

Universität Hamburg  
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
Institut für Physikalische Chemie

---

Syntheseentwicklung und Prozessuntersuchung  
zum kontrollierten Goldwachstum an  
Kupfersulfid-Nanoplättchen

---

Synthesis Development and Process Investigation for  
Controlled Gold Growth on Copper Sulfide Nanoplatelets

**Dissertation**

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

vorgelegt von

**Thomas Tsangas**

Dezember 2022

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Alf Mews im Zeitraum zwischen Juni 2019 und Dezember 2022 durchgeführt.

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Alf Mews  
Prof. Dr. Wolfgang Parak

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Alf Mews  
Prof. Dr. Michael Steiger  
Dr. Tobias Vossmeier

Datum der Disputation: 27.01.2023

# Publikationen

- (1) Prisner, L.; Witthöft, P.; Nguyen, L. V. N.; Tsangas, T.; Gefken, T.; Klaus, F.; Strelow, C.; Kipp, T.; Mews, A. Monitoring the Death of Single BaF<sub>3</sub> Cells under Plasmonic Photothermal Heating Induced by Ultrasmall Gold Nanorods. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (22), 3582–3589, doi: 10.1039/c8tb03135e.
- (2) Tsangas, T.; Ruhmlieb, C.; Hentschel, S.; Noei, H.; Stierle, A.; Kipp, T.; Mews, A. Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (3), 1157–1166, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c03631.
- (3) Tsangas, T.; Hoffmann, F.; Mews, A.; CCDC 2144212: Experimental Crystal Structure Determination. *CSD Communication* **2022**, doi: 10.5517/ccdc.csd.cc29z74p.
- (4) Schulz, J.; Tsangas, T.; Wehrmeister, M.; Pham, V.; Strelow C.; Kipp T.; Mews A., Temperature-Controlled Growth of Tin(II)Sulfide on Two-Dimensional Tin(II)Selenide Nanosheets, **in Vorbereitung**.



# Kurzfassung

Der Kenntnisstand über nanoskopische Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen hat sich in den letzten Jahren deutlich erweitert, weshalb diese Materialkombination bereits in vielen verschiedenen Bereichen wie der Biomedizin, der Katalyse und der Optoelektronik erfolgreich zum Einsatz kommt. Insbesondere für die photokatalytische Wasserspaltung und den photochemischen Abbau von chemischen Karzinogenen sind neben der Materialauswahl auch die effektive Ladungstrennung und die gute Zugänglichkeit der einzelnen Ladungsträger in den Hybridstrukturen relevant. Aus diesem Grund sollte auch die Morphologie der Hybridstruktur sorgfältig ausgewählt werden, um eine maximale Effizienz zu erzielen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck eine Synthesemethode für die Herstellung von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen konzipiert und der Syntheseprozess im Detail untersucht. Die Hauptaufgabe bei der Entwicklung der Synthesemethode bestand darin, sicherzustellen, dass das Goldwachstum ausschließlich als sphärische Nanopartikel auf den Seitenflächen von zweidimensionalen Halbleiternanostrukturen erfolgt, sodass eine optimale Ladungsseparation in diesen Strukturen für spätere Anwendungen gewährleistet ist. Im Vordergrund stand dabei die Erzeugung von Hybridstrukturen mit Kupfersulfid-Nanoplättchen, die in der Covellit-Modifikation vorliegen. Zur Herstellung der Hybridstrukturen wurden zunächst die Nanoplättchen durch einen nasschemischen Herstellungsansatz synthetisiert und mittels verschiedener Untersuchungsmethoden wie Transmissionselektronenmikroskopie, Pulverröntgendiffraktometrie sowie energiedispersive Röntgen-, Raman- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie charakterisiert. Im Anschluss wurden zur Realisierung der Hybridstruktur nacheinander Oleylamin, Oxalsäure Dihydrat und Tetrachlorogoldsäure Trihydrat bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre zu den Nanoplättchen gegeben. Durch die Variation der Mengen der einzelnen Komponenten konnten nicht nur Veränderungen in der Morphologie der Hybridstrukturen nachgewiesen werden, sondern auch die Rolle der jeweiligen Komponenten aufgezeigt werden. Durch eine Kombination aus hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, Rastertransmissionselektronenmikroskopie, Raman- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Reaktionszeiten hergestellt wurden, konnte ein detailliertes Verständnis des zugrundeliegenden selektiven Goldwachstums an den Covellit-Nanoplättchen erhalten werden.



# Abstract

The knowledge of nanoscopic copper sulfide-gold-hybrid nanostructures has increased significantly in recent years, leading to the successful use of this material combination in many different fields such as biomedicine, catalysis, and optoelectronics. Especially for photocatalytic applications like water splitting and photochemical degradation of chemical carcinogens, not only the choice of materials but also the effective charge separation and good accessibility of the individual charge carriers in the hybrid structures are important. For this reason, the morphology of the hybrid structure should also be carefully selected to achieve maximum efficiency.

