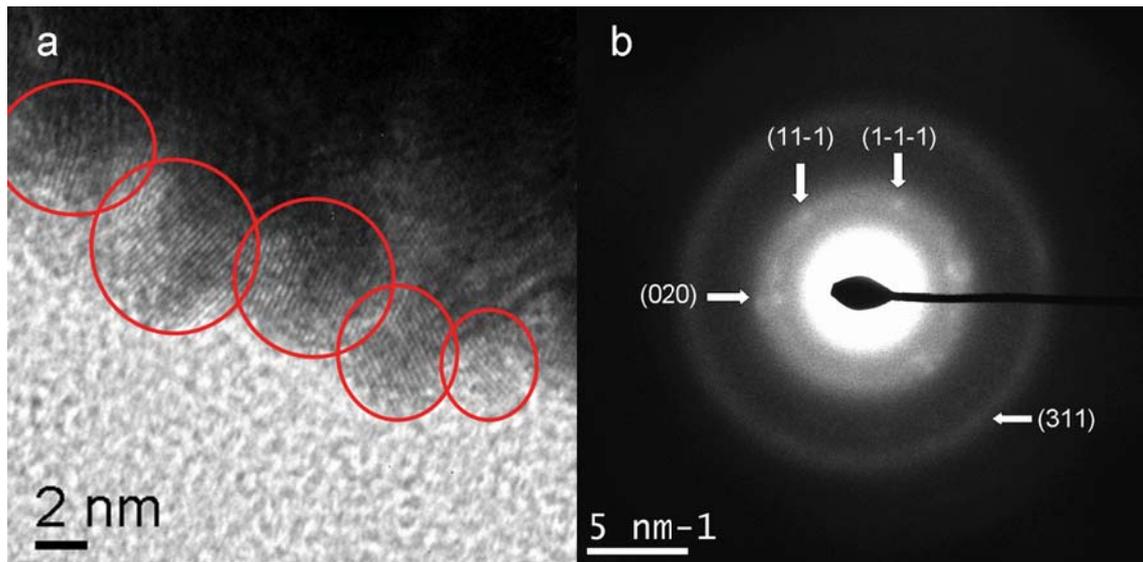


Abbildung 2.8: a) HRTEM einer 107 nm großen Platinsphäre. Die Partikel sind für Elektronen nur am Rand transparent. An den Kristalliten sind die (111)-Gitterebenen mit 2.27 Å Abstand erkennbar. b) Elektronenbeugungsbild einer einzelnen 107 nm Platinsphäre. Die starken 2.23 Å (11-1), 2.22 Å (1-1-1) und 1.96 Å (020) Reflexe treten als diskrete Punktreflexe auf und deuten auf eine [101] Zone hin, wohingegen der 1.18 Å (311) Reflex als diffuser Ring auftritt und auf polykristalline Orientierung hindeutet.

zu größeren Wellenlängen von  $\lambda = 248$  nm für 29 nm große Partikel bis  $\lambda = 494$  nm für die 107 nm Sphären. Dieser fast lineare Zusammenhang wird in Abbildung 2.10 (schwarze Quadrate) aufgezeigt.

Zum Vergleich sind in Abbildung 2.9 b die berechneten Einzelpartikelextinktionsspektren dargestellt<sup>1</sup>. Dabei wird für die Berechnung ein Kern-Schale-Modell sphärischer Geometrie verwendet, wobei dem Kern die Dielektrizitätsfunktion von polykristallinem Platin [138] und der fünf Nanometer dicken Schale eine effektive Dielektrizitätsfunktion (gemittelt aus der des polykristallinen Platins und der des umgebenden Mediums Wasser) zugewiesen wird. Bei einer Schalendicke von Null Nanometern ergibt sich zwar dieselbe Steigung in der LOP-Durchmesser-Relation (Kreise in Abbildung 2.10), die zugehörige Ausgleichsgerade ist aber konstant um 25 nm in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben. Dagegen besteht mit der Annahme einer Schalendicke von fünf Nanometern (Dreiecke in Abbildung 2.10) eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Der physikalische Hintergrund für das Kern-Schale-Modell ist die Oberflächenrauigkeit der Sphären, welche durch die Kristallite gegeben ist und die Dielektrizitätsfunktion geringfügig ändert, sodass der Partikelradius effektiv kleiner erscheint.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Partikeldurchmesser und der LOP-Resonanzwellenlänge wurde bereits bei lochmaskenlithographisch hergestellten Platinstrukturen [139] beobachtet. Anders als beispielsweise bei Gold oder Silber bleibt dieser lineare Zusammenhang sogar für kleine Partikelgrößen erhalten. Diese Eigenschaft der Platinpartikel ist interessant für größenabhängige nanooptische Experimente. Zum Beispiel erlaubt sie im Zusammenhang mit der engen Größenverteilung der Partikel eine einfache optische Bestimmung der Partikelgrößen, indem die Lagen

---

<sup>1</sup>Die Berechnungen der Einzelpartikelextinktionsspektren wurden von Thomas Härtling bei Prof. Dr. Lukas Eng, IAPP, TU Dresden, durchgeführt. Für Details der Berechnung siehe [133, 135–137]

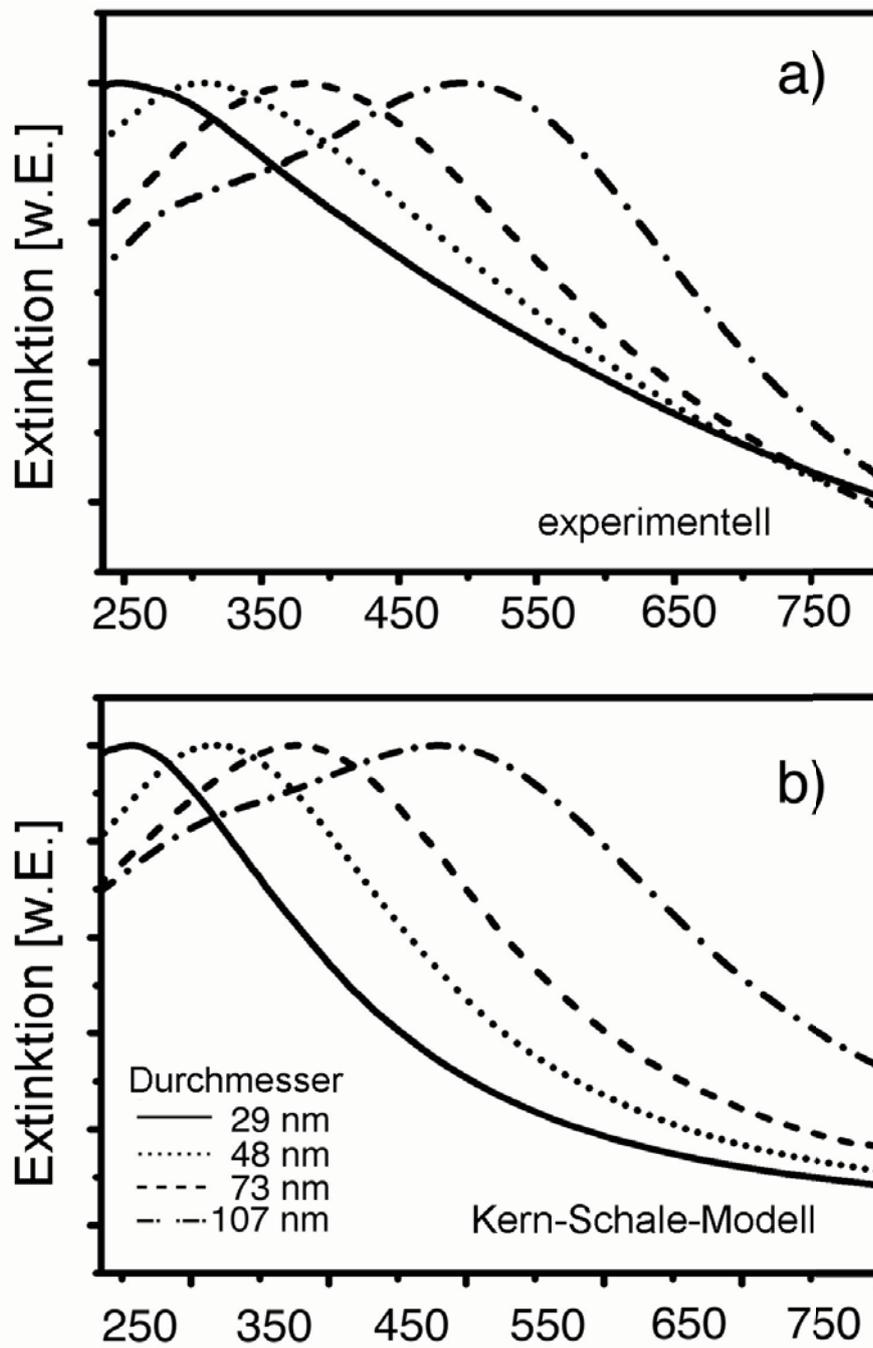


Abbildung 2.9: Experimentell bestimmte (a) und mittels Kern-Schale-Modell berechnete (b) Extinktionsspektren der Platinsphären in wässriger Lösung.

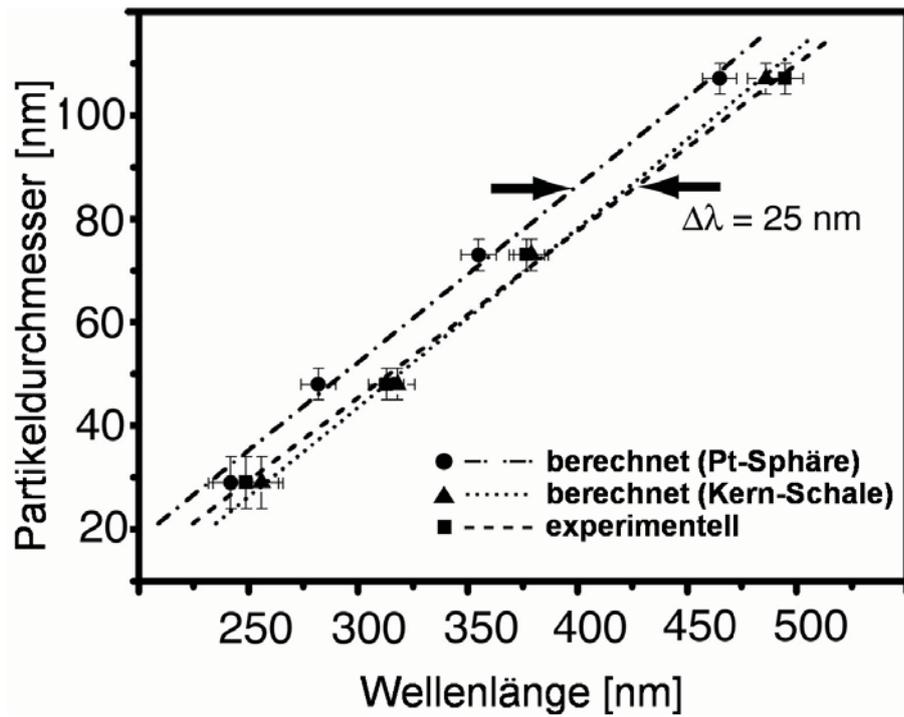


Abbildung 2.10: Extinktionsmaxima der experimentellen Daten (Quadrate) und berechnete Werte für massive Platinsphären (Punkte), sowie für ein Kern-Schale-Partikel (Dreiecke) in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und zugehörige Ausgleichsgeraden.

der Maxima der Extinktionsspektren während der Synthese bestimmt werden.

## 2.3 Zusammenfassung und Ausblick

In Kapitel 2.1 wird eine für Goldpartikel bereits existente Syntheseprozedur aufgegriffen und so modifiziert, dass sie direkt und unter Verwendung gleicher Konzentrationen auf die Synthese von Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikeln übertragbar ist. Diese vergleichbaren Synthesebedingungen ermöglichen in den folgenden Kapiteln eine bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Systeme. Die Synthese erfolgt am Siedepunkt durch die Zugabe von Natriumborhydrid und Natriumcitrat zu einer wässrigen Lösung der Prekursoren Tetrachloroaurat, Silbernitrat oder Hexachloroplatinat, oder zu einer vorher synthetisierten Palladatlösung. Die kolloidalen Lösungen werden mittels Absorptionsspektroskopie charakterisiert. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen in mittlerer und hoher Auflösung geben Aufschluss über Größe und Kristallinität der Materialien.

Kapitel 2.2 befasst sich mit der Verwendung der in Kapitel 2.1 synthetisierten Platinpartikel als Keime für die Synthese größerer Platinpartikel. Dabei werden zu den vorhandenen Keimen zusätzliches Platinsalz, Natriumcitrat und L-Ascorbinsäure gegeben, und die Mischung wird langsam bis zum Siedepunkt erhitzt. Bis zu zwei Schritte des Keim vermittelten Wachstums werden durchgeführt. Die so synthetisierten Partikel werden mittels TEM, HRTEM und Elektronenbeugung charakterisiert. Es wird gezeigt, dass es sich um Platinsphären mit sehr einheitlichen Durchmessern im Bereich von 10 bis 100 Nanometern und einer Oberflächenrauigkeit von drei bis zehn Nanometern handelt. Die Extinktionmessung des Ensembles in wässriger Lösung wird mit den Berechnungen für die Einzelteilchenextinktion verglichen und ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie unter Verwendung eines Kern-Schale-Modells. Ein linearer

Zusammenhang zwischen dem Extinktionsmaximum und dem Partikeldurchmesser wird beobachtet.

Diese über weite Bereiche des sichtbaren Spektralbereichs lineare Abhängigkeit sowie die Einheitlichkeit der durch die entwickelte Synthese erhaltenen Partikelgröße eröffnen Anwendungsmöglichkeiten der Platinsphären im Bereich der Photonik, der Nanooptik und der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie.

# 3 Geordnete Überstrukturen

## 3.1 Infiltration von Polymerfilmen mit Nanopartikeln

Geordnete Überstrukturen von Metallnanopartikeln sind in verschiedenen Bereichen von Interesse, zum Beispiel für die Entwicklung neuer Speichermedien [71,72] oder in der Plasmonik, Photonik sowie als Substrate für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie [6, 20, 21, 30, 31, 33–39, 42, 45]. Eine elegante Methode zur regelmäßigen zweidimensionalen Anordnung von Edelmetallnanopartikeln eröffnet sich durch Template aus Block-Copolymeren, aus denen sich hochgeordnete Strukturen kostengünstig und relativ einfach herstellen lassen [140, 141].

Block-Copolymere bestehen typischerweise aus zwei oder mehr verschiedenen Polymerblöcken, welche kovalent aneinander gebunden sind. Durch unterschiedliche Polarität und somit unterschiedliche Affinität dieser Polymerblöcke zum jeweiligen Lösungsmittel tritt in Lösungen solcher Polymere unter bestimmten Bedingungen eine Selbstanordnung mit Strukturgrößen im Bereich von wenigen bis hundert Nanometern auf. Das resultierende Muster wird durch den Volumenbruch der Komponenten bestimmt, und die Größe der nanoskopischen Domänen durch das Molekulargewicht des Copolymers sowie durch die Stärke der Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Blöcken [142–144].

In der Block-Copolymer-Lithographie werden dünne Filme aus Block-Copolymeren verwendet. Diese entstehen, indem die heterogene Morpho-

logie, bestehend aus periodischen Anordnungen von Block-Copolymeren, auf ein flaches Substrat transferiert wird. Block-Copolymere, welche zylindrische Mikrodomänen bilden, sind hier besonders interessant, da die Struktur durch Entfernen der inneren bzw. nach innen gerichteten Komponente in eine Struktur aus geordneten Nanoporen umgewandelt werden kann.

Um metallische Nanopartikel mittels Block-Copolymer-Nanotemplaten anzuordnen, existieren zwei unterschiedliche Ansätze. In *in-situ* Ansätzen werden die Prekursoren der Nanopartikel selektiv in eine der Domänen eingebracht und reagieren dort zu Nanopartikeln [145–147]. Die sogenannten *ex-situ* Ansätze sind solche, in denen vorher synthetisierte Nanopartikel in eine Domäne der selbstangeordneten Block-Copolymer-Strukturen oder in vorgeformte Nanoporen [71, 148–155] eingebracht werden.

Im Folgenden wird ein *ex-situ* Verfahren zur Herstellung von zweidimensionalen Nanomustern vorgestellt. Es werden regelmäßige zweidimensionale Anordnungen von Palladiumnanopartikeln in einem *ex-situ* Verfahren durch Infiltration eines regelmäßige Poren enthaltenden Polymerfilms mit vorher synthetisierten Nanopartikeln hergestellt. Der verwendete Polymerfilm besteht aus regelmäßigen Domänen, welche aus Polystyrol-*Block*-Poly(4-Vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) gebildet werden. Die Orientierungen der Domänen sind parallel oder vertikal zum Siliziumsubstrat reversibel durch die Wahl des Lösungsmitteldampfes der Umgebung bei der Alterung des Films einstellbar. So lassen sich in Kombination mit den verwendeten Metallnanopartikeln hochgeordnete zweidimensionale Nanoteilchen- oder eindimensionale Nanodrahtmuster aus demselben Polymersystem herstellen, indem das Polymersubstrat nach Kreuzvernetzung mittels Pyrolyse bei 450 °C entfernt wird. Auch die Übertragbarkeit

der Infiltrationsmethode auf Filme aus mizellaren und lamellaren PS-*b*-P4VP Polymerüberstrukturen wird untersucht. Zudem werden Experimente mit einem anderen porösen Polymertemplat beschrieben, welches durch molekulare Überstrukturbildung von PS-*b*-P4VP und 2-(4'-Hydroxybenzolazo)benzoesäure (HABA) auf einem Siliziumsubstrat und anschließendem selektiven Herauslösen von HABA entsteht [156,157]. Auch in diesem Falle lassen sich die hochgeordneten Poren mit den Edelmetallnanopartikeln infiltrieren, und durch Pyrolyse entsteht eine ebenfalls hochgeordnete Struktur aus Nanopartikeln oder Nanodrähten.

Als Kolloide für die Infiltration des Polymerfilms werden zunächst ähnlich wie in Kapitel 2.1 beschrieben synthetisierte Palladiumpartikel verwendet, allerdings mit folgenden Abweichungen: das Volumen des deionisierten Wassers beträgt 88.5 mL, das des Prekursors 2.5 mL, des Natriumcitrats 2 mL und der Borhydrid-CitratLösung 1 mL. Die Natriumcitratlösung enthält ebenso wie die Natriumborhydridlösung keine zusätzliche Citronensäure. Die Injektions- und Reaktionstemperatur beträgt außerdem lediglich 80 °C. Der mittlere Durchmesser der Citrat stabilisierten Nanopartikel beträgt 3.5 nm, wobei eine leichte Asymmetrie in der Größenverteilung vorhanden ist: Das Maximum liegt bei etwa 2 bis 3 nm, und es existiert eine breite Schulter hin zu größeren Durchmessern.

Es wird ein dünner Film aus PS-*b*-P4VP (Polymer Source, 40.9 kg/mol mit  $M_n^{PS} = 32.9$  kg/mol und  $M_n^{P4VP} = 8.0$  kg/mol bei einer Polydispersität (Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel) von 1.06) hergestellt. Abbildung 3.1 ist eine schematische Darstellung der Syntheseprozedur<sup>1</sup>. Die durch Eintauchen des Siliziumsubstrats in die Polymerlösung (1 g PS-*b*-P4VP in 100 g Chloroform) erhaltenen wenig geordneten dünnen Filme werden durch Alterung in 1,4-Dioxandampf (Abbildung 3.1 a) zu Filmen

---

<sup>1</sup>Die Herstellung der Filme erfolgte durch Dr. Gowd und Dr. Nandan am Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden. Für Details zur Synthese siehe [158] und [159].

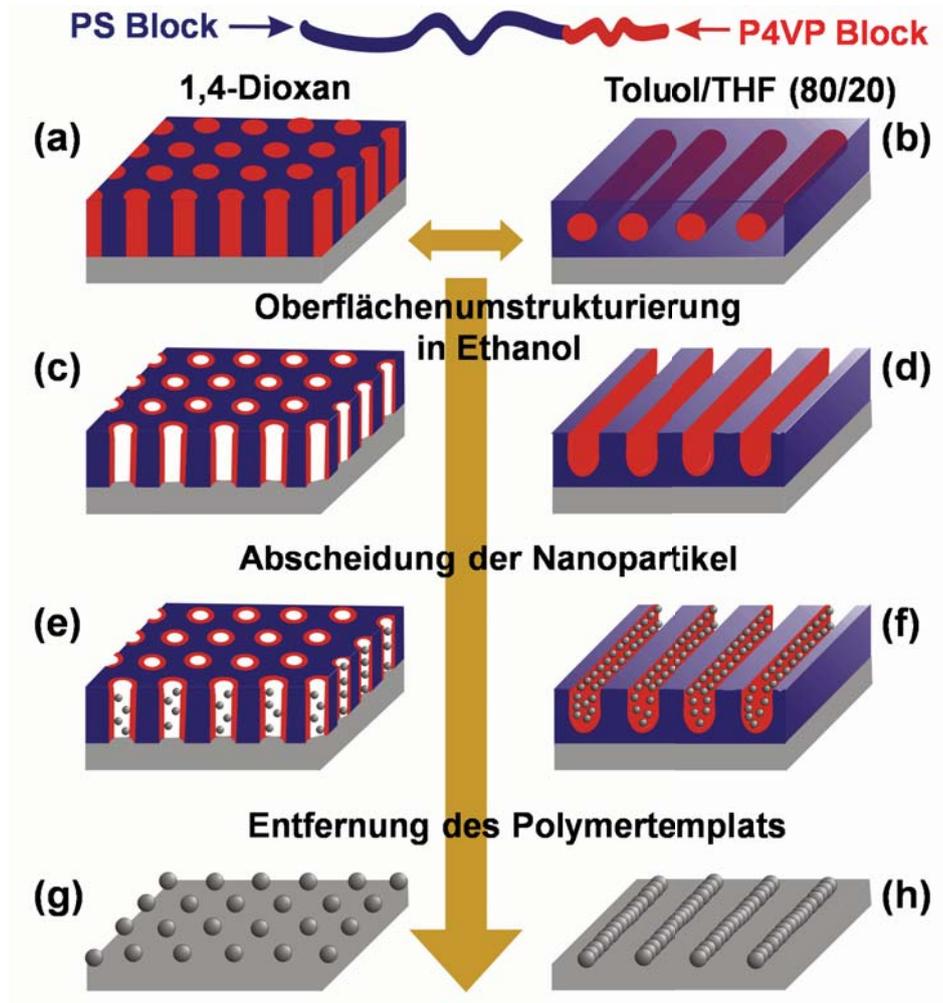


Abbildung 3.1: Darstellung anorganischer Nanoteilchen und Nanodrähte mit Hilfe von Polymertemplaten. Film aus PS-*b*-P4VP gealtert in Dämpfen aus 1,4-Dioxan (a) und Toluol/Tetrahydrofuran (80/20). Oberflächenumstrukturierung in Ethanol (c) und (d). Infiltration der Polymertemplate mit wässriger Nanopartikellösung (e) und (f). Entfernen des Polymers mittels Pyrolyse bei 450 °C an Luft (g) und (h).

aus hochgeordneten, zylindrischen, senkrecht zur Oberfläche stehenden Mikrodomänen. Alterung in einer Toluol/Tetrahydrofuran- (80/20 v/v) - Atmosphäre dagegen bewirkt das Ausbilden zylindrischer Mikrodomänen parallel zum Siliziumsubstrat (Abbildung 3.1 b). Indem die geordneten dünnen Filme in Ethanol getaucht werden, das ein selektives Lösungsmittel für P4VP ist, entstehen die nanoporösen Polymertemplate (Abbildung 3.1 c und d), welche im nächsten Schritt in eine wässrige Edelmetallnanopartikelösung eingetaucht werden (Abbildung 3.1 e und f). Die Kolloide sind mit etwa 3.5 nm Durchmesser klein genug, um in die Poren mit etwa  $12 \pm 1$  nm Durchmesser eindringen zu können. Die hydrophilen P4VP-Ketten des Polymers bewirken die Benetzung der Nanoporen mit Wasser und binden an die Edelmetallnanopartikel, während die hydrophobe Polystyrolmatrix unverändert bleibt. AFM-Aufnahmen zeigen, dass nach gründlichem Abspülen des infiltrierten Polymerfilms mit deionisiertem Wasser nur wenige Nanopartikel an der Oberfläche des dünnen Films verbleiben. Mit ultravioletter elektromagnetischer Strahlung werden die Polymerfilme kreuzvernetzt, bevor das Polymer durch Pyrolyse bei 450 °C entfernt wird. Die Kreuzvernetzung mittels ultraviolettem Licht bewirkt die Stabilisierung des Templates, sodass die Ordnung der immobilisierten Nanopartikel auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt.

Die resultierenden Strukturen sind regelmäßige, geordnete Edelmetallnanopartikel- oder -drahtstrukturen auf einem Siliziumsubstrat (Abbildung 3.1 g und h). Dies ist zudem der Nachweis für die erfolgreiche Infiltration der Substrate mit Nanopartikeln.

In Abbildung 3.2 sind AFM-Aufnahmen der Proben nach dem Eintauchen in die Chloroform-Polymer-Lösung (a), nach Alterung in 1,4-Dioxan (b) oder Toluol/Tetrahydrofuran (c), und die jeweiligen Strukturen nach der Oberflächenumstrukturierung durch Eintauchen in Ethanol (d und e) dargestellt. Die SEM-Aufnahmen der geordneten Nanoteilchen (a) oder

Fingerabdruck ähnlichen Nanodrahtstrukturen (b) sind in Abbildung 3.3 gezeigt. Die verbleibende Struktur spiegelt die Form des Templats wieder. Die Nanoteilchen haben einen durchschnittlichen Abstand von Mitte zu Mitte von  $24 \pm 2$  nm, was exakt dem der Poren im Polymertemplat entspricht. Auch im Falle der Nanodrähte entspricht der mittlere Abstand mit  $30 \pm 2$  nm dem Abstand der Nanokanäle des Templats. Die mittlere Höhe der geordneten Nanoteilchen und der Nanodrähte wird mittels AFM bestimmt und beträgt etwa  $2.5 \pm 1$  nm, und der mittlere Durchmesser bzw. die mittlere Breite der Nanoteilchen bzw. -drähte ist  $8 \pm 1$  nm (erhalten aus hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen). Unter der Annahme ursprünglich sphärischer Palladiumnanopartikel mit einem Durchmesser von 3.5 nm und zylindrischer Geometrie der entstandenen geordneten Palladiumpartikel lässt sich abschätzen, dass die Besetzung des Polymerfilms mit Palladiumpartikeln vor der Pyrolyse etwa fünf bis sechs Partikel pro Pore ist. Es bleibt jedoch zu klären, ob die Partikel während der Pyrolyse kurzzeitig an der Oberfläche aufschmelzen und somit zu einem "glatten" größeren Nanopartikel bzw. zu Nanodrähten werden, oder ob es sich hier um eine gewöhnliche Agglomeration der Partikel handelt, die in "rauheren" Strukturen resultieren würde. Die zur Verfügung stehenden HRSEM-Aufnahmen reichen jedoch für eine verlässliche Aussage nicht aus.

