

Abschlussbericht zum Projekt

Anorganische Nanoteilchen definierter Struktur durch Fällung in kontrollierter Umgebung



im Rahmen eines Max-Buchner Forschungsstipendiums (MBFST-Kennziffer 2470)

Projektbearbeiter: Dr. Oliver Weichold, Shou-Chian Hsu

Projektbetreuer: Prof. Dr. Martin Möller

Berichtszeitraum: 1.7.2004 – 30.6.2006

Zusammenfassung

Es wird eine einfache, nasschemische Methode zur Darstellung von Silbernanokabeln beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Selbstorganisation von Silber(I)-Vorstufen zu röhrenförmigen Objekten, die einen vorgeformten Reaktionsraum bilden. Während der Reduktion entsteht im Inneren ein gerader, durchgehender Silberkern, der zusammen mit seiner Hülle als individuell dispergiertes Kabel mit Kern-Mantel-Struktur vorliegt.

Einleitung

Im Bereich der chemischen Nanotechnologie spielen Größe und Form von Strukturen sowohl für die Grundlagenforschung als auch für potentielle Anwendungen eine entscheidende Rolle.¹ Neben der Darstellung von definierten sphärischen Nanoteilchen sind Nanostäbchen („nanorods“) und Nanodrähte („nanowires“) von besonderem Interesse. Es wird erwartet, dass solche 1D-Strukturen aufgrund der Richtungsanisotropie diskrete molekülähnliche Zustände besitzen und somit Besonderheiten in ihren elektronischen und optischen Eigenschaften aufweisen.¹

Zur Kontrolle von Größe und Form der Nanoteilchen sind zwei generelle Ansätze bekannt. Bei der „*formdirigierten Synthese*“ werden organische Schablonen wie z.B. Mizellen, Stäbchen oder lyotrope H₁-Phasen eingesetzt, auf deren äußeren Oberfläche anorganisches Material abgeschieden wird.² Die weiter verbreitete „*Morphosynthese*“ nutzt die räumliche Begrenzung des Reaktionsraumes z.B. in inversen Mizellen und Mikroemulsionen.³ Generelle Methoden zur Darstellung von Nanostäbchen und Nanodrähten, nach denen eine Vielzahl von Materialien hergestellt werden können, sind bisher nicht bekannt.⁴

Ursprüngliches Ziel des Antrags war die Darstellung stäbchenförmiger anorganischer Teilchen mit hohem Seitenverhältnis durch Kontrolle und Strukturierung des Reaktionsraumes. Dies sollte mit Hilfe von lyotropen, invers hexagonal-columnaren (H_{II}) Phasen erreicht werden.

Ergebnisse

Lyotrop-flüssigkristalline Strukturen als Templat. Dem Antrag folgend wurden zunächst ein hoch- (HT) und zwei niedertemperatur (NT) H_{II} -Systeme als potentielle Template entwickelt. Ausgangspunkt dafür waren die literaturbekannten Mischungen AOT/Xylol/Wasser (NT-1),⁵ Kaliumoleat/1-Dekanol/Wasser (NT-2)⁶ und Monoolein/Wasser (HT)⁷. Da NT-2 wegen seines alkalischen pH-Werts ungünstig für das Zulösen von Schwermetallsalzen schien, wurde daraus ein neues System Ölsäure/1-Dekanol/wässr. Ammoniaklösung (NT-3)