In this work, a synthesis method for the production of copper sulfide-gold hybrid structures was developed, and the synthesis process was investigated in detail. The main goal in developing the synthesis method was to ensure that gold growth only occurs as spherical nanoparticles on the side surfaces of the two-dimensional semiconductor nanostructures and not on the large basal surfaces, to achieve optimal charge separation on these structures for future applications. The main focus was on the production of hybrid structures with copper sulfide nanoplatelets in the covellite modification. For the production of these structures, the nanoplatelets were first synthesized by a wet chemical fabrication approach and characterized by different investigation methods such as transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction analysis, as well as Raman-, UV/Vis/NIR-, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Subsequently, oleylamine, oxalic acid dihydrate, and tetrachloroauric acid trihydrate were successively added to the nanoplatelets at room temperature under nitrogen atmosphere and light exclusion to produce the hybrid structure. By varying the amounts of each component, not only changes in the morphology of the hybrid structures could be observed, but also the role of each component could be demonstrated. A combination of high-resolution transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy, Raman- and X-ray photoelectron spectroscopy on hybrid structures prepared at different reaction times allowed a detailed understanding of the selective gold growth on the covellite nanoplatelets.





---

# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>Publikationen</b>  | <b>I</b>   |
| <b>Kurzfassung</b>  | <b>III</b> |
| <b>Abstract</b>   | <b>V</b>   |
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>   | <b>VII</b> |
| <b>Abkürzungsverzeichnis</b>  | <b>XI</b>  |
| <b>1 Einleitung</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2 Theoretischer Hintergrund</b>  | <b>5</b>   |
| 2.1 Kolloidale Nanostrukturen .....                                       | 5          |
| 2.2 Synthese und Wachstumsmodelle kolloidaler Nanostrukturen .....        | 7          |
| 2.2.1 Klassische Theorie zur kolloidalen Synthese: Keimbildungsphase..... | 8          |
| 2.2.2 Klassische Theorie zur kolloidalen Synthese: Wachstumsphase .....   | 10         |
| 2.2.3 LaMer und Dinegar Theorie .....                                     | 12         |
| 2.3 Anisotrope Nanostrukturen .....                                       | 14         |
| 2.3.1 Wachstumsmodelle kolloidaler zweidimensionaler Nanostrukturen.....  | 16         |
| 2.4 Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen .....                              | 17         |
| 2.4.1 Heterogenes Wachstum.....   | 18         |
| 2.4.2 Synthese von Hybridstrukturen durch gerichtetes Wachstum .....      | 22         |
| 2.5 Materialübersicht .....   | 24         |
| 2.5.1 Gold .....  | 24         |
| 2.5.2 Kupfersulfid .....  | 28         |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>3</b> | <b>Charakterisierungsmethoden</b>  | <b>35</b> |
| 3.1      | Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....                                     | 35        |
| 3.2      | Massenspektrometrie .....  | 36        |
| 3.3      | Raman-Spektroskopie .....  | 37        |
| 3.4      | Röntgendiffraktometrie .....   | 38        |
| 3.5      | Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....  | 40        |
| 3.6      | Transmissionselektronenmikroskopie .....   | 41        |
| 3.7      | UV/Vis/NIR-Spektroskopie .....   | 42        |
| <br>     |  |           |
| <b>4</b> | <b>Experimenteller Abschnitt</b>   | <b>45</b> |
| 4.1      | Materialien .....  | 45        |
| 4.1.1    | Verwendete Chemikalien .....   | 45        |
| 4.1.2    | Verwendete Geräte .....  | 46        |
| 4.2      | Herstellung der Vorläuferverbindungen .....                                      | 49        |
| 4.2.1    | Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung .....                                     | 49        |
| 4.2.2    | Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung .....                                       | 49        |
| 4.3      | Herstellung von Kupfersulfid-Nanoplättchen .....                                 | 49        |
| 4.3.1    | Synthese von Covellit-Nanoplättchen .....  | 49        |
| 4.3.2    | Synthese von Djurleit-Nanoplättchen .....  | 50        |
| 4.4      | Kristallphasenumwandlung an Kupfersulfid-Nanoplättchen .....                     | 50        |
| 4.4.1    | Umwandlung von Covellit-Nanoplättchen zu $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen .....  | 50        |
| 4.4.2    | Umwandlung von Djurleit-Nanoplättchen zu Covellit-Nanoplättchen .....            | 51        |
| 4.5      | Synthese von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen .....                            | 51        |
| 4.5.1    | Goldwachstum an Covellit-Nanoplättchen .....                                     | 51        |
| 4.5.2    | Goldwachstum an transformierten Covellit-Nanoplättchen .....                     | 54        |
| 4.5.3    | Goldwachstum an Djurleit-Nanoplättchen .....                                     | 54        |
| 4.5.4    | Goldwachstum an $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen .....                           | 54        |
| <br>     |  |           |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>   | <b>57</b> |
| 5.1      | Nasschemische Synthese von Kupfersulfid-Nanoplättchen .....                      | 58        |
| 5.1.1    | Darstellung und Charakterisierung von Covellit-Nanoplättchen .....               | 58        |
| 5.1.2    | Darstellung und Charakterisierung von Djurleit-Nanoplättchen .....               | 65        |
| 5.2      | Kristallphasenumwandlung an Kupfersulfid-Nanoplättchen .....                     | 68        |
| 5.2.1    | Umwandlung von Covellit-Nanoplättchen zu $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen .....  | 68        |
| 5.2.2    | Umwandlung von Djurleit-Nanoplättchen zu Covellit-Nanoplättchen .....            | 72        |
| 5.3      | Synthese von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen aus Covellit-Nanoplättchen ..... | 76        |

