

---

# Synthese und Charakterisierung von nanopartikelbasierten Netzwerkstrukturen

---

## MASTERARBEIT

am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Leibniz Universität Hannover  
Laboratorium für Nano- und Quantenengineering

im Studiengang Material- und Nanochemie

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Master of Science

Autor:	Björn Gastmann
Matrikelnummer:	10004554
Erstprüferin:	Prof. Dr. Nadja Bigall
Zweitprüfer:	Prof. Dr. Peter Behrens
Abgabe:	14. März 2020

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Synthese von Nanopartikeln . . . . .	5
2.2	Halbleiternanopartikel & Größenquantisierungseffekt . . . . .	6
2.3	Metallnanopartikel & Oberflächenplasmonen . . . . .	8
2.4	Metall-Halbleiter-Nanopartikel . . . . .	9
2.5	Nanopartikelbasierte Gele . . . . .	10
2.6	Metall-Halbleiter-Gele . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Analytische Methoden</b>	<b>12</b>
3.1	Absorptionsspektroskopie . . . . .	12
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) . . . . .	12
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	12
3.4	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>13</b>
4.1	Chemikalien . . . . .	13
4.2	Synthese von Kupfersulfid durch Single-Source-Precursor . . . . .	13
4.2.1	Synthese des Single-Source-Precursors Cu[DDTC] <sub>2</sub> . . . . .	13
4.2.2	Herstellung Metallsulfid . . . . .	14
4.3	Synthese von CuS mit Cu[DDTC] <sub>2</sub> und CuCl <sub>2</sub> . . . . .	14
4.4	Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Goldnanopartikeln . . . . .	14
4.5	Herstellung von Gelen . . . . .	15
4.5.1	Herstellung von Hydrogelen durch Yttrium und Ytterbium . . . . .	15
4.5.2	Herstellung von citratstabilisierten Hydrogelen . . . . .	16
4.5.3	Ethanolischer Ansatz für direkte Synthese von Gelen . . . . .	17
4.6	Phasentransfer der Gele . . . . .	18
4.6.1	Citratstabilisierte Gele . . . . .	18
4.6.2	Gele durch Zugabe von Yttrium und Ytterbium . . . . .	18
4.7	Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Gelen . . . . .	19
4.7.1	Variationen der Synthese . . . . .	19

<b>5</b>	<b>Messungen und Auswertung</b>	<b>22</b>
5.1	Synthese Kupfersulfidnanopartikel . . . . .	22
5.2	Synthese Goldnanopartikel . . . . .	23
5.3	Synthese von CuS mit Cu[DDTC] <sub>2</sub> und CuCl <sub>2</sub> . . . . .	24
5.4	Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Goldnanopartikeln . . .	25
5.5	Synthese der Gele . . . . .	27
5.5.1	Untersuchung von Hydrogelen durch Yttrium und Ytterbium .	27
5.5.2	Untersuchung von citratstabilisierten Gelen . . . . .	30
5.5.3	Untersuchung der Gele aus ethanolischem Ansatz . . . . .	31
5.6	Untersuchung der Metallsulfidsynthese in Anwesenheit von Gelen . . .	31
5.6.1	Einfluss der Reaktionstemperatur . . . . .	33
5.6.2	Variation des Kations . . . . .	34
5.6.3	Zusatz von Chloridionen . . . . .	37
5.6.4	Variation der Konzentration . . . . .	39
5.6.5	Variation des Gels . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>46</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>50</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>50</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>53</b>

## 1 Einleitung

Nanopartikel sind für viele technische Anwendungen, wie z.B. in Photovoltaikanlagen, Photodetektoren und als Katalysatoren aufgrund ihrer einzigartigen optoelektronischen Eigenschaften und hohen Oberflächen-zu-Massen-Verhältnissen interessant.<sup>1,2,3,4</sup> Ein Problem dieser Nanopartikel ist es, dass für diese Anwendungen meist keine kolloidalen Lösungen benötigt werden, sondern Nanopartikelanordnungen im festen Zustand. Aus diesem Grund wurden Nanopartikel zu Gelen formiert, da diese immernoch eine sehr hohes Oberflächen-zu-Massen-Verhältnis besitzen, dabei aber als fester Körper vorliegen.

Synthesen und Eigenschaften von Gelen aus Halbleiter- oder Metallnanopartikeln sind inzwischen sehr gut erforscht. Ebenso sind inzwischen auch Nanopartikel mit Heterostrukturen aus Metall und Halbleiter gut untersucht. Was bisher allerdings in der Forschung vernachlässigt wurde, sind Gele mit Heterostrukturen aus Halbleiter- und Metallnanopartikeln. Und diese sind bisher entweder Gele die aus heterostrukturierten Nanopartikeln gebaut werden,<sup>5,6</sup> oder Halbleitergele an die Metallnanopartikel gesetzt werden.<sup>7,8</sup>

Quellen

In dieser Arbeit soll eine Methode entwickelt werden Metallnanopartikelgele mit Halbleiternanopartikel zu besetzen. Da Gele sehr poröse Stoffe sind und auch in diesen Poren Halbleiternanopartikel herangewachsen werden sollen, muss ein Verfahren für die Synthese von Halbleitern verwendet werden bei denen die Edukte genug Zeit haben um in diese Poren einzudringen. Gleichzeitig sind nicht zu hohe Temperaturen von Vorteil um die Stabilität der Gele nicht zu gefährden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Verwendung von Single-Source-Precursoren als Halbleiterquelle untersucht. Diese bieten sich dadurch an, dass es zu keiner spontanen Reaktion der Edukte kommen kann, da nur die Single-Source-Precursor Lösung zugegeben wird, die ohne Temperaturzufuhr nicht reagiert, was dazu führt, dass der Lösung genug Zeit gelassen werden kann, um in die Poren zu gelangen. Gleichzeitig findet die thermische Zersetzung bei unter 300°C statt, wodurch zum einen noch in klassischen Lösemitteln wie TOP gearbeitet werden kann und zum anderen die Stabilität der Gele nicht zu stark angegriffen wird.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Synthese von Nanopartikeln

Bei der Herstellung von Nanopartikeln wird zwischen der „bottom-up“- und der „top-down“- Methode unterschieden. Bei der „top-down“- Methode wird mit einem Festkörper angefangen, der dann durch verschiedene physikalische Zerkleinerungsmethoden auf eine gewünschte Partikelgröße gebrochen wird. Da diese Brüche nicht gleichmäßig stattfinden, eignen sich diese Methoden nicht um monodisperse Nanokristalle herzustellen. Bei der „bottom-up“- Methode wird ein Nanopartikel aus vielen Monomeren zusammengesetzt, bis zur gewünschten Größe. Diese Methode kann mit einzelnen Klemmbausteinen verglichen werden, die zu größeren Gebilden zusammengesetzt werden können. Da man bei diesem Verfahren viele Parameter hat, die verändert werden können, durch die die Partikeleigenschaften eingestellt werden können, bietet sich das „bottom-up“- Verfahren zur Synthese monodisperser Partikel besser an. Parameter die eingestellt werden können sind u.a. Reaktionstemperatur und Dauer, Konzentration der Edukte, Druck oder Lösungsmittel.

Die theoretische Beschreibung der Bildung monodisperser Nanopartikel geht auf Untersuchungen von LaMer und Dinegar zurück.<sup>9</sup> Sie zeigten, dass die Bildung monodisperser Kolloide eine zeitlich diskrete (nicht kontinuierliche) Keimbildung erfordert, gefolgt von einem langsameren kontrollierten Wachstum der existierenden Kerne. Bei dem Konzept der sog. „schlagartigen Keimbildung“ muss demnach die Keimbildung zu einem einzigen Zeitpunkt ausgelöst werden. Weitere Keimbildungsereignisse sind auszuschließen. Startend in einer homogenen Phase setzt bei Überwindung der Energiebarriere die Keimbildung ein und es resultiert eine heterogene Phase unter homogener Nukleation.<sup>10</sup>

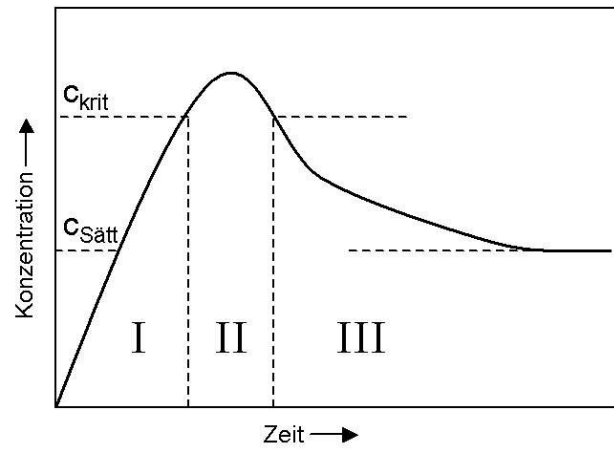


Abbildung 1: LaMer-Diagramm: Monomerkonzentration als Funktion der Zeit nach.<sup>9</sup>

Im LaMer-Modell existieren 3 Stufen. In Stufe I ist eine kontinuierliche Zunahme der Monomerkonzentration dargestellt. Durch die Energiebarriere kommt es auch nach Überschreiten der Sättigungskonzentration  $C_{Sätt}$  zu keiner Keimbildung. Zum Erreichen der Keimbildung in Stufe II muss eine kritische Konzentration  $c_{krit}$  überschritten werden. Hier werden schlagartig Keime gebildet mit einem kritischen Radius  $r_{krit}$ , wodurch die Monomerkonzentration wieder unter  $c_{krit}$  sinkt, wo dann keine weiteren Keime mehr gebildet werden können. Hier wird dann Stufe III erreicht, bei der die Monomere nicht mehr zur Keimbildung, sondern zum Wachstum der Keime genutzt werden, bis ein Gleichgewichtszustand bei der Sättigungskonzentration erreicht wird.

## 2.2 Halbleiternanopartikel & Größenquantisierungseffekt

Während Halbleiter als Festkörper eine feste Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aufweisen, ist sie bei Nanopartikeln eine von der Partikelgröße abhängige Eigenschaft. Allgemein gilt, dass bei kleineren Partikeln die Bandlücke zunimmt.

Dies lässt sich über 2 Theorien beschreiben. Zum einen auf der Basis des LCAO-Modells (Linear Combination of Atomic Orbitals) bei dem Nanopartikel als große Moleküle gesehen werden, zum anderen auf Basis der Festkörpertheorie, die Nanopartikel als kleine Festkörper beschreibt.

## 2.2 Halbleiternanopartikel & Größenquantisierungseffekt

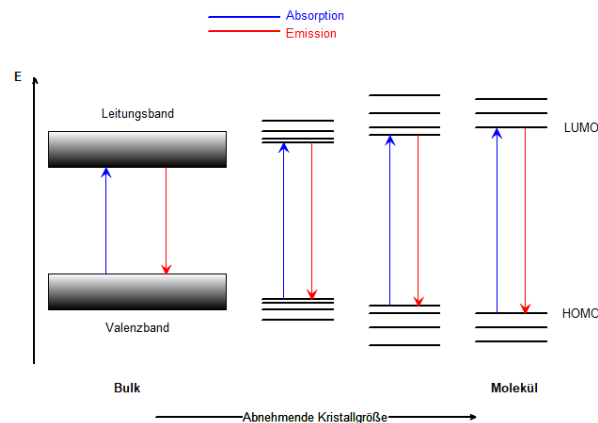


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Veränderung der Bandlücke bei abnehmender Kristallgröße.

Bei der LCAO-Methode bilden  $n$  Atomorbitale, die gleiche Symmetrie und ähnliche Energie besitzen, durch lineare Kombination,  $n$  Molekülorbitale. Wird  $n$  sehr groß, kommt es zu einer großen Anzahl Energieniveaus, die sehr nahe beieinander liegen, wodurch kontinuierliche Energiebänder entstehen. Bei Isolatoren und Halbleitern gibt es eine Bandlücke zwischen den Bändern, die bei großen Festkörpern, bei denen die Annahme  $n \rightarrow \infty$  gilt, zu einer festen Materialeigenschaft führt. Bei Nanopartikeln gilt diese Näherung allerdings nicht mehr, wodurch sich die kontinuierlichen Bänder mit sinkender Anzahl Atomen wieder in diskrete Energieniveaus aufteilen. Dabei vergrößert sich auch die Bandlücke wieder, wie in Abb. 2 dargestellt.

Die Festkörpertheorie: Kommt es zur Absorption eines Photons, kommt es zu einem Loch  $h^+$  im Valenzband und zu einem Elektron  $e^-$  im Leiterband, die jedoch aufgrund ihrer Polarität, sich nicht frei im Kristall bewegen können und so ein Paar, das Exziton genannt wird, bilden. Der durchschnittliche Abstand von  $e^-$  und  $h^+$  wird Exziton-Bohr-Radius genannt. In einem Nanopartikel ist die Bewegung durch die Partikelgrenzen beschränkt, die als Potentialgrenzen wirken, ähnlich des „Teilchen im Kasten“-Modells, bei dem das Potential außerhalb unendlich ist. Ist die Partikelgröße kleiner als der Exziton-Bohr-Radius, muss somit die Bandlücke steigen. Da ein kristalliner Festkörper kein konstantes Potential aufweist, sondern eher ein periodisch oszillierendes, wird die Effektive-Masse-Näherung angewandt, bei der sowohl  $e^-$  als auch  $h^+$  eine effektive

Masse zugeordnet wird, die als Maß für Mobilität der Ladungsträger angesehen werden kann. Daraus ergibt sich die BRUS-Formel:

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

$E_{NC}$ : Bandlücke des Nanokristalls	$m_h^*$ : Effektive Masse des $h^+$
$E_g$ : Bandlücke des Festkörpers	$\epsilon_0$ : Permittivität des Vakuums
$h$ : Plank'sches Wirkungsquantum	$\epsilon_r$ : relative Permittivität
$R$ : Partikelgröße	$e$ : Elementarladung
$m_e^*$ : Effektive Masse des $e^-$	

## 2.3 Metallnanopartikel & Oberflächenplasmonen

Metallische Nanopartikel, die kolloidal in Lösung vorliegen, zeigen ein Absorptionsspektrum. Dieses ist aber anders als bei Halbleitern nicht auf Elektronenübergänge zwischen quantisierten Energiezuständen einzelner Elektronen, sondern es kommt zu einer kollektiven Anregung eines Elektronenensambles. Diese Anregung wird als Oberflächenplasmonenresonanz bezeichnet.<sup>11</sup>

Das Phänomen der lokalisierten Oberflächenresonanz (LOPR) entsteht bei der Wechselwirkung von einer elektromagnetischen Welle und frei beweglichen Elektronen eines Metallnanopartikels.<sup>12</sup> Das periodische elektromagnetische Feld verursacht dabei eine kollektive Oszillation der leitenden Elektronen, wenn die passende Resonanzfrequenz getroffen wird. Da die absorbierten Photonen in Phononen des Metallgitters umgewandelt wird, kann kein Emissionsspektrum gemessen werden. Für Nanopartikel mit einem Radius  $r \ll \lambda$ , mit  $\lambda$  als Wellenlänge, kann in guter Näherung ein, das Partikel durchdringende Feld, als homogen über das gesamte Partikel angenommen werden.<sup>13</sup> Dadurch kann vereinfacht angenommen werden, dass nur die Dipolanregung zur Extinktion beiträgt und die Dipolaufspaltung als quasistatisch angenommen werden kann.

