
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:	4. März 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
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
3	Analytische Methoden	12
3.1	Absorptionsspektroskopie	12
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	12
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	12
3.4	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	12
4	Experimentelles	13
4.1	Chemikalien	13
4.2	Synthese von Kupfersulfid durch Single-Source-Precursor	13
4.2.1	Synthese des Single-Source-Precursors Cu[DDTC] ₂	13
4.2.2	Herstellung Metallsulfid	14
4.3	Synthese von CuS mit Cu[DDTC] ₂ und CuCl ₂	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 Hydrogelen durch Wasserstoffperoxid	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 Yttrium und Ytterbium	18
4.7	Synthese von Kupfersulfid in Anwesenheit von Gelen	19
4.7.1	Variationen der Synthese	19

5 Messungen und Auswertung	22
6 Zusammenfassung	23
7 Literatur	24
8 Anhang	27
Abbildungsverzeichnis	27
Tabellenverzeichnis	28

1 Einleitung

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.¹ 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.²

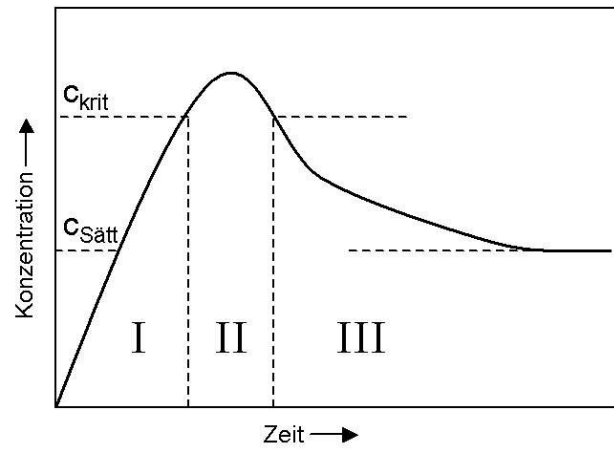


Abbildung 1: LaMer-Diagramm: Monomerkonzentration als Funktion der Zeit nach.¹

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

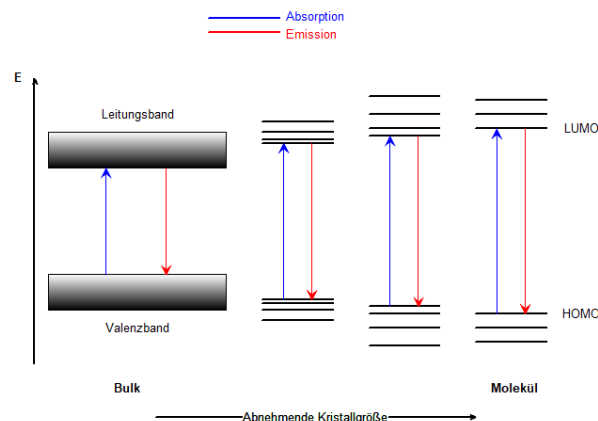


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Veränderung der Bandlücke bei abnehmender Kristallgröße.

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	ϵ_0 : Permittivität des Vakuums
h : Plank'sches Wirkungsquantum	ϵ_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.³

Das Phänomen der lokalisierten Oberflächenresonanz (LOPR) entsteht bei der Wechselwirkung von einer elektromagnetischer Welle und frei beweglichen Elektronen eines Metallnanopartikels.⁴ Das periodische elektromagnetische Feld verursacht dabei eine kollektive Oszillation der leitenden Elektronen, wenn die passende Resonanzfrequenz getroffen wird. Da die absorbierten Photonen in Phonon des Metallgitters umgewandelt wird, kann kein Emissionsspektrum gemessen werden. Für Nanopartikel mit einem Radius $r \ll \lambda$, mit λ als Wellenlänge, kann in guter Näherung ein, das Partikel durchdringende Feld, als homogen über das gesamte Partikel angenommen werden.⁵ 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.^{6,7}



Abbildung 3: Schematische Darstellung der lokalisierten Oberflächenresonanz (LOPR)

Die LOPR-Bande dieser Partikel können sich vom ultravioletten bis in den infraroten Bereich erstrecken.⁸

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.^{9,10}

Die Verstärkung kann hauptsächlich auf den Anstieg der Anregungsrate im Fluorophor zurückgeführt werden.¹¹ Eine Verstärkung kann durch die chemische Kupplung mit definierten Abstand von plasmonischen Partikeln an die Oberfläche der Halbleiter-Nanopartikel.¹²

Die Auslöschung wird durch sehr geringe Abstände oder eine direkte chemische Bindung verursacht.¹³ 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.¹⁴

Der klassische Bildungsmechanismus folgt meist dem Sol-Gel-Verfahren.¹⁵ Dabei wird aus einem flüssigen System über stufenweise Umwandlungen von Vorstufen ein Sol gebildet woraus anschließend ein Gel entsteht.¹⁴ 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.^{16,17} 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.