|   |            |
|---|------------|
| 5.3.1 Die Rolle der Goldvorläuferverbindung bei der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur .....                    | 77         |
| 5.3.2 Die Rolle der Oxalsäure bei der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur .....                                  | 84         |
| 5.3.3 Die Rolle des Oleylamins bei der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur .....                                 | 94         |
| 5.4 Untersuchung des Goldwachstums auf Kupfersulfid-Nanoplättchen.....  | 108        |
| 5.4.1 Aufklärung des selektiven Wachstumsverhaltens von Gold an Covellit-Nanoplättchen.....                                   | 108        |
| 5.4.2 Einfluss der Kristallstruktur und Morphologie der Kupfersulfid-Nanoplättchen auf das Wachstumsverhalten des Goldes..... | 118        |
| <br>  |            |
| <b>6 Zusammenfassung</b>  | <b>123</b> |
| <br>  |            |
| <b>7 Sicherheit und Entsorgung</b>  | <b>127</b> |
| <br>  |            |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>133</b> |
| <br>  |            |
| <b>Anhang</b>   | <b>155</b> |
| <br>  |            |
| <b>Curriculum Vitae</b>   | <b>181</b> |
| <br>  |            |
| <b>Danksagung</b>   | <b>185</b> |
| <br>  |            |
| <b>Eidesstattliche Erklärung</b>  | <b>189</b> |



# Abkürzungsverzeichnis

|        |   |
|--------|---|
| 1D     | eindimensional  |
| 2D     | zweidimensional   |
| 3D     | dreidimensional   |
| AO     | Atomorbital (engl.: <i>atomic orbital</i> )   |
| CCD    | ladungsgekoppeltes Bauelement (engl.: <i>charge-coupled device</i> )  |
| CVD    | chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <i>chemical vapour deposition</i> )  |
| DDAB   | Didodecyldimethylammbromid  |
| DDAm   | Dodecylamin   |
| DDT    | 1-Dodecanthiol  |
| DOS    | Zustandsdichten (engl.: <i>density of states</i> )  |
| EDX    | energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )                       |
| EFM    | elektrostatischer Kraftmikroskopie (engl.: <i>electrostatic force microscopy</i> )                                  |
| $E_F$  | Fermi-Niveau  |
| $E_g$  | optische Bandlücke  |
| fcc    | kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (engl.: <i>face-centered cubic</i> )                                     |
| HAADF  | Ringförmiges Hochwinkel-Dunkelfeld (engl.: <i>high-angle annular dark-field</i> )                                   |
| hcp    | hexagonal-dichteste Packung (engl.: <i>hexagonal close packing</i> )  |
| HDAm   | Hexadecylamin   |
| HRTEM  | hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>high-resolution transmission electron microscopy</i> ) |
| ICP-MS | Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> )   |
| ICSD   | Datenbank für anorganische Kristallstrukturen (engl.: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> )                 |
| ISO    | Internationale Organisation für Normung (engl.: <i>International Organization for Standardization</i> )             |
| LB     | Leitungsband  |
| LCAO   | Linearkombination von Atomorbitalen (engl.: <i>linear combination of atomic orbitals</i> )                          |

|      |   |
|------|---|
| LSPR | lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: <i>localized surface plasmon resonance</i> )      |
| MBE  | Molekularstrahlepitaxie (engl.: <i>molecular beam epitaxy</i> )                                     |
| MeOH | Methanol  |
| MO   | Molekülorbital (engl.: <i>molecule orbital</i> )  |
| NIR  | naher Infrarotbereich (engl.: <i>near infrared range</i> )  |
| NP   | Nanoplättchen (engl.: <i>nanoplatelet</i> )   |
| NS   | Nanoblatt (engl.: <i>nanosheet</i> )  |
| OA   | Oxalsäure Dihydrat  |
| OAm  | Oleylamin   |
| ODA  | Octadecansäure  |
| ODAm | Octadecylamin   |
| ODE  | 1-Octadecen   |
| ODT  | Octadecanthiol  |
| OIA  | Ölsäure   |
| PPTT | plasmonische photothermische Therapie (engl.: <i>plasmonic photothermal therapy</i> )               |
| PXRD | Pulverröntgendiffraktometrie (engl.: <i>powder X-ray diffraction</i> )                              |
| SEM  | Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <i>scanning electron microscopy</i> )                           |
| SPR  | Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: <i>surface plasmon resonance</i> )                             |
| STEM | Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>scanning transmission electron microscopy</i> ) |
| TEM  | Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>transmission electron microscopy</i> )                |
| UV   | Ultraviolett (engl.: <i>ultraviolet</i> )   |
| VB   | Valenzband  |
| Vis  | sichtbar (engl.: <i>visible</i> )   |
| XPS  | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )               |
| XRD  | Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-ray diffraction</i> )   |