XPS-Messungen belegen, dass die resultierenden Partikel und Drähte tatsächlich aus Palladium sind, da Intensitätsmaxima bei den für metallisches Palladium charakteristischen Bindungsenergien von 335.9 und 341.2 eV auftreten [160].

Weiterhin wird beobachtet, dass die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die Polymertemplate erst nach der Nanopartikelinfiltration kreuz-

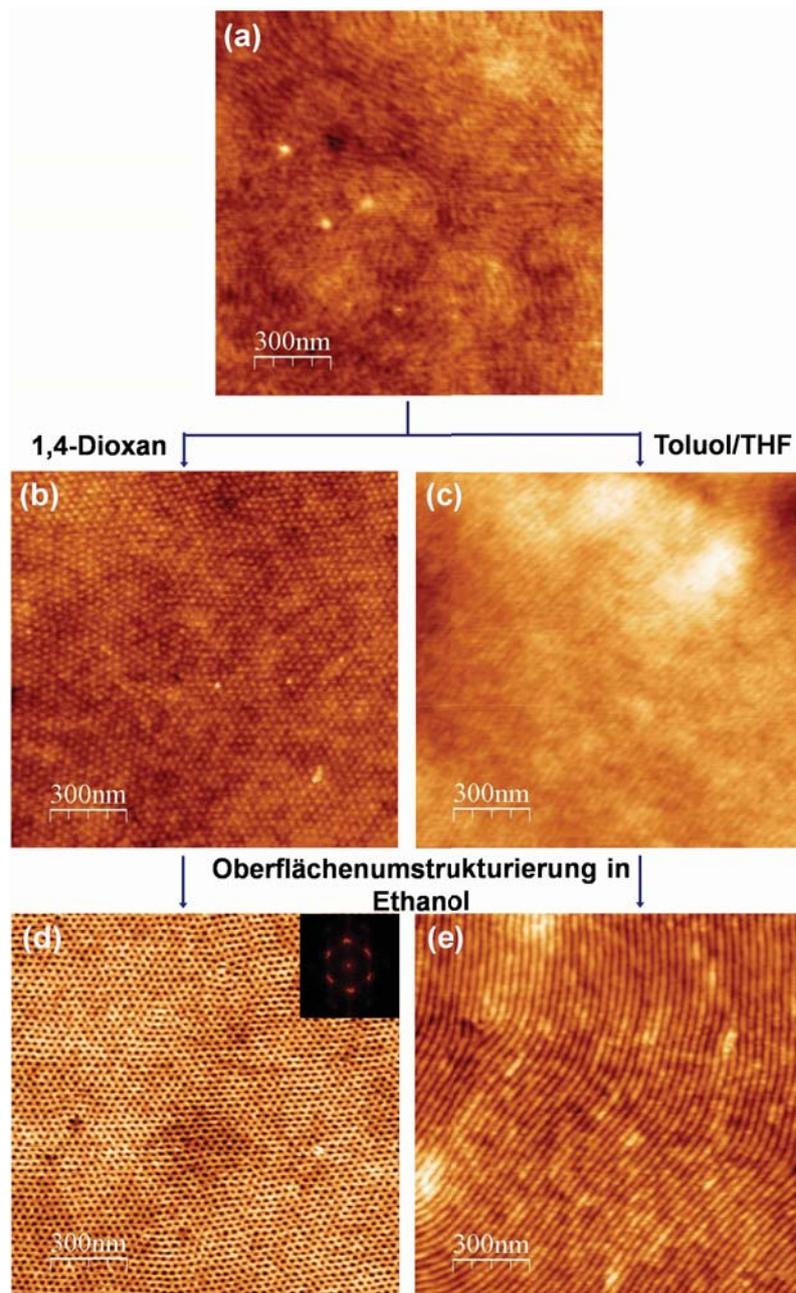


Abbildung 3.2: AFM-Aufnahmen des Polymerfilms nach dem Eintauchen in die Chloroform-Polymer-Lösung (a), nach Alterung in Dioxan- (b) oder Toluol/Tetrahydrofuran-Dampf (c), sowie nach der Oberflächenumstrukturierung in Ethanol (d und e).

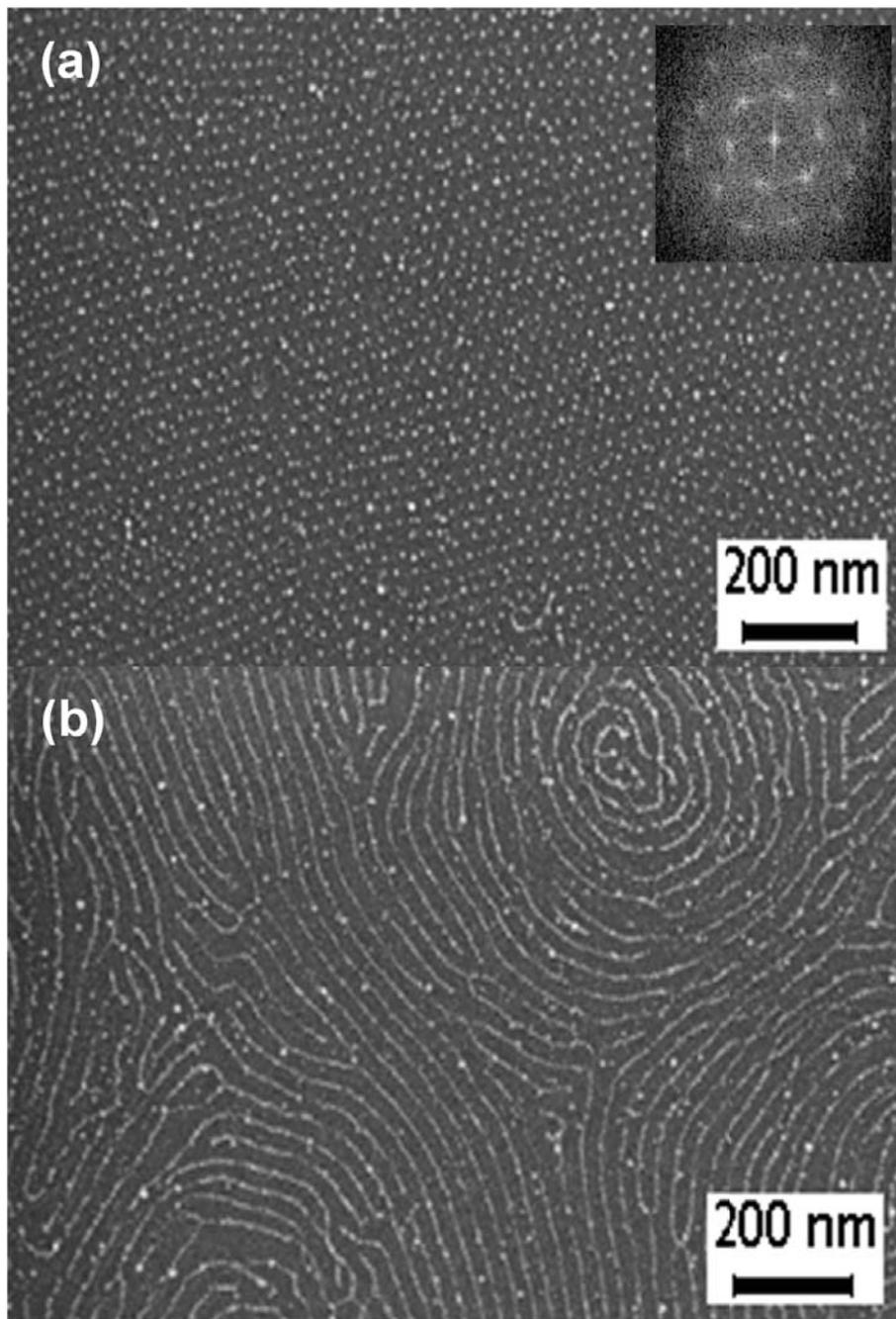


Abbildung 3.3: SEM-Aufnahmen geordneter Nanoteilchen (a) und Fingerabdruck ähnlicher Nanodrahtstrukturen (b) nach Entfernung des nanoporösen PS-P4VP-Templats.

vernetzt werden. Kreuzvernetzung vor der Infiltration mit Nanopartikeln führt im gleichen Zeitraum (10 Minuten) zu geringerem Palladiumanteil, was wahrscheinlich in schlechteren Benetzungseigenschaften und geringerer Affinität der kreuzvernetzten P4VP-Ketten in den Poren zu den Palladiumnanopartikeln sowie in möglicherweise sterischer Hinderung der Palladiumnanoteilchen beim Eindringen in die Poren begründet liegt.

Bezüglich der Oberflächenumstrukturierung mittels Ethanol ist festzuhalten, dass diese vor der Infiltration mit Nanopartikeln notwendig ist, um eine ausreichende Abscheidung der Nanopartikel zu erzielen, was ebenfalls experimentell belegt ist.

Die oben beschriebenen Experimente werden auch mit Citronensäurefrei synthetisierten Silber- Gold- und Platinnanopartikellösungen durchgeführt, wobei für die Goldnanopartikelsynthese eine eiskalte Natriumborhydrid-Natriumcitrat-Lösung verwendet wird. Somit ergeben sich vergleichbare Nanopartikelgrößen bei allen untersuchten Übergangsmetallnanopartikeln. Es wird beobachtet, dass sich die porösen Polymerfilme mit Silbernanoteilchen nicht infiltrieren lassen. Dagegen wird bei Gold und Platin eine sehr starke Infiltration und Bedeckung der Filmoberfläche beobachtet, sodass die nach der Pyrolyse resultierenden Strukturen weniger regelmäßig sind. Hochgeordnete Platin- und Goldstrukturen können dagegen erzeugt werden, indem vor der Infiltration auf die Oberflächenumstrukturierung verzichtet wird. Es wird vermutet, dass das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Edelmetallnanopartikel bezüglich der Polymerporeninfiltrierung hauptsächlich in unterschiedlichen Affinitäten der verschiedenen Metalle zu den 4VP-Gruppen begründet liegt. Im Falle von Silbernanopartikeln ist zusätzlich noch zu erwähnen, dass der mittlere Partikeldurchmesser größer als bei den anderen Nanopartikeln ist (siehe Kapitel 2.1). Da die Größenverteilung der Partikel aber sehr breit

ist, existieren auch genügend kleinere Silbernanopartikel, um in die Poren eindringen zu können. Daher lässt sich die schlechte Infiltrierbarkeit mit Silber nicht nur durch die mittlere Partikelgröße erklären.

Durch die Wahl eines PS-*b*-P4VP Moleküls mit anderer molekularer Masse (39.0 kg/mol) und unterschiedlichem Massenverhältnis der Komponenten ( $M_n^{PS} = 20.0$  kg/mol,  $M_n^{P4VP} = 19.0$  kg/mol und einer Polydispersität von 1.09) können Filme mit mizellarer oder lamellarer Morphologie hergestellt werden, an denen die Infiltration mit Palladiumnanopartikeln durchgeführt wird. Das Polymer wird in einer Lösung aus Toluol und Tetrahydrofuran im Verhältnis der Volumina 4:1 bei 70 °C zwei Stunden lang gelöst, sodass eine 1 %ige Polymerlösung entsteht. Nach Abscheiden eines Films durch Eintauchen des Siliziumsubstrats in diese Lösung wird die Probe in Dämpfen aus Toluol und Tetrahydrofuran im Volumenverhältnis 4:1 altern gelassen. Dabei entstehen Anordnungen aus getrockneten Mizellen mit einem unlöslichen P4VP-Kern und einem PS-Rand (siehe Abbildung 3.4 a). Alterung in 1,4-Dioxan bewirkt dagegen eine Anordnung in lamellare Strukturen (Abbildung 3.4 b). Da diese instabilen mizellaren oder lamellaren Filme durch Eintauchen in flüssiges Ethanol zerstört würden, wird hier die Oberflächenumstrukturierung in Ethanoldampf durchgeführt.

AFM-Aufnahmen der Polymerfilme nach der Umstrukturierung in Ethanol sind in Abbildung 3.5 a (mizellar) und 3.6 a (lamellar) dargestellt. Im Fall der Mizellen (Abbildung 3.5 a) ist das resultierende Muster invertiert, das heißt es ist eine Anordnung von Nanolöchern entstanden, welche mit  $40 \pm 2$  nm dieselbe Periodizität wie der Film aus Mizellen aufweist. Eine derartige Umkehrung mizellarer Strukturen ohne Änderung der Packung ist in der Literatur bereits bekannt [161].

Im Falle der lamellaren Strukturen bleibt dagegen die Anordnung bei der

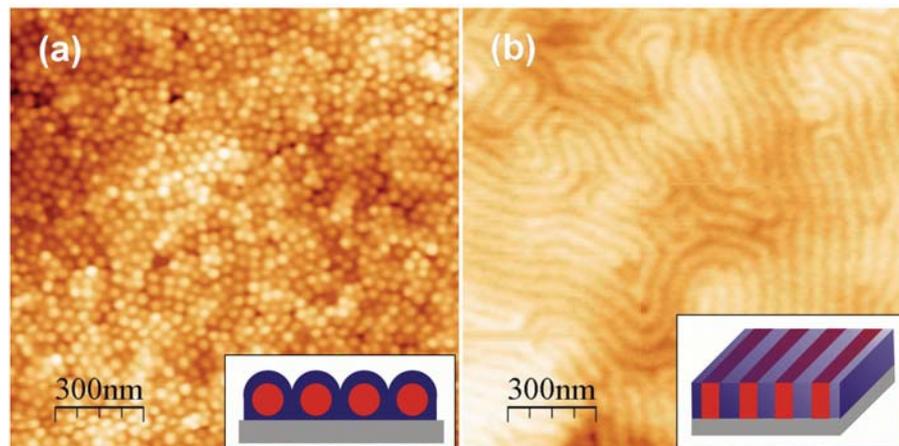


Abbildung 3.4: AFM-Aufnahmen eines aus Toluol/Tetrahydrofuran Lösung getrockneten Mizellenfilms (a) und Lamellen nach Alterung in 1,4-Dioxan (b) und zugehörige Schemata.

Oberflächenumstrukturierung unverändert. Wie aus Abbildung 3.6 a ersichtlich ist, verbessert sich dabei der Kontrast, und die Abstände von  $50 \pm 2$  nm bleiben erhalten.

In Abbildung 3.5 b ist eine AFM-Aufnahme von oberflächenumstrukturierten Filmen aus getrockneten Mizellen nach der Palladiumabscheidung dargestellt. Die zugehörige AFM-Aufnahme nach Entfernen des Polymers ist in Abbildung 3.5 c dargestellt. Es zeigt sich, dass sich der Abstand von Mitte zu Mitte der entstandenen Nanoteilchen mit  $40 \pm 2$  nm auch durch die Pyrolyse nicht ändert.

Die AFM-Aufnahmen der lamellaren Strukturen nach der Palladiumabscheidung und nach Entfernen des Polymertemplats finden sich in Abbildung 3.6 b und c. Auch hier sind Nanodrahtstrukturen entstanden, welche allerdings im Vergleich mit den vorher beschriebenen Nanodrahtstrukturen eher ungeordnet sind.

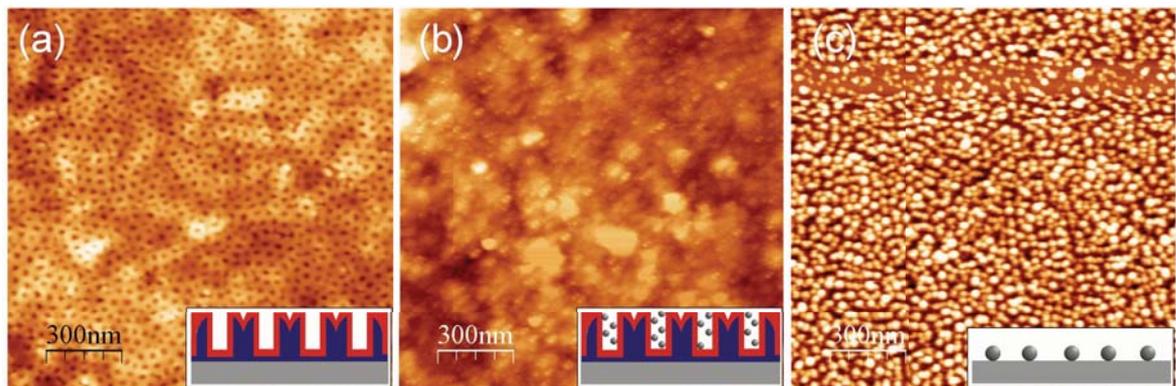


Abbildung 3.5: AFM-Aufnahmen sowie schematische Darstellungen von oberflächenumstrukturierten Filmen aus getrockneten Mizellen (a), nach der Abscheidung von Palladiumnanopartikeln (b) und der erhaltenen Struktur nach Entfernen des Polymers durch Pyrolyse.

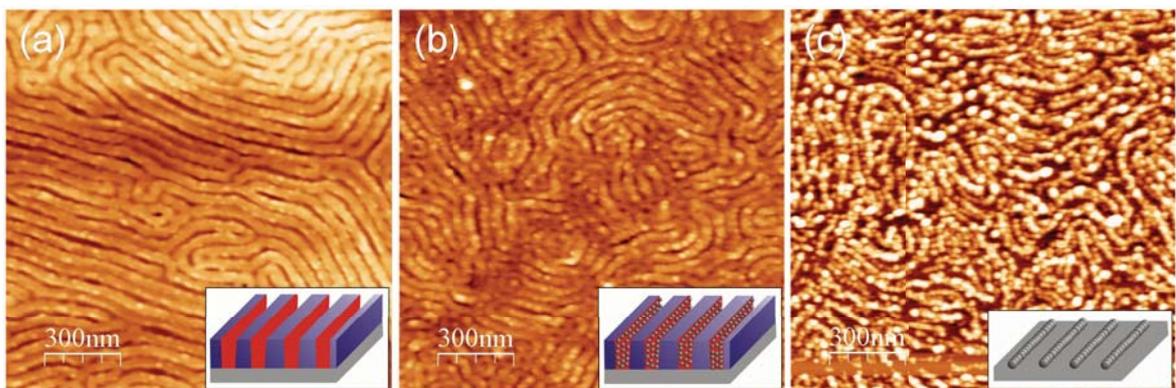


Abbildung 3.6: AFM-Aufnahmen und schematische Darstellungen oberflächenumstrukturierter Filme aus Lamellen vor (a) und nach der Abscheidung von Palladiumnanopartikeln (b), und der Palladiumnanodrähte, welche durch Entfernen des Templates entstanden sind.

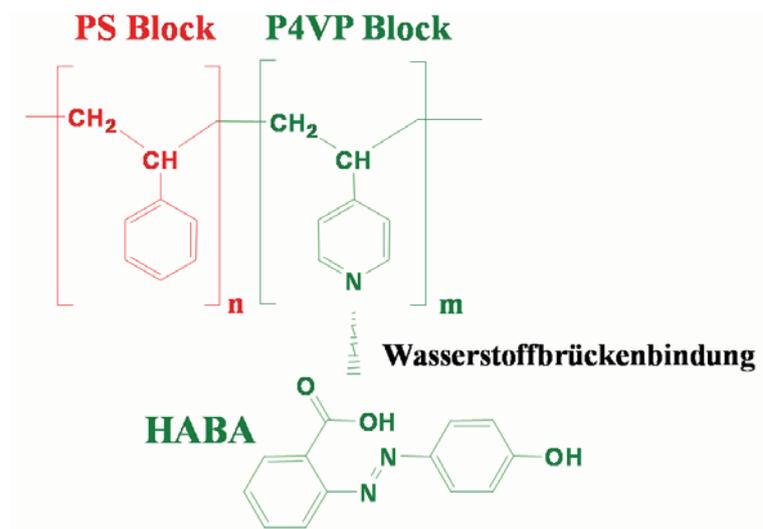


Abbildung 3.7: Bildung der molekularen Überstruktur durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem P4VP Block und HABA.

Ähnlich regelmäßige Palladiumnanopartikelstrukturen wie im ersten Abschnitt beschrieben, lassen sich auch durch molekulare Überstrukturen von PS-*b*-P4VP mit HABA herstellen ( $M_n^{PS} = 35.5$  kg/mol,  $M_n^{P4VP} = 3.68$  kg/mol, Polydispersität  $M_w/M_n = 1.06$ , Polymer Source, Inc.). Abbildung 3.7 ist eine schematische Darstellung der für die Synthese der molekularen Überstrukturen verwendeten Moleküle. Durch Lösen der beiden Moleküle in 1,4-Dioxan bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen dem P4VP-Block und dem HABA aus. Ähnlich der im ersten Abschnitt beschriebenen Prozedur werden die molekularen Überstrukturen auf Siliziumsubstrate transferiert, wobei auch hier die Art der Alterung der Filme die Orientierung der Mikrodomänen bestimmt. Die Poren in dem dünnen Film entstehen durch selektives Herauslösen von HABA. Nach Kreuzvernetzung kann auch hier das Polymer durch Pyrolyse oder Sauerstoffplasmaätzen entfernt werden, sodass eine Struktur bestehend aus hoch geordneten Nanopunkten oder Nanodrähten auf dem Siliziumsubstrat übrigbleibt (siehe Abbildung 3.8).

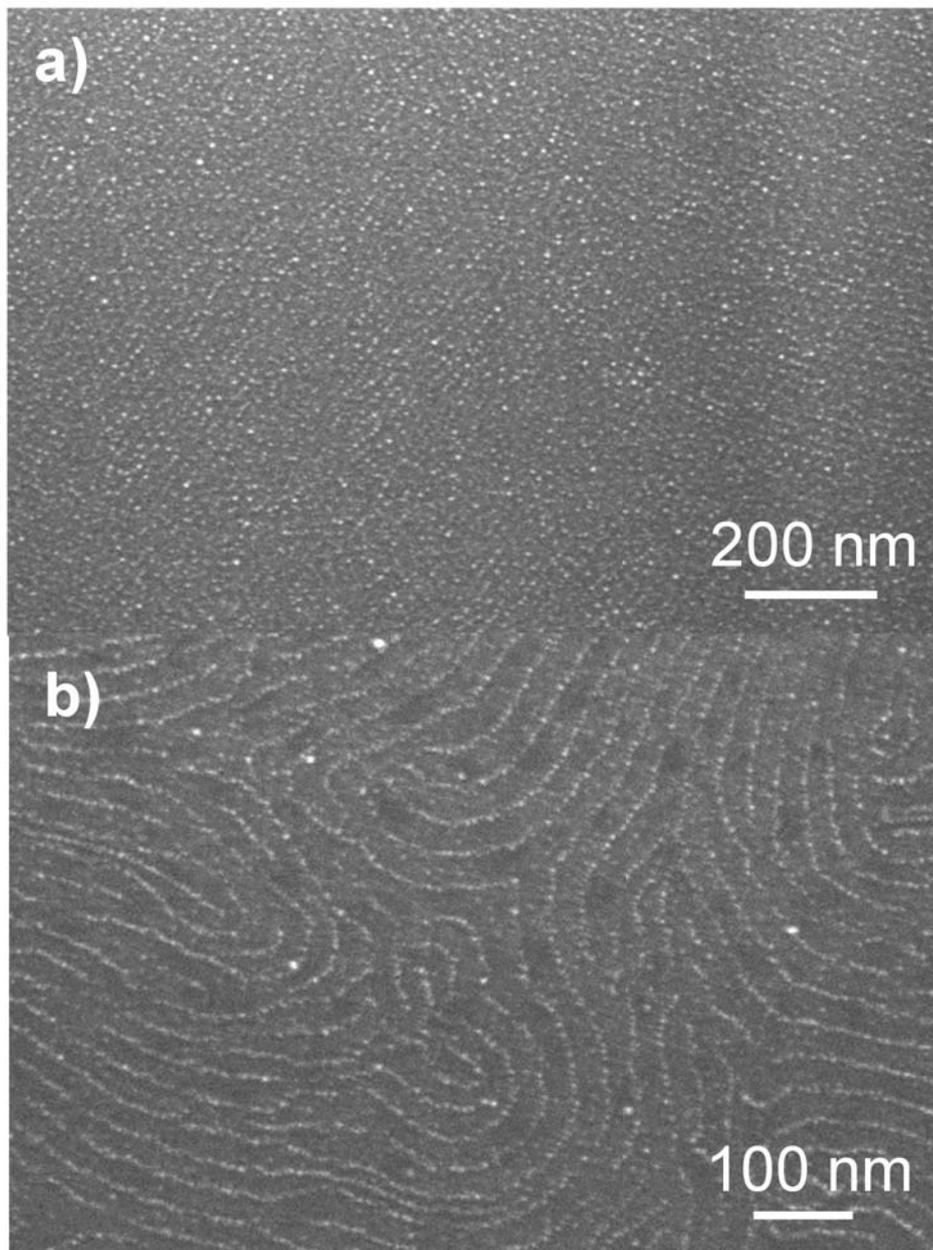


Abbildung 3.8: SEM-Aufnahmen von geordneten Nanopartikeln (a) und Nanodrähten (b) nach dem Entfernen des Polymertemplats.

Der Abstand zwischen den Palladiumnanoteilchen ist nach AFM-Analyse mit  $27.5 \pm 1.5$  nm fast identisch mit dem der Poren im ursprünglichen Polymertemplat. Der mittlere Durchmesser der Nanopartikel wird mittels HRSEM auf etwa  $7 \pm 2$  nm bestimmt, was etwa dem Porendurchmesser des Templats entspricht.

Auch bei den Palladiumnanodrahtstrukturen stimmt der Abstand von Mitte zu Mitte (30 nm) mit dem des ursprünglichen Polymertemplats überein. Aus HRSEM-Daten (siehe Abbildung 3.8) ergibt sich eine Dicke der Drähte von etwa 8 nm, was ebenfalls mit dem Porendurchmesser im Polymer übereinstimmt. Mittels AFM wird die Höhe der Punkte und Drähte auf etwa 2.5 nm bestimmt. Das bedeutet im Falle der geordneten Nanopartikel (unter der Annahme, dass diese Partikel eine zylindrische Form haben) eine mittlere Besetzung von etwa vier Palladiumnanopartikeln pro Pore im Polymerfilm.

## 3.2 Zusammenfassung und Ausblick

PS-*b*-P4VP Block-Copolymere werden auf glatte Siliziumsubstrate aufgebracht, sodass dünne Filme entstehen. In Abhängigkeit von der Art der Alterung der Polymerfilme werden entweder zweidimensional periodische Anordnungen mit einer Periodizität von weniger als 30 Nanometern oder Fingerabdruck ähnliche Anordnungen mit einem Rillenabstand im selben Größenbereich hergestellt. Oberflächenumstrukturierung führt zur Bildung eines nanoporösen Polymertemplats, welches in die Palladiumnanopartikelösung eingetaucht wird. Die Nanopartikel bleiben in den Poren zurück. Das Polymer wird mittels UV-Strahlung kreuzvernetzt. Danach erfolgt das Entfernen des Polymers durch Pyrolyse an Luft oder Sauerstoffplasmaätzen. Die resultierenden Strukturen sind geordnete ein- bzw. zweidimensionale Anordnungen von Palladiumnanodrähten bzw. -partikeln auf einem Siliziumwafer. Indem auf die Oberflächenumstrukturierung verzichtet wird, lassen sich auch regelmäßige Gold- und Platinnanopartikelstrukturen herstellen. Regelmäßige Überstrukturen von Silbernanopartikeln lassen sich jedoch mit den beschriebenen Methoden nicht darstellen.