Die plasmonische Resonanzfrequenz ist dabei durch die Permittivität des Metalls, die Größe und Form des Partikels und die Permittivität des umgebenden Mediums.<sup>14,15</sup>





Abbildung 3: Schematische Darstellung der lokalisierten Oberflächenresonanz (LOPR)

Die LOPR-Bande dieser Partikel können sich vom ultravioletten bis in den infraroten Bereich erstrecken.<sup>16</sup>

### 2.4 Metall-Halbleiter-Nanopartikel

Wenn Metallpartikel in Nähe von fluoreszierenden Halbleiter-Nanopartikeln liegen haben diese Einfluss auf die Fluoreszenz dieser. Die plasmonischen Metallnanopartikel können als optische Antennen aufgefasst werden, sie können also die zur Anregung der LOPR einfallenden Strahlung im Nahfeld lokalisieren. Je nach Abstand zwischen beiden kann es sowohl zu Fluoreszenzverstärkung als auch zu Fluoreszenzauslöschung kommen.<sup>17,18</sup>

Die Verstärkung kann hauptsächlich auf den Anstieg der Anregungsrate im Fluorophor zurückgeführt werden.<sup>19</sup> Eine Verstärkung kann durch die chemische Kupplung mit definierten Abstand von plasmonischen Partikeln an die Oberfläche der Halbleiter-Nanopartikel.<sup>20</sup>

Die Auslöschung wird durch sehr geringe Abstände oder eine direkte chemische Bindung verursacht.<sup>21</sup> Hier kommt es an der Grenzfläche zur Ladungstrennung, bei dem ein Elektron aus dem Leitungsband des Halbleiters in die Metalldomäne übertragen wird. Dadurch erhöht sich die Menge an strahlungsfreier Relaxation.

### 2.5 Nanopartikelbasierte Gele

Allgemein sind Gele Systeme aus mindestens zwei Komponenten, wobei eines ein festes dreidimensionales Netzwerk bildet und von einer Flüssigkeit oder einem Gas ausgefüllt ist.<sup>22</sup>

Der klassische Bildungsmechanismus folgt meist dem Sol-Gel-Verfahren.<sup>23</sup> Dabei wird aus einem flüssigen System über stufenweise Umwandlungen von Vorstufen ein Sol gebildet woraus anschließend ein Gel entsteht.<sup>22</sup> Diese Umwandlungen sind meist Polymerisationsreaktionen oder bei anorganischen, oxidschen Gelen Kondensationsreaktionen. Da bei diesen Reaktionen das Material, das das Sol und später das Netzwerk bildet, das gleiche ist, wie das verknüpfende, können diese Prozesse nur für spezielle Materialien durchgeführt werden.

Da viele Eigenschaften von Nanopartikeln form- und größenabhängig sind, diese aber bei diesem klassischen Ansatz nur schwer bis gar nicht einstellbar sind, eignet er sich für die Gelierung von Nanopartikeln nicht gut.

Dieses Problem konnte erstmals in der Arbeit von Brock und Monahan 2004 umgangen werden, durch kontrollierte Destabilisierung der Nanopartikel.<sup>24,25</sup> Diese Destabilisierung erfolgt durch Zugabe eines Oxidationsmittels in eine Lösung von ligandenstabilisierten Nanopartikeln. Durch diese Zugabe reagieren Teile der Liganden miteinander, wodurch es zu offenen Stellen an der Oberfläche der Nanopartikel kommt, an denen die Partikel dann aggregieren können. Neben diesem Ansatz sind auch andere Gelierungsstrategien bekannt, die in Abb. 4 gezeigt sind.

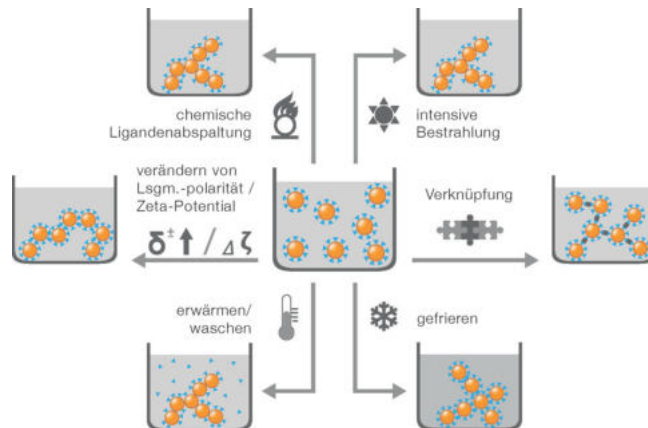


Abbildung 4: Strategien für die kontrollierte Destabilisierung von vorab gebildeten kolloidalen Lösungen.<sup>22</sup>

Auf diese Weise können auch metallische Nanopartikel zu Gelen weiterverarbeitet werden.<sup>26</sup> Diese zeigen vielversprechende Eigenschaften bei verschiedenen elektrokatalytischen Prozessen wie Alkoholoxidation, Sauerstoffreduktionsreaktion und Sauerstoffentwicklungsreaktion.<sup>27,28,29,30,31</sup> Edelmetall-Nanostrukturen weisen einzigartige optische Eigenschaften auf, die eine Kopplung zwischen den kollektiven Oberflächenplasmonenoszillationen und dem einfallenden elektromagnetischen Feld ermöglichen und so ein dramatisch verstärktes lokales elektrisches Feld für eine oberflächenverstärkte Raman-Streuung ergeben.<sup>32,33</sup>

## 2.6 Metall-Halbleiter-Gele

Die meisten Untersuchungen von Gelen, die Halbleiter und Metallnanopartikel enthalten, sind Gele mit gemischter Zusammensetzung, bei der Halbleitergele mit Metallnanopartikel wie Gold oder Silber modifiziert werden.<sup>5,6</sup> Hier können Emissionen beobachtet werden mit Zerfallsraten, die beim reinen Halbleitergel nicht beobachtet werden können, was auf die Erzeugung alternativer Strahlungszерfälle hinweist.<sup>5</sup> Gleichzeitig können bei höheren Raten an Metallpartikeln die Fluoreszenz ausgelöscht werden.<sup>6</sup>

## 3 Analytische Methoden

### 3.1 Absorptionsspektroskopie

Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte mithilfe eines Cary 5000 UV-Vis-NIR mit der Software Cary WinUV der Firma Agilent Technologies. Dabei erfolgte bei 350 nm ein automatischer Lampenwechsel und bei 800 nm ein automatischer Detektorwechsel. Die Messungen erfolgten in 3mL Präzisions-Küvetten aus Quarzglas (Suprasil®) von Hellma Analytics im Zweistrahlmodus. Dafür wurde zunächst eine Baseline mit reinem Lösemittel gemessen, und anschließend einige  $\mu\text{L}$  der Nanopartikeldispersionen auf 3mL verdünnt.

### 3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

---

Gerät

### 3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Messungen erfolgten an einem Tecnai G2 F20 TMP der Firma FEI mit einer 200 kV Feldemissions-Kathode. Die Probe wurde auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergitter der Firma Quantifoil getropft und an Luft getrocknet.

### 3.4 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Bestimmung der Gold-Konzentrationen der Nanopartikellösungen erfolgte mithilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Die Proben wurden mithilfe von 1mL Königswasser über Nacht aufgeschlossen und am nächsten Tag in einem Messkolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Zur Kalibration wurden sechs Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0 und  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  aus einer  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Stammlösung angesetzt. Die Messungen erfolgten an einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer AA140 der Firma Varian und der Software SpectrAA.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Chemikalien

Tabelle 1: Liste aller Verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller
Aceton	
Methanol (99%)	
Ethanol	
trockenes Ethanol	
Chloroform	
Hydrogen tetrachloroaurate(III) ( $\geq 99,9\%$ )	
borane tert-butylamine(BBA, 97%)	
Tetralin (99%)	
Oleylamine ()	
3-Mercaptopropionic acid (MPA,)	
Kaliumhydroxid (KOH,99,9%)	
Silbernitrat	
Natriumcitrat	
Natriumborohydrid	
Yttrium(III)chlorid Hexahydrat	
Ytterbium(III)chlorid Hexahydrat	

Hersteller

Deutscher  
Namen?

### 4.2 Synthese von Kupfersulfid durch Single-Source-Precursor

Für die Synthese von Kupfersulfid wird eine thermische Zersetzung eines Kupferkomplexes genutzt, der als Single-Source-Precursor dient.<sup>34</sup>

#### 4.2.1 Synthese des Single-Source-Precursors $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$

Zur Herstellung des gewünschten Precursors ( $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$ ) werden zwei Lösungen vorbereitet: Einmal werden 0,2218 g  $\text{CuCl}_2$  in 20 mL Wasser gelöst. Für die zweite Lösung werden 0,7323 g  $\text{Na}[\text{DDTC}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 20 mL Wasser gelöst. Anschließend

Synthese  
für Cd  
und Zn  
auch auf-  
schreiben  
oder nur  
später als  
gegeben  
erwäh-  
nen?

werden beide Lösungen zusammengegeben, wobei sich direkt ein dunkler Niederschlag bildet. Dieser wird abzentrifugiert und an Luft getrocknet. Daraufhin wird es in heißem Chloroform rekristallisiert und erneut an Luft getrocknet. Das entstandene Cu[DDTC]<sub>2</sub> wird abgewogen und in TOP aufgenommen, sodass eine 0,11 molare Lösung erhalten wird.

#### 4.2.2 Herstellung Metallsulfid

Es werden 100 µL der 0,11 M Cu[DDTC]<sub>2</sub>-Lösung in ein 8 mL-Schraubdeckelgläschen gegeben, dass in einem Sandbad auf 290 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt wird. Dies wird solange erhitzt, bis das gesamte Lösemittel verdampft ist und ein schwarzer trockener Rückstand erkennbar ist. Dieser wird in 0,5 mL Toluol aufgenommen, anschließend 1 mL Methanol dazugegeben und abzentrifugiert. Der Rückstand wird in 0,5 mL Toluol aufgenommen.

### 4.3 Synthese von CuS mit Cu[DDTC]<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub>

Da bekannt ist, dass Chloridionen einen starken Einfluss auf das Nukleationsverhalten bei Nanopartikeln haben kann,<sup>35</sup> wurde ein Teil des Single-Source-Precursors durch CuCl<sub>2</sub> substituiert.

### 4.4 Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Goldnanopartikeln

Bei dieser Synthese wurde die CuS-Synthese, wie oben beschrieben, durchgeführt, mit einem Anteil an Gold-Nanopartikeln, mit der Absicht, dass die CuS-Bildung um die Nanopartikel herum stattfindet. Es werden 100 µL der 0,11 M Cu[DDTC]<sub>2</sub>-Lösung und verschiedene Mengen (Tabelle 2 der Goldnanopartikel in Hexan in ein 8 mL-Schraubdeckelgläschen zusammengegeben und in einem Sandbad unter Stickstoffatmosphäre auf 290 °C erhitzt, bis das Lösemittel komplett verdampft ist. Der Rückstand wurde in 0,5 mL Toluol aufgenommen, 1 mL Ethanol dazugegeben, abzentrifugiert und anschließend wieder in 0,5 mL Toluol aufgenommen.

## 4.5 Herstellung von Gelen

Tabelle 2: Die verschiedenen genutzten Verhältnisse aus Goldnanopartikeln und Cu[DDTC]<sub>2</sub>.

V(Au)/ $\mu$ L	V(Cu[DDTC] <sub>2</sub> )/ $\mu$ L
10	100
20	100
30	100
40	100
50	100
100	100

## 4.5 Herstellung von Gelen

### 4.5.1 Herstellung von Hydrogelen durch Yttrium und Ytterbium

**Synthese von Gold-Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln** 200 mg Hydrogen tetrachloroaurate(III) werden gelöst in einer Lösung aus 10 mL Tetralin und 10 mL Oleylamine und in einem Eisbad für 20 Minuten gerührt. 0,087 g BBA werden in 1 mL Tetralin und 1 mL Oleylamine gegeben und in einem Ultraschallbad gelöst und anschließend in gekühlte Lösung injiziert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für weitere 2 h im Eisbad gerührt. Daraufhin wird die Lösung auf 2 50 mL-Zentrifugengefäße gleichmäßig aufgeteilt und zum Fällern der Partikel mit Aceton auf 50 mL aufgefüllt und bei 8500 rpm für 10 min zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren wurden die Partikel in 3 mL je Zentrifugengefäß redispergiert.

**Phasentransfer der Gold-Nanopartikel** Für den Phasentransfer werden je 1 mL der Goldlösung in 5 mL einer methanolischen 0,1 M KOH-Lösung gegeben und anschließend 250  $\mu$ L MPA dazugegeben und für 4 h geschwenkt. Nach dem Abzentrifugieren (8500 rpm, 10 Minuten) wird der Rückstand in 4 mL wässriger KOH-Lösung aufgenommen und dann 1 mL Chloroform dazugegeben. Da nach erneutem Zentrifugieren sich kein fester Rückstand gebildet hatte, wurden 10 mL Aceton dazugegeben und das Zentrifugieren wiederholt.