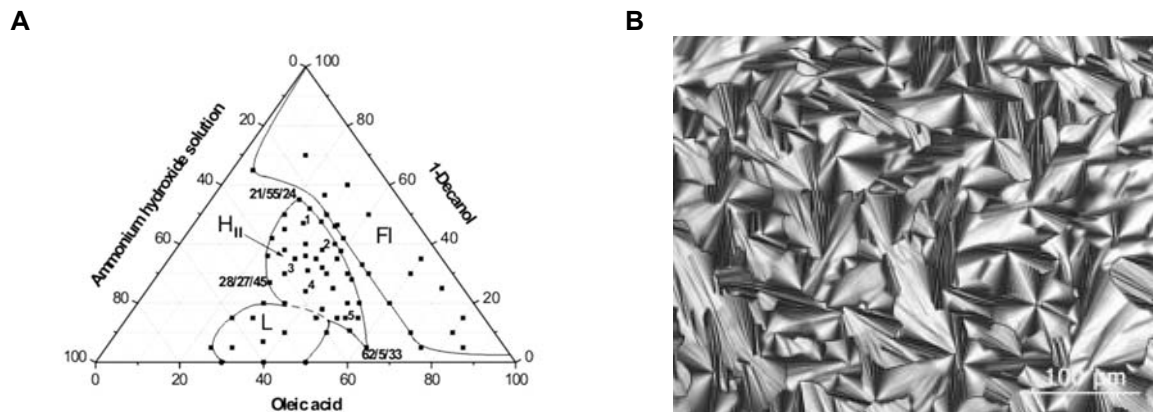


Abb. 1 **A:** Phasendiagramm für die ternäre Mischung Ölsäure/1-Dekanol/wässr. Ammoniaklösung bei 25 °C (FI = isotrop, H_{II} = invers columnar hexagonal, L = lamellar); die Zahlenangaben beziehen sich auf die in Tab. 1 angegebenen Proben. **B:** Textur der Probe 2 bei 70 °C.

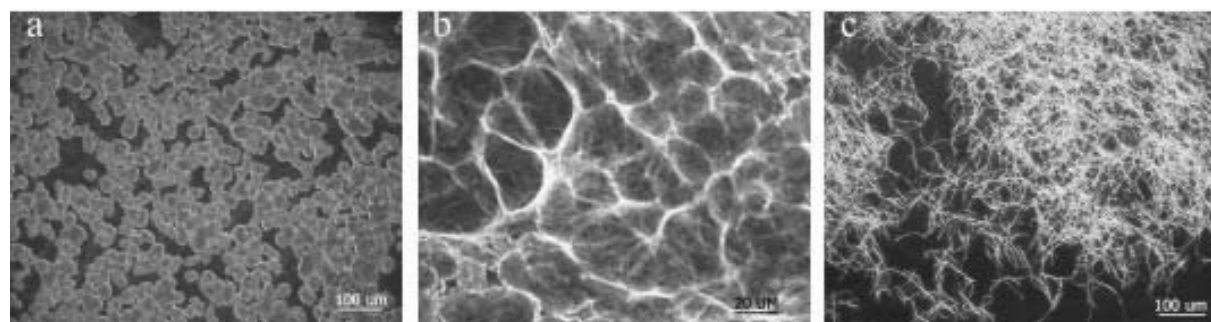
entwickelt. NT-3 zeigt einen unvergleichlich großen Stabilitätsbereich der H_{II} -Phase und toleriert bis zu 45 Gew.-% der wässrigen Ammoniaklösung. Daneben können Metallionen wie Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , und Cd^{2+} in Konzentrationen bis über 100 mM zugelöst werden. Abb. 1 zeigt das Phasendiagramm von NT-3 bei 25 °C und exemplarisch eine polarisationsmikroskopische Aufnahme bei 70 °C. Die Eigenschaften von NT-3 werden sehr stark durch den Anteil an 1-Dekanol beeinflusst. So steigen Viskosität und die Temperatur des Übergangs $H_{II} \rightarrow I$ (T_i) mit abnehmendem Gehalt an, z.B. für T_i von 56 °C bei 55% auf 142 °C bei 5%. Röntgenographische Untersuchungen der mit Zahlen in Abb. 1A bezeichneten Zusammensetzungen bestätigen das Vorhandensein einer H_{II} -Phase (Tab. 1). Tendenziell nimmt auch die Größe der Strukturen, d.h. der 100-Index, der Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Säulen (ICD) und der Radius des internen Wasserkanals mit abnehmendem Gehalt an 1-Dekanol zu. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. A. D. Ivanov, Mühlhausen/Elsass, durchgeführt. Durch Leitfähigkeitsmessungen und Mischungsexperimente konnte die inverse Natur der lyotropen Phase nachgewiesen werden.

Tabelle 1 Phasenverhalten ausgewählter Mischungen aus Abb. 1A

No	Zusammensetzung (Gew.-%) ^a	T_i^b		$d_{\text{hkl exp}}$		ICD ^c		$L^e / \text{\AA}$
		°C	hkl	\AA	\AA	$R_w^d / \text{\AA}$	\AA	
1	25/48/27	78	100	34.4	39.7	10.8	9.0	
			110	19.7				
			200	17.1				
2	35/38/27	95	100	35.0	40.4	11.0	9.2	
			110	20.3				
			200	17.6				
3	30/30/40	106	100	36.7	42.4	14.1	7.1	
			110	21.3				
			200	18.6				
4	37/25/38	120	100	37.4	43.2	14.0	7.6	
			110	21.6				
			200	18.7				
5	52/15/33	128	100	38.3	44.2	13.3	8.8	
			110	22.1				
			200	19.0				

^a Verhältnis Ölsäure/1-Dekanol/wässr. Ammoniaklösung; ^b Temperatur des Übergangs $H_{II} \rightarrow I$; ^c ICD = inter channel distance, d.h. Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Säulen; ^d Radius des internen Wasserkanals; ^e Länge der Alkylketten.