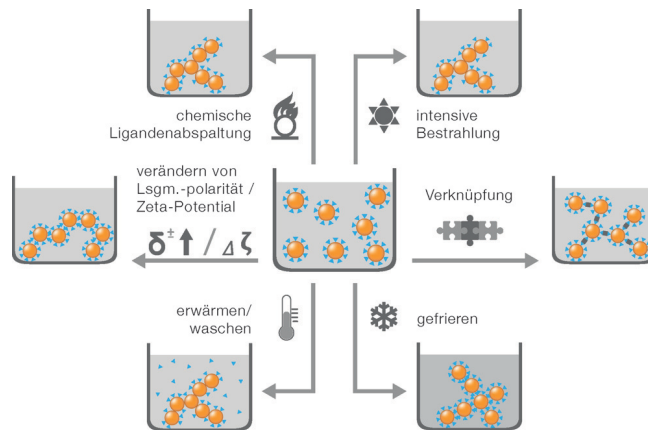


Abbildung 4: Strategien für die kontrollierte Destabilisierung von vorab gebildeten kolloidalen Lösungen.¹⁴

Auf diese Weise können auch metallische Nanopartikel zu Gelen weiterverarbeitet werden.¹⁸ Diese zeigen vielversprechende Eigenschaften bei verschiedenen elektrokatalytischen Prozessen wie Alkoholoxidation, Sauerstoffreduktionsreaktion und Sauerstoffentwicklungsreaktion.^{19,20,21,22,23} 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.^{24,25}

2.6 Metall-Halbleiter-Gele

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 μL 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 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.²⁶

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 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?

4.3 Synthese von CuS mit Cu[DDTC]₂ und CuCl₂

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]₂ 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]₂-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]₂ und CuCl₂

Da bekannt ist, dass Chloridionen einen starken Einfluss auf das Nukleationsverhalten bei Nanopartikeln haben kann[27], wurde ein Teil des Single-Source-Precursors durch CuCl₂ substituiert.

weiter
ausführen

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]₂-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]₂.

V(Au)/ μ L	V(Cu[DDTC] ₂)/ μ 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 μ 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.

Ref, Was
wird ge-
amcht?

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 μ L Goldlösung und 25 μ 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 Hydrogelen durch Wasserstoffperoxid

Hier werden im ersten Schritt Gold- und Silbernanopartikel in wässriger Lösung synthetisiert und aufkonzentriert. Im zweiten Schritt wird dann die Gelierung ausgelöst.¹⁸

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 μL der Goldlösung werden in ein 2mL-Zentrifugengefäß gegeben und anschließend 40 μL einer 1%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und anschließend für 30 Tage dunkel gelagert.

Gele aus Silber-Nanopartikeln: 500 μL der Silberlösung werden in ein 2mL-Zentrifugengefäß gegeben und anschließend 200 μL einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und anschließend für 30 Tage dunkel gelagert.

Bimetallisches Gel aus Gold/Silber-Nanopartikeln: 500 μL der Goldlösung und 500 μL 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.²⁸

Unter Schutzatmosphäre werden 39 mg Hydrogen tetrachloroaurate(III) in 8 mL trockenem Ethanol gegeben. Eine zweite Lösung wird hergestellt aus 11 mg 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 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% H₂O 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 μ L der 0.11 M Cu[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 Cu[DDTC]₂-Komplex wurden auch Zink und Cadmium als Zn[DDTC]₂ bzw. Cd[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)/ μL	V(Chlorid) μL	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/ mol L^{-1}	V($\text{Cd}[\text{DDTC}]_2$)/ μL	V(CdCl_2)/ μL	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 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

6 Zusammenfassung

7 Literatur

- [1] 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.
- [2] Jongnam Park u. a. „Synthese monodisperser sphärischer Nanokristalle“. In: *Angewandte Chemie* 119.25 (Juni 2007), S. 4714–4745. ISSN: 00448249.
- [3] Paul Mulvaney. „Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles“. In: *Langmuir* 12.3 (Feb. 1996), S. 788–800. ISSN: 07437463.
- [4] Min Hu u. a. *Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications*. Okt. 2006.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Amanda J. Haes und Richard P. Van Duyne. *A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors*. Aug. 2004.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Christoph Ziegler u. a. „Moderne Anorganische Aerogele“. In: *Angewandte Chemie* 129.43 (Okt. 2017), S. 13380–13403. ISSN: 0044-8249.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.

- [22] 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.
- [23] Hengjia Wang u. a. „Ternary PtRuCu aerogels for enhanced methanol electrooxidation“. In: *Nanoscale* 11.22 (Juni 2019), S. 10575–10580. ISSN: 20403372.
- [24] Suljo Linic u. a. *Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles*. Mai 2015.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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. ¹	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. ¹⁴	11

Tabellenverzeichnis

1	Liste aller Verwendeten Chemikalien	13
2	Die verschiedenen genutzten Verhältnisse aus Goldnanopartikeln und Cu[DDTC] ₂	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] ₂ und CdCl ₂ bei Au/Ag- Gelen	21