**Gelierung der Gold-Nanopartikel mit Yttrium und Ytterbium** Es werden von den phasentransferierten Gold-Nanopartikeln, nach vorheriger Bestimmung der Goldkonzentration durch AAS-Messungen, Lösungen mit den Konzentrationen 0,625; 1,5 und 2,5 g/L hergestellt. Mit Yttrium(III)chlorid Hexahydrat bzw. Ytterbium(III)chlorid Hexahydrat werden je 3 Lösungen (1; 5; 10 mM) hergestellt. Es werden immer 200  $\mu$ L Goldlösung und 25  $\mu$ L Yttrium- bzw. Ytterbium-Lösung dazugegeben zusammen in ein 2 mL-Zentrifugengefäß gegeben und für 24 h stehen gelassen. Dies wurde für jede Kombination aus Goldlösung und Y/Yb-Lösung, insgesamt 18, durchgeführt. Es bildet sich bei allen unten im Gefäß ein kleiner dunkler Klumpen.

##### 4.5.2 Herstellung von citratstabilisierten Hydrogelen

Hier werden im ersten Schritt Gold- und Silbernanopartikel in wässriger Lösung synthetisiert und aufkonzentriert. Im zweiten Schritt wird dann die Gelierung ausgelöst.<sup>26</sup>

**Synthese Goldnanopartikel in wässriger Phase mit Natriumcitrat** 29 mL 0,2%ige Goldchlorid-Lösung werden in 500 mL dest. Wasser gegeben. Es werden 11,6 mL einer 1%igen Natriumcitratlösung dazugegeben und nach 30 Sekunden 5,8 mL einer eiskalten Lösung aus 0,085 g Natriumborohydrid und 0,5 g Natriumcitrat in 50 mL dest. Wasser dazugegeben. Anschließend werden die Goldpartikel durch Zentrifugenfilter auf 10 mL aufkonzentriert.

**Synthese Silbernanopartikel in wässriger Phase mit Natriumcitrat** 12 mL 0,2%ige Silbernitrat-Lösung werden in 488 mL dest. Wasser gegeben und auf 100 °C erhitzt. Anschließend werden 11,6 mL einer 1%igen Natriumcitratlösung dazugegeben. Nach 30 Sekunden werden 5,5 mL einer eiskalten Lösung aus 0,038 g Natriumborohydrid und 0,5 g Natriumcitrat in 50 mL dest. Wasser dazugegeben. Nach 2 Minuten wird alles im Dunkeln abgekühlt. Anschließend werden die Silberpartikel durch Zentrifugenfilter auf 10 mL aufkonzentriert.



### Gelierungsprozess

**Gele aus Gold-Nanopartikeln:** 500  $\mu\text{L}$  der Goldlösung werden in ein 2mL-Zentrifugengefäß gegeben und anschließend 40  $\mu\text{L}$  einer 1%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und anschließend für 30 Tage dunkel gelagert.

**Gele aus Silber-Nanopartikeln:** 500  $\mu\text{L}$  der Silberlösung werden in ein 2mL-Zentrifugengefäß gegeben und anschließend 200  $\mu\text{L}$  einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und anschließend für 30 Tage dunkel gelagert.

**Bimetallisches Gel aus Gold/Silber-Nanopartikeln:** 500  $\mu\text{L}$  der Goldlösung und 500  $\mu\text{L}$  der Silberlösung werden in ein 2mL-Zentrifugengefäß gegeben und anschließend für 30 Tage dunkel gelagert.

In den Gefäßen mit reinem Gold bildeten sich keine Gele und es war weiterhin nur eine rote Lösung zu erkennen. In den Gefäßen mit reinem Silber bildete sich ein gelb-brauner Schleim am Boden, jedoch kein festes Gel. Nur in den Gefäßen mit Gold und Silber bildeten sich Gele, die für weitere Versuche verwendet werden konnten.

### 4.5.3 Ethanolischer Ansatz für direkte Synthese von Gelen

Im Gegensatz zu den vorherigen Ansätzen, sind hier Nanopartikelbildung und Gelierung keine zwei voneinander getrennte Syntheseschritte. Hier werden direkt aus der ethanolischen Metallsalzlösung die Gele gebildet.<sup>36</sup>

Unter Schutzatmosphäre werden 39 mg Hydrogen tetrachloroaurate(III) in 8 mL trockenem Ethanol gegeben. Eine zweite Lösung wird hergestellt aus 11 mg  $\text{NaBH}_4$  in 6 mL trockenem Ethanol gegeben. Es werden 6 Proben präpariert, indem jeweils 1,33 mL der Goldlösung in ein 8 mL-Schraubdeckelglas gegeben wird und anschließend 1 mL der zweiten Lösung dazugegeben wird. Die Lösung färbt sich sofort dunkel. Nach einer Stunde hat sich die Lösung klar gefärbt und es hatte sich entweder ein dunkel Bodensatz gebildet oder es schwamm ein Klumpen an der Oberfläche. Bei den Proben mit Bodensatz wurden die Gläser leicht schräg gehalten und gedreht, wodurch sich der Bodensatz zusammenklumpete und wie bei den anderen Proben, dieser Klumpen dann an der Oberfläche schwamm.

### 4.6 Phasentransfer der Gele

Bei den Gelen in wässriger Lösung wurde ein Austausch des Lösungsmittel vorgenommen, um Gele mit TOP als flüssige Phase zu erhalten.

#### 4.6.1 Citratstabilisierte Gele

Bei den citratstabilisierten Gelen wurde im ersten Schritt das Lösemittel bis auf die Höhe des Gels entnommen und das 2mL-Zentrifugengefäß mit Ethanol aufgefüllt. Dieser Schritt wurde insgesamt dreimal durchgeführt und nach 24 Stunden drei weitere Male. Bei dem Versuch anschließend gleiches mit TOP zu versuchen, ergab sich das Problem, dass sich 2 getrennte Phasen bildeten, bei der auch nach 24 Stunden TOP, trotz höherer Dichte als Ethanol, die obere Phase bildete. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Zwischenschritt über Toluol eingebaut, bei dem analog zu Ethanol vorgegangen wurde. Diesmal bildete sich bei Zugabe von TOP keine Phasentrennung und es wurde analog zu den vorherigen Schritten vorgegangen. Die Gele wurden daraufhin vorsichtig in ein 8 mL-Schraubdeckelglas überführt, indem beide Gefäße komplett mit TOP gefüllt wurden und so das Gel langsam in das Schraubdeckelglas absinken konnte.

#### 4.6.2 Gele durch Zugabe von Yttrium und Ytterbium

Bei diesen Gelen wurde versucht analog zu den citratstabilisierten vorzugehen. Bei dem Versuch Ethanol zuzugeben, ergab sich jedoch das Problem, dass das Gel sofort nach der Zugabe von Ethanol in viele Teile zerbrach und sich im ganzen Lösungsmittel verteilte. Aus diesem Grund wurde ein langsamer Phasentransfer versucht indem ein Lösemittelgemisch aus 90% H<sub>2</sub>O und 10% Ethanol dazugegeben wurde. Doch auch hier konnte der gleiche Effekt wie vorher beobachtet werden. Auch bei dem Versuch, anstatt das alte Lösemittel zu entnehmen und mit neuem zu ersetzen, das 90:10-Gemisch auf die Oberfläche der Lösung langsam aufzutragen, ergab sich gleiches Problem. Aus diesem Grund konnten diese Gele für weitere Versuche nicht verwendet werden.

## 4.7 Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Gelen

Die Parameter der Synthese wurden immer wieder variiert, wobei der Versuchsaufbau immer identisch ist. Exemplarisch wird hier eine Synthese beschrieben:

Zu einem Gel, dass durch ethanolischen Ansatz in direkter Synthese hergestellt wurde, in einem 8 mL-Schraubdeckelglas wurden 200  $\mu$ L der 0.11 M  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  in TOP Lösung hinzugegeben. Das 8 mL-Schraubdeckelglas wird daraufhin in ein Sandbad gegeben. Da der Boden des Schraubdeckelglases Flach ist, und deutlicher größer als der Querschnitt der Gele, wird das Glas leicht schräg ins Sandbad gegeben mit dem Gel an der tiefsten Stelle, um eine möglichst große Fläche des Gels für eine möglichst lange Zeit in der Lösung liegen zu haben. Anschließend wird eine Schutzatmosphäre aus Stickstoff eingeleitet und alles auf 290 °C erhitzt. Diese Temperatur wird gehalten bis das gesamte Lösemittel verdampft ist. Nach dem Abkühlen werden 2 mL Aceton zugegeben. Nach 24 Stunden wird das Aceton entnommen und 2 mL Aceton zugegeben. Dies wird zweimal wiederholt.

### 4.7.1 Variationen der Synthese

#### Variation der Temperatur

Die Synthesen wurden wie oben durchgeführt, allerdings wurde die Reaktionstemperatur variiert, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3: Überblick über die verwendeten Reaktionstemperaturen

Probe	Temperatur/°C
T1	290
T2	250
T3	200

#### Variation des Metalls im Single-Source-Precursor

Neben Kupfer als  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$ -Komplex wurden auch Zink und Cadmium als  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  bzw.  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$ -Komplex verwendet.

### Zusatz von Chlorid

Zusätzlich zum Metallkomplex wurde hier eine bestimmte Menge des entsprechenden Metallchlorids zugegeben. Diese Versuche wurden für Cadmium und Zink durchgeführt. Das Metallchlorid wurde dabei in TOP gelöst und auf die gleiche Konzentration wie der Metallkomplex angepasst. Da sich die Metallchloride nur sehr schlecht lösten, wurden sie für 30 Minuten in ein Ultraschallbad gelegt. Außerdem wurden die Lösungen vor Gebrauch immer für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gehalten. Die verwendeten Mengenverhältnisse können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Überblick über die verwendeten Mengen von Komplex und Chlorid-Lösung

Metall	V(Komplex)/ $\mu\text{L}$	V(Chlorid) $\mu\text{L}$	Verhältnis
Cd	160	40	4:1
Zn	160	40	4:1
Cd	100	100	1:1
Zn	100	100	1:1
Cd	180	18	10:1
Zn	180	18	10:1

### Variation der Konzentration

Die Konzentration der  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  - Lösung wurde variiert. Dabei wurden sowohl Konzentrationsänderungen durchgeführt, als auch Chloridanteile variiert. Die Cadmiumchlorid Konzentration der Lösung wurde dabei der Komplexkonzentration angepasst.

Tabelle 5: Überblick der verwendeten Konzentrationen und Chloridanteile

Konzentration/ $\text{mol L}^{-1}$	V( $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$ )/ $\mu\text{L}$	V( $\text{CdCl}_2$ )/ $\mu\text{L}$	Verhältnis
0,05	200	0	-
0,05	160	40	4:1
0,05	100	100	1:1
0,05	180	20	10:1
0,01	200	0	-

### Variation des Gels

Neben den ethanolischen Gelen wurde das Gel geändert und die citratstabilisierten bimetallischen Au/Ag-Gele verwendet. Hier wurde sich auf Cadmium als Metall beschränkt und verschiedene Chloridmengen verwendet.

*Tabelle 6:* Verwendete Mengenverhältnisse von  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{CdCl}_2$  bei Au/Ag-Gelen

$\text{V}(\text{Cd}[\text{DDTC}]_2)/\mu\text{L}$	$\text{V}(\text{CdCl}_2)/\mu\text{L}$	Verhältnis
200	0	-
160	40	4:1
100	100	1:1

## 5 Messungen und Auswertung

### 5.1 Synthese Kupfersulfidnanopartikel

Bei dieser Synthese war das Ziel Kupfersulfid aus dem Single-Source-Precursor  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  als Nanopartikel herzustellen. Die Partikel wurden per UV-vis-NIR-Spektroskopie und mit TEM untersucht. Das Absorptionsspektrum zeigt ein Maximum bei  $\lambda_{\text{max}}=330\text{ nm}$ , mit einer kleinen Schulter bei 360 nm. Die TEM Bilder zeigen, dass die Nanopartikel eine hexagonale Form besitzen und etwa 350 nm als Durchmesser besitzen. Die Partikel sind so erstmal viel größer, als später die Partikel und Gele um die sich die Schale bilden soll. Dies sollte allerdings kein Problem darstellen, da sobald diese Synthese in Anwesenheit von anderen Partikel stattfindet diese das Nukleationsverhalten beeinflussen können.

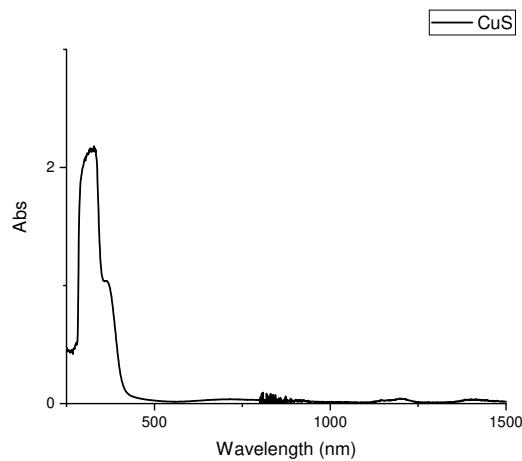


Abbildung 5: Absorptionsspektrum der CuS-Nanopartikel in Toluol, gemessen in einer Ulbrichtkugel.

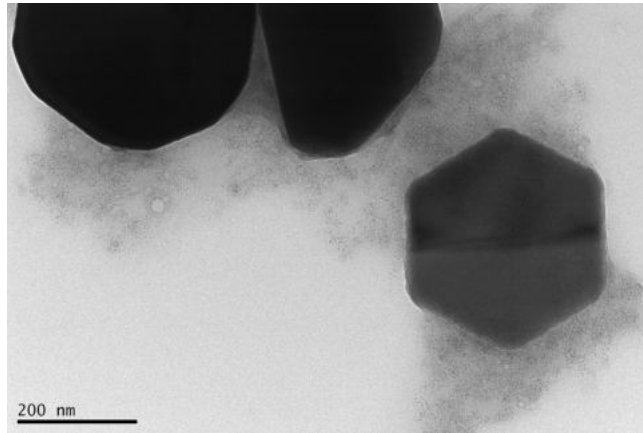


Abbildung 6: TEM-Bild der CuS-Nanopartikel.