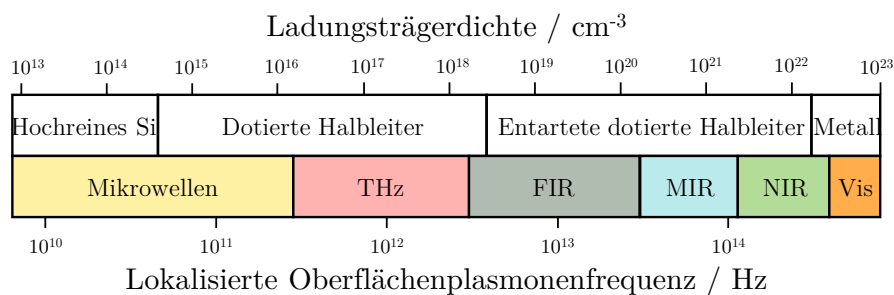
# Kapitel 1

## Einleitung

Im Jahre 1959 hielt der Physiker Richard Feynman auf der Tagung der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft in Pasadena einen Vortrag mit dem Titel "*There's Plenty of Room at the Bottom*" und setzte damit den Startschuss für das, was heute als Nanotechnologie bekannt ist. Mit dem übergeordneten Ziel, "Atome einzeln dort anzuordnen, wo wir sie haben wollen (*atoms one by one the way we want them*)", um komplexe Strukturen von Grund auf aus kleinen Bausteinen zu konstruieren, geht er auf die Herausforderungen ein, "Wie können wir klein schreiben? (*How do we write small?*)" und der Verarbeitung von Informationen in der Größenordnung von Nanometern.<sup>1</sup> Inzwischen mögen diese Überlegungen durch die zunehmende Präsenz der Nanowissenschaft und der Nanotechnologie in verschiedenen Bereichen des alltäglichen Lebens weniger herausfordernd erscheinen, jedoch waren sie zu dieser Zeit revolutionäre Visionen, mit denen sich der Beginn eines ganz neuen Wissenschaftszweigs ankündigte. Heutzutage gilt die Nanotechnologie sogar als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung werden elektronische Geräte wie Computer und Mobiltelefone immer kompakter und kleiner, was sich zwangsläufig auf ihre elektronischen Bauteile auswirkt, sodass Nanomaterialien zunehmend zu diesem Zweck zum Einsatz kommen. Doch auch in anderen Bereichen wie Medizin<sup>2</sup>, Energietechnik<sup>3</sup>, Lebensmittelwissenschaft<sup>4</sup> und Kosmetik<sup>5</sup> sind Nanomaterialien unverzichtbar geworden. Entscheidend für diese vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind die Eigenschaften von Nanomaterialien. Im Vergleich zu makroskopischen Materialien können Nanomaterialien aufgrund des Größenquantisierungseffekts und des großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses veränderte oder neuartige magnetische, optische und elektronische Eigenschaften aufweisen. Um diese Eigenschaften gezielt für die gewünschte Anwendung nutzen zu können, müssen Größe, Form und Zusammensetzung des Nanomaterials kontrolliert werden.<sup>6-8</sup> Insbesondere die Kolloidchemie hat sich im Laufe der Jahre hierzu als zuverlässiger Weg erwiesen, um eine Vielzahl unterschiedlicher Morphologien von Nanopartikeln aus einem breiten Spektrum von Materialien herzustellen. Eine besondere Gruppe von Nanomaterialien, die sich zunehmend durch ihre besonderen optischen Eigenschaften hervorheben, sind plasmonische Nanostrukturen. Beim Plasmon handelt es sich dabei um die kollektive Schwingung von freien Ladungsträgern innerhalb

der Nanostruktur. Diese speziellen Nanostrukturen können dabei sowohl aus Edelmetallen als auch aus dotierten Halbleitern bestehen.<sup>9,10</sup>