Folgende unterschiedliche Templatsysteme werden untersucht: Nanoporöse Polymerfilme, welche mit PS-*b*-P4VP hergestellt und durch Oberflächenrekonstruktion zu hochgeordneten nanoporösen Strukturen modifiziert werden. Letztere werden auch mit mizellaren und lamellaren PS-*b*-P4VP-Filmen in einer anderen Syntheseprozedur dargestellt, was Strukturen mit niedrigerem Ordnungsgrad ergibt. Weiterhin werden hochgeordnete nanoporöse Polymerfilme untersucht, welche durch Herauslösen von HABA aus der molekularen Überstruktur, welche aus PS-*b*-P4VP und HABA durch Wasserstoffbrückenbildung entsteht, gebildet werden.

In jedem Falle bleiben nach Entfernen des Polymers Filme von Palladiumnanopartikeln oder von -nanodrähten übrig, wobei die Ordnung die des Polymertemplats widerspiegelt.

Derartige hochgeordnete Strukturen sind von fundamentalem Interesse für die Entwicklung von z.B. Sensoren oder Substraten für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie sowie für den Aufbau von Schaltkreisen auf der Nanometerskala. Die vorgestellte Methode erweitert somit die zur Verfügung stehenden Syntheserouten geordneter nanoskopischer Strukturen, die ein weites Feld an zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten bieten.

## 4 Ungeordnete Überstrukturen

### 4.1 Darstellung von Hydro- und Aerogelen aus Edelmetallen

Hydro- und Aerogele sind feine anorganische Überstrukturen von Nanopartikeln mit sehr hoher Porosität, für die sich eine Vielzahl möglicher Anwendungen eröffnet, z.B. in der Katalyse [162]. Die Synthese von Aerogelen hat ihren Ursprung in den dreißiger Jahren [163] und wurde in den späten sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts entscheidend weiterentwickelt [162, 164]. Die attraktiven katalytischen, piezoelektrischen, antiseptischen und vielen anderen Eigenschaften der Aerogele resultieren aus der einzigartigen Kombination der spezifischen Eigenschaften der Nanomaterialien und ihrer makroskopischen Selbstanordnung. Derzeit sind die meist verwendeten gelbildenden Materialien Siliziumdioxid und diverse Metalloxide sowie deren Mischungen. Vor kurzem wurden neuartige Aerogele aus Metallchalkogenidclustern hergestellt, welche in der Halbleitertechnologie, Photokatalyse, Optoelektronik und Photonik Anwendung finden können [165–168]. Als weiterer Schritt in Richtung Aerogele aus funktionellen Bausteinen wurde kürzlich die Bildung von Aerogelen aus kolloidalen Quantenpunkten demonstriert [169–172], was in licht-emittierenden Monolithen resultierte, deren Dichte 500 mal geringer ist als die des zugehörigen makroskopischen Festkörpers [173, 174]. Im Hinblick auf Anwendungen in der Katalyse gab es bereits eine Reihe von Ansätzen, Aerogele aus den Oxiden von Silizium, Titan, Alumini-

um etc. mit Edelmetallnanopartikeln (beispielsweise Platin) zu modifizieren [63, 162, 175]. Von Aerogelen ausschließlich aus Metallnanopartikeln ist indessen bisher noch nicht berichtet worden, obwohl sie als ein wichtiger Schritt in Richtung selbstangeordneter Monolithe großer katalytisch aktiver Oberfläche angesehen werden können. Auch aufgrund der speziellen optischen Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln könnten deren Aerogele Anwendungen in der Nanophotonik finden, z.B. als optische Sensoren und Detektoren.

Im Folgenden werden erste Experimente zur Herstellung von mesoporösen Hydro- und Aerogelen aufgeführt, welche auf mono- oder bimetallischen [176] Nanopartikellösungen basieren. Verschiedene Methoden zur langsamen Destabilisierung, welche für auf Quantenpunkten basierende Gele entwickelt wurden [171, 174], werden auf wässrige kolloidale Gold-, Silber- und Platinlösungen angewendet. Mittels überkritischer Trocknung [162, 163, 177] dieser Hydrogele werden Aerogele erhalten, welche mittels Rasterelektronenmikroskop (SEM), energiedisperser Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) und Stickstoffphysisorptionsmessungen charakterisiert werden.

#### 4.1.1 Monometallische Gele

Durch die Zugabe von bestimmten Destabilisierungsmitteln können im Allgemeinen aus monometallischen Nanopartikellösungen Gele erzeugt werden. Die Nanoteilchenlösungen werden wie im Kapitel 2.1 beschrieben synthetisiert, wobei die Natriumborhydrid-Natriumcitratlösung bei 0 °C angesetzt wird. Die 500 mL der typischerweise  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$ M (bezogen auf Nanoteilchen) Lösungen werden zunächst aufkonzentriert. Zwei unterschiedliche Methoden werden hierfür untersucht: Aufkonzentration mittels Rotationsverdampfer, d.h. unter Beibehalt aller in Lösung be-

findlicher Ionen, und Aufkonzentration mittels Zentrifugenfilter, wobei die Konzentration der Ionen in Lösung etwa gleich bleibt. Danach erfolgt die Zugabe des Destabilisierungsmittels (DSM) und Lagerung der Probe bei Raumtemperatur im Dunkeln.

**Aufkonzentration im Rotationsverdampfer mit anschließender Destabilisierung:** Die Nanopartikellösungen werden im Rotationsverdampfer auf etwa 50 mL, also etwa auf die zehnfache Konzentration, aufkonzentriert. Durch Aufkonzentrieren im Rotationsverdampfer entstandene Agglomerate werden mittels hydrophilem Spritzenfilter (PVDF, 0.22  $\mu\text{m}$  Porengröße von Rotalibo) von der Lösung abgetrennt. Anschließend wird die konzentrierte Kolloidlösung in 0.5 mL große Proben aufgeteilt. Die Zugabe des DSM erfolgt in unterschiedlichen Volumina, d.h. die Nanopartikelkonzentration innerhalb der Versuchsreihen ist nicht konstant.

**Aufkonzentration im Zentrifugenfilter mit anschließender Destabilisierung:** Die Nanopartikellösungen werden unter Verwendung von Zentrifugenfiltereinheiten (Vivaspin 20 mL, Sartorius Stediu, MWCO 100 kDa) aufkonzentriert<sup>1</sup>. Dazu werden die Filtereinheiten sukzessive mit je 15 mL Nanopartikellösung befüllt und das Volumen auf etwa 5 mL reduziert (3000 g, 2-3 min), bis das Gesamtvolumen von 500 mL auf 15 mL eingeeengt worden ist. Die Nanopartikellösungen werden bis zu fünf mal gewaschen, indem die verbleibende Lösung in Proben à 2 mL aufgeteilt wird, welche jeweils auf 15 mL verdünnt und wieder auf 2 mL eingeeengt werden. Danach werden die Proben wieder zusammengeführt, und das Gesamtvolumen wird auf exakt 10 mL eingeeengt. Eventuell entstandene Agglomerate werden mittels hydrophilem Spritzenfilter (Porengröße

---

<sup>1</sup>Diese Versuche sowie die Versuche zu bimetalischen Aerogelen im folgenden Kapitel wurden 2008 im Rahmen ihrer Bachelorarbeit von Anne-Kristin Herrmann an der Technischen Universität Dresden durchgeführt.

0.22  $\mu\text{L}$ ) abgetrennt. Anschließend wird die aufkonzentrierte Nanopartikelösung in kleinere Proben mit jeweils 0.5 mL aufgeteilt. In den vorliegenden Versuchen wird auf gleichbleibende Gesamtkonzentration der Nanopartikel geachtet. Dies wird realisiert, indem immer gleiche Volumina (0.2 mL) der DSM-Lösung zugegeben werden, deren Konzentration systematisch geändert wird. Die Proben werden anschließend eine halbe Stunde lang geschüttelt und danach bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

Im Folgenden wird die Methode der Aufkonzentration im Rotationsverdampfer mit RV und die der Aufkonzentration im Zentrifugenfilter mit ZF abgekürzt. Jede Versuchsreihe aus monometallischen Lösungen wird sowohl mit gewaschener als auch mit ungewaschener Lösung durchgeführt.

Die entstandenen Hydrogele werden folgendermaßen überkritisch zu Aerogelen getrocknet: Der Überstand über dem Gel wird gegen Aceton ausgetauscht. Dies geschieht anfänglich durch tropfenweise Zugabe von Aceton, gefolgt von fast vollständigem Lösungsmittelaustausch. Um eventuelle Wasserreste aus den Proben zu entfernen, werden diese für drei bis fünf Stunden in einen Exsikkator mit gesättigter Acetonatmosphäre und trockenem Calciumchlorid gegeben. Danach folgt die Überführung in einen Autoklaven zur überkritischen Trocknung. Hier muss das Aceton durch flüssiges  $\text{CO}_2$  vollständig ausgetauscht werden, bevor das System über den kritischen Punkt erwärmt wird. Nachdem das  $\text{CO}_2$  langsam abgelassen wurde, können die Aerogele für die weitere Charakterisierung entnommen werden.

## Platin

Aus Platinnanopartikellösungen werden mit dem Verfahren RV Hydro- und Aerogele synthetisiert. Als DSM werden Ethanol, Salzsäure und Natriumcitrat getestet, wobei nur Ethanol zu einer Gelbildung führt. Daher werden im Folgenden nur die Experimente mit Ethanol vorgestellt. Die Experimente mit den anderen DSM sind im Anhang (Kapitel 6) tabellarisch aufgeführt.

Im Falle von Platinnanokristalllösungen können durch Zugabe von kleinen Mengen Ethanol Gele hergestellt werden.

20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300 und 350  $\mu\text{L}$  einer 0.1 %igen, sowie 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350 und 400  $\mu\text{L}$  einer 1 %igen Ethanol­lösung werden zu jeweils 500  $\mu\text{L}$  Platinpartikellösung gegeben.

Nach einer Woche ist vor allem bei den Proben mit der geringsten Menge zugegebenen Ethanols bereits ein Farbgradient in der Lösung (Phasentrennung) sichtbar, der mit zunehmender Ethanolmenge immer weniger ausgeprägt ist. Bei den beiden Proben mit der größten Ethanolmenge ist nach einer Woche noch keine Phasentrennung beobachtbar. Die Proben mit 300  $\mu\text{L}$  0.1 %igem und 80 und 150  $\mu\text{L}$  1 %igem Ethanol werden nach etwa einem Monat überkritisch getrocknet.

Die vorliegende Struktur ist hochporös, wie aus den Rasterelektronenmikroskop­aufnahmen in Abbildung 4.1 erkennbar ist. Die zugrunde liegenden Partikel dieses Aerogels sind auch in der maximalen Vergrößerung noch nicht auflösbar. Es wird daher vermutet, dass das Gel aus weitgehend unveränderten Platinpartikeln aufgebaut ist, deren ursprünglicher Durchmesser mit etwa fünf Nanometern ebenfalls unterhalb der Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops liegt. Die Struktur besitzt über viele Mikrometer eine etwa konstante mittlere Dichte und ist so-

mit weitgehend homogen. EDX-Messungen belegen zudem, dass dieses Aerogel mindestens zu 90 %wt aus Platin besteht.

### **Gold**

Zur Herstellung von Goldhydrogelen werden Experimente mit Ethanol, Wasserstoffperoxid, Salzsäure, Natriumchlorid, Natriumcitrat und Cysteamin als Destabilisierungsmittel durchgeführt. Bei diesen Experimenten kommt das Verfahren RV zum Aufkonzentrieren der Goldnanopartikellösungen zum Einsatz. Die Experimente mit dem Aufkonzentrationsverfahren ZF hingegen führen zu keiner Gelbildung und sind daher im Anhang (Kapitel 6) in Tabelle 6.2 aufgeführt. Bei allen überkritisch getrockneten Strukturen außer denen, die durch Zugabe von Wasserstoffperoxid synthetisiert wurden, treten organische, höchstwahrscheinlich mikrobiologische Kontaminationen in Form von Pilzbefall auf (siehe auch Kapitel 4.2). Da es in diesen Fällen praktisch unmöglich ist, die entstandene Morphologie eindeutig einer reinen Überstruktur aus Partikeln oder einer hybriden Überstruktur aus Partikeln und Kontamination zuzuordnen, werden auch diese Experimente im Anhang (Kapitel 6) in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Im Folgenden werden also nur die Experimente mit Wasserstoffperoxid als Destabilisierungsmittel aufgeführt.

Zu jeweils 0.5 mL Goldnanopartikellösung werden 20, 40, 60, 80  $\mu\text{L}$  einer 0.1 %igen, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400  $\mu\text{L}$  einer 1 %igen sowie 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400 und 500  $\mu\text{L}$  einer 5 %igen Wasserstoffperoxidlösung gegeben.

Nach einem Tag lässt sich an der Oberfläche der Proben mit 20 bis 100  $\mu\text{L}$  5 %iger Wasserstoffperoxidlösung eine goldfarbene Ablagerung erkennen. Nach einer Woche wird folgendes beobachtet: die Proben mit 0.1 und 1 %iger Destabilisierungsmittellösung zeigen keine merkliche Veränderung.

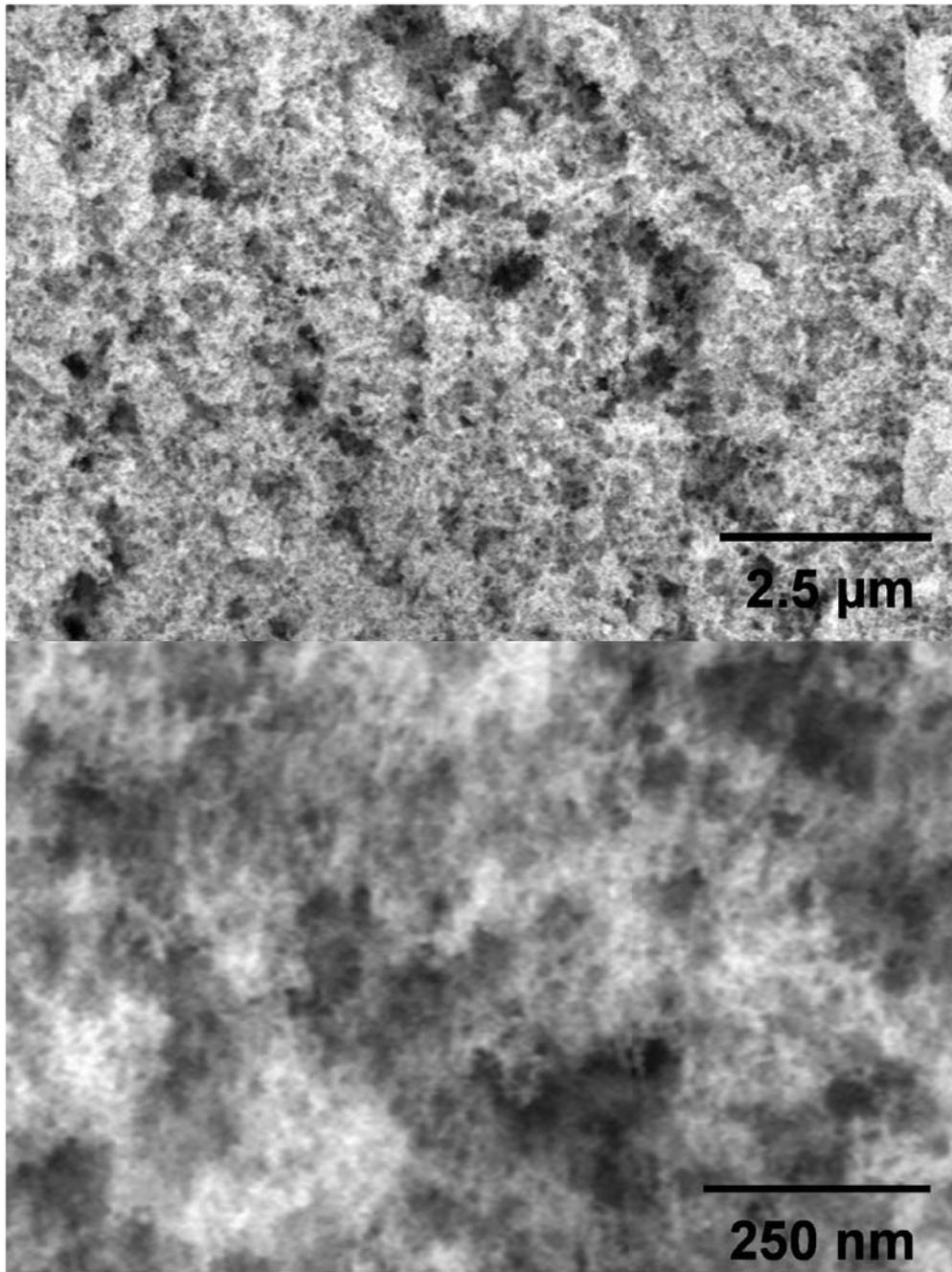


Abbildung 4.1: SEM-Aufnahmen eines Aerogels aus Platinnanokristallen, hergestellt mit  $80 \mu\text{L}$  1% iger Ethanolösung, in unterschiedlichen Vergrößerungen.

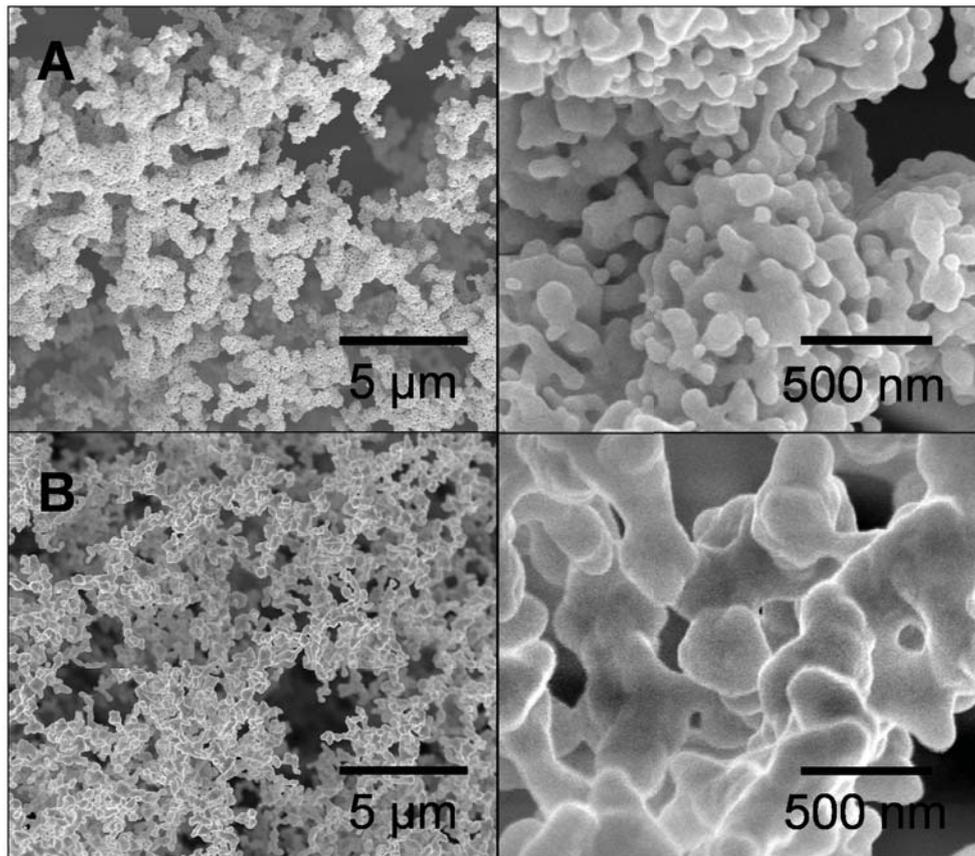


Abbildung 4.2: SEM-Aufnahmen von Aerogelen aus Goldpartikeln hergestellt mit  $40 \mu\text{L}$  1 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (A) und mit  $20 \mu\text{L}$  5 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (B) in verschiedenen Vergrößerungen.

Die Proben mit 20 bis  $80 \mu\text{L}$  5 %iger Lösung weisen eine goldbraune, netzwerkartige Ablagerung am Boden auf. Die Proben mit höherer Destabilisierungsmittelkonzentration sind unverändert. Innerhalb der nächsten fünf Monate bilden sich in allen mit Wasserstoffperoxid versetzten Proben netzwerkartige Ablagerungen am Gefäßboden.

In Abbildung 4.2 sind zwei nach überkritischer Trocknung mittels SEM beobachtete Strukturen in verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Der

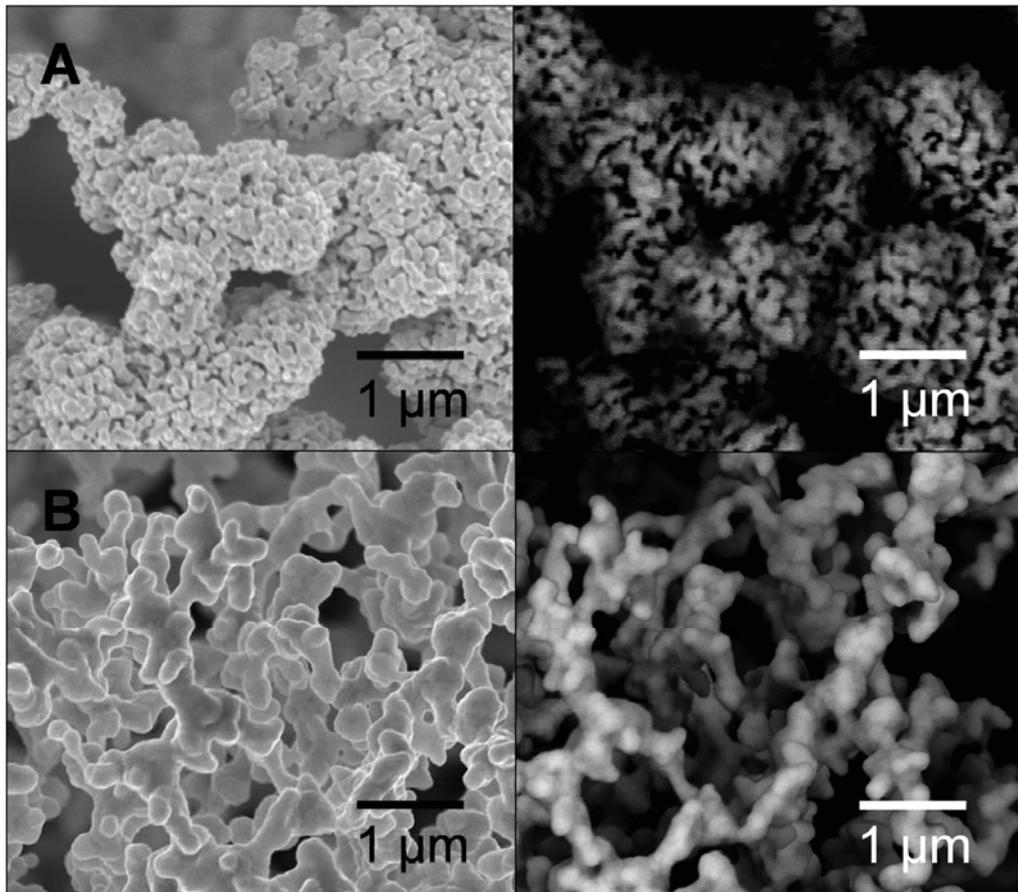


Abbildung 4.3: SEM-Aufnahmen von Aerogelen aus Goldpartikeln hergestellt mit 40  $\mu\text{L}$  1 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (A) und mit 20  $\mu\text{L}$  5 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (B) aufgenommen im Sekundärelektronen- (links) und im Rückstreumodus (rechts) bei derselben Vergrößerung.

Vergleich mit den Aufnahmen im metallsensitiven Rückstreumodus (siehe Abbildung 4.3) lässt vermuten, dass die Morphologie der Gele metallischen Ursprungs ist, da sich die Aufnahmen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die ursprünglich 3-5 nm großen Goldnanopartikel sind zu Aggregaten (sogenannten Sekundärpartikeln) zusammengewachsen. Diese bilden ein poröses Netzwerk, welches über mehrere Mikrometer eine homogene Verteilung aufweist. Der Durchmesser der Sekundärpartikel liegt bei etwa 100 nm im Falle der Proben, die mit 40  $\mu\text{L}$  1 %iger Wasserstoffperoxidlösung hergestellt worden ist (A). Die Sekundärpartikel im Fall B (20  $\mu\text{L}$  5 %iger Wasserstoffperoxidlösung) sind mit einem Durchmesser von 200-300 nm sogar noch größer. Alle getrockneten Proben mit 20 bis 100  $\mu\text{L}$  5 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung weisen eine vergleichbare Morphologie auf. Im Fall A wird beobachtet, dass die Sekundärpartikel ihrerseits Agglomerate in der Größe von 1-2 Mikrometern ausbilden (sogenannte Tertiärpartikel), welche letztendlich die homogen verteilten Netzwerke ausbilden.

### **Silber**

Zur Herstellung von Silberhydrogelen werden Experimente mit Ethanol, Wasserstoffperoxid und Natriumcitrat durchgeführt. Zum Aufkonzentrieren der Silbernanopartikellösungen kommt bei diesen Experimenten das Verfahren ZF zum Einsatz. Die Experimente mit den Destabilisierungsmitteln Ethanol und Natriumcitrat führen zu keiner Gelbildung und sind daher im Anhang tabellarisch aufgeführt (Kapitel 6 Tabelle 6.4).

Zu je 0.5 mL aufkonzentrierter Silberlösung werden 0.2 mL einer 30, 3, 0.3, 0.03, 0.003 und 0.0003 %igen Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Weiterhin werden 0.4 mL der Nanopartikellösung mit 0.3 mL 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt.

Es wird beobachtet, dass die Partikelgröße in oft gewaschenen Silberlösungen auch ohne Zugabe von Destabilisierungsmittel innerhalb weniger Wochen immer weiter zunimmt, bis die Partikel ohne Gelbildung ausfallen. Bezüglich der Zugabe von Wasserstoffperoxid wird beobachtet, dass, verglichen mit dem Fall ohne DSM, die Destabilisierung der gewaschenen Silberproben stark beschleunigt ist. Die Probe mit einer gewaschenen Silberlösung und 3 %igem Wasserstoffperoxid bildet einen krümeligen Niederschlag, welcher überkritisch getrocknet und mittels SEM charakterisiert wird (siehe Abbildung 4.4) und sich als Gel aus Partikeln mit Durchmessern von 50 bis 100 Nanometern erweist. Der Durchmesser der ursprünglichen Kolloide beträgt nur etwa 3-9 nm, sodass auch hier eine Agglomeration oder Umformung der Partikel zu Sekundärpartikeln erfolgt sein muss. Auch diese Gelstruktur ist über viele Mikrometer homogen.