## 5.2 Synthese Goldnanopartikel

Bei dieser Synthese war es das Ziel möglichst monodisperse Goldnanopartikel herzustellen. Die Partikel wurden per UV-vis-Spektroskopie und mit TEM untersucht. Das UV-vis zeigt ein für Gold typisches, durch LOPR bedingte, Absorptionsmaximum von  $\lambda_{\text{Gold}}=519\text{ nm}$ , wie in Abb. 7 dargestellt. Aus den TEM-Bildern geht hervor, dass die Partikel eine mittlere Größe von etwa 7,6 nm mit einer Abweichung von etwa 0,6 nm, wie Abb. 8 zeigt. Die Partikel zeigten also eine zufriedenstellende Größenverteilung und können somit für weitere Experimente verwendet werden.

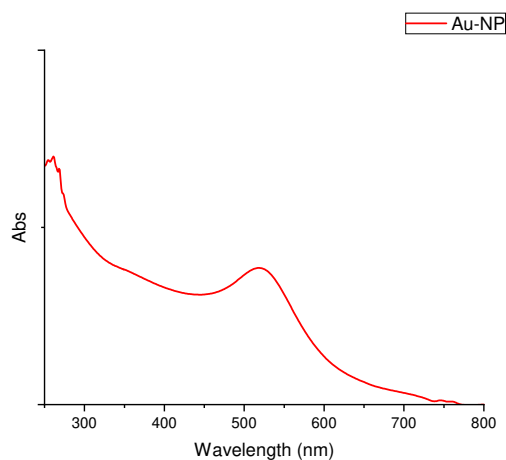


Abbildung 7: Absorptionsspektrum der Goldnanopartikel in Hexan gemessen.

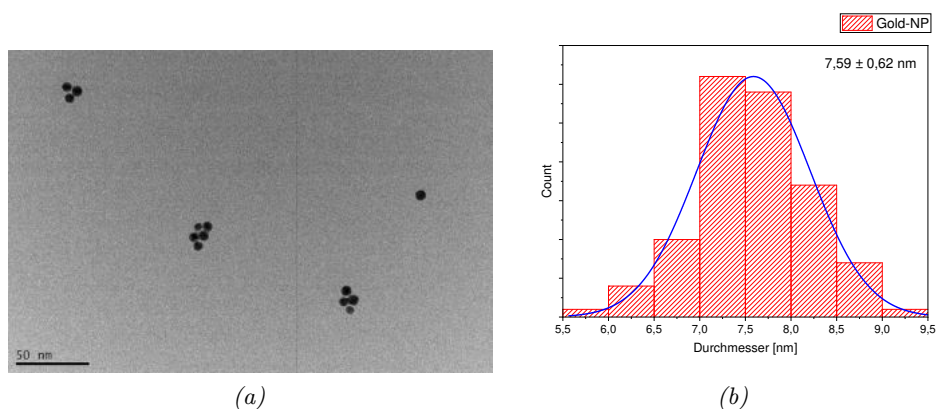


Abbildung 8: (a): TEM-Aufnahme der Gold-NP und (b): Größenverteilung

### 5.3 Synthese von CuS mit Cu[DDTC]<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub>

Bei der Synthese von Cu[DDTC]<sub>2</sub> und CuCl<sub>2</sub> zeigt sich deutlich der Einfluss des CuCl<sub>2</sub>. Während bei reinem Cu[DDTC]<sub>2</sub> die Partikel auf eine Größe von über 300 nm wachsen und es dementsprechend wenig Partikel gibt, zeigen die TEM-Aufnahmen, die in Abb. 9 gezeigt sind, hier dass es zu vielen kleinen Partikeln in der Größe von Quantenpunkten kommt.



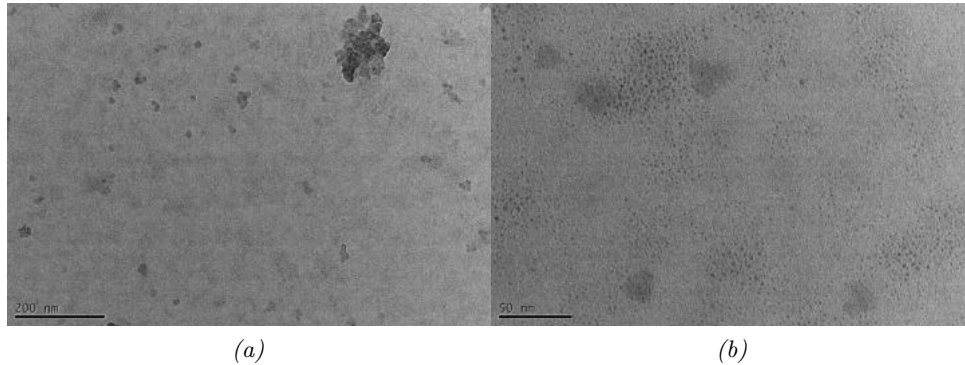


Abbildung 9: TEM-Bilder von CuS-Nanopartikel, aus einem Gemisch von 80% Cu[DDTC]<sub>2</sub> und 20% CuCl<sub>2</sub>.

#### 5.4 Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Goldnanopartikeln

Um das Nukleationsverhalten bei der CuS-Synthese zu untersuchen, wurde diese Reaktion in Anwesenheit von Goldnanopartikeln in verschiedenen Verhältnissen untersucht. Es wurden von diesen Mischungen jeweils UV-vis-NIR-Absorptionsmessungen vorgenommen und von ausgewählten Proben TEM-Aufnahmen und XRD-Messungen vorgenommen.

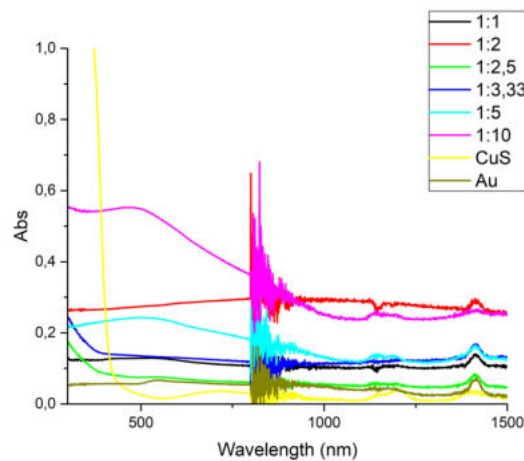


Abbildung 10: UV-vis-NIR-Messungen der Proben mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Au:Cu[DDTC]<sub>2</sub> in Toluol (gemessen in Ulbrichtkugel).

#### 5.4 Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Goldnanopartikeln

Die Absorptionsmessungen in Abb. 10 zeigen, dass bei den Mischungen mit geringem Goldanteil ein Maximum bei etwa 500 nm entsteht, dass mit steigendem Goldanteil abnimmt. Dies könnte das Plasmon der Goldpartikel sein. Interessanterweise ist das Maximum bei diesen Mischungen leicht blauverschoben und teilweise ausgeprägter als bei einer Vergleichsprobe, bei der die gleiche Reaktion ohne  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  und nur mit der Gold-NP-Lösung durchgeführt wurde.

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass bei den Proben sowohl mit einem hohen als auch bei einem niedrigen  $\text{Au}:\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$ -Verhältnis es zu einzelnen kleinen Gruppen von Gold-NPs kommt, an denen sich nicht gebildet hat (Abb. 11b bzw. Abb. 12b). Bei geringem Goldanteil scheint ein Teil des  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  wie bei der Probe ohne Gold zu reinem hexagonalem CuS zu reagieren, wie Abb. 12c zeigt. Insgesamt lässt sich hier aber erkennen, dass die CuS-Partikel in Anwesenheit von den Gold-NP sich deutlich anders ausbilden und es an einigen Stellen so aussieht, als wären dort Goldpartikel eingelagert, was besonders in Abb. 12a zu erkennen ist.

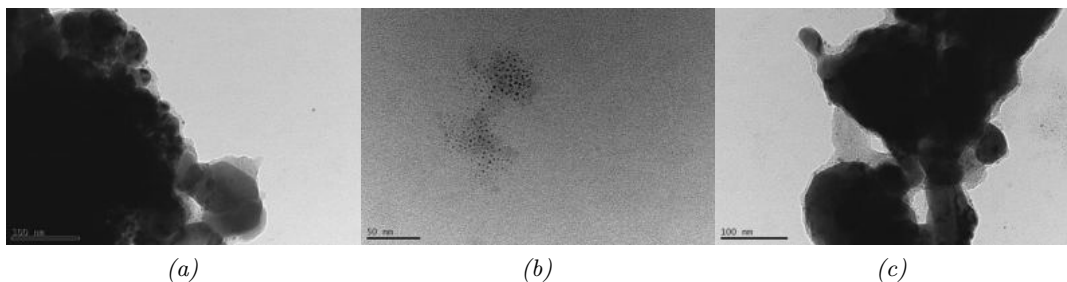


Abbildung 11: TEM-Aufnahmen der Probe mit einem Mengenverhältnis von 1:1  $\text{Au}:\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$ .

Von den Mengenverhältnis 1:2 und 1:10  $\text{Au}:\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  wurde zudem eine XRD-Messung vorgenommen, das in Abb. 13 gezeigt ist. Die 1:10-Probe zeigte einige scharfe Peaks zwischen  $10^\circ$  und  $25^\circ$ , die allerdings weder dem CuS, noch den Edukten zugeordnet werden können. Es konnte auch sonst keine Struktur gefunden werden, die hierfür in Frage kommt, die aus Kupfer und Schwefel besteht. Das XRD beim Mengenverhältnis von 1:2  $\text{Au}:\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  zeigt ein deutlich anderes Diffraktogramm, mit einem breiten Peak bei etwa  $41^\circ$  und zwei kleinen bei  $46^\circ$  und  $48^\circ$ . Auch diese passen zu keinem der Produkte oder Edukte. Es liegt der Verdacht nah, dass die Proben nicht kristallin genug waren um Signale im XRD zu erzeugen.

vielleicht Verschiebung des Gold-Peaks?

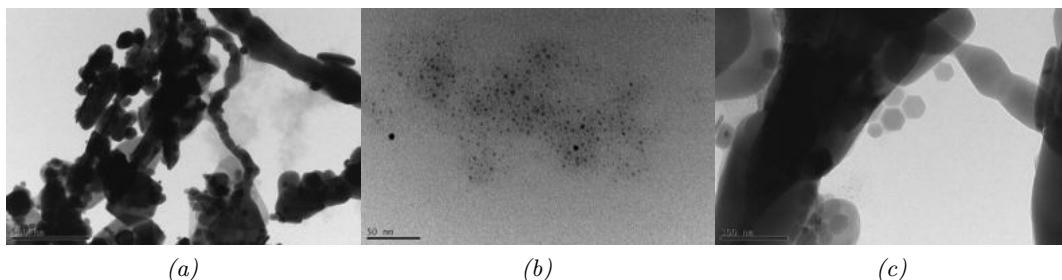


Abbildung 12: TEM-Aufnahmen der Probe mit einem Mengenverhältnis von 1:10 Au:Cu[DDTC]<sub>2</sub>.

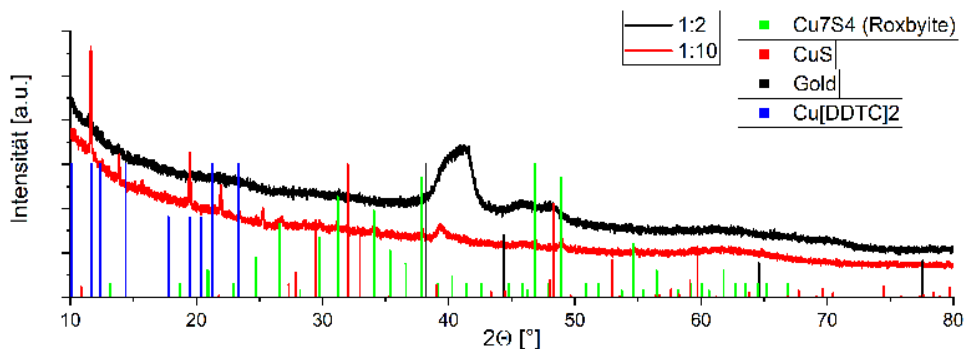


Abbildung 13: XRD-Messung von Proben mit Mengenverhältnissen 1:2 und 1:10 Au:Cu[DDTC]<sub>2</sub>.

## 5.5 Synthese der Gele

### 5.5.1 Untersuchung von Hydrogelen durch Yttrium und Ytterbium

Bei fast allen Versuchen konnte nach einiger Zeit ein dunkler Niederschlag erkannt werden und die Lösung entfärbte sich bei fast allen Proben. Wie in Abb. 14 zu erkennen ist, sind bei niedrigen Gold-NP-Konzentrationen von 0,625 g/L sowohl Yttrium als auch Ytterbium in allen verwendeten Konzentrationen in der Lage die in kolloidaler Lösung vorhandenen Goldnanopartikel auszufällen. Bei höheren Goldkonzentrationen konnte ein deutlicher Unterschied zwischen Ytterbium und Yttrium festgestellt werden. Währenddessen die Yttriumlösungen auch die höheren Gold-NP-Konzentrationen

## 5.5 Synthese der Gele

von 1,25 und 2,5 g/L komplett ausfällen konnte, war dies mit Ytterbium in gleicher Konzentration nicht möglich, wie in Abb. 15 durch die immer noch vorhandene Rotfärbung zu erkennen ist.

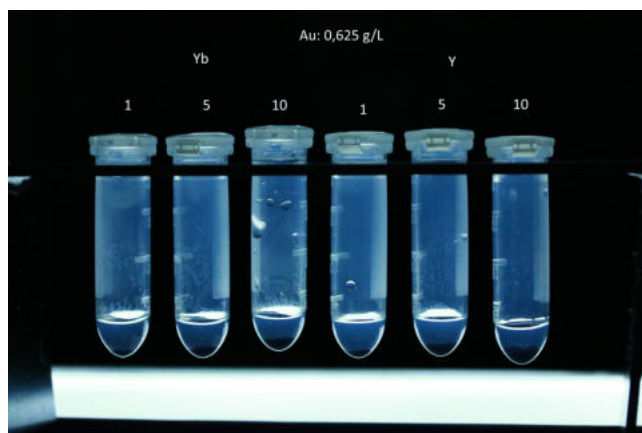


Abbildung 14: Übersicht der Gele mit 0,625 g/L Goldlösung und Salzlösungen mit 1;5;10 mM  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Y}^{3+}$ .