Bei Edelmetallen, wie beispielsweise Gold, werden freie Elektronen aus dem Leitungsband durch ein elektrisches Wechselfeld angeregt, sodass sie kollektiv schwingen. Diese kohärente Schwingung kann sich aufgrund der geringen Größe der Nanostruktur nicht ausbreiten. Entspricht die Frequenz des Anregungslichts der Elektronenschwingung und geht in Resonanz, wird dies als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz bezeichnet. Typischerweise tritt sie bei Edelmetallen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich auf und kann durch die Form und Größe der Nanostrukturen eingestellt werden.<sup>11</sup> Diese plasmonischen Oszillationen können sowohl strahlend durch Photonenstreuung als auch nicht-strahlend durch Intraband- und Interband-Anregungen abklingen. Die aus dem nicht-strahlenden Prozess resultierenden heißen Elektronen können wiederum entweder durch lokale Erwärmung des Nanopartikels relaxieren oder nicht-thermisch an die Umgebung abgegeben werden, beispielsweise an Moleküle, die an der Oberfläche der Nanostrukturen adsorbieren, oder an angrenzende Halbleiter.<sup>12,13</sup> Damit eignen sich plasmonische Nanostrukturen auf der Basis von Edelmetallen sowohl für medizinische Anwendungen wie die plasmonische photothermische Therapie<sup>14</sup> als auch für katalytische Anwendungen<sup>15</sup>. Obwohl nanoskopisches Gold das am meisten untersuchte Materialsystem auf dem Gebiet der plasmonischen Nanostrukturen ist, werden aufgrund einiger wesentlicher Nachteile zunehmend alternative Materialien erforscht. Ein Hauptkritikpunkt ist, dass die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz von Gold-Nanostrukturen aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerdichte von  $10^{22}$  bis  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ <sup>16</sup> überwiegend auf den sichtbaren Spektralbereich beschränkt ist und lediglich durch eine spezielle Auswahl der Morphologie (zum Beispiel Gold-Nanostäbchen<sup>17</sup> oder Gold-Nanosterne<sup>18</sup>) der nahe Infrarotbereich erreicht werden kann (siehe Abbildung 1.1). Insbesondere der Bereich zwischen 1000 und 1400 nm<sup>17</sup> ist jedoch aufgrund seines zweiten biologischen Fensters von großem Interesse für die plasmonische photothermische Therapie.<sup>18</sup>



**Abbildung 1.1:** Skala zur Darstellung der Frequenzabhängigkeit der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz von der freien Ladungsträgerdichte in verschiedenen Materialien. In Anlehnung an <sup>16</sup> neu illustriert.



Eine Materialklasse, die diese Beschränkung überwinden kann, sind selbstdotierte Halbleiternanopartikel. Ihre einstellbare und niedrige Ladungsträgerdichte von bis zu  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ <sup>16</sup> führt zur Bildung von Plasmonenresonanzen im nahen und mittleren Infrarotbereich des Spektrums (siehe Abbildung 1.1). Aus der Reihe der selbstdotierten Halbleiternanostrukturen ist das Kupfersulfid dabei durch seine Umweltverträglichkeit, hohe Biokompatibilität und geringe Kosten vielversprechend.<sup>19</sup> Im Allgemeinen existieren Kupfersulfide ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ) in verschiedenen Kristallstrukturen mit jeweils unterschiedlichen Kupfer-Schwefel-Verhältnissen. Mehrere Veröffentlichungen haben in den letzten Jahren nachgewiesen, dass der Dotierungsgrad und die Bandlücke des Kupfersulfids vom Kupfer-Schwefel-Verhältnis abhängen. Die Covellit-Modifikation ( $x = 1$ ) mit einem Kupfer-Schwefel-Verhältnis von etwa 1:1 hat die größte Bandlücke von 2.5 eV und auch den höchsten Dotierungsgrad unter den Kupfersulfid-Modifikationen. Als Folge des hohen Dotierungsgrads führen freie kollektive Schwingungen von Löchern aus dem Valenzband zu einer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz im nahen Infrarotbereich.<sup>20-22</sup> Ähnlich wie bei der plasmonischen Elektronenoszillation in nanoskopischen Edelmetallen wird die plasmonische Lochoszillation innerhalb eines Nanopartikels durch optische Anregung erzeugt und kann durch die Kristallstruktur, Morphologie und lokale Umgebung des Nanomaterials beeinflusst werden.<sup>20,21,23-26</sup> Neben seinen plasmonischen Eigenschaften zeichnet sich Covellit auch durch sein bevorzugtes zweidimensionales Wachstum aus. Die Kristallstruktur besteht aus einer schichtartigen Anordnung, wobei einzelne Schichten durch Disulfidbrücken miteinander verbunden sind.<sup>27</sup> Diese Schichtanordnung begünstigt das anisotrope Wachstum der Nanostruktur in zwei Raumrichtungen, wodurch es zu einer bevorzugten zweidimensionalen Strukturbildung kommt.<sup>24</sup>

Mittlerweile richtet sich das wissenschaftliche Interesse nicht mehr allein auf die Betrachtung einzelner plasmonischer Materialien, sondern zunehmend auch auf die Kombination von Nanostrukturen aus verschiedenen Materialien und die Untersuchung von Synergieeffekten in Bezug auf deren Eigenschaften. So ermöglicht die Integration von Edelmetallnanostrukturen an dotierten Halbleiternanostrukturen die Untersuchung komplexer photo-physikalischer und photochemischer Prozesse, die bei dual-plasmonischen Hybridstrukturen stattfinden. Zudem haben erste Studien bereits belegt, dass dual-plasmonische Nanostrukturen im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine bessere photothermische Leistung und bessere photokatalytische Eigenschaften aufzeigen können.<sup>27-33</sup> Ein wesentliches Kernelement bei der Erforschung nanoskopischer Hybridsysteme ist die Entwicklung zuverlässiger Synthesewege für die Herstellung von Strukturen mit maßgeschneiderten (opto)elektronischen Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungsbereich. In der Photokatalyse beispielsweise besteht eine Priorität darin, Hybridstrukturen zu entwickeln, in denen die direkte Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern verhindert wird. Bei Hybridstrukturen aus elongierten Halbleiternanostäbchen und Metallnanopartikeln kann dies

erreicht werden, indem das Metall nur an einem Ende des elongierten Nanostäbchens angebracht wird.<sup>34-36</sup> Bei der Verwendung von zweidimensionalen Nanoplättchen ist es wiederum von Vorteil, wenn sich die Metallkomponenten nur an der Seitenfläche der Plättchen befinden, um eine effektive Ladungstrennung zu gewährleisten.<sup>37</sup>