#### 4.1.2 Bimetallische Gele

Im Folgenden werden die Versuche zur Gelbildung von Mischungen aus Nanopartikellösungen zweier unterschiedlicher Metalle dargestellt<sup>1</sup>. Zuerst werden die Versuche aus Gold- und Silbernanopartikel-mischungen aufgeführt, da zu Gold-Silber-Aerogelen die ausführlichste Charakterisierung vorliegt. Danach werden die Experimente dargestellt, die mit anderen Materialkombinationen durchgeführt wurden. Die Nanopartikellösungen werden wie im obigen Kapitel beschrieben mittels ZF aufkonzentriert, mit dem Unterschied, dass alle Proben vor dem Filtern genau zwei mal gewaschen werden. Zu der Mischung der beiden Lösungen wird das Destabilisierungsmittel zugegeben.

---

<sup>1</sup>Die Versuche zur Herstellung bimetallischer Aerogele wurden 2008 im Rahmen ihrer Bachelorarbeit von Anne-Kristin Herrmann an der Technischen Universität Dresden durchgeführt.

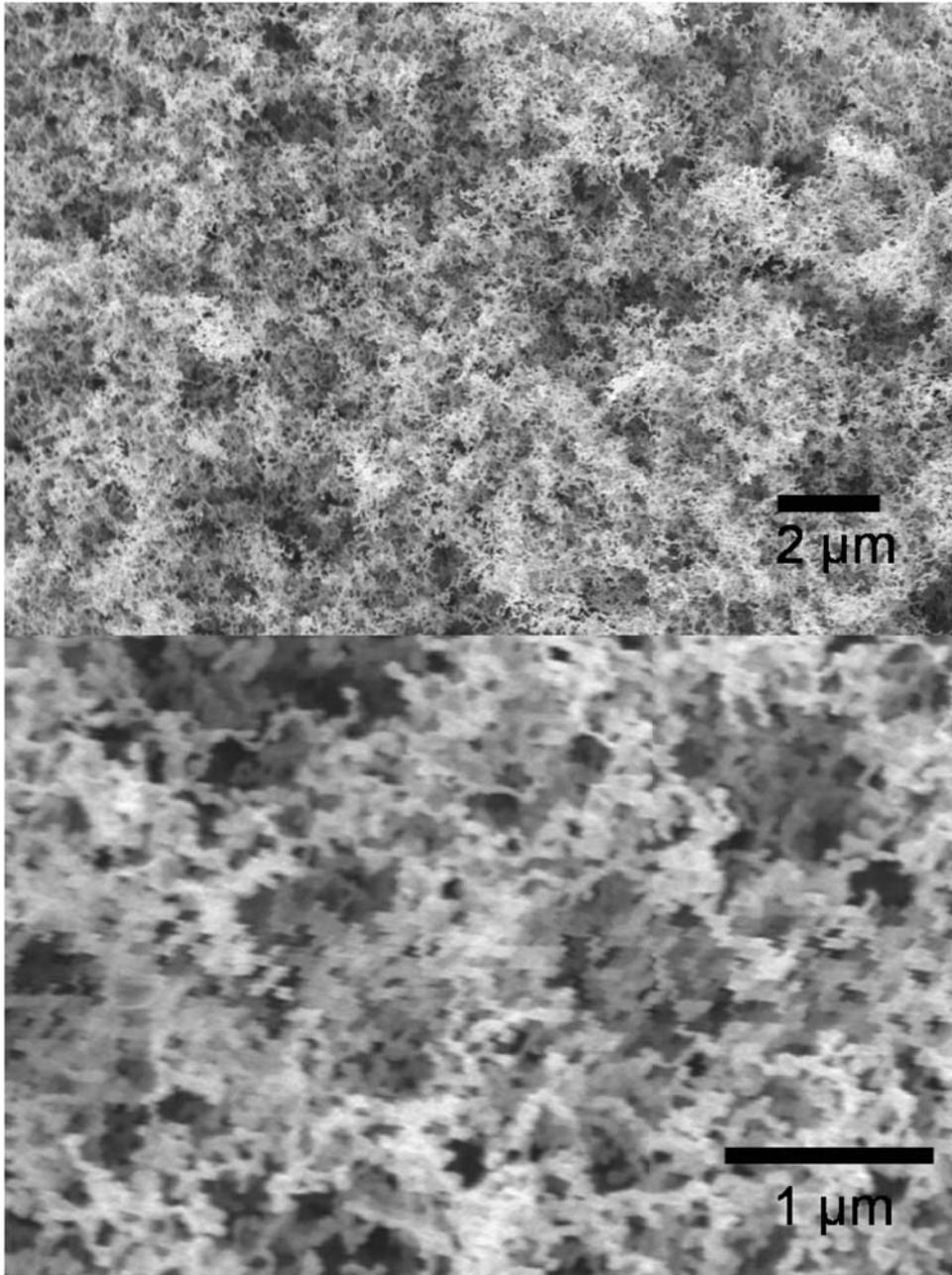


Abbildung 4.4: SEM-Aufnahmen eines Silberaerogels in unterschiedlichen Vergrößerungen hergestellt mit einer gewaschenen Silbernanopatikellösung und 3 %igem Wasserstoffperoxid.

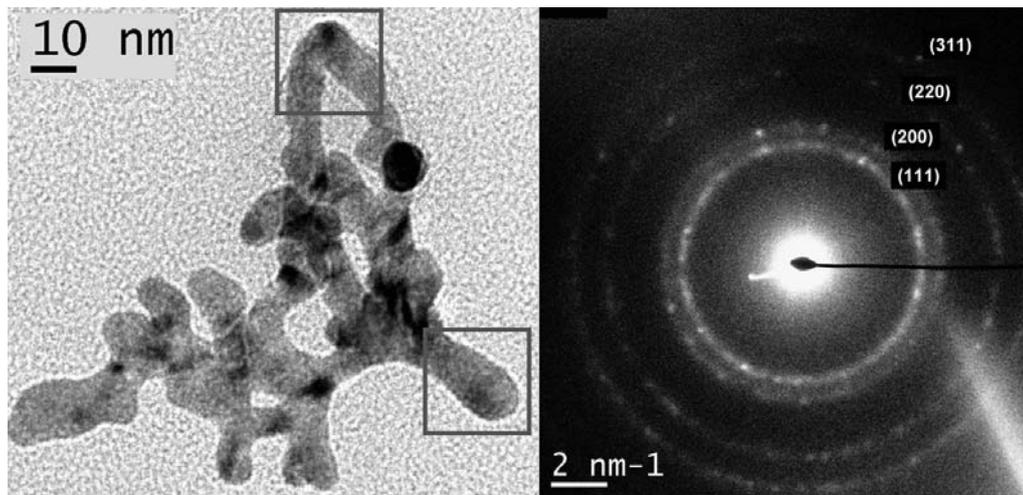


Abbildung 4.5: TEM- und Elektronenbeugungsaufnahme eines bimetallichen Gold-Silber-Hydrogels, welches durch Zugabe von 30 %igem Wasserstoffperoxid synthetisiert, im Ultraschallbad in Methanol für 2 h zerkleinert und auf einem TEM-Probenträger eingetrocknet wurde.

### Gold und Silber

Die Darstellung von Gold-Silber-Hydro- und Aerogelen kann mit Ethanol, Wasserstoffperoxid und ohne Zugabe eines Destabilisierungsmittels erfolgen. Die Zugabe von Natriumcitrat führt dagegen zu keiner Gelbildung. Die mit Gold- und Silbernanopartikellösung durchgeführten Experimente sind im folgenden aufgeführt.

**Wasserstoffperoxid als Destabilisierungsmittel:** Zu einer Mischung aus 0.5 mL Gold- und 0.5 mL Silbernanopartikellösung werden je 0.4 mL 30 %iges und 0.03 %iges Wasserstoffperoxid gegeben. Desweiteren wird eine Mischung aus je 0.25 mL Gold- und Silberlösung und 1 mL 30 %igem Wasserstoffperoxid angesetzt. Zudem werden aus den Gold- und Silbernanopartikellösungen Volumenverhältnisse von 1:2 und 1:10 angesetzt, welche mit 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt werden.

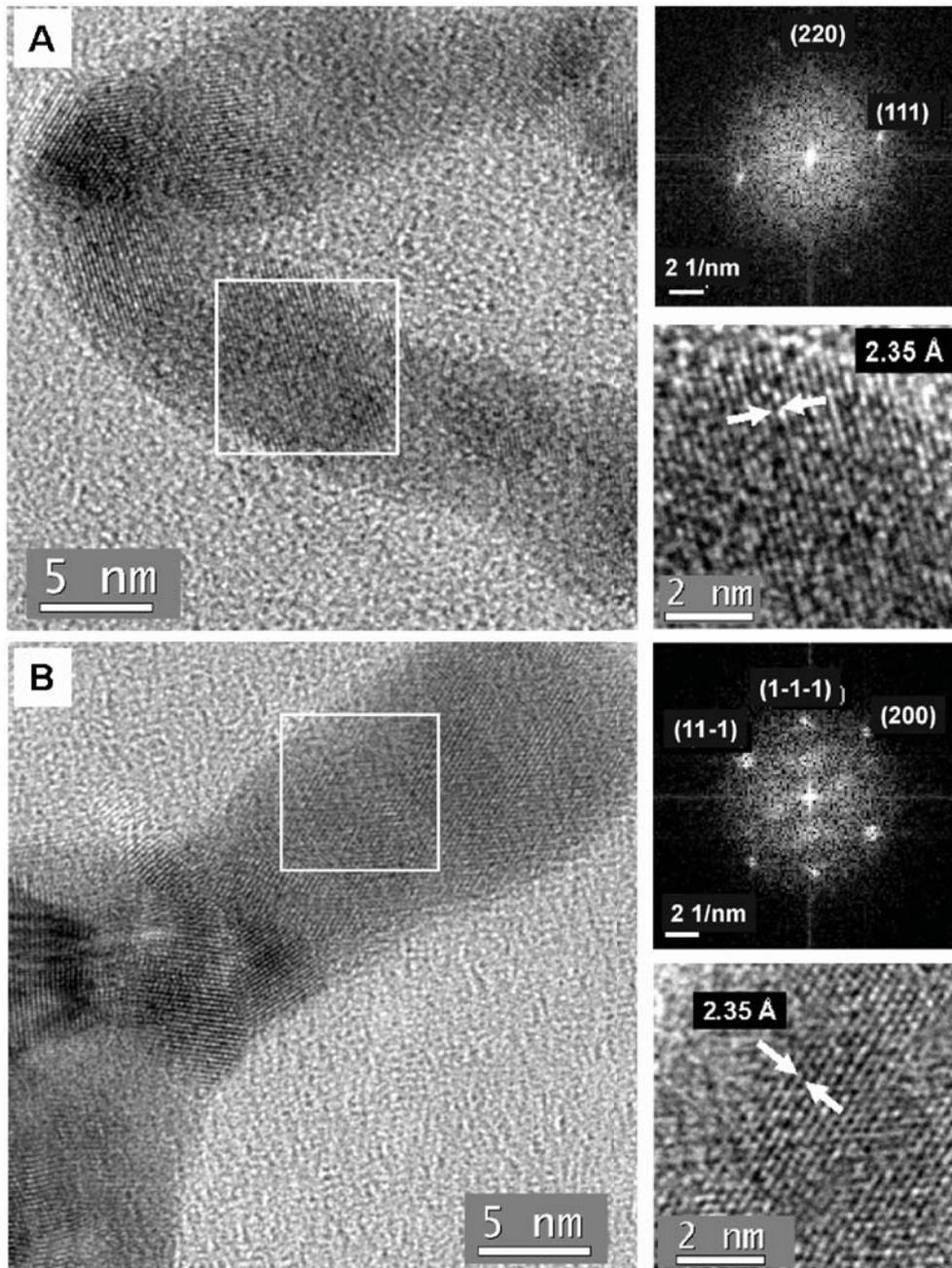


Abbildung 4.6: HRTEM-Aufnahmen eines bimetallichen Gold-Silber-Hydrogels, welches durch Zugabe von 30 %igem Wasserstoffperoxid synthetisiert, im Ultraschallbad in Methanol für 2 h zerkleinert und auf einem TEM-Probenträger eingetrocknet wurde.

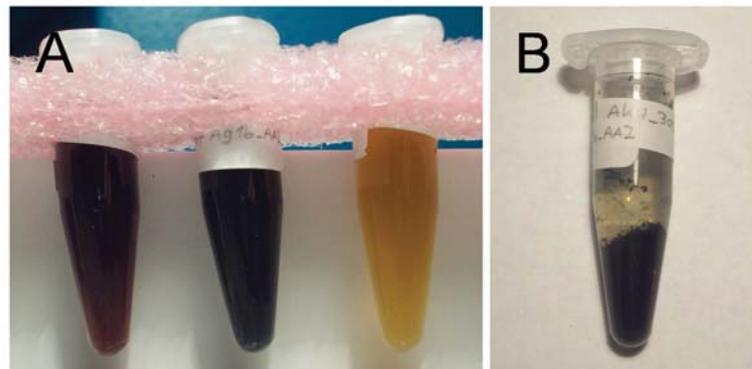


Abbildung 4.7: Foto einer konzentrierten Gold- (links), Silber- (rechts) und gemischten (Mitte) Nanopartikellösung nach der Wasserstoffperoxidzugabe (A) und des resultierenden Gold-Silber-Hydrogels (B). Die Probe wurde mit 0.5 mL Gold- und 0.5 mL Silberkolloid sowie 0.4 mL 0.03 %igem Wasserstoffperoxid hergestellt.

Nach neun Tagen ist aus der Probe aus Gold- und Silbernanopartikeln und unverdünntem Wasserstoffperoxid ein fast schwarzes Gel geworden, ebenso nach 12 Tagen die Gold-Silber-Probe mit 0.03 %igem Wasserstoffperoxid (siehe Foto in Abbildung 4.7).

Abbildung 4.5 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopaufnahme eines Stückchens eines solchen Hydrogels, sowie eine Elektronenbeugungsaufnahme einer solchen Struktur. Die Elektronenbeugungsringe können den typischen Gitterabständen von Gold (und Silber) mit 0.237 nm (111), 0.205 nm (200), 0.147 nm (220) und 0.123 nm (311) zugeordnet werden. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Metallen ist nicht möglich. An unterschiedlichen Gelfragmenten ergeben sich ähnliche Elektronenbeugungsmuster. Die Bereiche in den markierten Ausschnitten sind in Abbildung 4.6 in Hochauflösung dargestellt. Die netzwerkartige Struktur ist polykristallin und besteht aus stark verzweigten Nanodrähten, deren Durchmesser drei bis zwölf Nanometer betragen. In Abbildung 4.6

rechts sind jeweils Vergrößerungen und Fouriertransformationen (FFTs) der Ausschnitte aus den linken TEM-Aufnahmen dargestellt. Die erhaltenen Gitterabstände stimmen mit den Literaturwerten für Gold und Silber überein. Eine Differenzierung zwischen den beiden Elementen ist nicht möglich.

Die gezeigten Daten weisen darauf hin, dass die Struktur weitgehend aus Gold und Silber besteht. Dennoch werden auch vereinzelt kristalline Domänen beobachtet, welche diesen beiden Edelmetallen nicht zugeordnet werden können. Für verlässliche Aussagen über mögliche andere vorliegende Gold- oder Silberverbindungen sollten daher Elektronenbeugungsaufnahmen an größeren Gelfragmenten oder Röntgendiffraktogramme der makroskopischen Aerogele erzeugt werden.

Die Beobachtung eines stark verzweigten dünnen hochporösen Netzwerks lässt sich auch anhand der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen überkritisch getrockneter Aerogele bestätigen (siehe Abbildungen 4.8 und 4.9). Es zeigt sich, dass die mittleren Dichten der Proben über viele Mikrometer weitgehend homogen sind. Wie den beiden SEM-Aufnahmen zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Morphologien der beiden schwarzen Aerogele, welche mit unterschiedlicher Wasserstoffperoxidkonzentration synthetisiert wurden, nicht wesentlich. In beiden Fällen sind offenbar die ursprünglich nahezu sphärischen Nanopartikel zu einem hochporösen Netzwerk aus Nanodrähten zusammengewachsen. Somit lässt sich festhalten, dass sich die Wasserstoffperoxidkonzentration hauptsächlich auf die Gelbildungsdauer und weniger auf die Morphologie auswirkt. Die Elementverteilung aus EDX-Messungen (siehe Abbildung 4.10 b) zeigt, dass Gold und Silber über die gesamte Probe gleichmäßig verteilt vorliegen. Das mittlere atomare Verhältnis von Silber:Gold beträgt 0.57:0.43.

In einem weiteren Versuch wird die Aerogelsynthese hochskaliert, indem

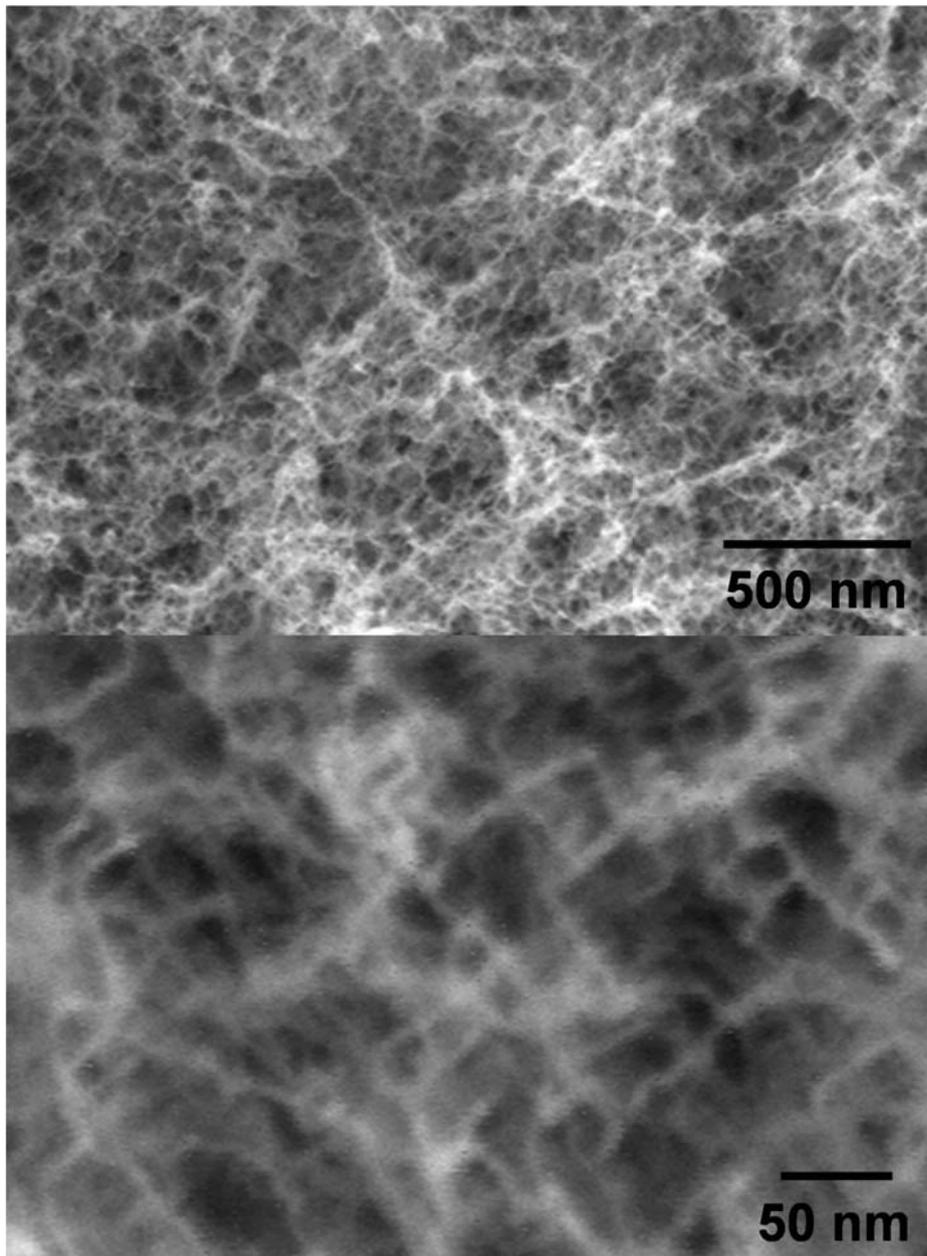


Abbildung 4.8: SEM-Aufnahmen eines bimetallichen Aerogels, hergestellt aus 0.5 mL Silber-, 0.5 mL Goldkolloid sowie 0.4 mL einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung, in unterschiedlichen Vergrößerungen.

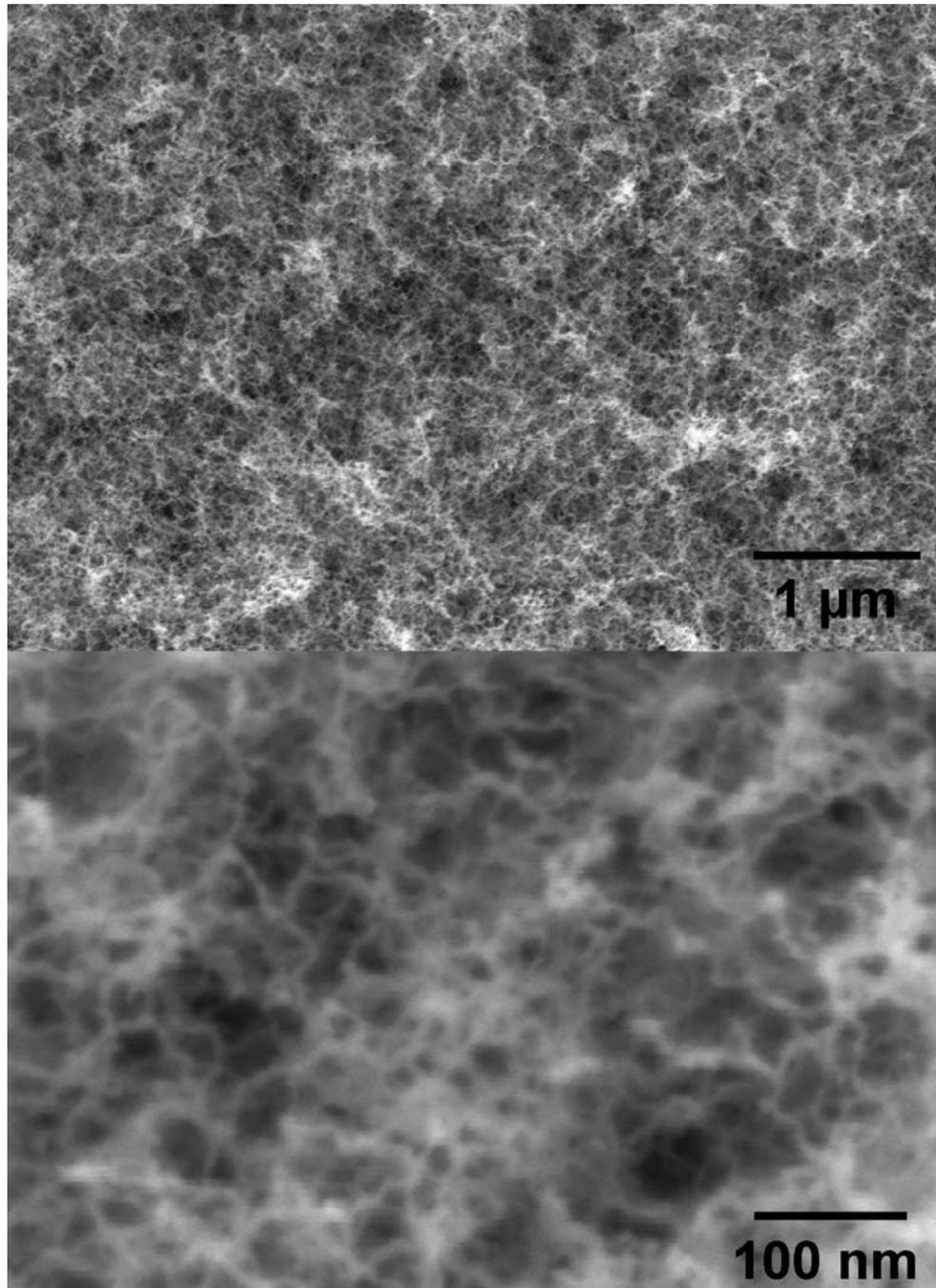


Abbildung 4.9: SEM-Aufnahmen eines bimetallicen Aerogels, hergestellt aus 0.5 mL Silber-, 0.5 mL Goldkolloid sowie 0.5 mL einer 0.03 %igen Wasserstoffperoxidlösung, in unterschiedlichen Vergrößerungen.

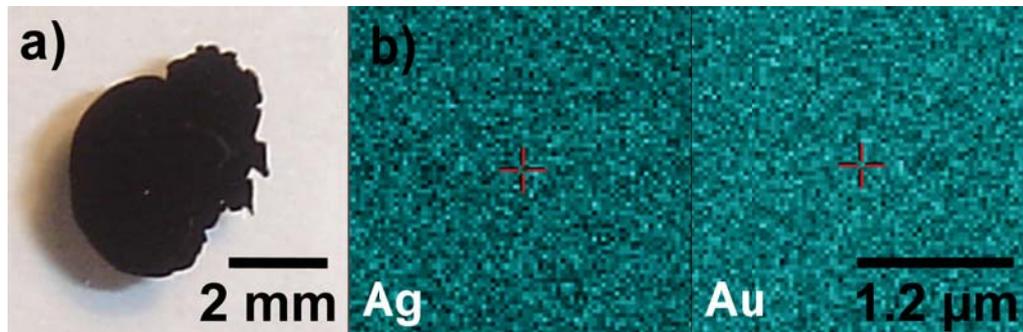


Abbildung 4.10: (a) Foto eines Gold-Silber-Aerogels, hergestellt mit je 0.5 mL beider Nanopartikellösungen und 0.4 mL 30 %igen Wasserstoffperoxids, und (b) laterale Elementverteilung (*EDX-Mapping*) von Gold und Silber derselben Probe (Schwarz: Element an entsprechendem Ort nicht vorhanden, Blau: Element vorhanden).