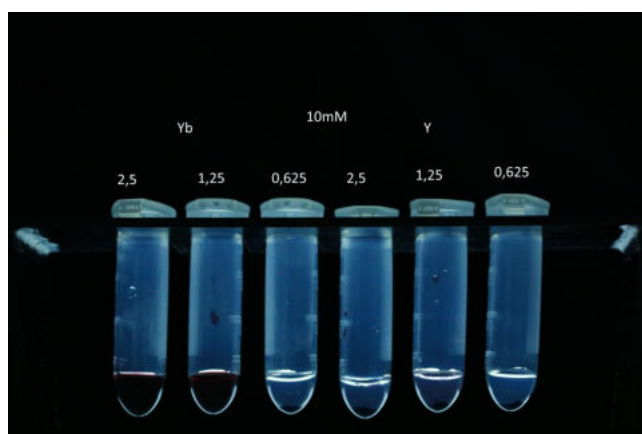


Abbildung 15: Übersicht der Gele mit 10 mM  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Y}^{3+}$ -Lösung und 2,5; 1,25; 0,625 g/L Gold-NP-Lösung.

Da es bei den Proben mit Yttrium immer zu einer vollständigen Entfärbung kam, also sämtliches Gold aus der Lösung abgelagert wurde, wurde sich bei weiteren Untersuchungen auf diese beschränkt. Um festzustellen, ob es sich bei dem gebildeten Niederschlag um Gele handelte wurden TEM-Aufnahmen von einigen Proben vorgenommen. Dabei wurden jeweils die Extreme der verwendeten Konzentrationen näher

untersucht.

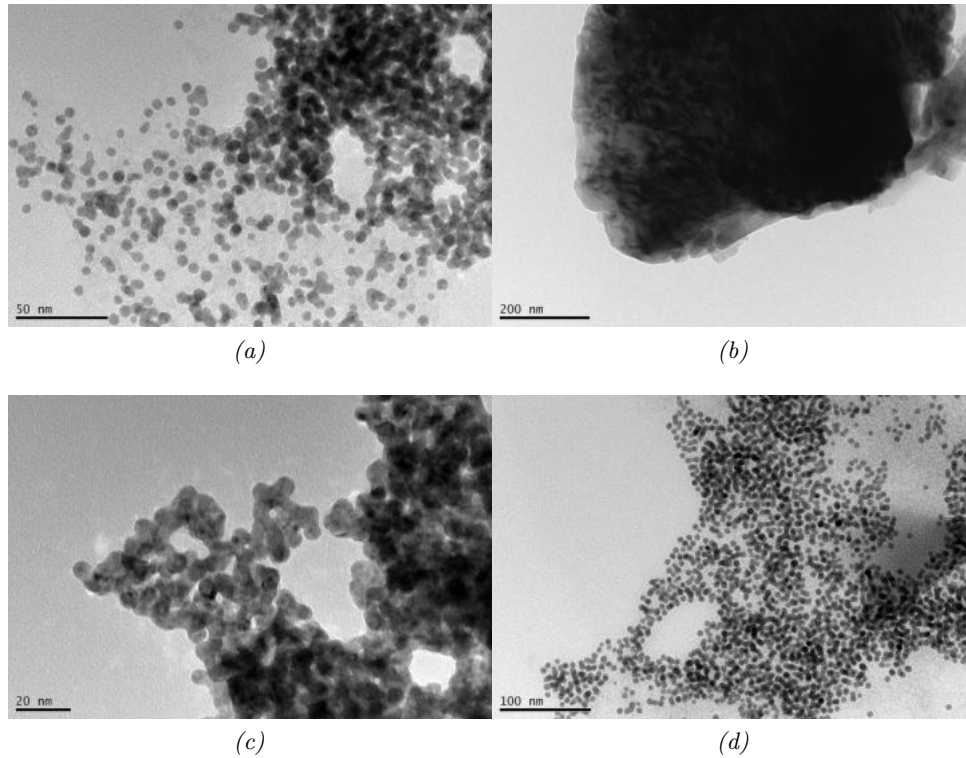


Abbildung 16: TEM-Bilder nach Zugabe von Yttriumchlorid mit den Konzentrationen:  
(a): Au: 0,625 g/L, Y: 1 mM; (b): Au: 2,5 g/L, Y: 1 mM (c): Au: 0,625 g/L, Y:  
10 mM (d): Au: 2,5 g/L, Y: 10 mM

Die TEM-Bilder zeigen, dass es zu deutlichen Unterschieden bei den verschiedenen Konzentrationen kommt. So entstehen bei hoher Goldkonzentration und niedriger Yttriumkonzentration keine Gele sondern es entsteht einfach ein großer Klumpen (Abb. 16b). Bei hoher Goldkonzentration und hoher Yttriumkonzentration hingegen liegen die Partikel alle separat voneinander vor und es wurde also auch hier kein Gel gebildet (Abb. 16d). Bei den Versuchen mit den geringen Goldkonzentrationen konnte bei beiden Yttriumkonzentration eine Anlagerung der Gold-NP aneinander beobachtet werden. Bei geringer Yttriumkonzentration lagen jedoch ein größerer Teil der Partikel einzeln vor wie Abb. 16a zeigt. Das, was dem Aussehen klassischer Nanopartikelgele am nächsten kam war die Probe mit niedriger Goldkonzentration und höherer Yttriumkonzentration (Abb. 16c). Hier sind die Partikel miteinander

venetzt und bildeten dabei Hohlräume.

### 5.5.2 Untersuchung von citratstabilisierten Gelen

Die für die Gelierung hergestellten Silber- und Goldpartikeln wurden per UV-vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. Sie zeigten typische Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{Gold}=525\text{ nm}$  und  $\lambda_{Silber}=412\text{ nm}$ , wie Abb. 17 zeigt.

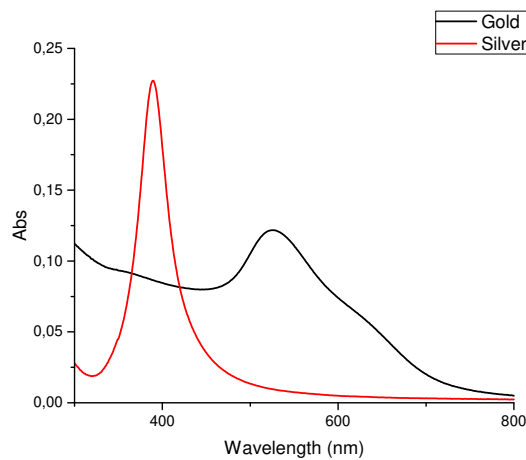


Abbildung 17: UV-vis-Absorptionsspektren von Gold-NP und Silber-NP.

Da bei den Versuchen mit reinem Gold und Silber keine festen Gele entstanden sind wurden diese auch nicht weiter untersucht. Im Vergleich zu den Hydrogelen, ist das Gel während des Austausches der flüssigen Phase zu TOP zu etwa ein Drittel des Ausgangsvolumen zusammengeschrumpft. Von den bimetallischen Gelen aus Gold- und Silbernanopartikeln wurden TEM-Bilder nach dem Phasentransfer in TOP aufgenommen. Es ist ein Netzwerk zu erkennen, dass aus kleinen Partikeln ( $\approx 10\text{ nm}$ ), die miteinander Verknüpft sind und dabei viele große Zwischenräume besitzt, wie Abb. 18 zeigt.

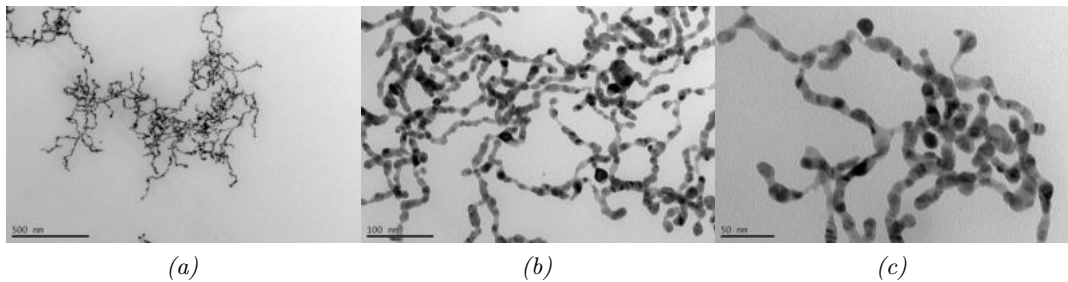


Abbildung 18: TEM-Bilder der citratstrabilisierten Gele in TOP

### 5.5.3 Untersuchung der Gele aus ethanolischem Ansatz

Da bei diesen Gelen der Schritt der Nukleation und der Schritt der Gelierung nicht separat voneinander Ablaufen, war ein groberes, weniger gleichmäßiges Gel als bei den citratstabilisierten zu erwarten. Dies war auch wie Abb. 18 zeigt der Fall. Insgesamt zeigt das Gel weniger Zwischenräume bei einem deutlich größeren Partikeldurchmesser ( $\approx 100$  nm).

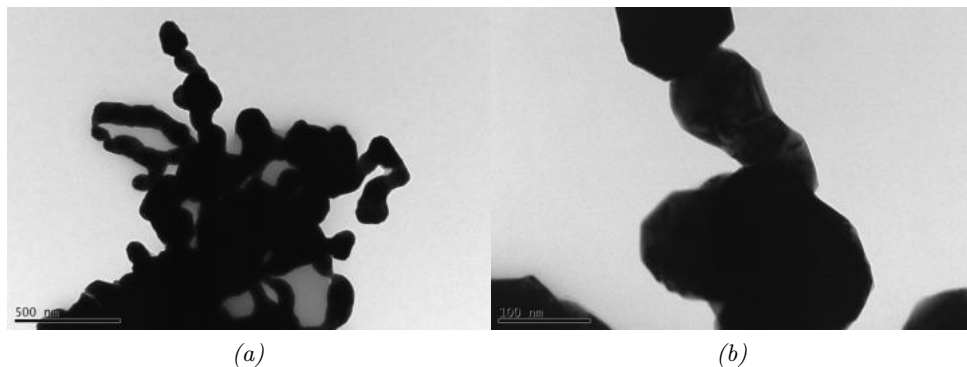


Abbildung 19: TEM Bilder der Gele aus ethanolischem Ansatz

## 5.6 Untersuchung der Metallsulfidsynthese in Anwesenheit von Gelen

Nachdem die Proben mit Goldpartikeln zeigten, dass bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  sich CuS nicht nur getrennt vom Gold bildet, wurde hier getestet ob sich CuS (und später auch CdS und ZnS) an schon vorhandene Gele anlagert bzw.

## 5.6 Untersuchung der Metallsulfidsynthese in Anwesenheit von Gelen

---

anwächst und mit welchen Parametern man dieses Verhalten beeinflussen kann. Dabei wurde hauptsächlich mit den Gelen aus ethanolischem Ansatz gearbeitet.

Es zeigt sich direkt, dass wie zu erwarten die Gele zusammenschrumpfen, während des Verdampfungsprozesses. Allerdings sind diese Xerogele, wie man in Abb. 20 nicht so stark geschrumpft, wie es von anderen Gelen bekannt ist, was mit der relativ groben Struktur der Gele und verhältnismäßig kleinen Zwischenräumen, die kollabieren können, zusammenhängt.



Abbildung 20: Vergleich der Gele (a): vor und (b): nach der Erhitzung

Die TEM-Aufnahmen des Gels, das mit  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  bei  $290^\circ\text{C}$  bearbeitet wurde, die in Abb. 21 gezeigt sind, zeigt, dass sich  $\text{CuS}$  am Gel gebildet hat. Von einer kompletten Schale ist es noch weit entfernt, aber zeigt, dass es möglich ist, mittels thermischer Zersetzung von  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  das daraus entstehende  $\text{CuS}$  daran anzulagern.



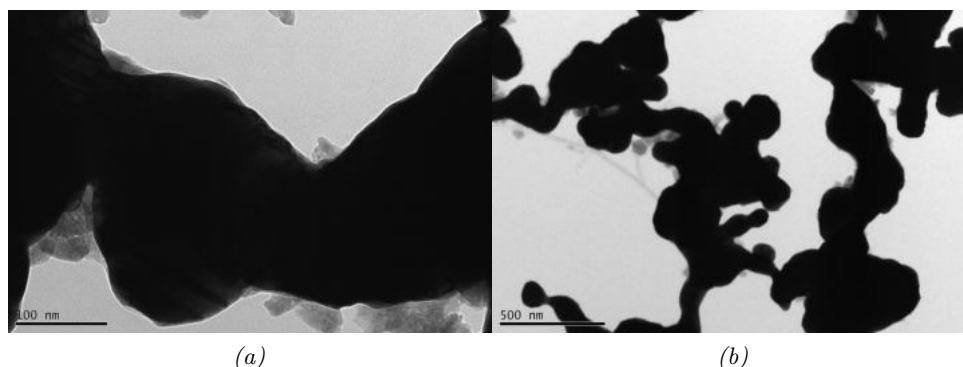


Abbildung 21: TEM von einem ethanolischen Au-Gel mit CuS.

### 5.6.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei den getesteten Gelen, die mit geringeren Temperaturen behandelt wurden, zeigt sich, dass bei geringeren Temperaturen, sich CuS wenig bis gar nicht an den Gelen bildet, wie in Abb. 22 gezeigt wird. Die Temperatur von 250 °C scheint also nicht ausreichend um CuS aus der thermischen Zersetzung von  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  zu gewinnen, da auch neben den Gelen kein CuS gefunden werden konnte. Aus diesem Grund wurde auch bei späteren Versuchen nie von den 290 °C abgewichen.