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Synthesemethode zur Herstellung von Hybridstrukturen aus zweidimensionalen Kupfersulfid-Nanoplättchen und sphärischen Gold-Nanopartikeln. Die größte Herausforderung bestand darin, die Herstellungsbedingungen so zu wählen, dass das Gold ausschließlich auf den Seitenflächen der Nanoplättchen wächst. Darüber hinaus sollte die Rolle der einzelnen Syntheseparameter untersucht und die Ursache für das bevorzugte selektive Goldwachstum an den Nanoplättchen geklärt werden.

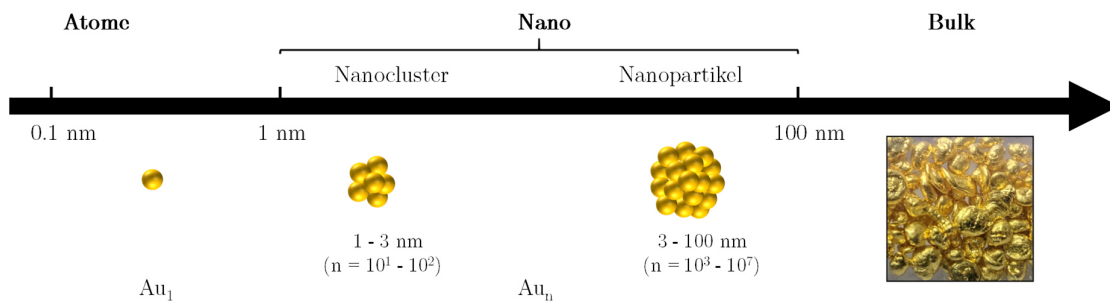
Im Folgenden wird der Aufbau der vorliegenden Arbeit beschrieben. Kapitel 2 gibt einen kurzen Überblick über den theoretischen Hintergrund zum Verständnis der Bildung kolloidaler sphärischer Nanostrukturen sowie anisotroper Nanostrukturen, der Synthese von Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen und der strukturellen und optischen Eigenschaften von Kupfersulfid und Gold. Im anschließenden Kapitel 3 werden die eingesetzten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Kapitel 4 enthält eine Beschreibung der verwendeten Chemikalien sowie der experimentellen Herstellungsmethoden zur Bildung von Kupfersulfid-Nanoplättchen und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Kapitel 5 umfasst die Ergebnisse und die Diskussion des experimentellen Teils. Das Kapitel ist in 4 Abschnitte unterteilt. In den ersten beiden Abschnitten werden verschiedene Synthesewege für die Herstellung von Kupfersulfid-Nanoplättchen vorgestellt, die als Vorlage für die Herstellung von Hybridstrukturen für das Goldwachstum fungieren. In diesem Zusammenhang werden in Abschnitt 3 die Einflüsse der für die Herstellung der Hybridstrukturen verwendeten Chemikalien erläutert. Im letzten Abschnitt wird das selektive Wachstumsverhalten des Goldes diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 6 zusammenfassend dargestellt.

# Kapitel 2

## Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Kolloidale Nanostrukturen

Die Nanowissenschaften stellen ein aktuelles, interdisziplinäres und vielfältiges Forschungsgebiet dar, welches sich mit der Synthese, Untersuchung sowie Anwendung verschiedener Nanomaterialien befasst. Einige der bekanntesten Kategorien, die unter diese Klasse fallen, sind: organische Materialien, hauptsächlich bestehend aus verschiedenen organischen Komponenten<sup>38-40</sup>, anorganische Materialien auf der Basis verschiedener Metalle<sup>41,42</sup>, einschließlich Metallchalkogenide<sup>43,44</sup> und Metalloxide<sup>45,46</sup> sowie Nanomaterialien auf Komposit-<sup>47,48</sup> und Kohlenstoffbasis<sup>49,50</sup>. Gemäß der Internationalen Organisation für Normung (engl.: *International Organization for Standardization*, ISO) werden hierbei Nanomaterialien als Strukturen definiert, die in mindestens einer Dimension zwischen 1 nm und 100 nm groß sind und/oder eine innere oder Oberflächenstruktur im Nanometerbereich aufweisen.<sup>51</sup> Auf der metrischen Längenskala wird diese Materialklasse zwischen dem Atom und dem *bulk* Material eingeordnet, wie in Abbildung 2.1 gezeigt ist.<sup>52</sup>



**Abbildung 2.1:** Metrische Längenskala zur Einordnung von Nanostrukturen am Beispiel von Gold. Die Nanoskala (1 - 100 nm) zeichnet sich durch zwei unterschiedliche Größenregime aus: Nanocluster (1 - 3 nm) und Nanopartikel (3 - 100 nm). In Anlehnung an<sup>52</sup> neu illustriert.