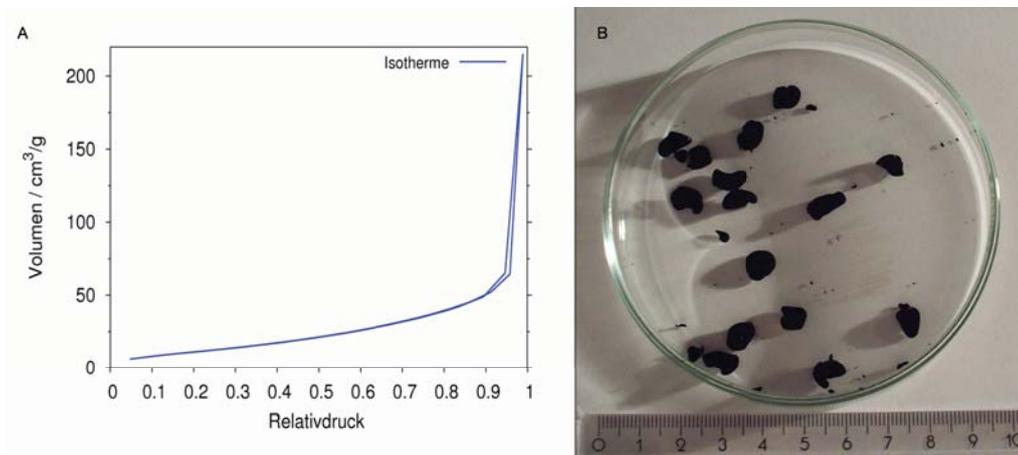


Abbildung 4.11: Stickstoffadsorptionsisotherme (A) eines Gold-Silber-Aerogels (hergestellt mit  $H_2O_2$ ) nach Aktivierung bei 50 °C und Foto der zugehörigen hochskalierten Aerogelcharge.

je 8.5 mL der Nanopartikellösungen miteinander vermischt, mit 6.8 mL 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt und die resultierende Lösung zur Gelbildung in 16 Proben mit jeweils 1.4 mL aufgeteilt wird. Mittels Stickstoffphysisorptionsmessung und Analyse der erhaltenen Adsorptionsisotherme nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) [178] an dreizehn der entstandenen Gele, welche nach einer Stunde Aktivierung bei 50 °C eine Gesamtmasse von 30 mg besitzen, ergibt sich eine Oberfläche von 48 m<sup>2</sup>/g (siehe Abbildung 4.11 A). Aktivierung bei normalerweise üblichen 100 °C bewirkt allerdings eine Veränderung der Probe, sodass die Oberfläche nur noch 18 m<sup>2</sup>/g beträgt.

Unter der Approximation einer sphärischen Geometrie eines Aerogels und Abschätzung des mittleren Durchmessers zu 6 nm (siehe Abbildung 4.11 B) kann mit Hilfe der Masse der aktivierten Probe ( $m_{Gel} = 0.030$  g) die mittlere Dichte zu 20 mg/cm<sup>3</sup> bestimmt werden, was etwa 1/730 der gemittelten Dichte aus makroskopischem Gold und Silber ( $\rho_{(Au+Ag)/2} = 14.9$ ) entspricht. Unter der Annahme eines mittleren Nanodrahtradius von  $r_Z = 3.5$  nm lässt sich die Geloberfläche (Zylinderoberfläche)  $A_Z$  mit folgender Gleichung abschätzen:

$$A_Z = \frac{2 \cdot m_{Gel}}{\rho_{(Au+Ag)/2} \cdot r_Z}$$

Dies ergibt eine Aerogeloberfläche von 38 m<sup>2</sup>/g. Der Vergleich der mittels Tubusmodell abgeschätzten Oberfläche und der Ergebnisse aus der Stickstoffphysisorptionsmessung ergibt eine relativ gute Übereinstimmung. Der etwas größere Wert aus der BET-Analyse lässt sich durch Abweichungen der realen Struktur vom idealisierten Tubus erklären.

**Ethanol als Destabilisierungsmittel:** Zu einer Mischung aus 0.5 mL Gold- und 0.5 mL Silbernanopartikellösung werden je 0.4 mL Ethanol (p.a.) und 1 %iges Ethanol gegeben. Desweiteren wird eine Mischung aus

je 0.25 mL Gold- und Silberlösung und 0.2 mL 10 %igem Ethanol angesetzt. Weiterhin werden die Gold- und Silbernanopartikellösungen in Volumenverhältnissen von 10:1, 2:1, 1:2 und 1:10 angesetzt, welche mit Ethanol versetzt werden.

Nach neun Tagen ist die Probe aus Gold- und Silbernanopartikeln und unverdünntem Ethanol zu einer schwarzen Struktur geliert, nach 12 Tagen die Gold-Silber-Probe mit 1 %igem Ethanol. Proben mit doppelt soviel Silber- als Goldlösung bilden ebenfalls Hydrogele.

In Abbildung 4.12 sind SEM-Aufnahmen eines Gold-Silber-Aerogels, synthetisiert aus 1 mL einer Mischung aus Gold- und Silbernanopartikeln und 0.4 mL 1 %igem Ethanol, dargestellt. Aus den Aufnahmen ist erkennbar, dass es sich auch hier um eine hochporöse Struktur bestehend aus einem Netzwerk aus stark verzweigten Nanodrähten mit weniger als zehn Nanometern Durchmesser handelt. Die Struktur besitzt über viele Mikrometer eine etwa konstante Dichte und ist somit weitgehend homogen.

**Natriumcitrat als Destabilisierungsmittel:** Zu einer Mischung aus 0.5 mL Gold- und 0.5 mL Silbernanopartikellösung werden je 0.4 mL 10, 5 und 0.1%iges Natriumcitrat gegeben.

Nach einem Monat lässt sich noch keine Destabilisierung beobachten. Ein möglicher Grund hierfür ist die erhöhte Stabilisierung der Silbernanopartikel durch das Natriumcitrat (siehe Kapitel 4.1.1).

**Kein Destabilisierungsmittel:** 0.5 mL Gold- werden mit 0.5 mL Silbernanopartikellösung vermischt. Weiterhin werden Volumenverhältnisse von 1:2, 1:10 und 1:100 angesetzt. Außerdem werden analoge Lösungen angesetzt, bei denen die jeweils zweite Komponente durch ein entsprechendes Volumen deionisierten Wassers ersetzt wird.

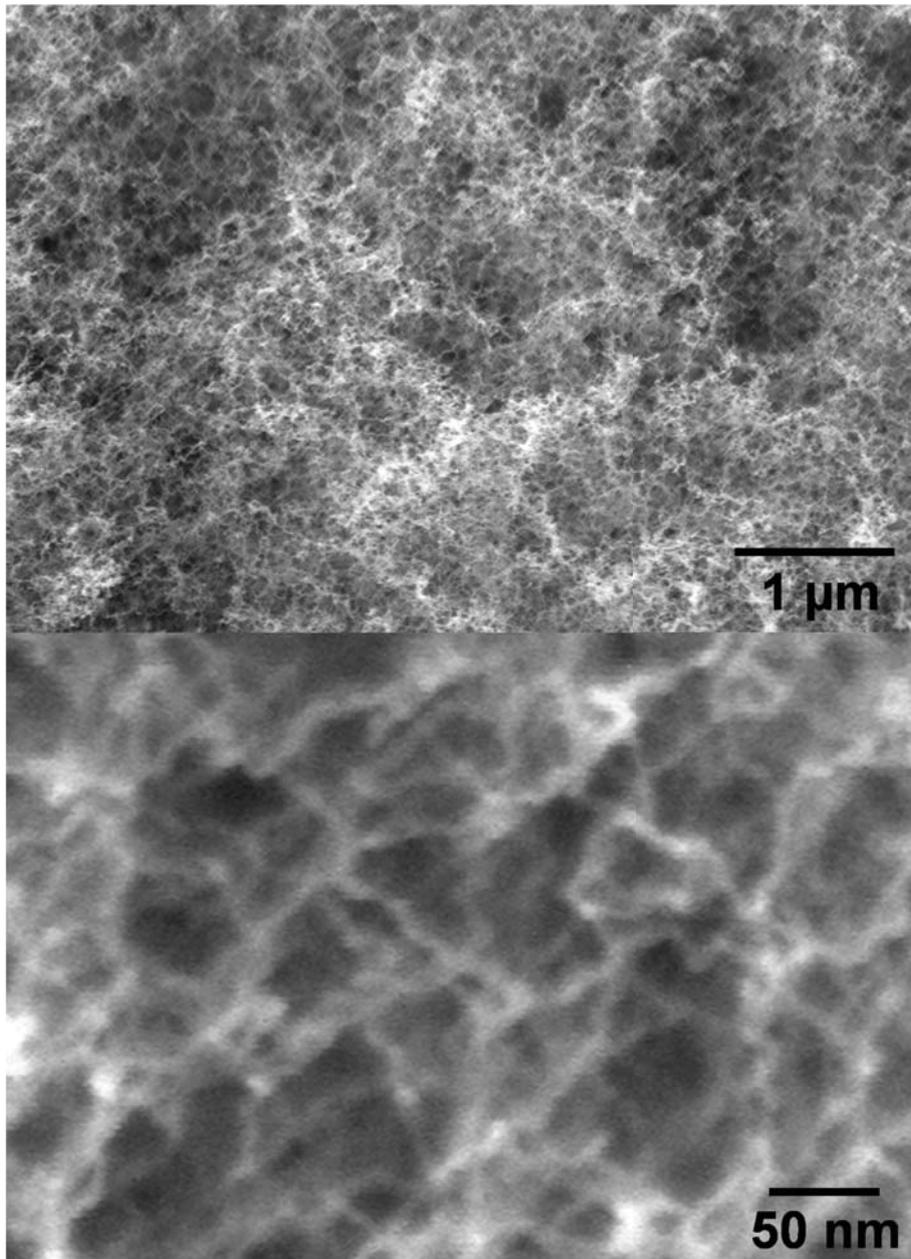


Abbildung 4.12: SEM-Aufnahmen eines bimetallics Gels hergestellt aus 0.5 mL Gold- und 0.5 mL Silbernanopartikel- sowie 0.4 mL einer 1 %igen Ethanol-lösung in unterschiedlichen Vergrößerungen.

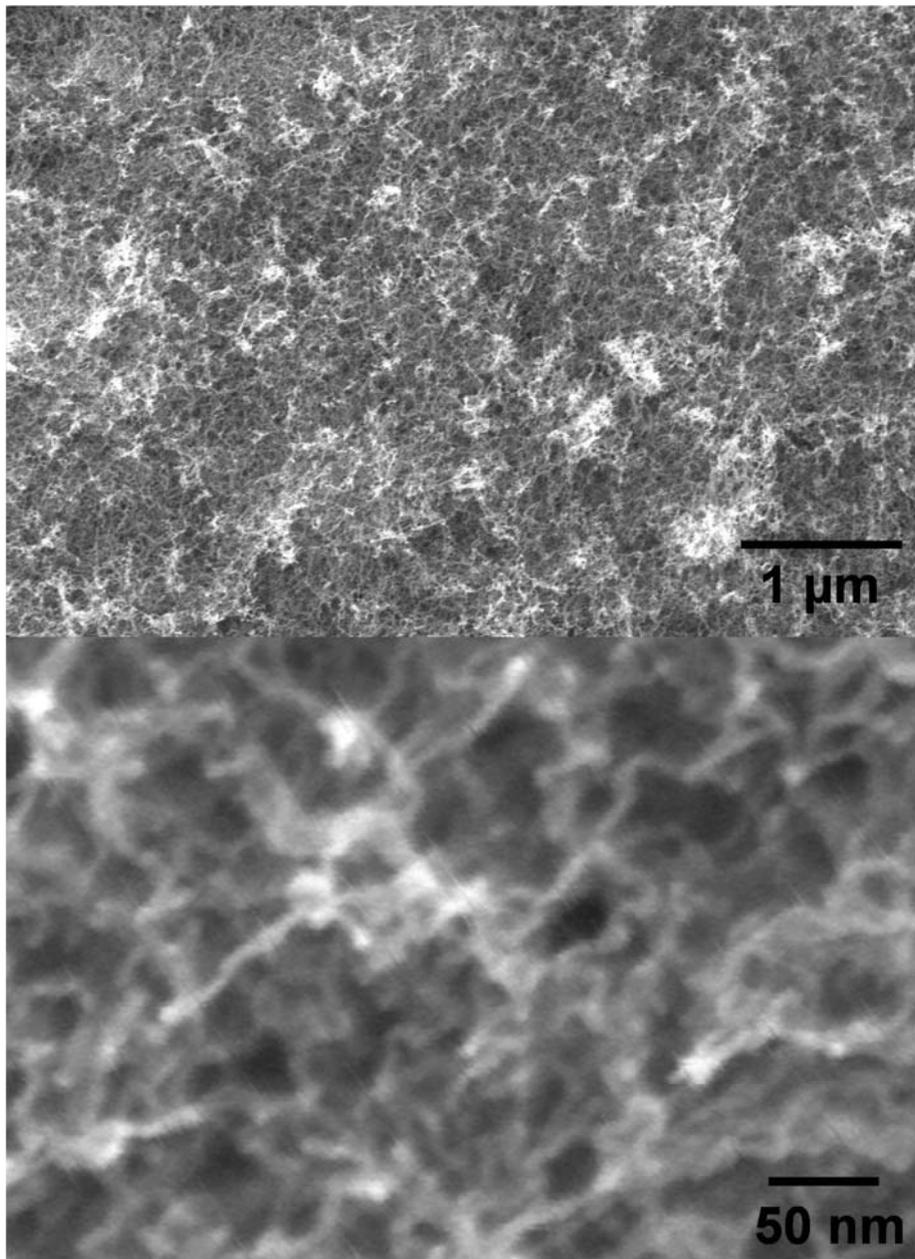


Abbildung 4.13: SEM-Aufnahmen eines bimetallicen Gels ohne Destabilisierungsmittel in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Nach 15 Tagen ist die Gold-Silber-Probe, welche im Volumenverhältnis 1:1 gemischt wurde, geliert. Proben mit doppelt soviel Silber- als Goldlösung bilden ebenfalls Hydrogele, während bei anderen Volumenverhältnissen der beiden Nanopartikellösungen keine Gelbildung beobachtet wird.

In Abbildung 4.13 sind SEM-Aufnahmen von Aerogelen, welche ohne Destabilisierungsmittel synthetisiert wurden, in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Auch in diesem Fall handelt es sich um ein stark verzweigtes Netzwerk aus Nanodrähten mit Durchmessern kleiner als zehn Nanometer, und auch hier scheint die Struktur über viele Mikrometer homogen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass der Zusatz eines Destabilisierungsmittels zur Gelbildung aus gemischten Gold- und Silbernanopartikellösungen prinzipiell nicht notwendig ist und lediglich dazu führt, dass sich der Gelbildungsprozess um wenige Tage verkürzt.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass sich bei der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der oben aufgeführten Versuche zur Gelbildung aus bimetallic Systemen lediglich eine zeitliche Varianz weniger Tage ergab. Analog behandelte Proben aus denselben Ausgangssynthesen und demselben Aufkonzentrationsprozess zeigen keine zeitliche Varianz in der Gelbildung auf sondern verhalten sich exakt gleich. Zwischenzeitliche Behandlung im Ultraschallbad oder im Rüttler beschleunigt den Gelbildungsprozess, was aber noch genauer untersucht werden muss. Stärker gewaschene Lösungen zeigen schnellere Gelbildung. Weiterhin gibt es Hinweise auf eine starke Abhängigkeit des Gelbildungsprozesses von der Umgebungstemperatur während der Lagerung. Dagegen wurde eine gleiche Gelbildungsdauer bei Proben mit einem Gesamtvolumen von 0.1 und 1.5 mL beobachtet, was zeigt, dass der Gelbildungsprozess nicht oder nur wenig vom Gesamtvolumen

men abhängt. Die Gele, welche zu Beginn ein Volumen besitzen, das etwa dem der Flüssigkeit entspricht, ziehen sich im Laufe einiger Tage immer weiter zusammen. Nach der überkritischen Trocknung besitzen sie etwa 0.1 mL äußeres Volumen.

### Kombinationen aus anderen Materialien

In Tabelle 4.1 sind alle weiteren Versuche aufgeführt, welche mit gewaschenen Nanopartikellösungen unterschiedlicher Metalle durchgeführt worden sind. Hydro- und Aerogele konnten lediglich aus einer Mischung aus Silber- und Platinnanopartikeln gewonnen werden. Es wird daher angenommen, dass das Silber bei der Gelentstehung eine wichtige Rolle spielt.

$H_2O_2$	$EtOH$	kein DSM	Kombination
0	0	0	Au - Pt
0	0	0	Au - Pd
NaN	Gel	Gel	Ag - Pt
0	0	0	Ag - Pd
0	0	0	Pd - Pt

Tabelle 4.1: Übersicht der Versuche zur Gelbildung aus unterschiedlichen gewaschenen Nanopartikelmischungen. Es wurden von jeder Nanopartikelkomponente 0.25 mL vermischt. 0.2 mL Destabilisierungsmittel DSM (entweder 30 %iges Wasserstoffperoxid oder 1 %iges Ethanol) oder kein DSM werden zugegeben. NaN: keine Daten vorhanden, O: kein Hydrogel entstanden, Gel: Hydrogel (nach etwa zwei Wochen).

### 4.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit den in Kapitel 4.1.1 genannten Destabilisierungsmitteln gelartige Strukturen unterschiedlicher Morphologien aus Platin, Gold und Silber hergestellt werden können. Platinaerogele werden durch die Zugabe von Ethanol zu einer mittels

RV konzentrierten Nanopartikellösungen synthetisiert und sind aufgrund ihrer sehr feinen und homogenen Morphologie vielversprechende Strukturen für den Einsatz in der Gasphasenkatalyse. Dagegen lassen sich Goldaerogele bisher nur aus Sekundär- und Tertiärpartikelnetzwerken unter Zusatz von Wasserstoffperoxid herstellen. Der Einfluss anderer Destabilisierungsmittel sollte aufgrund mehrfach aufgetretener, wahrscheinlich mikrobiologischer Infektionen unter sterilen Bedingungen wiederholt werden, um verlässliche Aussagen treffen zu können. Gele aus Silbernanopartikellösungen werden mittels ZF und ebenfalls Zugabe von Wasserstoffperoxid unter Bildung von Sekundärpartikeln mit 50 - 100 nm Durchmesser synthetisiert.

Es wird vermutet, dass das Verfahren RV zu einer schlechten Reproduzierbarkeit bei der Synthese der monometallischen Hydrogele führt, da die Nanopartikellösungen bei der vorliegenden Art der Aufkonzentration in einer immer höher konzentrierteren Ionenlösung vorliegen und teilweise während des Aufkonzentrierens Agglomerate bilden, sodass die Nanopartikelkonzentrationen der aufkonzentrierten, gefilterten Lösungen stark variieren können. Die Reproduzierbarkeit bezüglich der Dauer und der Morphologie der Gelbildung sollte daher gesondert untersucht werden, um eindeutige Aussagen treffen zu können. Zum Verfahren ZF lässt sich festhalten, dass während des Aufkonzentrierens und Waschens mittels Zentrifugenfilter bei Goldnanopartikeln die Stabilität in Lösung stark erhöht, dieser Prozess bei Silbernanopartikellösungen einen gegenteiligen Effekt hat, sodass hier offenbar die Silbernanopartikel mit der Zeit immer größer werden. Goldnanopartikellösungen, welche mittels Zentrifugenfilter aufkonzentriert werden, zeigen keine nennenswerte Gelbildung.

Die Hydro- und Aerogele aus bimetallicen Kolloidlösungen unterscheiden sich von den monometallischen sowohl im Gelbildungsverhalten als

auch in ihrer Morphologie. Hier bilden sich aus gewaschenen Lösungen schneller Gele, wogegen die Zugabe von Natriumcitrat deren Bildung verhindert. Auch wird eine Gelbildung allein durch Mischen der beiden aufkonzentrierten Gold- und Silbernanopartikellösungen, d.h. ohne Destabilisierungsmittelzugabe, beobachtet. Die bimetallischen Gele aus Silber und Gold bzw. Platin sind schwarz und weisen eine netzwerkartige Morphologie mit Durchmessern im Größenbereich der ursprünglichen Nanopartikel auf, allerdings sind in Elektronenmikroskopaufnahmen keine Einzelpartikel mehr erkennbar, sondern stark verzweigte polykristalline, zusammengewachsene Nanodrähte. Bimetallische Hydrogele können bisher nur aus gemischten Nanopartikellösungen von Gold und Silber bzw. Platin und Silber hergestellt werden. Es wird vermutet, dass sich das Silber in Abwesenheit von Citrat langsam umformt und mit Gold oder Platin ein Netzwerk ausbildet. Der genaue Mechanismus muss aber durch weitere Experimente geklärt werden. Die Oberfläche eines Gold-Silber-Aerogels wird zu  $47 \text{ m}^2/\text{g}$  mittels Stickstoffphysisorptionsmessung und BET-Analyse bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung für ein tubusartiges Netzwerk aus Gold und Silber mit einem Durchmesser von sieben Nanometern ( $38 \text{ m}^2/\text{g}$ ) steht.

Diese Hydro- und Aerogele aus monometallischen und bimetallischen Nanopartikellösungen sind erste Ansätze für hochporöse templatfreie Katalysatoren. Die Oberflächen sind zwar im Vergleich zu anderen hochporösen Strukturen noch relativ niedrig, jedoch besteht in den hier vorgliegenden Systemen fast die gesamte Oberfläche aus Übergangsmetall. Daher besitzen diese Strukturen hohes Potential für den Einsatz in der heterogenen Gasphasenkatalyse.

## 4.2 Hybride Strukturen aus Metallnanopartikeln und Pilzmycel

Die Kombination aus lebenden Strukturen mit neuartigen Materialien, wie zum Beispiel in der Zell-Halbleiterkopplung realisiert [179] oder auch biomimetisch durch die Verwendung kleiner biologischer Formen als Template für nanotechnologische Anwendungen, ist ein zentrales Thema moderner Forschung. Dabei wurden bereits Komposite synthetisiert bestehend aus magnetischen oder halbleitenden Nanopartikeln, welche in Überstrukturen aus Bakterien eingebracht wurden [180]. Bisher besteht der Hauptteil an Arbeiten zu Nanopartikel-Biomaterial-Hybridstrukturen in der Immobilisierung funktionalisierter Goldnanopartikel auf Bakterien. Beispielsweise wurden stark elektrisch leitfähige Materialien hergestellt, indem mit Lysin-bedeckte Goldnanopartikel auf *Bacillus cereus* angeordnet wurden [181]. Auch konnte gezeigt werden, dass mit Cetyltrimethylammoniumbromid funktionalisierte Goldnanopartikel unterschiedlicher Formen (beispielsweise Stäbchen) auf die Oberfläche von Bakterien aufgebracht werden können [182]. Andere Techniken zur kontrollierten Anordnung von Goldnanopartikeln wurden mittels DNA-Modifizierung der Partikeloberfläche erreicht, wobei Kieselalgen und Pilze als Template verwendet wurden [183, 184]. Erst vor kurzem gelang das Wachstum von Pilzen direkt in mit Natriumglutamat synthetisierten Goldnanopartikelösungen [185]. Dabei wurde Goldablagerung auf den Pilzen beobachtet. Die resultierende Hybridstruktur hatte die optischen und elektrischen Eigenschaften von makroskopischem Gold. Sugunan *et al.* vermuten eine durch das Natriumglutamat ernährungsbedingte Anlagerung der Nanopartikel an das Pilzmycel. Demnach sollte Pilzwachstum in nach Kapitel 2 hergestellten sogenannten Verarmungsmedien nicht möglich sein. Dennoch wurden in der hier vorliegenden Arbeit in einigen Citrat stabilisier-

ten Goldnanopartikellösungen nach einiger Zeit rot-braune Hybridstrukturen beobachtet, die sich als *Penicillium citreonigrum* mit einer Hülle aus separat vorliegenden Goldnanopartikeln identifizieren ließen.

Pilze finden in der heutigen Industrie Anwendungen in der Herstellung von Antibiotika, Farbstoffen und bestimmten Chemikalien wie zum Beispiel Citronensäure, und auch einige Hefepilze werden beispielsweise aufgrund ihrer Fähigkeit zur alkoholischen Gärung zum Nutzen der Menschheit eingesetzt. Durch in Edelmetallnanopartikellösungen wachsende Pilze, welche die Nanopartikel separat vorliegend an ihrer Oberfläche anlagern, könnte sich eine weitere Anwendung als kostengünstiges Trägersubstrat in der heterogenen Katalyse eröffnen, da Pilzmycel im Allgemeinen eine stabile, großflächige und leicht durchströmbare Morphologie besitzt. Daher wird im Folgenden das Wachstum unterschiedlicher Pilze in Citrat stabilisierten Goldnanopartikellösungen untersucht. Danach werden die Experimente mit Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikellösungen beschrieben. Im Anschluss wird anhand der Reaktion von Hexacyanoferrat und Thiosulfat überprüft, ob ein derart synthetisiertes Platin-Pilz-Hybrid katalytische Aktivität besitzt. [66]

#### 4.2.1 Pilzmycel in Nanokristalllösung

Zur Untersuchung des Wachstums verschiedener Pilze in Goldnanopartikellösungen werden zunächst die in Kapitel 2.1 synthetisierten Nanokristalllösungen durch Filtrieren (0.22  $\mu\text{m}$  Porengröße, Milex-MP) sterilisiert<sup>1</sup>. Es wird eine Auswahl an unterschiedlichen Pilzen bestehend aus *Bjerkandera adusta*, *Nematoloma frowardii*, *Neurospora crassa*, *Tri-*

---

<sup>1</sup>Das Sterilisieren der Lösungen, das Implantieren und Kultivieren der Pilze in den Nähr- und Nanopartikellösungen sowie die Mikroskopaufnahmen der Pilze wurden von Manuela Reitzig unter der Betreuung von Dr. Wolfgang Naumann in der Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, Allgemeine Biochemie, Prof. van Pée an der TU Dresden durchgeführt.



Abbildung 4.14: Fotos einer Gold-Pilz-Hybridstruktur. Links: *Penicillium citreonigrum* in einer Goldnanopartikellösung. Rechts: typische Hybridstruktur nach der überkritischen Trocknung.

*choderma viride*, *Phoma herbarum* Westendorp, *Phanaerochaete chrysosporium*, *Chloridium virescens* var. *chlamydosporum*, *Fusarium*, *Trametes versicolor*, *Penicillium citreonigrum* und anderen Pilzen, welche sich in ihrer Morphologie unterscheiden, getroffen. Die Pilze werden bei Raumtemperatur in einem Flüssigmedium aus Natriumcitrat und Citronensäure in Wasser angesetzt und unter sterilen Bedingungen einen Monat wachsen gelassen. Vom Mycel werden kleine Teile entfernt, welche in die sterilen Goldnanopartikellösungen transferiert werden. Die Kulturen werden im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Nach zwei Monaten werden die entstandenen Pilz-Edelmetallnanopartikel-Hybridstrukturen charakterisiert. Dazu wird die die Hybridstruktur umgebene Nanopartikellösung vorsichtig gegen deionisiertes Wasser ausgetauscht, indem sukzessive Flüssigkeit abgenommen und deionisiertes Wasser zugegeben wird, bis die Flüssigkeit keine Färbung mehr zeigt. Beim Austausch wird darauf geachtet, dass die Hybridstruktur mit Flüssigkeit bedeckt bleibt, um die gewachsene Morphologie nicht zu zerstören.

Um im nächsten Schritt - dem Austausch des Wassers gegen Aceton (analytischer Reinheitsgrad) - eine Zerstörung des Gewebes zu vermeiden, wird Aceton zugetropft, bis ein Volumenanteil von 30 % erreicht ist. Nach einer Einwirkzeit von 15 Minuten wird der Acetonanteil auf 50 % und weitere 15 Minuten später auf 75 % erhöht. Erst danach wird ein vollständiger Austausch gegen Aceton durchgeführt. Letzte Reste an Wasser werden der Flüssigkeit folgendermaßen entzogen: die geöffneten Gefäße mit den Hybridstrukturen werden in einen Exsikkator gegeben, welcher Aceton mit trockenem  $CaCl_2$  sowie einen zusätzlichen offenen Behälter mit trockenem  $CaCl_2$  enthält. Der Exsikkator wird evakuiert, bis sich ein leichtes Sieden des Acetons beobachten lässt. Dann wird das System für mindestens fünf Stunden verschlossen.