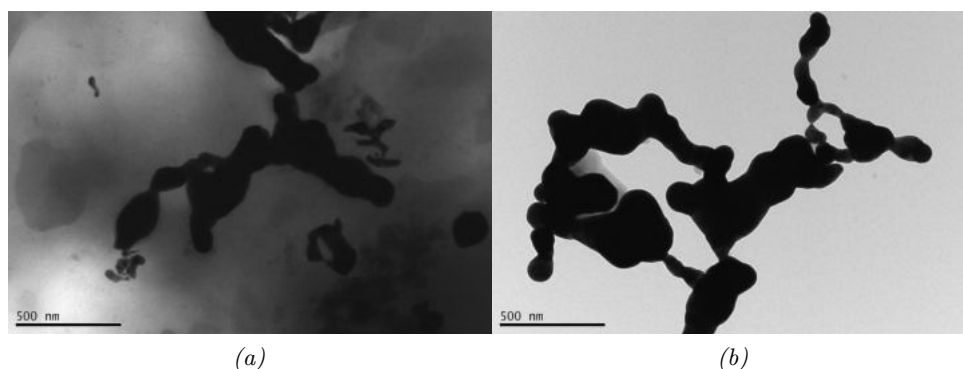


Abbildung 22: Gele nach der Reaktion mit  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  bei (a): 200 °C und (b): 250 °C.

### 5.6.2 Variation des Kations

Da es ein Ziel war ein möglichst variablen Mechanismus für das anwachsen zu entwickeln, wurde neben  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  auch die gleiche Reaktion mit  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  untersucht.

Im Gegensatz zum  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$  zeigt sich bei gleichem Versuchsaufbau und Durchführung bei  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  ein deutlich anderes Bild. es wurden hier nicht nur einzelne kleine Zwischenräume mit CdS bedeckt, sondern es kommt zu einer fast kompletten Ummantelung des Gels wie in Abb. 23 zu erkennen ist. Allerdings hat sich auch ein Teil des CdS neben dem Gel gebildet. Dies ist sowohl in den TEM-Aufnahmen zu erkennen aber auch schon mit bloßem Auge lässt sich die typische Gelbfärbung vom CdS am kompletten Boden des Reaktionsgefäßes auch neben dem Gel erkennen, wie in Abb. 24.

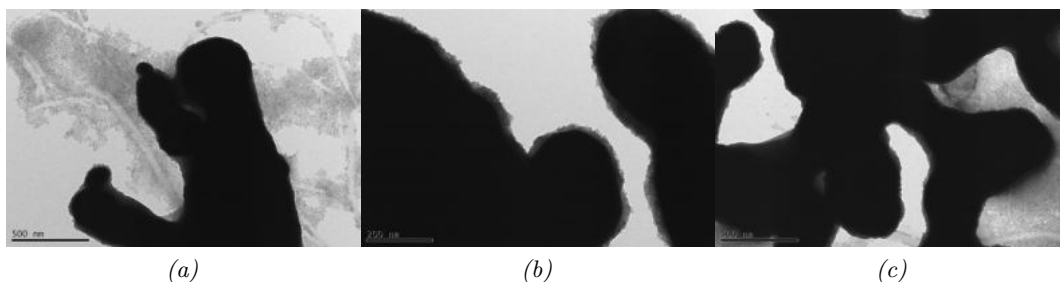


Abbildung 23: TEM-Aufnahmen der Gele nach der thermischen Zersetzung von  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  zu CdS.

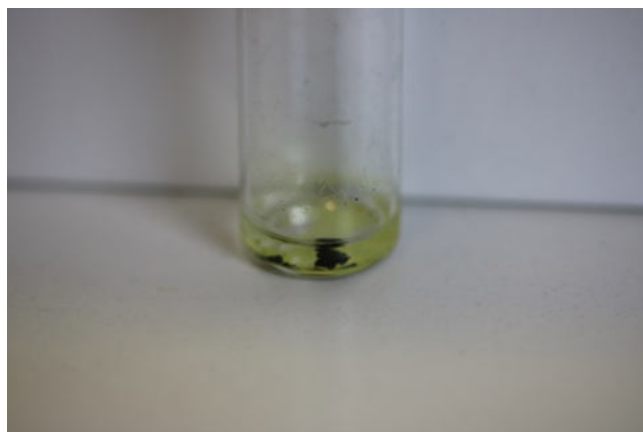


Abbildung 24: Das Gel nach der Reaktion von Cd[DDTC]<sub>2</sub>. Die typische Gelbfärbung von CdS ist deutlich zu erkennen.

Das Absorptionsspektrum, des mit Cd[DDTC]<sub>2</sub> behandelten Gels, das in Abb. 25 dargestellt ist, zeigt ein Maximum bei 440 nm. Dieses Absorptionsmaximum ist energetisch deutlich höher als die Bandlücke des CdS als Bulk. Da die CdS-Partikel jedoch, wie auf den TEM-Aufnahmen zu erkennen ist, sehr klein sind (<5 nm), kann dies durch den Größenquantisierungseffekt erklärt werden.

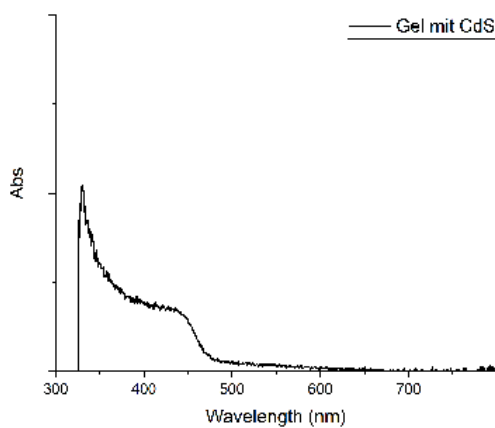


Abbildung 25: Absorptionsspektrum des Gels, das mit Cd[DDTC]<sub>2</sub> behandelt wurde.

Während bei der Probe mit Cd[DDTC]<sub>2</sub> eine fast komplette Schale um das Gel

beobachtet werden konnte, waren die Ergebnisse bei der Behandlung mit  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  deutlich anders. So lassen sich bei den TEM-Aufnahmen, die in Abb. 26 keine Partikel am Gel erkennen und auch das Absorptionsspektrum zeigte nichts, wie Abb. 27 zeigt. Der Bereich zwischen 800 nm und 900 nm, kann dabei nicht verwendet werden, da dies nur das Rauschen bei der Messung mit der Ulbrichtkugel zuzuordnen ist, durch eine inkonstante Lichtquelle, eindeutig zu erkennen durch den abrupten Schnitt bei 800 nm, da hier im Gerät ein Lichtquellenwechsel stattfindet.

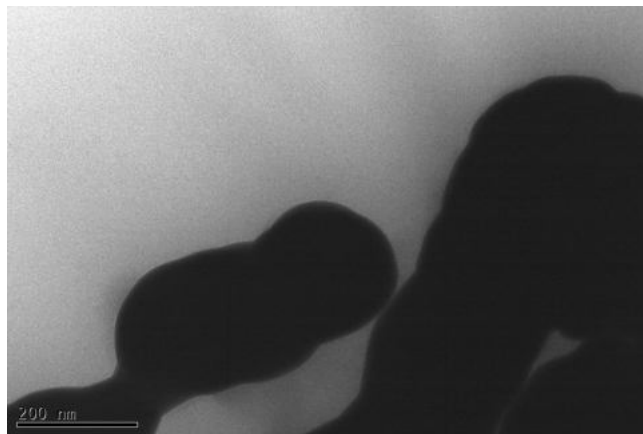


Abbildung 26: TEM-Aufnahmen der Gele nach der Behandlung mit  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$ .

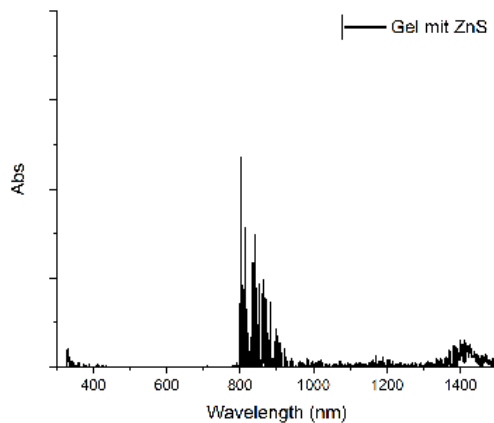


Abbildung 27: Absorptionsspektrum des Gels, das mit  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  behandelt wurde.

lieber hier  
erwähnen  
oder di-  
rekt bei  
den Mess-  
methoden  
ein Kom-  
mentar  
dazu?

### 5.6.3 Zusatz von Chloridionen

Da wie schon oben gezeigt, das Nukleationsverhalten durch Anwesenheit von Chlorid beeinflusst werden kann, wurde dies auch bei Anwesenheit der Gele untersucht. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$ .

Bei den Proben die mit  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{CdCl}_2$  behandelt wurden verschlechterte sich das Ergebnis deutlich, wie in Abb. 28 gezeigt ist. Die Bilder zeigen, dass das gebildete CdS nicht am Gel anliegt sondern sich überall befindet. Durch die Zugabe von  $\text{CdCl}_2$  scheint sich das Nukleationsverhalten so zu ändern, dass die Partikel abgetrennt vom Gel gebildet werden, was das Verhindern des Anwachsens erklärt.

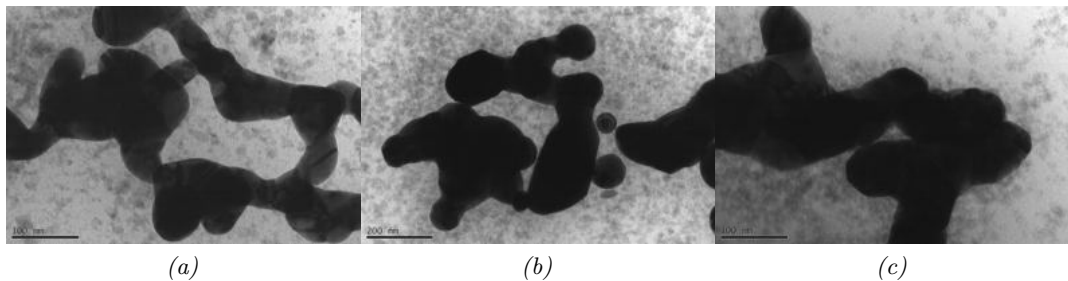


Abbildung 28: TEM-Aufnahmen der Gele, die mit  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{CdCl}_2$  im Verhältnis (a): 1:1; (b): 1:4; (c): 1:10  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  zu  $\text{CdCl}_2$  behandelt wurden.

Bei den Proben die mit  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  behandelt wurden ließ sich etwas anderes beobachten. Während hier keine Partikelbildung bei reinem  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  zu erkennen war, konnte dies durch Zugabe vom  $\text{ZnCl}_2$  verändert werden. Bei den Proben, die im Verhältnis 1:1 (Abb. 29) und 1:10 (Abb. 30)  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  zu  $\text{ZnCl}_2$  behandelt wurden, konnte an einigen Stellen die Ausbildung von einer dünnen Schicht an den Gelen beobachtet werden. Bei der Probe im 1:10 Verhältnis konnte dabei sogar eine komplette Hülle um einige Teile des Gels beobachtet werden, was besonders gut in Abb. 30a zu erkennen ist.

Dieser Effekt konnte allerdings bei der Probe mit dem Verhältnis 1:4 nicht beobachtet werden. Hier konnte weder das Bilden einer Schale noch das heranwachsen einzelner Partikel am Gel beobachtet werden, wie in Abb. 31 gezeigt ist.

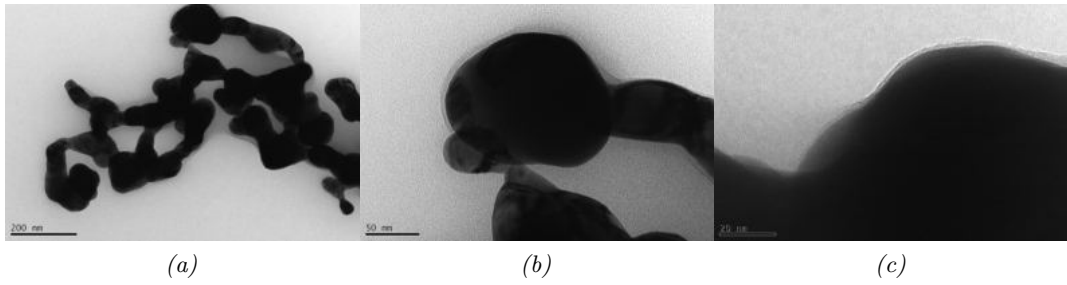


Abbildung 29: TEM-Aufnahmen des Gels, das mit  $\text{Zn[DDTC]}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  im Verhältnis 1:1  $\text{Zn[DDTC]}_2$  zu  $\text{ZnCl}_2$  behandelt wurde.

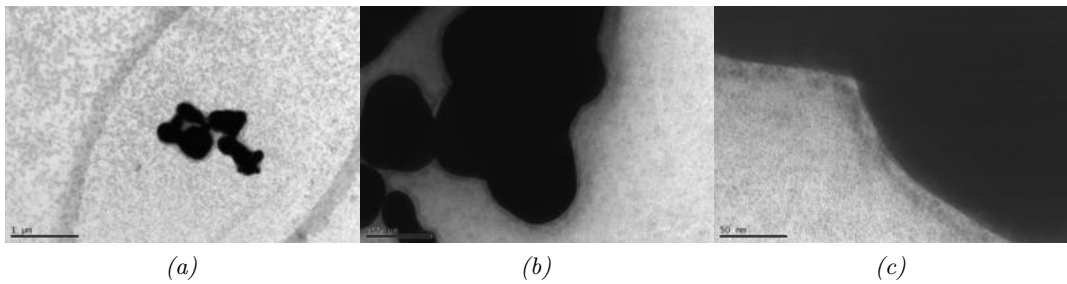


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen des Gels, das mit  $\text{Zn[DDTC]}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  im Verhältnis 1:10  $\text{Zn[DDTC]}_2$  zu  $\text{ZnCl}_2$  behandelt wurde.



Abbildung 31: TEM-Aufnahme des Gels, das mit  $\text{Zn[DDTC]}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  im Verhältnis 1:4  $\text{Zn[DDTC]}_2$  zu  $\text{ZnCl}_2$  behandelt wurde.