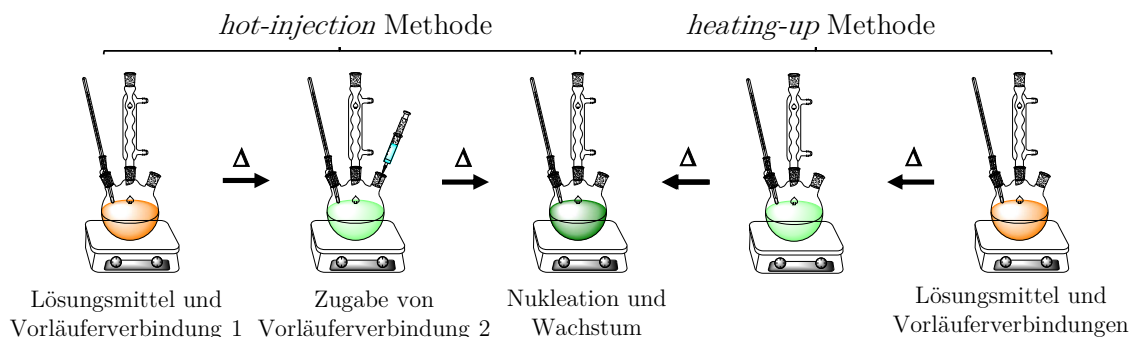
Zur Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Klassen können verschiedene klassische physikalisch-theoretische Ansätze verwendet werden. Die Eigenschaften von Atomen und Molekülen lassen sich hierbei durch quantenmechanische Modelle erklären, während die

Eigenschaften von *bulk* Materialien durch die Prinzipien der Festkörpertheorie bestimmt werden. Bei nanoskopischen Strukturen befindet sich eine beträchtliche Anzahl der Gesamtatome, aus denen die Nanostrukturen bestehen, an der Oberfläche, sodass deren Eigenschaften stark von den atomaren und molekularen Eigenschaften beeinflusst werden.<sup>53</sup> Allerdings treten auch einige einzigartige Eigenschaften auf, wie beispielsweise lokalisierte Oberflächenplasmonik und Photolumineszenz, die auf atomarer und molekularer Ebene nicht erklärt werden können. G. Schmid erläuterte das Konzept von nanoskaligen Materialien anhand von anorganischen Nanostrukturen, welche aus wenigen Atomen bestehen. Er erklärt, dass sich die Eigenschaften dieser Strukturen stark von denen einzelner Atome sowie von *bulk* Materialien unterscheiden.<sup>54</sup> Dies ist einerseits auf Einschlusseffekte (engl.: *confinement effects*) zurückzuführen, zu denen Quanteneinschlüsse in Halbleitern<sup>55</sup> und dielektrische Einschlüsse in Metallen<sup>56</sup> gehören sowie andererseits auf die Zunahme des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses der Strukturen.<sup>53,57</sup> Zudem können die Eigenschaften durch Veränderung von Form, Elementzusammensetzung und Kristallstruktur der Nanostruktur zusätzlich beeinflusst werden.<sup>58-60</sup> Aufgrund dieser abstimmbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften werden Nanomaterialien immer mehr in Richtung der Notwendigkeit des technologischen Fortschritts vorangetrieben. Zu diesem Zweck wurde in den letzten Jahrzehnten insbesondere die Bildung von Nanostrukturen eingehend untersucht, wobei das Hauptziel darin bestand, ihre Eigenschaften durch eine kontrollierbare Manipulation ihrer strukturellen Merkmale zu verändern, sodass sie für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen genutzt werden können.<sup>61</sup>

Eine vielversprechende Methode, welche im Laufe der Zeit für die Herstellung vieler unterschiedlicher Nanostrukturen hierzu genutzt wurde, ist die kolloidale-chemische Synthese.<sup>62,63</sup> Die kolloidal-chemische Synthesemethode ist ein klassischer nasschemischer Ansatz, welcher auf der *bottom-up* Strategie beruht. Es handelt sich um eine Fällungsreaktion, die in einer übersättigten Lösung stattfindet, wobei oberflächenaktive Liganden zugesetzt werden, um die Bildung übergroßer Partikel zu vermeiden. Diese Liganden, welche durch Adsorption an die Oberfläche der gebildeten Partikel binden, verlangsamen das Partikelwachstum und verhindern gleichzeitig die Agglomeration der Nanostrukturen.<sup>53,64</sup> Das hergestellte Produkt wird als kolloidale Suspension erhalten, wodurch die Nanostrukturen gleichmäßig im Lösungsmittel verteilt vorliegen, ohne direkt zu sedimentieren. Gegenüber physikalischen Herstellungsverfahren, bei denen makroskopische Materialien durch Laserablation, Ätzen oder mechanisch-physikalische Prozesse wie Zerkleinern und Mahlen zu nanoskaligen Strukturen verarbeitet werden (*top-down* Strategie) hat der nasschemische Ansatz den Vorteil, dass eine größere Menge der gewünschten Nanostrukturen hergestellt werden kann und die Morphologie der Nanostrukturen bereits während des Herstellungsprozesses durch den Einsatz verschiedener Chemikalien angepasst werden kann.<sup>65</sup>