Die wasserfreien Pilze werden zusammen mit zusätzlichem wasserfreiem Aceton in einen Autoklaven zur überkritischen Trocknung transferiert. Das Aceton wird durch flüssiges  $CO_2$  ausgetauscht, indem die Druckkammer etwa fünf Minuten lang mit der Austauschflüssigkeit gespült wird. Das System wird für zwölf Stunden versiegelt und ein weiteres Mal etwa fünf Minuten mit flüssigem  $CO_2$  gespült. Danach werden alle Ventile geschlossen, und die Temperatur des Systems wird über den kritischen Punkt von  $CO_2$  erhöht. Durch vorsichtiges Öffnen der Ablassventile wird der Druck des Systems wieder bis zum Normaldruck reduziert, und die Proben können entnommen werden.

Im linken Foto von Abbildung 4.14 ist ein drei Monate in einer kolloidalen Goldlösung gewachsener *Penicillium citreonigrum* abgebildet. Ein Foto einer ähnlich hergestellten Gold-Pilz-Hybridstruktur nach überkritischer Trocknung befindet sich in Abbildung 4.14 rechts. Diese Hybridstruktur besitzt ein Außenvolumen von etwa  $0.07 \text{ cm}^3$  bei einer Masse von  $0.50 \text{ mg}$  und somit eine mittlere Dichte von  $7 \text{ mg/cm}^3$ .

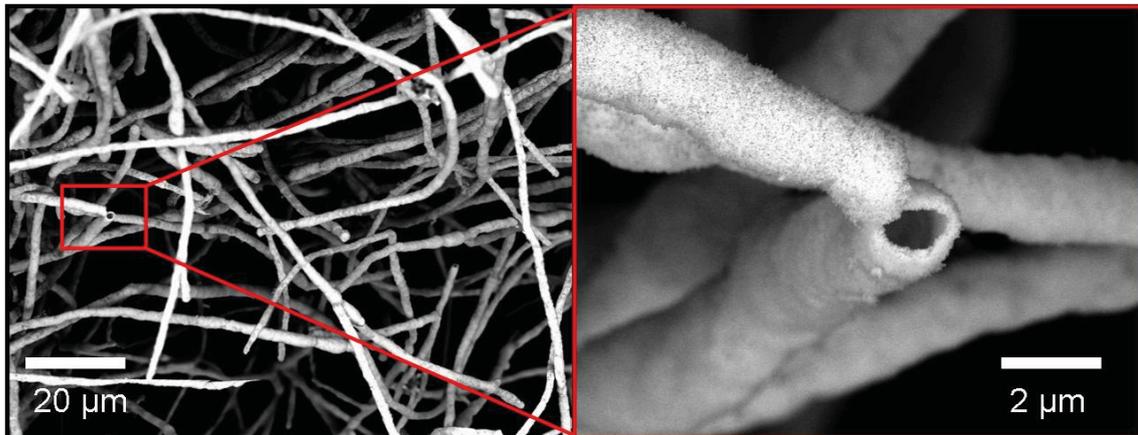


Abbildung 4.15: SEM-Aufnahme (im Rückstreumodus) einer überkritisch getrockneten Gold-*Penicillium citreonigrum*-Hybridstruktur nach einer Wachstumszeit von mehreren Monaten. Helle Stellen entsprechen einer signifikanten Präsenz von Gold. Aus der Aufnahme mit der höheren Auflösung (rechts) ist zu entnehmen, dass es sich bei den Hybriden um tubusartige Strukturen handelt.

Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme im Rückstreumodus einer typischen Hybridstruktur ist in Abbildung 4.15 links dargestellt. Helle Stellen korrelieren mit einer hohen Elektronendichte und somit einer signifikanten Menge Gold. Die Erscheinungsform der unterliegenden Hyphen des Pilzmycels, welches offenbar als Templat für die Goldnanoteilchen fungiert, ist deutlich erkennbar. Der äußere Durchmesser der Röhrenstruktur beträgt 1 bis 2  $\mu\text{m}$ . Eine Vergrößerung der markierten Stelle ist in Abbildung 4.15 rechts dargestellt. Das Gold-Hyphen-Hybrid ist aufgebrochen. Es ist erkennbar, dass die Goldschale etwa 0.2  $\mu\text{m}$  dick ist. Da die Goldpartikel hier im Mittel zehn bis zwanzig Nanometer Durchmesser haben, muss es sich bei der vorliegenden Schalendicke um eine Vielzahl an Nanopartikelschichten handeln.

Bei Vernachlässigung der Verzweigungen lässt sich das Hybridsystem als Tubus beschreiben. Am Beispiel eines Hybrids aus Gold und *Phoma her-*

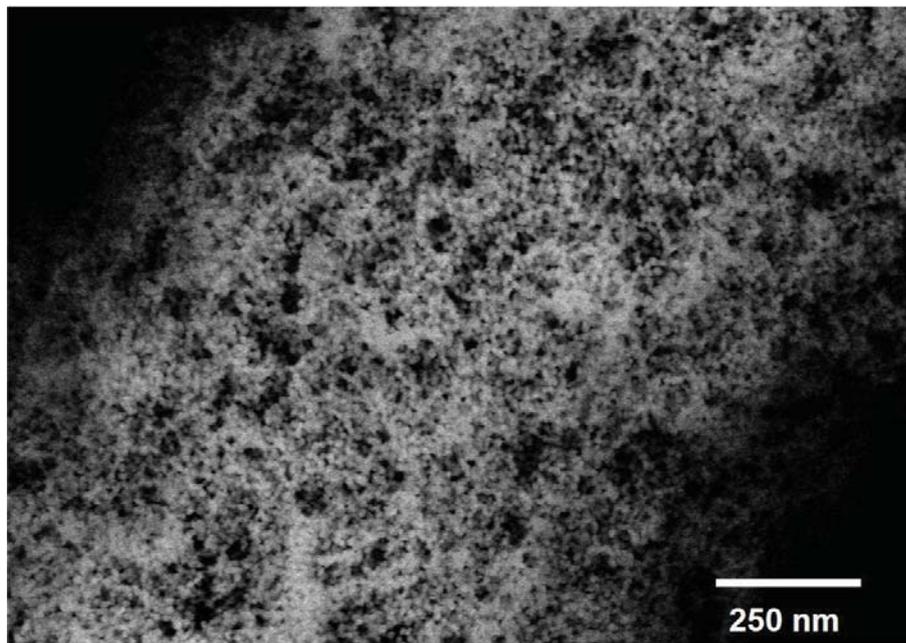


Abbildung 4.16: SEM-Aufnahme im Rückstreumodus von Nanopartikeln auf einer Hyphye von *Neurospora crassa*.

*barum* Westendorp ergibt sich eine äußere Tubusoberfläche von  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es ist aber anzunehmen, dass die tatsächliche Oberfläche wahrscheinlich viel größer ist, da bei obiger Abschätzung noch nicht berücksichtigt wurde, dass im vorliegenden Fall die multiplen Lagen Nanopartikel einen weiteren großen Beitrag zur Oberfläche liefern. Bestärkt wird diese Annahme durch die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopieaufnahme eines Hybrids aus Gold und *Neurospora crassa* in Abbildung 4.16, aus der sich entnehmen lässt, dass die Goldpartikel tatsächlich einzeln und ohne vorherige Agglomeration vorliegen. Die rotbraune Farbe der getrockneten Struktur in Abbildung 4.14 rechts, ebenso wie die rötlichen Färbungen des Pilzmycels in Abbildung 4.17 A sind weitere Hinweise darauf, dass sich Goldnanopartikel ohne Agglomeratbildung auf der Oberfläche ansammeln, da die Farbe höchstwahrscheinlich durch Plasmonabsorption

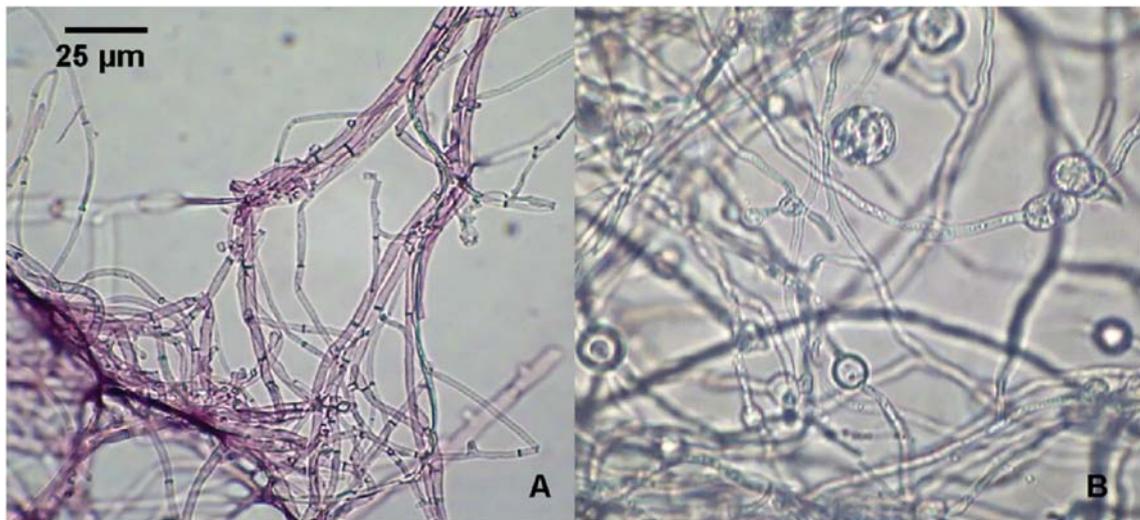


Abbildung 4.17: Hyphen von *Trichoderma viride*, welcher zwei Monate in einer kolloidalen Goldlösung (A) und in einem Natriumcitratmedium ohne Gold (B) gewachsen ist.

bedingt ist und weder der Farbe makroskopischen Golds noch dem Weiß des Pilzmycels entspricht.

Mittels EDX lässt sich die Affinität der Partikel zur Pilzoberfläche untersuchen. In Abbildung 4.18 sind für die unterschiedlichen aber unter gleichen Bedingungen gewachsenen Pilze die atomaren Verhältnisse von  $Au : (Au + C)$  abgebildet. Es zeigt sich, dass bei den untersuchten Pilzen der Goldgehalt bis zu einem Faktor 60 variiert. Diese Unterschiede können in unterschiedlicher chemischer oder morphologischer Beschaffenheit der Myceloberfläche oder in unterschiedlichen Metabolismen der Pilze begründet liegen.

In Abbildung 4.19 ist der zeitliche Verlauf der Bedeckung von *Trichoderma viride* mit Goldnanoteilchen dargestellt [186]. Offenbar ist bereits

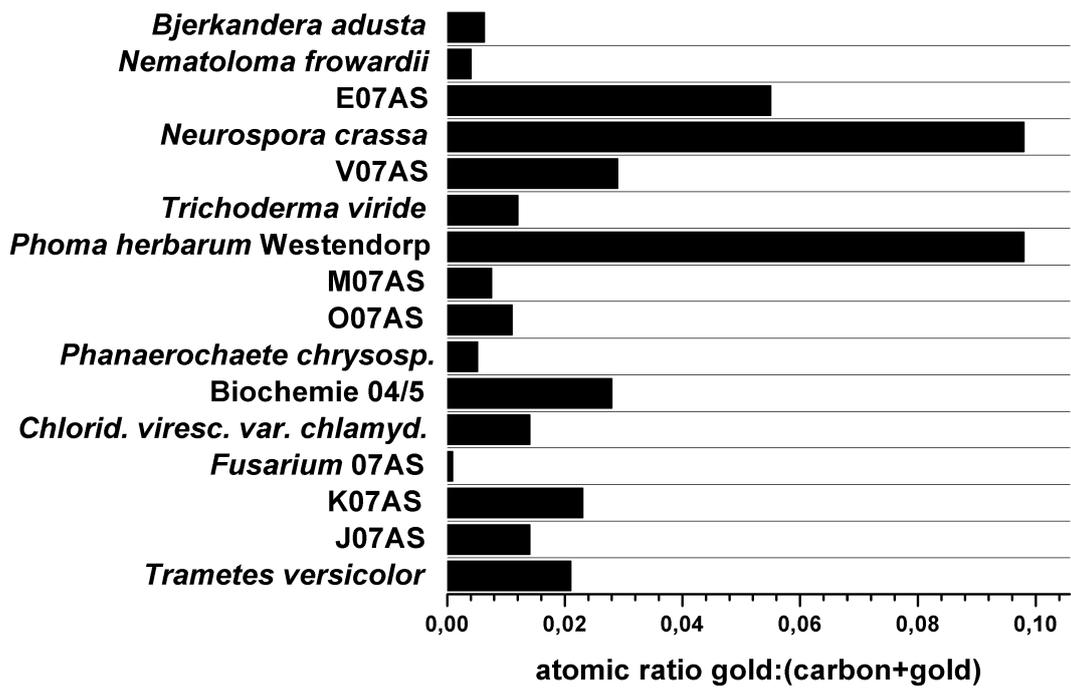


Abbildung 4.18: Goldanteile verschiedener Pilzhybride, welche unter gleichen Bedingungen in Goldnanopartikellösung gewachsen sind. Die atomaren Verhältnisse Au : (Au + C) wurden durch EDX-Messungen (gemittelt über eine Fläche von etwa  $3.8 \cdot 10^4 \mu m^2$ ) erhalten.

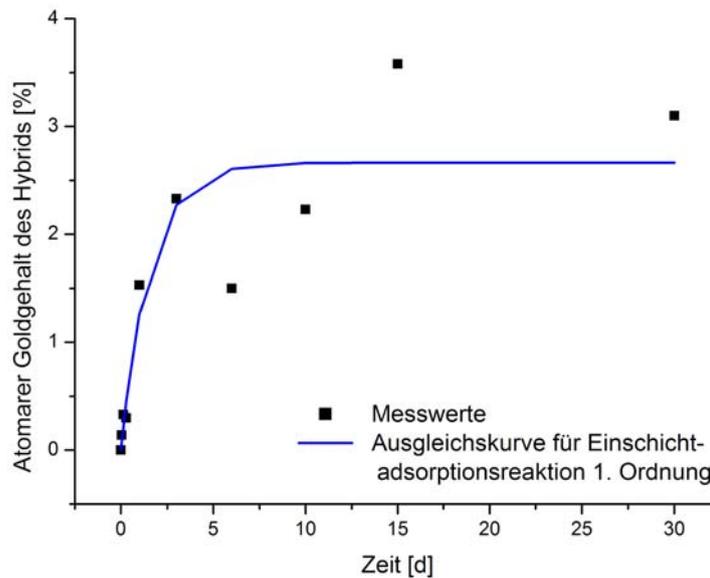


Abbildung 4.19: Zeitabhängigkeit der Bedeckung von *Trichoderma viride* mit Goldnanopartikeln.

nach wenigen Tagen ein signifikanter Anteil an Goldpartikeln auf dem Pilzmycel vorhanden. Die Ausgleichskurve wurde unter der Annahme berechnet, dass die Konzentration der Goldnanopartikel in Lösung konstant ist, und dass die Anlagerung der Nanopartikel an die freien Bindungsstellen der Pilzoberfläche eine Reaktion erster Ordnung ist. Es zeigt sich, dass die Ausgleichskurve den Verlauf der Goldbedeckung gut beschreibt. Die starke Streuung der Datenpunkte liegt wahrscheinlich darin begründet, dass jeder dieser Datenpunkte von einem gesondert angesetzten Mycel in einer eigenen Goldnanopartikellösung stammt. In dem Modell wird nur Einschichtadsorption berücksichtigt. In der Realität tritt jedoch Multilagenadsorption auf. Insbesondere bei längeren Imprägnationszeiten sind daher größere Abweichungen zu erwarten.

Außerdem lässt sich beobachten, dass morphologische Unterschiede mit

Unterschieden in der Goldaffinität einhergehen. In Abbildung 4.20 sind zwei Beispiele von morphologischen Affinitätsunterschieden gezeigt. Im Falle von E07AS (Abbildung 4.20 oben) sind sowohl im Rückstreu- (links) als auch im Sekundärelektronenmodus (rechts) Hyphen und Sporen erkennbar (obgleich mit unterschiedlichen Intensitäten). Dagegen sind die Sporen im Falle des Pilzes O07AS (in Abbildung 4.20 unten) ausschließlich im Sekundärelektronenmodus erkennbar, was auf eine geringe bis keine Bedeckung mit Goldnanopartikeln schließen lässt.

Um Unterschiede des Pilzwachstums in ähnlich hergestellten Nanokristalllösungen unterschiedlicher Edelmetalle zu untersuchen, wird Mycel von *Penicillium citreonigrum*, *Chloridium virescens* var. *chlamydosporum*, *Trichoderma viride*, *Phoma herbarum* Westendorp, *Neurospora crassa*, *Bjerkandera adusta* und einer weiteren, noch nicht taxierten Pilzart unter gleichen Bedingungen in Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikellösungen (hergestellt analog Kapitel 2.1) implantiert. Die meisten der Pilze wachsen am besten in Goldnanopartikellösungen, gefolgt von Platin und Palladium. In Silbernanopartikellösungen wurde im Falle von *Bjerkandera adusta* Wachstum beobachtet. Die resultierenden Metallanteile der getrockneten Hybridstrukturen (erhalten aus EDX-Messungen) sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

Es wurde nicht nur bei den Goldnanopartikeln eine Ansammlung auf der Pilzoberfläche beobachtet, sondern auch bei anderen Edelmetallnanopartikeln, wie in Abbildung 4.22 exemplarisch für kleinere (4 nm Durchmesser) Palladiumnanopartikel gezeigt. Ob die Ansammlung in diesem Falle im Form von Agglomeraten oder ebenfalls in Form einzelner Nanopartikel vorliegt, kann jedoch in diesem Fall aufgrund der Auflösungsgrenze des verwendeten SEMs nicht geklärt werden.

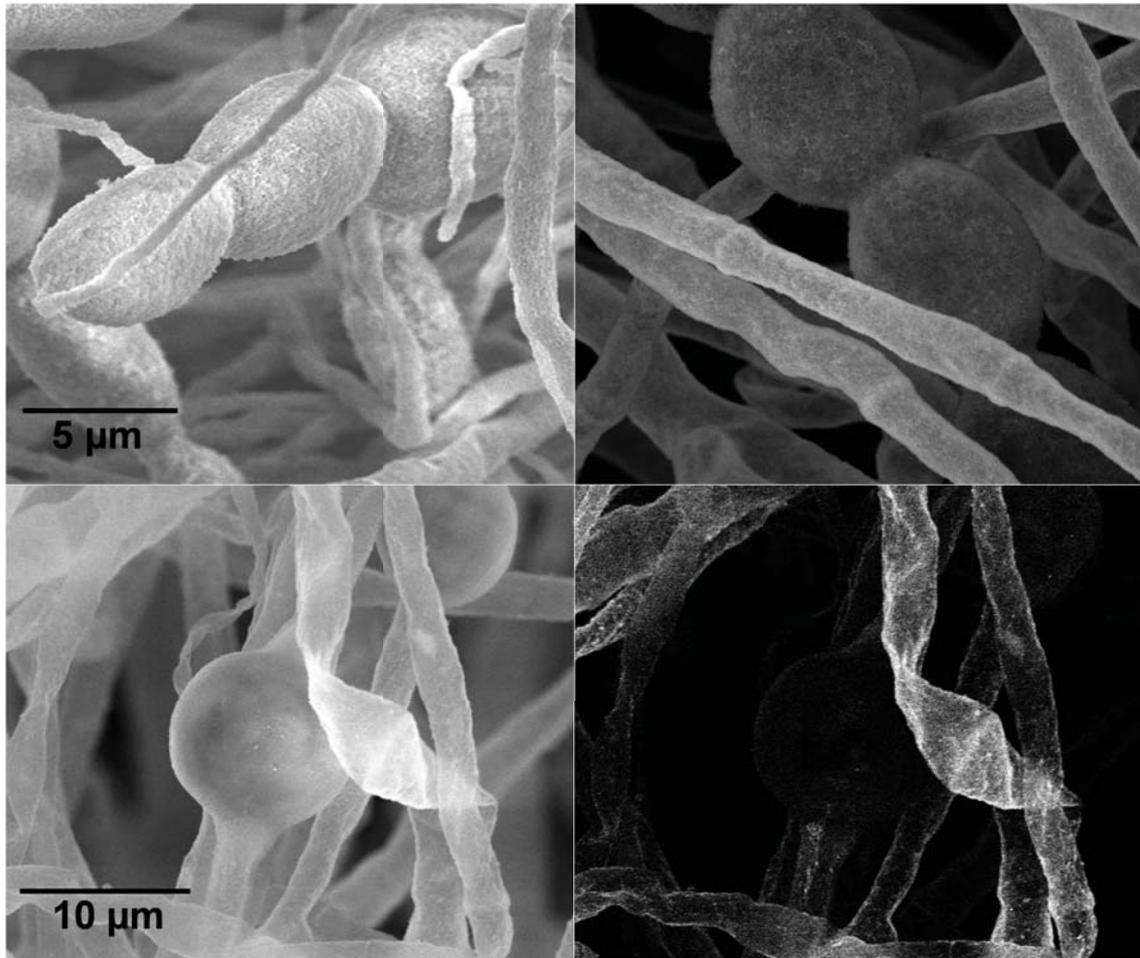


Abbildung 4.20: SEM-Aufnahme von Mycel mit Sporen im Sekundärelektronenmodus (links) und im Rückstreumodus (rechts). Während es im oben dargestellten Pilz (E07AS) auch auf den Sporen eine signifikante Ansammlung von Gold gibt, ist mit dieser Methode auf dem unten dargestellten Pilz (O07AS) kein Gold auf den Sporen nachweisbar.

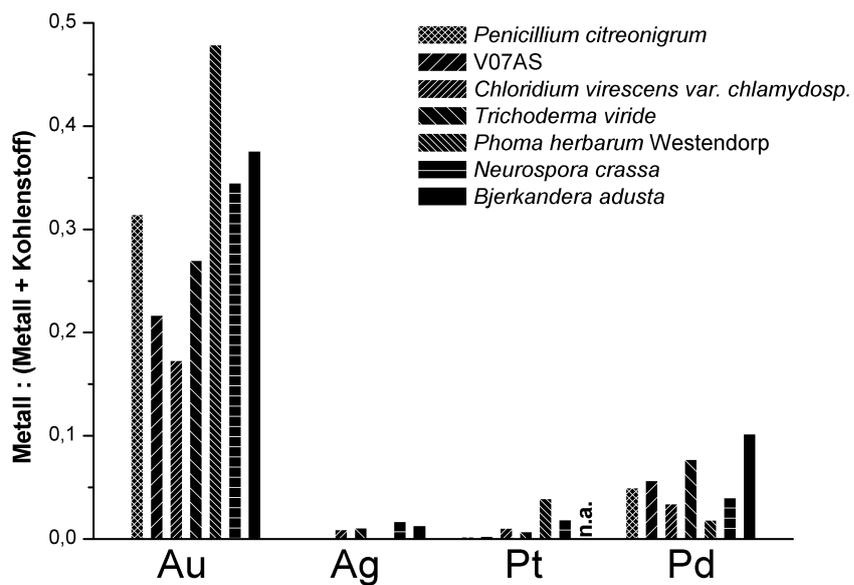


Abbildung 4.21: Metallaffinitätsunterschiede sieben unterschiedlicher Pilze, welche zwei Monate in ähnlich hergestellten Gold-, Silber-, Platin-, und Palladiumnanopartikellösungen gewachsen sind. Das Atomverhältnis von Metall : (Metall + Kohlenstoff) wurde aus EDX-Analysen (gemittelt über eine Fläche von etwa  $3.8 \cdot 10^4 \mu m^2$ ) erhalten.

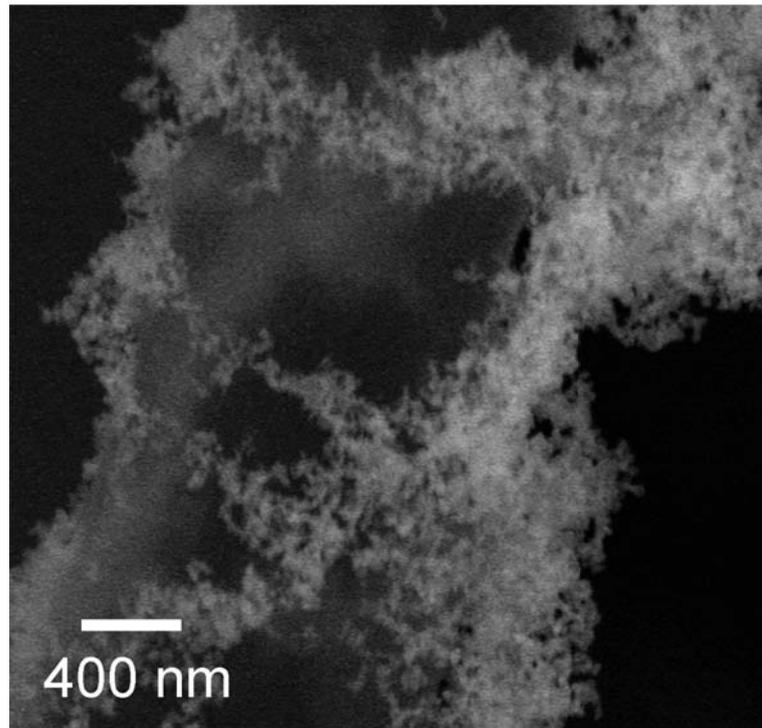


Abbildung 4.22: SEM-Aufnahme eines Pilzes (V07AS), welcher in einer Palladiumnanopartikel-Lösung gewachsen ist, aufgenommen im Rückstreumodus. Die hellen Stellen in der Aufnahme bedeuten hohe Elektronendichte und somit die Anwesenheit von Palladium.

### 4.2.2 Nachweis katalytischer Aktivität

Die Eignung von Edelmetallnanopartikeln für die Katalyse aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses wurde bereits für eine Vielzahl von Reaktionen nachgewiesen [58, 59, 61, 84–93, 187, 188]. Eine mögliche Anwendung der Pilz-Nanoteilchen-Hybride besteht daher in der heterogenen Katalyse. Dabei hätte die Verwendung biologischer Substrate die Vorteile der einfachen Herstellung der Hybride und der erleichterten Rückgewinnung des Edelmetalls durch Pyrolyse. Ebenso hat das vorliegende System den Vorteil, dass die auf dem biologischen Substrat immobilisierten Nanopartikel nach Ende der Reaktion einfach aus dem Reaktionsgemisch entfernbar sind. Daher wird im folgenden exemplarisch anhand eines Platin-Pilz-Hybridsystems untersucht, ob die auf dem Mycel immobilisierten Nanopartikel noch katalytische Aktivität besitzen.