Bisher gelang es jedoch nicht, aus einem dieser Systeme anisometrische Silberteilchen im Größenbereich der flüssigkristallinen Strukturen ($d \approx 10\text{-}20\text{ nm}$) zu erhalten. Während der Arbeiten an NT-3 wurde beobachtet, dass unter geeigneten Bedingungen an Stelle einer flüssigkristallinen Lösung eine Dispersion von fadenförmigen Objekten erhalten wird (Abb. 2). Dies führte dazu, die lyotropen Systeme zurückzustellen und diese fadenförmigen Objekte näher zu untersuchen.

**Abb. 2** Dunkelfeldmikroskopische Aufnahmen eines Diamminsilber(I)-oleat Gels vor (a, b) und nach Dispergierung in Ethanol (c).

*Dispergierte selbstorganisierte Strukturen als Templat.*⁸ Die einzelnen Filamente in Abb. 2c zeigen unter dem Mikroskop ein für ölsäurehaltige Agglomerate ungewöhnlich sprödes Verhalten und brechen unter Belastung. Die Länge der Filamente nimmt mit steigendem Ölsäure/Silber-Verhältnis zu (Abb. 3A,B) und erreicht bei einem Verhältnis von ca. 50 ein Maximum von ca. 15-25 μm bei einem Durchmesser von ca. 120-130 nm (Abb. 3B-D). Auffällig ist der zentrisch verlaufende helle Streifen, der auf eine hohle, d.h. röhrenförmige Struktur schließen lässt (Abb. 3D).

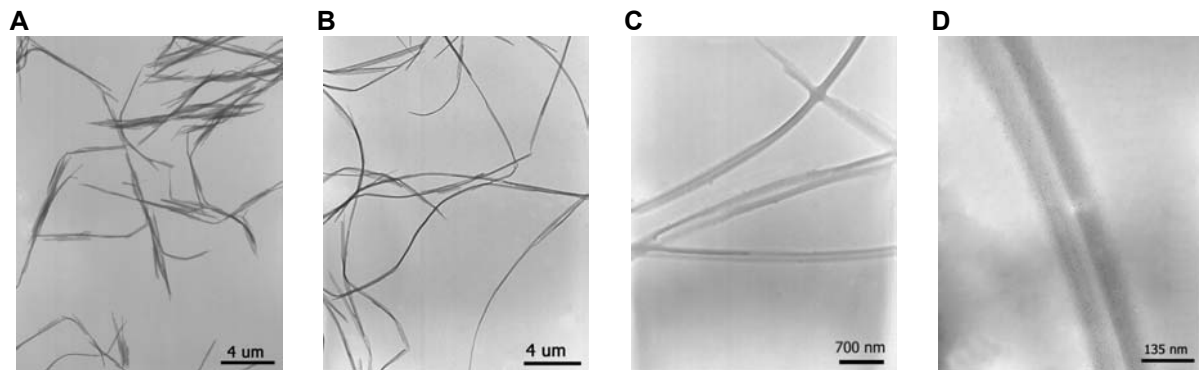


Abb. 3 Strukturen der fadenförmigen Objekte aus einem verdünnten Diamminsilber(I)-oleat Gel bei einem Ölsäure/ Ag^+ -Verhältnis von 30 (A) und 50 (B-D).