#### 5.6.4 Variation der Konzentration

Da bei den Versuchen häufig ein Großteil der gebildeten Partikel neben den Gelen vorlag, wurden Reaktionen mit Lösungen mit geringeren Konzentrationen an  $\text{Cd[DDTC]}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  untersucht. Bei der Probe mit 0,05 M  $\text{Cd[DDTC]}_2$ -Lösung, deren TEM-Messung in ???? dargestellt ist, zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Proben mit 0,11 M. Es bilden sich viele Partikel, die sich um das Gel herum anlagern, allerdings ist auch hier die Menge an CdS Partikel, die neben dem Gel liegen hoch. Eine deutlichere Änderung lässt sich bei der Probe mit 0,01 M  $\text{Cd[DDTC]}_2$ -Lösung beobachten, wie ???? zeigt. Hier konnten keine CdS-Partikel gefunden werden, die neben dem Gel vorlagen. An den Gelen selbst ist eine kleine Schicht CdS zu erkennen. Durch die Konzentrationsänderung konnte das Nukleationsverhalten also so angepasst werden, dass sich das CdS am Gel gebildet hat.

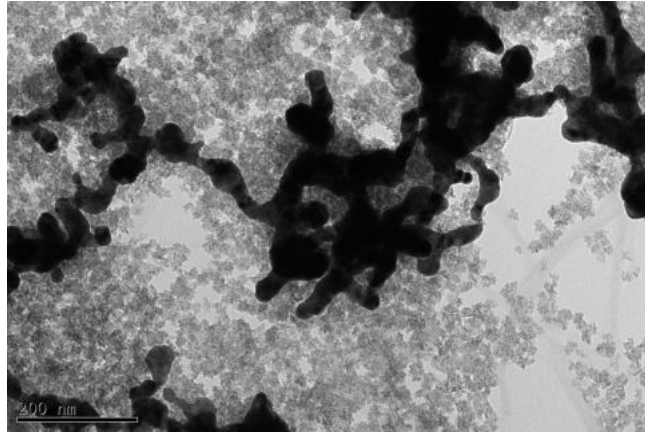


Abbildung 32: TEM-Aufnahme des Gels, das mit 0,05M Cd[DDTC]<sub>2</sub>-Lösung behandelt wurde.

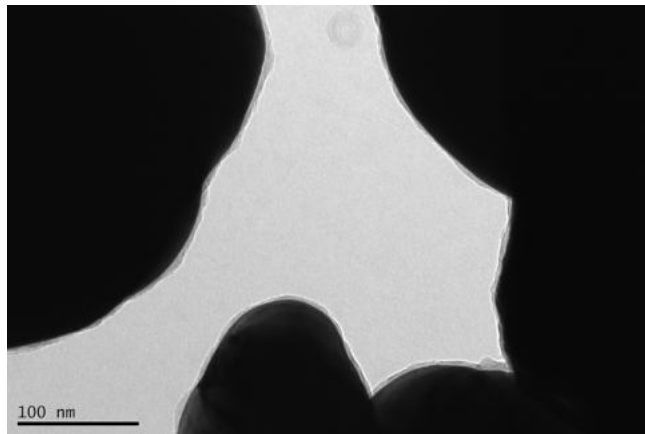


Abbildung 33: TEM-Aufnahme des Gels, das mit 0,01M Cd[DDTC]<sub>2</sub>-Lösung behandelt wurde.

Es wurde auch nochmal der Einfluss von 0,05 M CdCl<sub>2</sub>-Lösung mit einer 0,05 M Cd[DDTC]<sub>2</sub>-Lösung untersucht. Hierbei zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei den untersuchten Gelen die mit 0,11 M-Lösungen behandelt wurden. Sowohl beim Cd[DDTC]<sub>2</sub>:CdCl<sub>2</sub> Verhältnis 1:1 (????) als auch 1:4 (????) als auch 1:10 (????), konnte die Bildung von CdS beobachtet werden. Dieses liegt sowohl zu einem Großteil wieder neben den Gelen vor, wie auch schon bei den vorherigen Proben mit gleichen Verhältnissen mit 0,11 M-Lösungen.



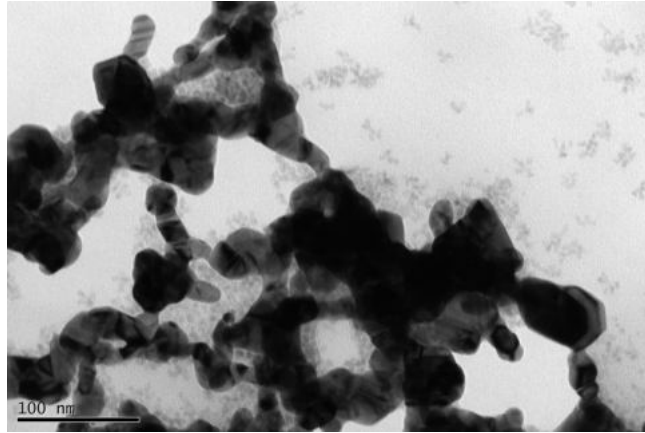


Abbildung 34: TEM-Aufnahme des Gels, das mit  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{CdCl}_2$  im Verhältnis 1:1  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  zu  $\text{CdCl}_2$  mit einer Konzentration von 0,05 M behandelt wurde.

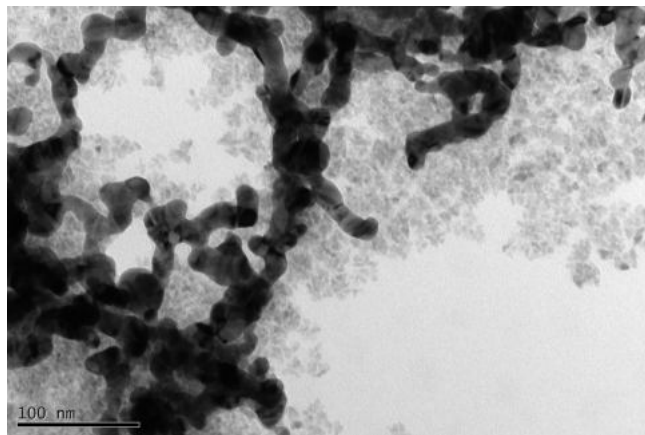


Abbildung 35: TEM-Aufnahme des Gels, das mit  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{CdCl}_2$  im Verhältnis 1:4  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  zu  $\text{CdCl}_2$  mit einer Konzentration von 0,05 M behandelt wurde.

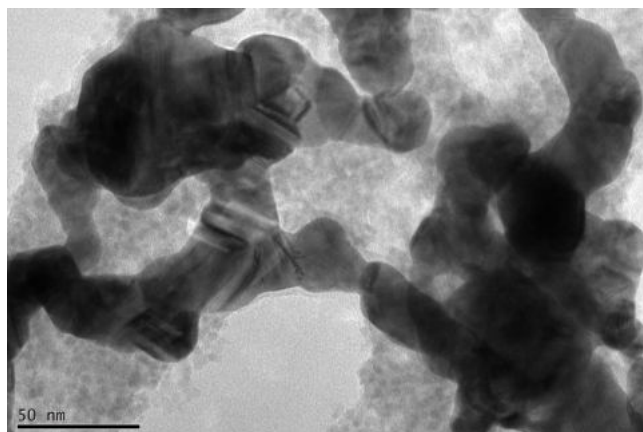


Abbildung 36: TEM-Aufnahme des Gels, das mit  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{CdCl}_2$  im Verhältnis 1:10  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  zu  $\text{CdCl}_2$  mit einer Konzentration von 0,05 M behandelt wurde.

### 5.6.5 Variation des Gels

Bislang wurden alle Experimente an gleichen Gelen vorgenommen. Aus diesem Grund wurden einige Proben mit den Bi-metallischen Au/Ag-Gelen durchgeführt. Beim Stufenweisen Austausch der flüssigen Phase der Gele schrumpften diese merklich, wie in Abb. 37 gezeigt ist. Auf dem Foto ist das Gel nach dem Austausch zu sehen. Da kleine Teile des Gels sich am Rand des Gefäßes anhafteten, kann man daran die Größe der Gele vor dem Austausch gut erkennen. Das resultierende Volumen des Gels nach dem Austausch war etwa ein Drittel vom Ausgangsvolumen. Teile der Poren scheinen also während des Austausches der flüssigen Phase kollabiert zu sein.

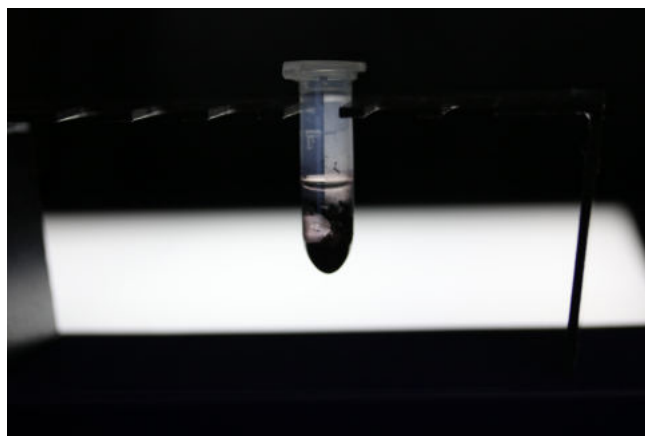


Abbildung 37: Bild vom bi-metallischen Au/Ag-Gel nach dem Austausch der flüssigen Phase.

Die Probe mit dem bi-metallischen Au/Ag-Gel zeigt nach Behandlung mit der 0,11 M  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$ -Lösung ein ähnliches Bild wie die vorher verwendeten Gele, wie in Abb. 38 gezeigt. Auch hier bildet sich wieder ein Teil des CdS neben dem Gel. Es ist jedoch auch eine kleine Schicht an den Gelen zu erkennen, was in Abb. 38b deutlich zu sehen ist. Es konnte also auch an diesem Gel nachträglich CdS herangewachsen werden.

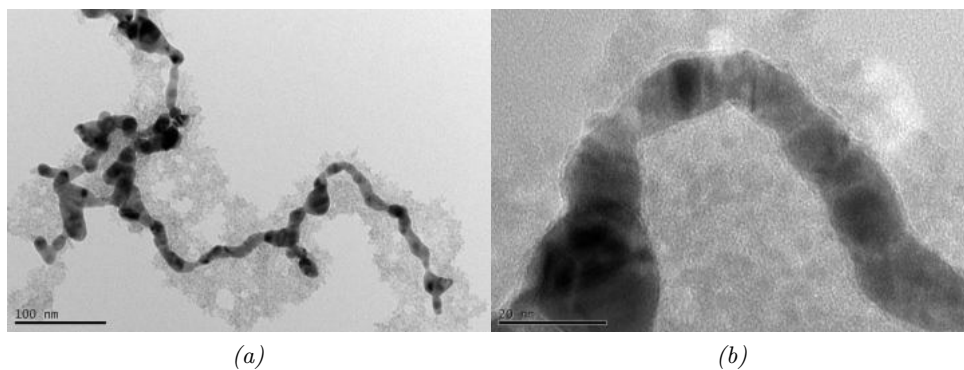


Abbildung 38: TEM-Bilder des bi-metallischen Au/Ag-Gel nach Behandlung mit 0,11 M  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$ -Lösung.

## 6 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es eine Methode zu entwickeln an vorhandenen Nanopartikelgelen andere Materialien heranzuwachsen. Die hierfür gewählten Materialien waren metallische Nanopartikelgele an denen Halbleitermaterialien herangewachsen wurde.

Da bei der Arbeit mit Gelen zu hohe Temperaturen zu vermeiden waren und gleichzeitig eine Synthesemethode gewählt werden musste, bei der die Edukte nicht sofort bei Zugabe reagierten, sondern genug Zeit haben in die inneren Poren der Gele vorzudringen wurde als grundlegende Methode hier die thermische Zersetzung von Single-Source-Precursoren verwendet.

Als Single-Source-Precursoren wurden verwendet, da sich diese schon bei Temperaturen von unter 300 °C zu Metallsulfiden zersetzen. Die Komplexe wurden  $\text{Cu}[\text{DDTC}]_2$ ,  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  und  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$  hergestellt und ihre Bildung von Nanopartikeln an Gelen untersucht.

Bei der Synthese der Gele wurden verschiedene bekannte Methoden verwendet. Es wurde zum einen ein klassisches Verfahren zur Herstellung von Gelen aus citratstabilisierten Nanopartikel durch Ligandenoxidation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwendet, zum anderen ein neuerer Ansatz bei dem die Nanopartikel durch Zugabe von Yttrium und Ytterbium zur Gelierung gebracht werden. Des weiteren wurde ein neueres Verfahren verwendet, bei dem Nanopartikelbildung und Gelbildung in einem Schritt zusammengefasst sind. Vor allem Reaktionen mit den zuletzt genannten Gelen wurden in dieser Arbeit untersucht.

Es zeigte sich, dass sich durch die thermische Zersetzung der Single-Source-Precursoren Anlagerungen an den Gelen bildeten. Je nach verwendetem Precursor variierten diese jedoch von fast kompletter Ummantelung des Gels bei  $\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$  bis zu keiner Anlagerung bei  $\text{Zn}[\text{DDTC}]_2$ , was durch die Zugabe von Zinkchlorid allerdings verbessert werden konnte. Es konnte sowohl bei den Gelen aus ethanolschen Ansatz als auch aus den citratstabilisierten Nanopartikeln Anlagerungen beobachtet werden.

Insgesamt konnte hier also mit dem Prinzip der Zersetzung von Single-Source-Precursoren eine Methode entwickelt werden, mit der das nachträgliche Auftragen von Partikeln an Gelen ermöglicht wird.

Weiterführend könnte man Tests mit anderen Metallen in Diethyldithiocarbamat-Komplexen durchführen oder andere Komplexe wie Dimethyldithiocarbamat- oder Hexylmethyldithiocarbamat-Komplexe verwenden. Des weiteren kann dieser Prozess auch mit anders beschaffenen Gelen verwendet werden.