Drei Lösungen (eine mit einem Hybridsystem aus Platin und *Phoma herbarum* Westendorp, eine mit Mycel von *Phoma herbarum* Westendorp ohne Platin und eine mit dem reinen Reaktionsgemisch) aus 1.2 mL einer 5 mM Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung und 0.6 mL einer 0.1 M Natriumthiosulfatlösung in deionisiertem Wasser werden angesetzt und bei 25 °C gleichmäßig geschüttelt. Der zeitliche Verlauf der Hexacyanoferrat(III)-Konzentration wird durch Absorptionsmessung bei einer Wellenlänge von 420 nm (Cary 5000 Absorptionsspektrometer der Firma Varian) bestimmt. In Abbildung 4.23 ist der zeitliche Verlauf der Hexacyanoferrat(III)-Konzentration dargestellt. Aufgetragen sind die Messwerte sowie die Interpolationsgeraden für ein Platin-Pilz-Hybridsystem im Reaktionsgemisch, für ein Reaktionsgemisch mit dem gleichen aber nativen Pilz (ohne Platin) und für das reine Reaktionsgemisch. Der Unterschied zwischen dem Reaktionsgemisch mit Pilz und dem reinen Reaktionsgemisch ist nur klein und im Bereich der Messungengenauigkeit. Dagegen lässt

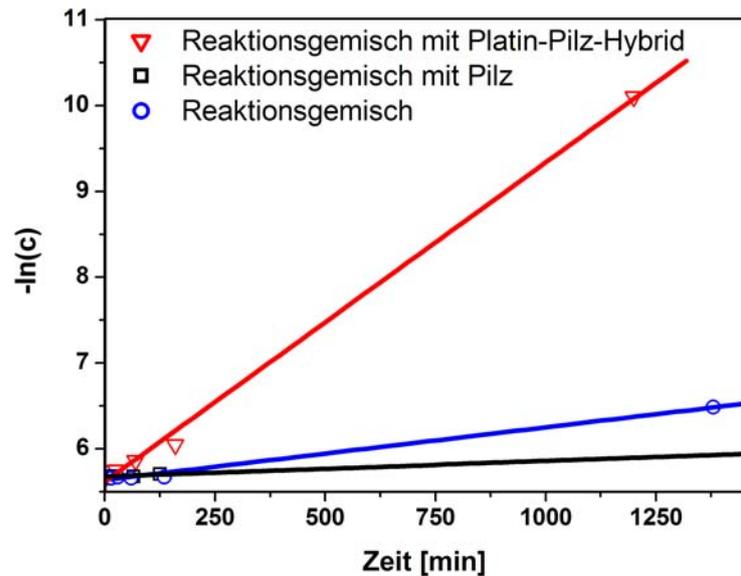


Abbildung 4.23: Zeitabhängigkeit der Hexacyanoferrat(III)-Konzentration in Anwesenheit eines Hybridsystems aus Platin und *Phoma herbarum* Westendorp (rote Dreiecke), in Anwesenheit desselben Pilzes ohne Platin (schwarze Dreiecke) und im reinen Reaktionsgemisch (blaue Kreise). Im Experiment wurden 1.2 mL einer 0.005 M Kalium-Hexacyanoferrat(III)- und 0.6 mL einer 0.1 M Natrium-Thiosulfatlösung gemischt und bei 25 °C geschüttelt.

sich anhand der dargestellten Kurven deutlich erkennen, dass das Platin-Pilz-Hybridsystem katalytische Aktivität besitzt.

### 4.2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es wird für eine Auswahl an unterschiedlichen Pilzen gezeigt, dass Wachstum direkt in Citrat stabilisierten Nanopartikellösungen stattfinden kann. Vermutlich dient das Citrat dabei als Nährstoff für den Pilz. Die Ansammlung der Nanopartikel auf der Myceloberfläche findet ohne zusätzliche Funktionalisierung statt. Alle untersuchten Pilze häufen Nanopartikel, vorzugsweise Gold, auf ihren Oberflächen an. Dabei werden zwischen den verschiedenen Pilzen Unterschiede in der Affinität zu den Metallnanopartikeln beobachtet. Gold-, Silber-, Platin- und Palladiumnanopartikel werden erfolgreich als Wachstumsmedien für Pilze eingesetzt, was dazu führt, dass sich die Metallnanopartikel auf dem Lebewesen abscheiden. Das Wachstumsverhalten unterschiedlicher Pilze hängt von der Art des Edelmetalls ab. Innerhalb eines Systems gehen morphologische Unterschiede des Pilzmycels mit Affinitätsunterschieden einher. Durch überkritische Trocknung bleibt die dreidimensionale makroskopische Form weitgehend erhalten. Die resultierenden Hybridstrukturen haben ähnliche Farben wie die zugehörigen Nanopartikellösungen, was darauf hindeutet, dass noch eine nanoskopische Feinstruktur der Partikel vorliegt.

Erste Untersuchungen bezüglich einer möglichen Anwendung in der heterogenen Katalyse werden anhand der Reduktionsreaktion von Kalium Hexacyanoferrat(III) und Natrium Thiosulfat mit einem Platin-Pilz-Hybrid durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Platinnanopartikel bei der Abscheidung auf dem Mycel katalytische Aktivität beibehalten.

Zukünftig sollte geklärt werden, welche Mechanismen für die Ansammlung der Nanopartikel auf der Pilzoberfläche sorgen. Dabei könnten die

zeitlichen Verläufe der Anhäufung von Silber- Platin- und Palladiumnanopartikeln weiteren Aufschluss geben. Auch ist zu erforschen, ob die Nanopartikel ab einer bestimmten Größe auch in das Innere des Pilzes aufgenommen werden.

Für zukünftige Anwendungen der Hybridsysteme sollte eine Optimierung im Hinblick auf die katalytische Aktivität erfolgen. Dabei sollten die Einflüsse der Wahl des Pilzstamms, der Wachstums- und somit Bedeckungszeit und der Wahl der Nanopartikelart und -größe im Hinblick auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Weiterhin sind die getrockneten Hybridsysteme auf ihre Einsetzbarkeit in der heterogenen Gasphasenkatalyse zu untersuchen, insbesondere die Stabilität der Systeme bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. Ebenso ist zu klären, ob beispielsweise durch Pyrolyse das katalytische Material quantitativ rückzugewinnen ist.

Die Übertragbarkeit des Akkumulationseffekts auf andere Lebewesen wie zum Beispiel Hefen oder Bakterien ist zu testen. Besonders interessant erscheint die Frage, ob es einen Effekt der sich außen befindenden katalytisch aktiven Nanopartikel auf den Stoffwechsel des Lebewesens gibt.

Diese hochporösen Strukturen könnten ebenso wie die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Aerogele großes Potential bei der Anwendung als Katalysatoren für heterogene Reaktionen besitzen. Durch die Verwendung von Pilzmycel als Trägermaterial ist in diesem Fall eventuell eine kostengünstigere Darstellung größerer Mengen Katalysator möglich als im Fall der Aerogele.

## 5 Zusammenfassung

Eine modifizierte Syntheseprozedur für Citrat stabilisierte Goldnanopartikel in wässriger Lösung wird in Kapitel 2 unter Verwendung gleicher Konzentrationen auf die Systeme Silber, Platin und Palladium übertragen. Die Nanopartikellösungen werden mittels Absorptionsspektroskopie und Elektronenmikroskopie in mittlerer und hoher Auflösung charakterisiert.

Die Platinnanopartikel werden verwendet, um mittels Keim vermitteltem Wachstum größere Platinnanopartikel darzustellen. Die resultierenden annähernd sphärischen Partikel haben eine sehr enge Größenverteilung mit einer Standardabweichung von drei bis sieben Prozent. Mit bis zu zwei Schritten des Keim vermittelten Wachstums können Partikel mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 10 bis 100 Nanometern hergestellt werden. Hochauflösende Elektronenmikroskopie zeigt, dass die Oberfläche der Partikel aus Platinkristalliten mit Durchmessern weniger Nanometer besteht, was zu einer Oberflächenrauigkeit von drei bis zehn Nanometern führt. Mittels eines Kern-Schale-Modells werden Einzelteilchenextinktionsspektren berechnet, welche in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Extinktionsspektren des dispergierten Ensembles sind. Eine über weite Bereiche des sichtbaren Spektralbereichs lineare Abhängigkeit des Extinktionsmaximums vom Partikeldurchmesser wird beobachtet. Dadurch und zusammen mit der Einheitlichkeit der synthetisierten Platinsphären eröffnen sich Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Photonik, der Nanooptik und der oberflächenverstärkten Ra-

manspektroskopie.

Geordnete Überstrukturen der Edelmetallnanopartikel (Kapitel 3) können durch Infiltrieren von Templaten aus Block-Copolymer-Filmen mit wässriger Nanopartikellösung synthetisiert werden. In Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Polymerfilme werden entweder zweidimensionale periodische Anordnungen mit einer Periodizität von weniger als 30 Nanometern oder Fingerabdruck ähnliche Anordnungen mit einem Rillenabstand im selben Größenbereich hergestellt. Durch Entfernen des Polymers entstehen ein- bzw. zweidimensionale Anordnungen aus Platinnanodrähten bzw. -Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer. Diese hochgeordneten Strukturen sind von fundamentalem Interesse für die Entwicklung von nanometerskaligen Schaltkreisen, Sensoren und als Substrate für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie.

Als Beispiele für die Herstellung ungeordneter Überstrukturen (Kapitel 4) werden zwei unterschiedliche Ansätze gewählt: direkte Destabilisierung von Nanopartikellösungen, welche zu Hydrogelen und durch Trocknung zu Aerogelen führt (Kapitel 4.1), und Immobilisierung von Nanopartikeln auf einem in die Lösung implantierten Pilzmycel (Kapitel 4.2).

Aus Gold-, Silber- und Platinnanopartikeln werden monometallische Hydro- und Aerogele synthetisiert. Unterschiedliche Destabilisierungsmittel sowie unterschiedliche Methoden zur Aufkonzentration der Nanopartikellösungen werden getestet. Abhängig von der Methode werden gelartige Überstrukturen mit teilweise komplexen Morphologien aus hierarchischen Anordnungen von Primär-, Sekundär-, Tertiärpartikeln beobachtet.

Bimetallische Hydro- und Aerogele können aus Mischungen von Gold- oder Platin- mit Silbernanopartikellösungen hergestellt werden. Hochauflösende TEM-Aufnahmen zeigen ein polykristallines Netzwerk aus 2

bis 10 Nanometer dicken Drähten. Erste BET-Messungen zeigen, dass die Gold-Silber-Netzwerke eine Oberfläche von etwa  $48 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzen.

Diese Systeme aus monometallischen und bimetallicen Nanopartikeln stellen erste Ansätze für hochporöse templatfreie Hydro- und Aerogele dar und besitzen großes Potential für den Einsatz in der heterogenen Gasphasenkatalyse, da fast die gesamte Oberfläche aus Übergangsmetall besteht.

In Kapitel 4.2 wird für eine Auswahl an unterschiedlichen Pilzen gezeigt, dass deren Wachstum direkt in den nach Kapitel 2 synthetisierten Nanopartikellösungen möglich ist. Ohne weitere Funktionalisierung findet eine Anlagerung von Nanopartikeln auf der Pilzoberfläche statt. Starke Variationen in den Affinitäten verschiedener Pilze zu den unterschiedlichen Metallnanopartikeln werden beobachtet. Auch werden Unterschiede der Nanopartikelaffinität mit Variation der Morphologie innerhalb desselben Hybridsystems beobachtet. Ein Platin-Pilz-Hybrid wird in wässriger Lösung erfolgreich als Katalysator einer Redoxreaktion getestet.

Solche Hybridstrukturen besitzen ebenso wie die in Kapitel 4.1 beschriebenen Aerogele großes Potential für den Einsatz in der heterogenen Katalyse, wobei die Verwendung von Pilzmycel als Trägermaterial eine kostengünstige Darstellung größerer Katalysatormengen ermöglichen könnte.

# Literaturverzeichnis

- [1] Pouliquen, D.; Perdrisot, R.; Ermitas, A.; Akoka, S.; Jallet, P.; Lejeune, J. J. *Magn. Res. Imag.* 1989, *7*, 619.
- [2] Mornet, S.; Vasseur, S.; Grasset, F.; Duguet, E. *J. Mater. Chem.* 2004, *14*, 2161.
- [3] Gupta, A. K.; Gupta, M. *Biomater.* 2005, *26*, 3995.
- [4] Tromsdorf, U. I.; Bigall, N. C.; Kaul, M. G.; Bruns, O. T.; Nikolic, M. S.; Mollwitz, B.; Sperling, R. A.; Reimer, R.; Hohenberg, H.; Parak, W. J.; Förster, S.; Beisiegel, U.; Adam, G.; Weller, H. *Nano Lett.* 2007, *7*, 2422.
- [5] Bruns, O. T.; Ittrich, H.; Peldschus, K.; Kaul, M. G.; Tromsdorf, U. I.; Lauterwasser, J.; Nikolic, M. S.; Mollwitz, B.; Merkel, M.; Bigall, N. C.; Sapra, S.; Reimer, R.; Hohenberg, H.; Weller, H.; Eychmüller, A.; Adam, G.; Beisiegel, U.; Heeren, J. *Nat. Nano.* 2008, *akzeptiert*.
- [6] Vlasov, Y. A.; Yao, N.; Norris, D. J. *Adv. Mater.* 1999, *11*, 165.
- [7] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* 1994, *370*, 354.
- [8] Rogach, A. L.; Gaponik, N.; Lupton, J. M.; Bertoni, C.; Gallardo, D. E.; Dunn, S.; Pira, N. L.; Paderi, M.; Repetto, P.; Romanov, S. G.; O'Dwyer, C.; Torres, C. M. S.; Eychmüller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 6538.
- [9] Banin, U. *Nat. Photonics* 2008, *2*, 209.
- [10] Caruge, J. M.; Halpert, J. E.; Wood, V.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. *Nat. Photonics* 2008, *2*, 247.

- [11] Eisler, H.-J.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G.; Walsh, M.; Smith, H. I.; Klimov, V. *Appl. Phys. Lett.* 2002, *80*, 4614.
- [12] Kazes, M.; Lewis, D. Y.; Ebenstein, Y.; Mokari, T.; Banin, U. *Adv. Mater.* 2002, *14*, 317.
- [13] Petruska, M.; Malko, A. V.; Voyles, P. M.; Klimov, V. I. *Adv. Mater.* 2003, *15*, 610.
- [14] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 2834.
- [15] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112*, 18737.
- [16] Nozik, A. J. *Physica E* 2002, *14*, 115.
- [17] Robel, I.; Subramanian, V.; Kuno, M.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 2385.
- [18] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* 1995, *95*, 49.
- [19] Vogel, R.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* 1994, *98*, 3183.
- [20] Willner, I.; Willner, B. *Pure and Applied Chemistry* 2002, *74*, 1773.
- [21] Alivisatos, A. P. *Nat. Biotech.* 2004, *22*, 47.
- [22] Akerman, M. E.; Chan, W. C. W.; Laakkonen, P.; Bhatia, S. N.; Ruoslahti, E. *Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A.* 2002, *99*, 12617.
- [23] Gao, X. H.; Cui, Y. Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. M. *Nat. Biotech.* 2004, *22*, 969.
- [24] Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S. *Science* 2005, *307*, 538.
- [25] Gao, X. H.; Yang, L. L.; Petros, J. A.; Marshall, F. F.; Simons, J. W.; Nie, S. M. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2005, *16*, 63.
- [26] Alivisatos, A. P.; Gu, W. W.; Larabell, C. *Ann. Rev. Biomed. Eng.* 2005, *7*, 55.

- [27] Kirchner, C.; Liedl, T.; Kudera, S.; Pellegrino, T.; Javier, A. M.; Gaub, H. E.; Stolzle, S.; Fertig, N.; Parak, W. J. *Nano Lett.* 2005, *5*, 331.
- [28] Härtling, T.; Bigall, N. C.; Wenzel, M. T.; Olk, P.; Eychmüller, A.; Eng, L. M. *eingereicht*, 2008.
- [29] Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys. - Condensed Matter* 1992, *4*, 1143.
- [30] Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* 1995, *67*, 735.
- [31] Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Science* 1995, *267*, 1629.
- [32] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* 1997, *78*, 1667.
- [33] Lu, L.; Capek, R.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 5997.
- [34] Lu, L.; Randjelovic, I.; Capek, R.; Gaponik, N.; Yang, J.; Zhang, H.; Eychmüller, A. *Chem. Mater.* 2005, *17*, 5731.
- [35] Lu, L.; Eychmüller, A.; Kobayashi, A.; Hirano, Y.; Yoshida, K.; Kikkawa, Y.; Tawa, K.; Ozaki, Y. *Langmuir* 2006, *22*, 2605.
- [36] Qin, L.; Zou, S.; Xue, C.; Atkinson, A.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A.* 2006, *103*, 13300.
- [37] Lu, L.; Eychmüller, A. *Acc. Chem. Res.* 2008, *41*, 244.
- [38] Ko, H.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V. V. *Small* 2008, *4*, 1576.
- [39] Fan, M.; Brolo, A. G. *ChemPhysChem.* 2008, *9*, 1899.
- [40] Käll, M.; Xu, H.; Johansson, P. J. *J. Raman Spec.* 2005, *36*, 510.
- [41] Härtling, T.; Reichenbach, P.; Eng, L. M. *Optics Express* 2007, *15*, 12806.

- [42] Lahav, M.; Shipway, A.; Willner, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, , 1925.
- [43] Raschke, G.; Kowarik, S.; Franzl, T.; Sönnichsen, C.; Klar, T. A.; Feldmann, J. *Nano Lett.* 2003, 3, 935.
- [44] Härtling, T.; Eng, L. M. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 142902.
- [45] Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B.* 2003, 107, 7312.
- [46] O'Neal, D. P.; Hirsch, L. R.; Halas, N. J.; Payne, J. D.; West, J. L. *Cancer Lett.* 2004, 209, 171.
- [47] Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. *Nano Lett.* 2005, 5, 709.
- [48] Connor, E. E.; Mwamuka, J.; Gole, A.; Murphy, C. J.; Wyatt, M. D. *Small* 2005, 1, 325.
- [49] Nel, A.; Madler, L.; Li, N. *Science* 2006, 311, 622.
- [50] Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 4499.
- [51] Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. *Colloid and Polymer Science* 1997, 275, 333.
- [52] Sulman, E.; Matveeva, V.; Usanov, A.; Kosivtsov, Y.; Demidenko, G.; Bronstein, L.; Chernyshov, D.; Valetsky, P. *J. Molecul. Catal. A - Chemical* 1999, 146, 265.
- [53] Crooks, R. M.; Zhao, M. *Adv. Mater.* 1999, 11, 217.
- [54] Crooks, R. M.; Zhao, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 364.
- [55] Chechik, V.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1243.
- [56] Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A. *Organic Lett.* 2000, 2, 2385.
- [57] Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Terasaki, O.; Ryoo, R. *Nature* 2001, 412, 169.

- [58] Crooks, R. M.; Zhao, M. Q.; Sun, L.; Chechik, V.; Yeung, L. K. *Acc. Chem. Res.* 2001, *34*, 181.
- [59] Haruta, M. *Cattech* 2002, *6*, 102.
- [60] Rolison, D. R. *Science* 2003, *299*, 1698.
- [61] Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* 2004, *4*, 1343.
- [62] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 7852.
- [63] Astruc, D. *Nanoparticles in Catalysis*. Wiley, Weinheim, 2007.
- [64] Novo, C.; Funston, A. M.; Mulvaney, P. *Nat. Nano.* 2008, *3*, 598.
- [65] King, J. S.; Wittstock, A.; Biener, J. *Nano Lett.* 2008, *8*, 2405.
- [66] Bigall, N. C.; Reitzig, M.; Nauman, W.; Simon, P.; van Pée, K.-H.; Eychmüller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 7876.
- [67] Henglein, A. *Chem. Rev.* 1989, *89*, 1861.
- [68] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 8706.
- [69] Sun, S. H.; Murray, C. B. *J. Appl. Phys.* 1999, *85*, 4325.
- [70] Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 7177.
- [71] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibuchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* 2000, *290*, 2126.
- [72] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammer-tink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Adv. Mater.* 2001, *13*, 1174.
- [73] Turkevich, J.; Hillier, J.; Stevenson, P. C. *Discuss. Faraday Soc.* 1951, *11*, 55.
- [74] Frens, G. *Nat. Phys. Sci.* 1973, *241*, 20.

- [75] Brown, K. R.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Chem. Mater.* 2000, *12*, 306.
- [76] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter De Gruyter & Co, Berlin, 1964.
- [77] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2007-2008.
- [78] Renger, J. *Excitation, Interaction, and Scattering of Localized and Propagating Surface Polaritons*. Dissertation, TU Dresden, 2006.
- [79] Lu, L.; Wang, H.; Xi, S.; Zhang, H. *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 156.
- [80] Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Science* 2002, *298*, 2176.
- [81] Velikov, K. P.; Zegers, G. E.; van Blaaderen, A. *Langmuir* 2003, *19*, 1384.
- [82] Wang, Y.; Ibisate, M.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* 2006, *18*, 471.
- [83] Tao, A. R.; Ceperley, D. P.; Sinsermsuksakul, P.; Neureuther, A. R.; Yang, P. *Nano Lett.* 2008, *8*, 4033.
- [84] Freund, P. L.; Spiro, M. J. *J. Phys. Chem.* 1985, *89*, 1074.
- [85] Chen, C.-W.; Akashi, M. *Langmuir* 1997, *13*, 6465.
- [86] Qi, Z.; G., P. P. *Chem. Commun.* 1998, *1*, 15.
- [87] Li, Y.; Petroski, J.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 10956.
- [88] Henglein, A. *Langmuir* 2001, *17*, 2329.
- [89] Yadav, O. P.; Palmqvist, A.; Cruise, N.; Holmberg, K. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2003, *221*, 131.
- [90] Tang, H.; Chen, J. H.; Wang, M. Y.; Nie, L. H.; Kuang, Y. F.; Yao, S. Z. *Appl. Catalysis A: General* 2004, *275*, 43.
- [91] Wang, C.; Daimon, H.; Onodera, T.; Koda, T.; Sun, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, *47*, 3588.

- [92] Liu, Y. G.; Shi, S. L.; Xue, X. Y.; Zhang, J. Y.; Wang, Y. G.; Wang, T. H. *Appl. Phys. Lett.* 2008, *92*, 203105.
- [93] Lim, B.; Lu, X.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Lee, E. P.; Xia, Y. *Nano Lett.* 2008, *8*, 4043.
- [94] Ren, J.; Tilley, R. D. *J. Am. Chem. Soc* 2007, *129*, 3287.
- [95] Wang, C.; Daimon, H.; Lee, Y.; Kim, J.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc* 2007, *129*, 6974.
- [96] Jana, N. R.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc* 2003, *125*, 14280.
- [97] Yee, C.; Scotti, M.; Ulman, A.; White, H.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir* 1999, *15*, 4314.
- [98] Chen, C.-W.; Tano, D.; Akashi, M. *J. Coll. Interf. Sci.* 2000, *225*, 349.
- [99] Chen, S.; Kimura, K. *J. Phys. Chem. B* 2001, *105*, 5397.
- [100] Dalmia, A.; Lineken, C. L.; Savinell, R. F. *J. Coll. Interf. Sci.* 1998, *205*, 535.
- [101] Henglein, A.; Ershov, B. G.; Malow, M. *J. Phys. Chem.* 1995, *99*, 14129.
- [102] Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 6767.
- [103] Inaba, M.; Ando, M.; Hatanaka, A.; Nomotob, A.; Matsuzawa, K.; Tasaka, A.; Kinumoto, T.; Iriyama, Y.; Ogumid, Z. *Electrochimica Acta* 2006, *52*, 1632.
- [104] Liu, J.; Sutton, J.; Roberts, C. B. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 11566.
- [105] Miyazaki, A.; Nakano, Y. *Langmuir* 2000, *16*, 7109.
- [106] Niesz, K.; Grass, M.; Somorjai, G. A. *Nano Lett.* 2005, *5*, 2238.
- [107] Perez, H.; Pradeau, J.-P.; P.-A. Albouy; J. Perez-Omil. *Chem. Mater.* 1999, *11*, 3460.

- [108] Qu, L.; Dai, L.; Osawa, E. *J. Am. Chem. Soc* 2006, *128*, 5523.
- [109] Tan, Y. W.; Dai, X. H.; Li, Y. F.; Zhu, D. B. *J. Mater. Chem.* 2003, *13*, 1069.
- [110] Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* 1996, *272*, 1924.
- [111] Chen, J.; Herricks, T.; Geissler, M.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc* 2004, *126*, 10854.
- [112] Petroski, J. M.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 1998, *102*, 3316.
- [113] Song, H.; Kim, F.; Connor, S.; Somorjai, G. A.; Yang, P. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 188.
- [114] Ramirez, E. E.; Erads, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. *Adv. Funct. Mater.* 2007, *17*, 2219.
- [115] Herricks, T.; Chen, J.; Xia, Y. *Nano Lett.* 2004, *4*, 2367.
- [116] Kinge, S.; Bönemann, H. *Appl. Organometal. Chem.* 2006, *20*, 784.
- [117] Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* 1996, *8*, 1161.
- [118] Song, Y.; Yang, Y.; Medforth, C. J.; Pereira, E.; Singh, A. K.; Xu, H.; Jiang, Y.; Brinker, C. J.; van Swol, F.; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc* 2004, *126*, 635.
- [119] Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. *Science* 2007, *316*, 732.
- [120] Teng, X.; Yang, H. *Nano Lett.* 2005, *5*, 885.
- [121] Sun, S.; Yang, D.; Villers, D.; Zhang, G.; Sacher, E.; Dodelet, J.-P. *Adv. Mater.* 2008, *20*, 571.
- [122] Liang, H.-P.; Zhang, H.-M.; Hu, J.-S.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J.; Bai, C.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43*, 1540.

- [123] Song, Y.; Garcia, R. M.; Dorin, R. M.; Wang, H.; Qiu, Y.; Coker, E. N.; Steen, W. A.; Miller, J. E.; Shelnutt, J. A. *Nano Lett.* 2007, 7, 3650.
- [124] Luo, Y.; Lee, S. K.; Hofmeister, H.; Steinhart, M.; Gösele, U. *Nano Lett.* 2004, 4, 143.
- [125] Chen, J.; Xiong, Y.; Yin, Y.; Xia, Y. *Small* 2006, 2, 1340.
- [126] Kim, S. J.; Ah, C. S.; Jang, D.-J. *Adv. Mater.* 2007, 19, 1064.
- [127] Surendran, G.; Apostolescu, G.; Tokumoto, M.; Prouzet, E.; Ramos, L.; Beaunier, B. P.; Kooyman, P. J.; und H. Remita, A. E. *Small* 2005, 1, 964.
- [128] Iddir, H.; Komanicky, K.; gt, S.; You, H.; Zapol, P. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14782.
- [129] Martin, J. E.; Wilcoxon, J. P.; Odinek, J.; Provencio, P. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 971.
- [130] Yoon, H. J.; Chun, I. S.; Kim, J. P.; Lee, Y. S.; Jung, O.-S. *Mat. Lett.* 2008, 62, 2883.
- [131] Grass, M. E.; Yue, Y.; Habas, S. E.; Rioux, R. M.; Teall, C. I.; Yang, P.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4797.
- [132] Mahmoud, M. A.; Tabor, C. E.; El-Sayed, M. A.; Ding, Y.; Wang, Z. L. *J. Am. Chem. Soc* 2008, 130, 4590.
- [133] Bigall, N. C.; Härtling, T.; Klose, M.; Simon, P.; Eng, L. M.; Eychmüller, A. *Nano Lett.* 2008, 8, 4588.
- [134] Goldschmidt, H. J.; Land, T. *Journal of the Iron and Steel Institute* 1947, 155, 227.
- [135] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, Weinheim, 2004.
- [136] Hafner, C. *MaX-1 A Visual Electromagnetics Platform for PCs*. John Wiley & Sons: Chichester, 1998.