Die vorsichtige Zugabe von Formaldehyd zu einer Dispersion der röhrenförmigen Strukturen führte im Laufe von einer Stunde zu einer zunehmenden Verdunkelung der Probe. TEM-Untersuchungen zeigten die Bildung von Nanokabeln mit Kern-Mantel-Struktur (Abb. 4A-C). Die Kerne sind gerade, von einheitlichem Durchmesser und stimmen mit den inneren

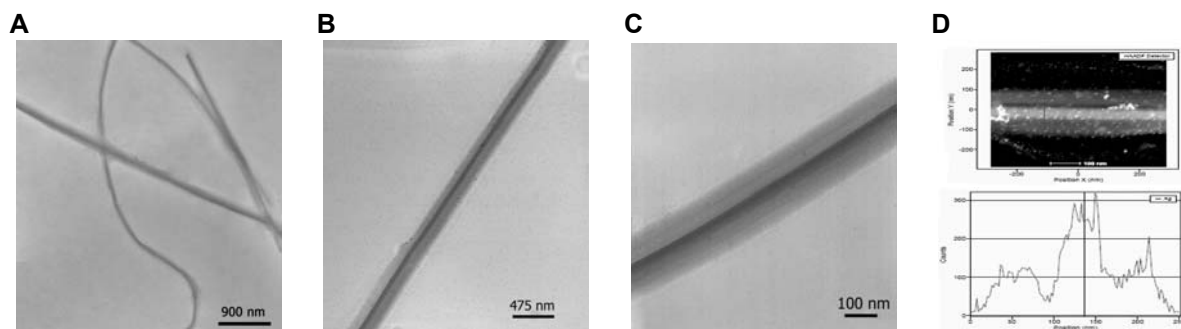


Abb. 4 TEM-Mikrographen der Nanokabel nach Reduktion eines Diamminsilber(I)-oleat Gels mit einem Ölsäure/ Ag^+ -Verhältnis von 50 (A-C). Dunkelfeld-TEM-Mikrograph eines einzelnen Kabels (D, oben) und das zugehörige Silberprofil längs des Querschnitts (D, unten).

Abmessungen der in Abb. 3 beobachteten röhrenförmigen Objekte überein. Eine elementspezifische Analyse der Kern-Mantel-Struktur entlang der Querachse mittels STEM/EDX zeigte eine deutliche Anreicherung von Silber im Kern (Abb. 4D). Das noch vorhandene Silber in der Hülle ist vermutlich auf nichtumgesetztes Diamminsilber(I)-oleat bzw. kleine Silberpartikel in der Hülle zurückzuführen. Außerhalb der Strukturen wurden

keine Silberpartikel gefunden. Da die als Schablone wirkende Hülle integraler Bestandteil der Kern-Mantel-Struktur wird, bleiben die Objekte nach der Reduktion individuell dispergiert.

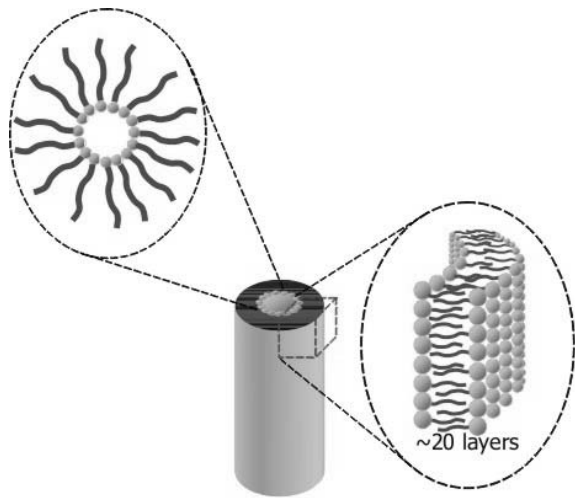


Abb. 5 Schematische Darstellung der Nanoröhren.

Die Wandstärke der röhrenförmigen Objekte von 60–70 nm besteht die Struktur demnach aus ca. 20 konzentrischen Doppelschichten (Abb. 5).

Um mehr über die Struktur der Nanoröhren und –kabel zu erfahren wurden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abb. 6A). Die charakteristischen OH- und C=O-Schwingungen der Ölsäure sind nicht mehr sichtbar. Bei den Nanoröhren wurden

Es ist bekannt, dass Metalloseifen, also Metallsalze langkettiger Fettsäuren, Doppelschichten und inverse zylindrische Strukturen bilden können.^{9,10} Das Röntgendiffraktogramm einer Suspension der Nanoröhren zeigt ein scharfes Signal bei 3,18 nm. Ein einzelnes Oleat-Molekül ist ca. 2 nm lang,¹¹ was auf eine Durchdringung der Alkylketten von ca. 20% schließen lässt.¹² Mit einer Wand-