## 7 Literatur

- [1] Mohammad Afzaal und Paul O'Brien. „Recent developments in II-VI and III-VI semiconductors and their applications in solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry* 16.17 (2006), S. 1597–1602. ISSN: 09599428.
- [2] Weibo Cai u. a. „Peptide-labeled near-infrared quantum dots for imaging tumor vasculature in living subjects“. In: *Nano Letters* 6.4 (Apr. 2006), S. 669–676. ISSN: 15306984.
- [3] Matt Law u. a. „Nanowire dye-sensitized solar cells“. In: *Nature Materials* 4.6 (Juni 2005), S. 455–459. ISSN: 14761122.
- [4] Haoquan Yan u. a. „Dendritic nanowire ultraviolet laser array“. In: *Journal of the American Chemical Society* 125.16 (Apr. 2003), S. 4728–4729. ISSN: 00027863.
- [5] Lamia Nahar u. a. „Metal-Semiconductor Hybrid Aerogels: Evolution of Optoelectronic Properties in a Low-Dimensional CdSe/Ag Nanoparticle Assembly“. In: *ACS Nano* 9.10 (Okt. 2015), S. 9810–9821. ISSN: 1936086X.
- [6] Vladimir Lesnyak u. a. „3D assembly of semiconductor and metal nanocrystals: Hybrid CdTe/Au structures with controlled content“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.34 (Aug. 2011), S. 13413–13420. ISSN: 00027863.
- [7] Simerjeet K. Gill und Louisa J. Hope-Weeks. „Monolithic aerogels of silver modified cadmium sulfide colloids“. In: *Chemical Communications* 0.29 (Juli 2009), S. 4384–4386. ISSN: 13597345.
- [8] Simerjeet K. Gill, Preston Brown und Louisa J. Hope-Weeks. „Gold modified cadmium sulfide aerogels“. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 57.1 (Jan. 2011), S. 68–75. ISSN: 09280707.
- [9] Victor K. Lamer und Robert H. Dinegar. „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“. In: *Journal of the American Chemical Society* 72.11 (Nov. 1950), S. 4847–4854. ISSN: 15205126.
- [10] Jongnam Park u. a. „Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle“. In: *Angewandte Chemie* 119.25 (Juni 2007), S. 4714–4745. ISSN: 00448249.
- [11] Paul Mulvaney. „Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles“. In: *Langmuir* 12.3 (Feb. 1996), S. 788–800. ISSN: 07437463.

- [12] Min Hu u. a. *Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications*. Okt. 2006.
- [13] Hongxing Xu u. a. „Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced raman scattering“. In: *Physical Review Letters* 83.21 (Jan. 1999), S. 4357–4360. ISSN: 10797114.
- [14] K. Lance Kelly u. a. „The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107.3 (Jan. 2003), S. 668–677. ISSN: 10895647.
- [15] Jack J. Mock, David R. Smith und Sheldon Schultz. „Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles“. In: *Nano Letters* 3.4 (Apr. 2003), S. 485–491. ISSN: 15306984.
- [16] Amanda J. Haes und Richard P. Van Duyne. *A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors*. Aug. 2004.
- [17] Olga Kulakovich u. a. „Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids“. In: *Nano Letters* 2.12 (Dez. 2002), S. 1449–1452. ISSN: 15306984.
- [18] Pierre Viste u. a. „Enhancement and quenching regimes in metal-semiconductor hybrid optical nanosources“. In: *ACS Nano*. Bd. 4. 2. American Chemical Society, Feb. 2010, S. 759–764.
- [19] Yeechi Chen u. a. „Excitation enhancement of CdSe quantum dots by single metal nanoparticles“. In: *Applied Physics Letters* 93.5 (Aug. 2008), S. 053106. ISSN: 00036951.
- [20] Jaebeom Lee u. a. „Bioconjugates of CdTe nanowires and Au nanoparticles: Plasmon-exciton interactions, luminescence enhancement, and collective effects“. In: *Nano Letters* 4.12 (Dez. 2004), S. 2323–2330. ISSN: 15306984.
- [21] Ronny Costi, Aaron E. Saunders und Uri Banin. „Kolloidale Hybridnanostrukturen: ein neuer Typ von Funktionsmaterialien“. In: *Angewandte Chemie* 122.29 (Juni 2010), S. 4996–5016. ISSN: 1521-3757.
- [22] J. Alemán u. a. „Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 79.10 (Okt. 2007), S. 1801–1829. ISSN: 00334545.

- [23] Christoph Ziegler u. a. „Moderne Anorganische Aerogele“. In: *Angewandte Chemie* 129.43 (Okt. 2017), S. 13380–13403. ISSN: 0044-8249.
- [24] Jaya L. Mohanan und Stephanie L. Brock. „A new addition to the aerogel community: Unsupported CdS aerogels with tunable optical properties“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*. Bd. 350. North-Holland, Dez. 2004, S. 1–8.
- [25] Jaya L. Mohanan, Indika U. Arachchige und Stephanie L. Brock. „Porous Semiconductor Chalcogenide Aerogels“. In: *Science* 307.5708 (Jan. 2005), S. 397–400. ISSN: 0036-8075.
- [26] Nadja C. Bigall u. a. „Hydrogels and Aerogels from Noble Metal Nanoparticles“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 48.51 (Dez. 2009), S. 9731–9734. ISSN: 14337851.
- [27] Bin Cai u. a. „Core–Shell Structuring of Pure Metallic Aerogels towards Highly Efficient Platinum Utilization for the Oxygen Reduction Reaction“. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 57.11 (März 2018), S. 2963–2966. ISSN: 15213773.
- [28] Qiurong Shi u. a. „Nanovoid Incorporated IrxCu Metallic Aerogels for Oxygen Evolution Reaction Catalysis“. In: *ACS Energy Letters* 3.9 (Sep. 2018), S. 2038–2044. ISSN: 23808195.
- [29] Chengzhou Zhu u. a. „Efficient Synthesis of MCu (M = Pd, Pt, and Au) Aerogels with Accelerated Gelation Kinetics and their High Electrocatalytic Activity“. In: *Advanced Materials* 28.39 (Okt. 2016), S. 8779–8783. ISSN: 15214095.
- [30] Qiurong Shi u. a. „Kinetically controlled synthesis of AuPt bi-metallic aerogels and their enhanced electrocatalytic performances“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.37 (Sep. 2017), S. 19626–19631. ISSN: 20507496.
- [31] Hengjia Wang u. a. „Ternary PtRuCu aerogels for enhanced methanol electrooxidation“. In: *Nanoscale* 11.22 (Juni 2019), S. 10575–10580. ISSN: 20403372.
- [32] Suljo Linic u. a. *Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles*. Mai 2015.



- [33] Xiaonan Gao u. a. „Direct Cross-Linking of Au/Ag Alloy Nanoparticles into Monolithic Aerogels for Application in Surface-Enhanced Raman Scattering“. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 8.20 (Mai 2016), S. 13076–13085. ISSN: 19448252.
- [34] Ilan Jen-La Plante u. a. „Synthesis of metal sulfide nanomaterials via thermal decomposition of single-source precursors“. In: *Journal of Materials Chemistry* 20.32 (2010), S. 6612. ISSN: 0959-9428.
- [35] Dominik Hinrichs u. a. „Chloride Ion Mediated Synthesis of Metal/Semiconductor Hybrid Nanocrystals“. In: *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 12.19 (2016), S. 2588–2594.
- [36] Maximilian Georgi u. a. „A versatile ethanolic approach to metal aerogels (Pt, Pd, Au, Ag, Cu and Co)“. In: *Materials Chemistry Frontiers* 3.8 (2019), S. 1586–1592.

## 8 Anhang

### Abbildungsverzeichnis

1	LaMer-Diagramm: Monomerkonzentration als Funktion der Zeit nach. <sup>9</sup>	6
2	Schematische Darstellung der Veränderung der Bandlücke bei abnehmender Kristallgröße. . . . .	7
3	Schematische Darstellung der lokalisierten Oberflächenresonanz (LOPR)	9
4	Strategien für die kontrollierte Destabilisierung von vorab gebildeten kolloidalen Lösungen. <sup>22</sup> . . . . .	11
5	Absorptionsspektrum der CuS-Nanopartikel in Toluol, gemessen in einer Ulbrichtkugel. . . . .	22
6	TEM-Bild der CuS-Nanopartikel. . . . .	23
7	Absorptionsspektrum der Goldnanopartikel in Hexan gemessen. . . . .	24
8	(a): TEM-Aufnahme der Gold-NP und (b): Größenverteilung . . . . .	24
9	TEM-Bilder von CuS-Nanopartikel, aus einem Gemisch von 80% Cu[DDTC] <sub>2</sub> und 20% CuCl <sub>2</sub> . . . . .	25
10	UV-vis-NIR-Messungen der Proben mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Au:Cu[DDTC] <sub>2</sub> in Toluol (gemessen in Ulbrichtkugel). . . . .	25
11	TEM-Aufnahmen der Probe mit einem Mengenverhältnis von 1:1 Au:Cu[DDTC] <sub>2</sub> .	26
12	TEM-Aufnahmen der Probe mit einem Mengenverhältnis von 1:10 Au:Cu[DDTC] <sub>2</sub> . . . . .	27
13	XRD-Messung von Proben mit Mengenverhältnissen 1:2 und 1:10 Au:Cu[DDTC] <sub>2</sub> . . . . .	27
14	Übersicht der Gele mit 0,625 g/L Goldlösung und Salzlösungen mit 1;5;10 mM Yb <sup>3+</sup> und Y <sup>3+</sup> . . . . .	28
15	Übersicht der Gele mit 10 mM Yb <sup>3+</sup> und Y <sup>3+</sup> -Lösung und 2,5; 1,25; 0,625 g/L Gold-NP-Lösung. . . . .	28
16	TEM-Bilder nach Zugabe von Yttriumchlorid mit den Konzentrationen: (a): Au: 0,625 g/L, Y: 1 mM; (b): Au: 2,5 g/L, Y: 1 mM (c): Au: 0,625 g/L, Y: 10 mM (d): Au: 2,5 g/L, Y: 10 mM . . . . .	29
17	UV-vis-Absorptionsspektren von Gold-NP und Silber-NP. . . . .	30
18	TEM-Bilder der citratstabilisierten Gele in TOP . . . . .	31

19	TEM Bilder der Gele aus ethanolischem Ansatz . . . . .	31
20	Vergleich der Gele (a): vor und (b): nach der Erhitzung . . . . .	32
21	TEM von einem ethanolischen Au-Gel mit CuS. . . . .	33
22	Gele nach der Reaktion mit Cu[DDTC] <sub>2</sub> bei (a): 200 °C und (b): 250 °C. . . . .	33
23	TEM-Aufnahmen der Gele nach der thermischen Zersetzung von Cd[DDTC] <sub>2</sub> zu CdS. . . . .	34
24	Das Gel nach der Reaktion von Cd[DDTC] <sub>2</sub> . Die typische Gelbfärbung von CdS ist deutlich zu erkennen. . . . .	35
25	Absorptionsspektrum des Gels, das mit Cd[DDTC] <sub>2</sub> behandelt wurde. . . . .	35
26	TEM-Aufnahmen der Gele nach der Behandlung mit Zn[DDTC] <sub>2</sub> . . . . .	36
27	Absorptionsspektrum des Gels, das mit Zn[DDTC] <sub>2</sub> behandelt wurde. . . . .	36
28	TEM-Aufnahmen der Gele, die mit Cd[DDTC] <sub>2</sub> und CdCl <sub>2</sub> im Verhältnis (a): 1:1; (b): 1:4; (c): 1:10 Cd[DDTC] <sub>2</sub> zu CdCl <sub>2</sub> behandelt wurden. . . . .	37
29	TEM-Aufnahmen des Gels, das mit Zn[DDTC] <sub>2</sub> und ZnCl <sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 Zn[DDTC] <sub>2</sub> zu ZnCl <sub>2</sub> behandelt wurde. . . . .	38
30	TEM-Aufnahmen des Gels, das mit Zn[DDTC] <sub>2</sub> und ZnCl <sub>2</sub> im Verhältnis 1:10 Zn[DDTC] <sub>2</sub> zu ZnCl <sub>2</sub> behandelt wurde. . . . .	38
31	TEM-Aufnahme des Gels, das mit Zn[DDTC] <sub>2</sub> und ZnCl <sub>2</sub> im Verhältnis 1:4 Zn[DDTC] <sub>2</sub> zu ZnCl <sub>2</sub> behandelt wurde. . . . .	39
32	TEM-Aufnahme des Gels, das mit 0,05M Cd[DDTC] <sub>2</sub> -Lösung behandelt wurde. . . . .	40
33	TEM-Aufnahme des Gels, das mit 0,01M Cd[DDTC] <sub>2</sub> -Lösung behandelt wurde. . . . .	40
34	TEM-Aufnahme des Gels, das mit Cd[DDTC] <sub>2</sub> und CdCl <sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 Cd[DDTC] <sub>2</sub> zu CdCl <sub>2</sub> mit einer Konzentration von 0,05 M behandelt wurde. . . . .	41
35	TEM-Aufnahme des Gels, das mit Cd[DDTC] <sub>2</sub> und CdCl <sub>2</sub> im Verhältnis 1:4 Cd[DDTC] <sub>2</sub> zu CdCl <sub>2</sub> mit einer Konzentration von 0,05 M behandelt wurde. . . . .	41
36	TEM-Aufnahme des Gels, das mit Cd[DDTC] <sub>2</sub> und CdCl <sub>2</sub> im Verhältnis 1:10 Cd[DDTC] <sub>2</sub> zu CdCl <sub>2</sub> mit einer Konzentration von 0,05 M behandelt wurde. . . . .	42

## *Abbildungsverzeichnis*

---

37	Bild vom bi-metallischen Au/Ag-Gel nach dem Austausch der flüssigen Phase. . . . .	43
38	TEM-Bilder des bi-metallischen Au/Ag-Gel nach Behandlung mit 0,11 M Cd[DDTC] <sub>2</sub> -Lösung. . . . .	43

## Tabellenverzeichnis

1	Liste aller Verwendeten Chemikalien . . . . .	13
2	Die verschiedenen genutzten Verhältnisse aus Goldnanopartikeln und Cu[DDTC] <sub>2</sub> . . . . .	15
3	Überblick über die verwendeten Reaktionstemperaturen . . . . .	19
4	Überblick über die verwendeten Mengen von Komplex und Chlorid-Lösung	20
5	Überblick der verwendeten Konzentrationen und Chloridanteile . . . .	20
6	Verwendete Mengenverhältnisse von Cd[DDTC] <sub>2</sub> und CdCl <sub>2</sub> bei Au/Ag- Gelen . . . . .	21