- [137] Hafner, C. *Post-modern Electromagnetics: Using Intelligent Maxwell Solvers*. John Wiley & Sons: Chichester, 1999.
- [138] Weaver, J. H. *Phys. Rev. B* 1975, *11*, 1416.
- [139] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Z. u. B. K. *Nano Lett.* 2006, *6*, 833.
- [140] Mansky, P.; Harrison, C. K.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Yao, N. *Appl. Phys. Lett.* 1996, *68*, 2586.
- [141] Melosh, N. A.; Davidson, P.; Chmelka, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 823.
- [142] Ruzette, A.-V.; Leibler, L. *Nat. Mater.* 2005, *4*, 19.
- [143] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* 1999, *52*, 32.
- [144] Krausch, G.; Magerle, R. *Adv. Mater.* 2002, *14*, 1579.
- [145] Chai, J.; Wang, D.; Fan, X.; Buriak, J. M. *Nat. Nanotech.* 2007, *2*, 500.
- [146] Chai, J.; Buriak, J. M. *ACS Nano* 2008, *2*, 489.
- [147] Rider, D. A.; Liu, K.; Eloi, J.-C.; Vanderark, L.; Yang, L.; Wang, J.-Y.; Grozea, D.; Z.-H-Lu; Russell, T. P.; Manners, I. *ACS Nano* 2008, *2*, 263.
- [148] Tsutsumi, K.; Funaki, Y.; Hirokawa, Y.; Hashimoto, T. *Langmuir* 1999, *15*, 5200.
- [149] Shin, K.; Leach, K. A.; Goldbach, J. T.; Kim, D. H.; Jho, J. Y.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Nano Lett.* 2002, *2*, 933.
- [150] Misner, M. J.; Skaff, H.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* 2003, *15*, 221.
- [151] Minelli, C.; Hinderling, C.; Heinzelmann, H.; Pugin, R.; Liley, M. *Langmuir* 2005, *21*, 7080.

- [152] Chiu, J. J.; Kim, B. J.; Kramer, E. J.; Pine, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 5036.
- [153] Lee, J. I.; Cho, S. H.; Park, S.-M.; Kim, J. K.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C.; Russell, T. P. *Nano Lett.* 2008, *8*, 2315.
- [154] Park, S.; Wang, J.-Y.; Kim, B.; Russell, T. P. *Nano Lett.* 2008, *8*, 1667.
- [155] Park, S.; Wang, J.-Y.; Kim, B.; Xu, J.; Russell, T. P. *ACS Nano* 2008, *2*, 766.
- [156] Sidorenko, A.; Tokarev, I.; Minko, S.; Stamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 12211.
- [157] Tokarev, I.; Krenek, R.; Brukov, Y.; Schmeisser, D.; Sidorenko, A.; Minko, S.; Stamm, M. *Macromolecules* 2005, *38*, 507.
- [158] Nandan, B.; Gowd, E. B.; Bigall, N. C.; Eychmüller, A.; Formanek, P.; Simon, P.; Stamm, M. *eingereicht*, 2008.
- [159] Gowd, E. B.; Nandan, B.; Vyas, M. K.; Bigall, N. C.; Eychmüller, A.; Schlörb, H.; Stamm, M. *eingereicht*, 2008.
- [160] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Ed. J. Chastain), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1984.
- [161] Sohn, B. H.; Yoo, S. I.; Seo, B. W.; Yun, S. H.; Park, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 12734.
- [162] Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, *37*, 22.
- [163] Kistler, S. S. *Nature* 1931, *127*, 741.
- [164] Gesser, H. D.; Goswami, P. C. *Chem. Rev.* 1989, *89*, 765.
- [165] Brock, S. L.; Arachchige, I. U.; Kalebaila, K. K. *Comments on Inorganic Chemistry* 2006, *27*, 103.
- [166] Bag, S.; Trikalitis, P. N.; Chupas, P. J.; Armatas, G. S.; Kanatzidis, M. G. *Science* 2007, *317*, 490.

- [167] Bag, S.; Arachchige, I. U.; Kanatzidis, M. G. *J. Mat. Chem.* 2008, *18*, 3628.
- [168] Bag, S.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 8366.
- [169] Mohanan, J. L.; Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *Science* 2005, *307*, 397.
- [170] Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 7964.
- [171] Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *Acc. Chem. Res.* 2007, *40*, 801.
- [172] Eychmüller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 4839.
- [173] Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 1840.
- [174] Gaponik, N.; Wolf, A.; Marx, R.; Lesnyak, V.; Schilling, K.; Eychmüller, A. *Adv. Mater* 2008, *20*, 4257.
- [175] Pajonk, G. M. *Catalysis Today* 1997, *35*, 319.
- [176] Herrmann, A.-K. *Synthese und Charakterisierung bimetallischer Aerogele aus Edelmetallnanopartikeln*. Bachelorarbeit, TU Dresden, 2008.
- [177] Tewari, P. H.; Hunt, A. J.; Lofftus, K. D. *Mater. Lett.* 1985, *3*, 363.
- [178] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, *60*, 309.
- [179] Zeck, G.; Fromherz, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2001, *98*, 10457.
- [180] Davis, S. A.; Patel, H. M.; Mayes, E. L.; Mendelson, N. H.; Franco, G.; Mann, S. *Chem. Mater.* 1998, *10*, 2516.
- [181] Berry, V.; Rangaswamy, S.; Saraf, R. F. *Nano Lett.* 2004, *4*, 939.
- [182] Berry, V.; Gole, A.; Kundu, S.; Murphy, C. J.; Saraf, R. F. *J. Am. Chem. Soc* 2005, *127*, 17600.
- [183] Li, Z.; Chung, S.-W.; Ginger, J.-M.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, *42*, 2306.

- [184] Rosi, N. L.; Thaxton, C. S.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43*, 5500.
- [185] Sugunan, A.; Melin, P.; Schnürer, J.; Hilborn, J. G.; Dutta, J. *Adv. Mater.* 2007, *19*, 77.
- [186] Reitzig, M. *Untersuchungen zum Wachstumsverhalten ausgewählter Pilzmyzele in Edelmetallnanopartikellösungen*. Bachelorarbeit, TU Dresden, 2008.
- [187] Moreno-Manas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* 2003, *36*, 638.
- [188] Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 12663.

## 6 Anhang

### Weitere Experimente zur Gelbildung aus Nanopartikellösungen

#### Gelbildungsversuche aus Platinlösung mittels RV

In Tabelle 6.1 sind die Versuche zur Gelbildung aus Platinlösung mittels RV aufgeführt, welche innerhalb von 8 Monaten zu keinerlei Gelbildung führen.

DSM	c	V									
<i>HCl</i>	0.0037	20	40	60	80	100	150	200	250		
	0.037	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
<i>NaCi</i>	1	100	200	300	400	500					

Tabelle 6.1: Übersicht der Versuche zur Gelbildung aus 0.5 mL Platinnanopartikellösung mittels RV, welche nach 8 Monaten noch keinerlei Gelbildung zeigen. DSM: Destabilisierungsmittel, *HCl*: Salzsäure, *NaCi*: Natriumcitrat, c: Konzentration [%], V: Volumen [ $\mu\text{L}$ ].

#### Gelbildungsversuche aus Goldlösung mittels ZF

Tabelle 6.2 ist eine Übersicht der Versuche zur Gelbildung aus Goldnanopartikellösungen mittels ZF. Weder mit Ethanol, Wasserstoffperoxid noch Natriumcitrat wird bei diesem Verfahren Gelbildung beobachtet.

Chemikalie	Konzentration	Volumen	Goldlösung
Ethanol	100 %	0.3 mL	0.4 mL
	100 %	0.2 mL	0.5 mL
	10 %		
	1 %		
	0.1 %		
	0.01 %		
Wasserstoffperoxid	30 %	0.3 mL	0.4 mL
	30 %	0.2 mL	0.5 mL
	3 %		
	0.3 %		
	0.03 %		
	0.003 %		
	0.0003 %		
Natriumcitrat	10 %	0.2 mL	0.5 mL
	1 %		
	0.1 %		
	0.01 %		
	0.001 %		

Tabelle 6.2: Übersicht der Versuche zur Gelbildung aus Goldnanopartikellösung mittels ZF. Die Experimente wurden jeweils mit gewaschenen und ungewaschenen Goldlösungen durchgeführt. Bei keinem dieser Experimente wurde Gelbildung beobachtet.

### Gelbildungsversuche aus Goldlösung mit beobachteter Kontamination (RV)

In Tabelle 6.3 sind die Versuche zur Gelbildung aus Goldlösung mittels RV aufgeführt, in welchen gelartigen Strukturen mit vermutlich mikrobiologischer Kontamination beobachtet wurden. Exemplarisch werden in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 zwei SEM-Aufnahmen solcher Verunreinigungen gezeigt. Bei der Struktur aus Abbildung 6.1 wird vermutet, dass eine mikrobiologische Kontamination das Gerüst der Struktur bildet. Dagegen wird bezüglich der Struktur in Abbildung 6.2 angenommen, dass die mikrobiologische Kontamination erst nach dem Entstehen der Struktur auftrat, da hier die Kontamination nicht als Gerüst zu dienen

scheint, sondern das poröse Goldpartikelnetzwerk lediglich durchdringt. Die anderen in Tabelle 6.3 aufgeführten Experimente führten bezüglich der Kontamination zu ähnlichen Ergebnissen wie in diesen beiden Beispielen.

DSM	c	V									
<i>EtOH</i>	1	20	40	60	80	100	200	300	400	500	
<i>HCl</i>	0.037	20	40	60	80	100	200	300	400	500	
<i>HCl</i>	0.037	20	40	60	80	100	120	140	160		
<i>HCl</i>	0.037	10	20	40	60	80	100	120			
<i>NaCl</i>	0.1	10	20	40	60	80	100				
	1	10	20	40	60	80	100				
<i>NaCl</i>	0.1	200	300	400							
	2	10									
<i>NaCl</i>	5	50	800	100							
<i>NaCi</i>	5	10	20	40	60	80	100				
<i>NaCi</i>	0.1	20	40	60	80	100	200				
	1	20	40	60	80	100	200				
<i>CysA</i> pH 3	0.0001	20	40	60	80	100	200	400	500		
<i>CysA</i> pH 5	0.0001	20	40	60	80	100	200	400	500		
<i>CysA</i>	1	500									
	0.1	500									
	0.01	500									
	0.001	20	40	60	80	100	200	400	600		
	0.0001	200	400	600	800						
<i>CysA</i> pH 9	0.0001	10	20	40	60	80	100	200	400		
<i>CysA</i> pH 12	0.0001	10	20	40	60	80	100				

Tabelle 6.3: Übersicht der Versuche zur Gelbildung aus Goldnanopartikellösung mittels RV bei denen Verunreinigungen, vermutlich durch mikrobiologische Infektionen, auftraten. Die Experimente wurden jeweils mit 0.5 mL Goldlösung durchgeführt. DSM: Destabilisierungsmittel, V: Volumen [ $\mu\text{L}$ ], c: Konzentration [%], *NaCl*: Natriumchlorid, *NaCi*: Natriumcitrat, *EtOH*: Ethanol, *HCl*: Salzsäure, *CysA*: Cysteamin.

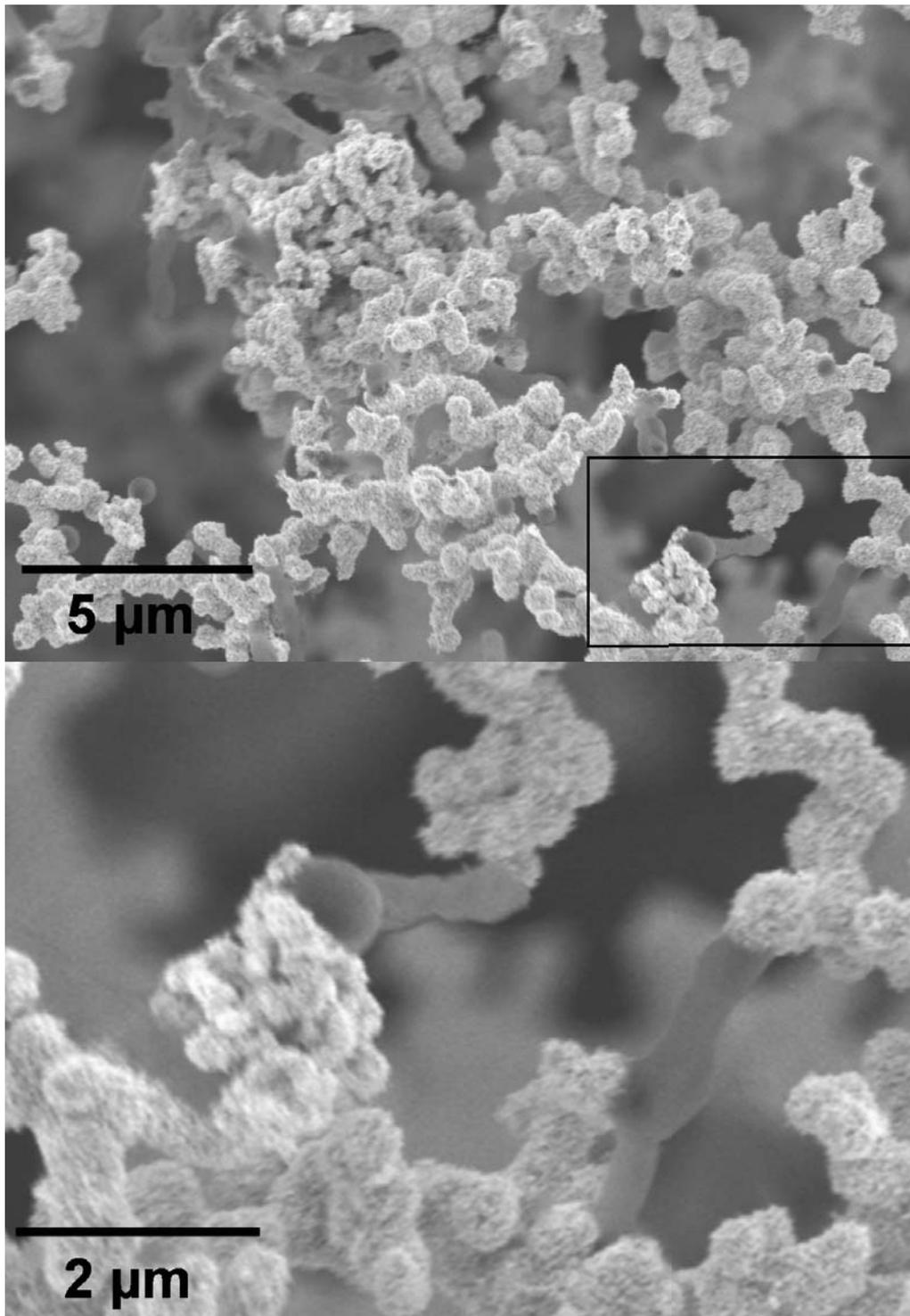


Abbildung 6.1: SEM-Aufnahmen einer kontaminierten gelartigen Struktur aus Goldpartikeln hergestellt durch Zugabe von und 200  $\mu\text{L}$  1 %iger Ethanollösung als Destabilisierungsmittel in verschiedenen Vergrößerungen.

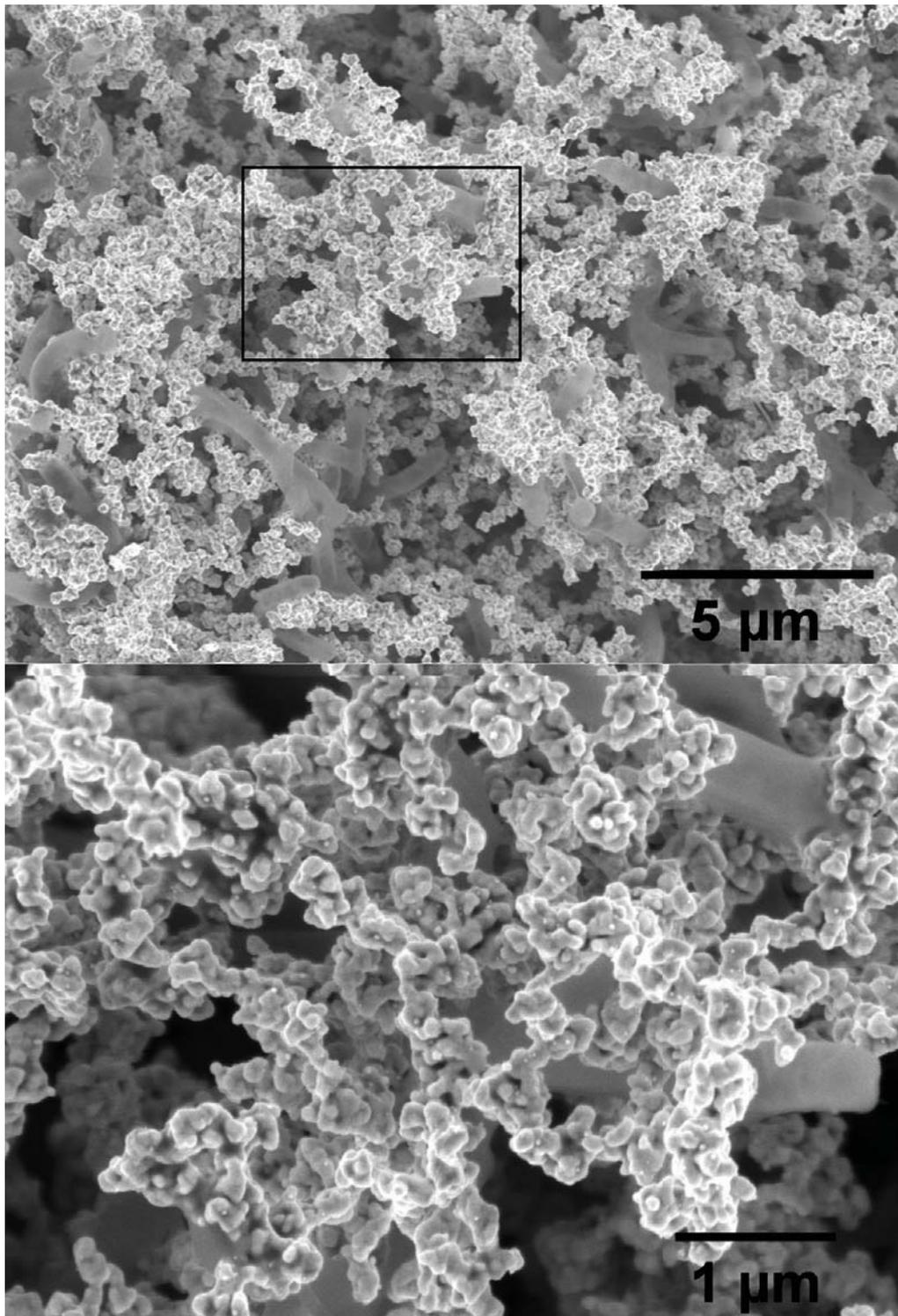


Abbildung 6.2: SEM-Aufnahmen einer kontaminierten gelartigen Struktur aus Goldpartikeln hergestellt durch Zugabe von und  $80 \mu L$  1 %iger Ethanollösung als Destabilisierungsmittel in verschiedenen Vergrößerungen.

DSM	c					V
<i>EtOH</i>	100	10	1	0.1	0.01	0.2
<i>NaCi</i>	10	1	0.1	0.01	0.001	0.2

Tabelle 6.4: Übersicht der Versuche zur Gelbildung aus Silbernanopartikellösung mittels ZF, bei denen keine Gelbildung beobachtet wurde. Die Experimente wurden jeweils mit 0.5 mL gewaschener und ungewaschener Silberlösung durchgeführt. DSM: Destabilisierungsmittel, V: Volumen [ $\mu\text{L}$ ], c: Konzentration [%], *EtOH*: Ethanol, *NaCi*: Natriumcitrat.

### Gelbildungsversuche aus Silberlösung mittels ZF

Die folgende Tabelle 6.4 beschreibt die mittels ZF durchgeführten Versuche zur Gelbildung aus Silbernanopartikellösung. Weder bei Ethanol- noch mit Natriumcitratzugabe wurde Gelbildung beobachtet.

**Ethanol:** Vor allem stark gewaschene Silbernanopartikel bilden bereits ohne Zugabe von Destabilisierungsmittel innerhalb einer Woche einen makroskopischen grauen, spiegelnden Niederschlag am Gefäßboden und eine dunkelgrüne stark streuende Farbe des Überstands. Die Zugabe von Ethanol beschleunigt diesen Prozess, sodass sich innerhalb einer Woche die Proben vollständig destabilisieren lassen. Eine Gelbildung wird nicht beobachtet.

**Natriumcitrat:** Es zeigt sich, dass die Zugabe einer 2 bis 0.1 %igen Natriumcitratlösung die Stabilität der gewaschenen Silbernanopartikellösung erhöht, da diese Proben als einzige nach zwei Monaten noch keine Verfärbung oder Trübung aufweisen. Höhere Konzentrationen führen zur schnelleren Destabilisierung der Silberpartikel.

## Meßmethoden

Deionisiertes Wasser wird mittels einer MilliQ®-Anlage der Firma Millipore hergestellt.

Die Extinktionsspektren von Nanopartikeln in wässriger Lösung (Kapitel 2) sowie zur Konzentrationsbestimmung in Kapitel 4.2.2 werden an einem Cary5000 Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Dafür werden 1 cm Quarzküvetten in Transmissionsgeometrie in dem Strahlengang platziert.

Stickstoffphysisorptionsmessungen werden an einem Autosorb 1 der Firma Quantachrome gemessen, nachdem die Probe für 18 Stunden bei 50 °C aktiviert worden ist.

Die Übersichts-TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.2 werden an einem Philips EM 208 aufgenommen, wobei die Probenräger (Kohlenstoff bedeckte Kupfernetzchen) erst mit einem Tropfen Thiophenol benetzt werden. Wenn dieser eingetrocknet ist, wird ein Tropfen der synthetisierten Nanopartikellösung dazugegeben und auf dem Netzchen eingetrocknet.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.4, 2.5 und 2.6 sowie die Elektronenbeugung in Abbildung 2.8 und für die Kristallinitätsuntersuchungen in Kapitel 4.1.2 wurden an einem FEI Tecnai 10 (LaB<sub>6</sub>-Quelle) Mikroskop angefertigt. Die Probenrägerpräparation erfolgt durch Eintrocknung eines Tropfens einer mehrfach gewaschenen Nanopartikellösung auf dem Kohlenstoff bedeckten Kupfernetzchen.

Die HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 2.8, Abbildung 2.3 und in Abbildung 4.5 wurden an einem CM 200 FEG/ST-Lorentz (FEI, Eindhoven, Niederlande) Feldemissionsmikroskop mit 200 kV Beschleunigungsspan-

nung am Speziallabor Triebenberg für Elektronenmikroskopie und Elektronenholographie der TU Dresden von Dr. Paul Simon, Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie fester Stoffe, Dresden, angefertigt.

Mit Ausnahme von den in Kapitel 3 gezeigten HRSEM-Abbildungen, die mit einem Zeiss Ultra 55 Gemini SEM bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV angefertigt wurden, werden die SEM-, EDX- und “mapping”-Aufnahmen an einem Zeiss DSM 982 Gemini aufgenommen. Die Proben werden dafür auf einem Siliziumwaferstückchen entweder durch Kohlenstoffaufkleber oder durch aufklebbare Kupferfolie immobilisiert, welches dann auf den Proben Tellern fixiert wird.

XPS-Spektren werden an einem AXISULTRA Spektrometer (Kratos Analytical, U.K.) aufgenommen, welches mit einer monochromatisierten Al  $K_{\alpha}$  Röntgenstrahlungsquelle von 300 W bei 20 mA ausgestattet ist.

Die AFM-Aufnahmen in Kapitel 3 werden an einem Dimension 3100 der Firma Digital Instruments Inc., Santa Barbara, und an einem CP Mikroskop (Park Scientific Instrument, Inc.) im “tapping mode” angefertigt. Die Charakteristika des Cantilevers sind: Federkonstante 1.5-3.7 N/m, Resonanzfrequenz 45-65 Hz, Durchmesser der Spitze etwa 10 nm.

Die Überkritische Trocknung in Kapitel 4 und Kapitel 4.2 wird in einem Critical Point Dryer 13200J-AB von SPI-Supplies durchgeführt.

# Danksagung

Prof. Eychmüller möchte ich für die Überlassung dieses spannenden Forschungsgebiets sowie für die stets motivierende, manchmal fordernde und immer fördernde Betreuung danken.

Zudem möchte ich Prof. Parak und Prof. Eng für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit danken.

Ich danke meiner studentischen Hilfskraft Maria Vogel und meiner Bachelorstudentin Anne-Kristin Herrmann für die Hilfe bei der Synthese der Hydro- und Aerogele. Außerdem möchte ich meiner Praktikantin Stefanie Tscharncke und allen anderen studentischen Hilfskräften Markus Klose, Thomas Hendl und Helene Beyer für ihre fleißige und produktive Mitarbeit danken. Dank gilt auch Ellen Kern und Dr. Simon für die Erstellung der vielen Elektronenmikroskopaufnahmen.

Der gesamten Arbeitsgruppe Eychmüller danke ich für ihre Hilfsbereitschaft sowie für die angenehmen Stunden im Labor und bei der Teezeit. Vor Allem sei hier Stephen, Dirk, Tobias und Kolya für die vielen anregenden Diskussionen im Gruppenseminar und beim abendlichen Biergenuß gedankt.

Für die Möglichkeit, mit Wissenschaftlern aus anderen Forschungsgebieten zu kooperieren, möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken. Die Zusammenarbeit mit Dr. Bhanu Nandan und Dr. E. Bhoje Gowd zur Her-

stellung der geordneten Überstrukturen aus Edelmetallnanopartikeln war sowohl sehr produktiv als auch lehrreich. Aus ähnlichem Grund möchte ich Manuela Reitzig und Dr. Wolfgang Naumann danken. Die Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen mit Thomas Härtling waren hochinteressant und haben mir zumindest kurzzeitige Einblicke in die Tiefen der Nanooptik gewährt. Dafür möchte ich an dieser Stelle besonderen Dank aussprechen.

Bei meinem Freund Dirk möchte ich mich ganz besonders bedanken, da er mich moralisch und fachlich unterstützt hat, sowie für seinen aufopferungsvollen Kampf gegen die vielen Bezugsfehler beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für ihre Liebe und Geduld mit mir während der letzten etwa dreißig Jahre bedanke ich mich bei meinen Eltern Eleonore und Klaus-Dieter Bigall, die mich auch in für sie selbst schweren Zeiten immer unterstützt haben.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit (Dissertation) ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Februar 2006 bis Januar 2009 an der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Eychmüller angefertigt.

Dresden, 11. Dezember 2008

Nadja Bigall