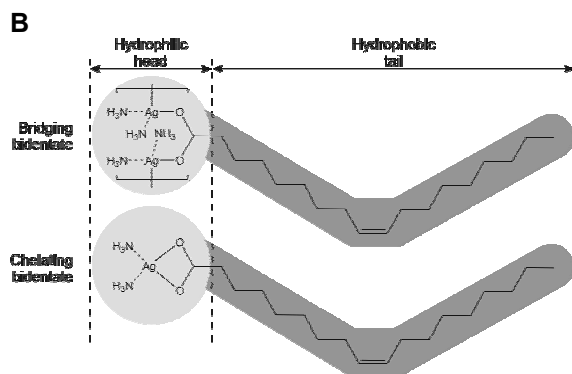
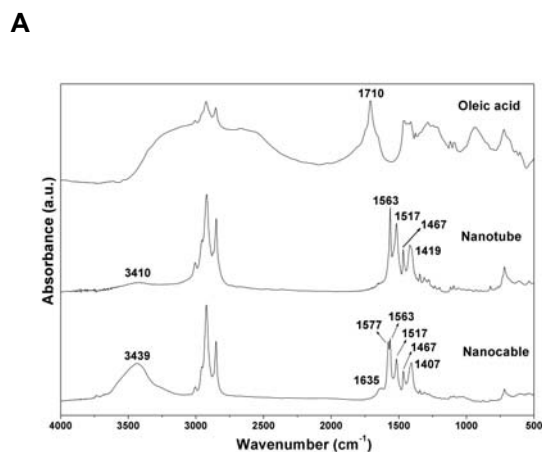


Abb. 6 FTIR-Spektren der Ölsäure, Nanoröhren und Silbernanokabel (A) sowie der daraus abgeleiteten Koordinationstypen (B).

asymmetrische (1563 cm^{-1}) und symmetrische (1467 and 1419 cm^{-1}) Streckschwingungen des Carboxylations beobachtet,¹¹ aus deren Differenz $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ auf den Koordinationstyp geschlossen werden kann.¹² Für Carboxylationen sind 4 Typen möglich, nämlich ionisch ($\Delta = 164\text{ cm}^{-1}$), monodentat ($\Delta = 200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$), bidentat chelierend ($\Delta = 40\text{--}$

110 cm⁻¹) und bidentat verbrückend ($\Delta = 140\text{--}170\text{ cm}^{-1}$).¹² Da im vorliegenden Fall zwei symmetrische Streckschwingungen auftreten, werden $\Delta_1 = 96$ and $\Delta_2 = 144\text{ cm}^{-1}$ erhalten. In den Nanoröhren liegen demnach bidentat chelierende und bidentat verbrückende Carboxylate vor (Abb. 6B). Letztere führen zu einem Vernetzen der Strukturen, was die im Mikroskop beobachtete Steifigkeit erklärt. Nach der Reduktion werden eine leichte Verschiebung der Schwingungen sowie zwei neue Signale bei 1577 und 1635 cm⁻¹ beobachtet. Dies könnte auf einen Wechsel der Koordination von Ag⁺ zu Ag⁰ zurückzuführen sein.

¹ J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435–445.

² (a) S. Baral, P. Schoen, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 145–147; (b) D. D. Archibald, S. Mann, *Nature* **1993**, *364*, 430–433; (c) G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368; (d) P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, *380*, 325–328.

³ (a) C. Petit, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2281–2286; (b) J.-P. Roman, P. Hoornaert, D. Faure, C. Biver, F. Jaquet, J.-M. Martin, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *144*, 324–339; (c) T. C. Jao, US4780224; (d) F. C. M. Woudenberg, W. F. C. Sager, N. G. M. Sibelt, H. Verweij, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 514–516; (e) Y.-X. Pang, X. Bao, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3699–3704.

⁴ C. M. Lieber, *Solid State Commun.* **1998**, *107*, 607–616.

⁵ P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell in *Liquid Crystals 2* (Hrsg.: G. H. Brown), Gordon and Breach Science, London, **1968**.

⁶ P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 373–375.

⁷ J. Barauskas, V. Razumas, Z. Talaikyte, A. Bulovas, T. Nylander, D. Tauraitė, E. Butkus, *Chem. Phys. Lipids* **2003**, *123*, 87–97.

⁸ O. Weichold, S.-C. Hsu, M. Möller, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4475–4479.

⁹ J. H. Fuhrhop, D. Spiroski, C. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1600–1601.

¹⁰ D. H. Gray, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1827–1832.

¹¹ H. Qiu, M. Caffrey, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4819–4829.

¹² G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 715–718.