## 2.2 Synthese und Wachstumsmodelle kolloidaler Nanostrukturen

Heutzutage gibt es eine Vielzahl von Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen mit unterschiedlichen elektronischen und optischen Eigenschaften. Da diese weitgehend von der Morphologie des Nanomaterials abhängen, ist es umso wichtiger, die Größe und Form während der Synthese so gut wie möglich zu kontrollieren. In wasser- und alkoholbasierten Systemen wird zu diesem Zweck in der Regel die "kolloidale-chemische Synthese" bei Raumtemperatur durchgeführt.<sup>64</sup> Für die Herstellung in organischen Systemen gelten zwei grundlegende Syntheseverfahren als Durchbruch bei der Erzeugung stabiler, monodisperser Nanostrukturen, wie in Abbildung 2.2 gezeigt: die *hot-injection* Methode und die *heating-up* Methode.<sup>66,67</sup> Bei der *hot-injection* Methode, die im Jahre 1993 von Murray *et al.* entwickelt wurde, erfolgt die Herstellung durch die thermische Zersetzung von Vorläuferverbindungen.<sup>68</sup> Zu diesem Zweck wird eine Vorläuferverbindung, bei Halbleitern beispielsweise ein Metallsalz, in ein hochsiedendes, unpolares Lösungsmittel mit stabilisierenden Verbindungen vorgelegt und erhitzt. Anschließend wird eine zweite Vorläuferverbindung, beispielsweise aus komplexierten Anionen, bei der erforderlichen Reaktionstemperatur zugegeben. Dies hat eine plötzliche Übersättigung der Lösung zur Folge, die wiederum zu einer homogenen Keimbildung führt. Bei der *heating-up* Methode werden alle Vorläuferverbindungen mit dem entsprechenden Reaktionsmedium und den Stabilisatoren zunächst bei Raumtemperatur zugegeben und dann mit einer konstanten Heizrate auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt. Die Keimbildung erfolgt in diesem Fall erst, wenn durch die zugeführte Wärme die entsprechende Energie aufgebracht wird, um die Aktivierungsenergie für die Bildung zu überwinden.<sup>64,66,67,69</sup>



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung von zwei nasschemischen Syntheseansätzen zur Herstellung kolloidaler Nanostrukturen: *hot-injection* Methode und *heating-up* Methode.

Trotz der zahlreichen Synthesetechniken ist das mechanistische Verständnis der Nano-

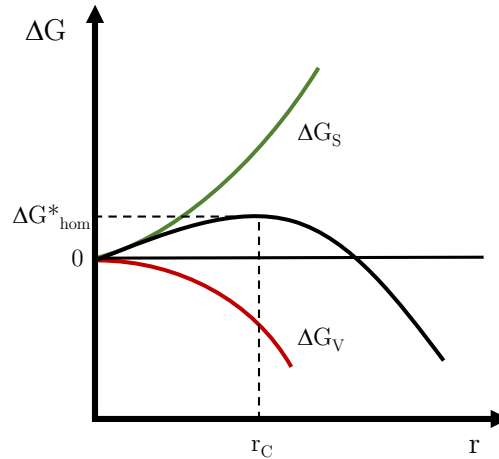
strukturbildung bislang noch sehr begrenzt. Im Allgemeinen wird gemäß der klassischen Keimbildungstheorie angenommen, dass der Wachstumsmechanismus sowohl einen Keimbildungs- als auch einen Wachstumsprozess beinhaltet.<sup>64</sup> Der Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus von einheitlichen kolloidalen Nanostrukturen wurde hierzu erstmals von V. K. LaMer und R. H. Dinegard durch das explosive Keimbildungsmodell (engl.: *burst nucleation model*) definiert.<sup>70,71</sup> Es ist jedoch anzumerken, dass dieser Ansatz für viele synthetische Ansätze mehrere Unzulänglichkeiten aufweist, weshalb im Laufe der Zeit weitere Theorien entwickelt wurden, um auch andere Ergebnisse in den Synthesen erklären zu können.<sup>64</sup> Hierzu gehören beispielsweise die orientierte Anlagerung<sup>72</sup>, das Finke-Watzky Wachstumsmodell<sup>73</sup>, die aggregative Wachstumstheorie<sup>74</sup> sowie die Intrapartikel-Reifung<sup>75,76</sup>.

### 2.2.1 Klassische Theorie zur kolloidalen Synthese: Keimbildungsphase

Die klassische Keimbildungstheorie von R. Becker und W. Döring aus dem Jahre 1935 gilt als eines der verbreitetsten Modelle.<sup>77</sup> Sie wurde erstmals zur Beschreibung der gasförmig-flüssig-Kondensation genutzt, lässt sich aber auch auf die flüssig-fest-Kristallisation von Nanostrukturen in Lösung übertragen.<sup>78,79</sup> Der Prozess der homogenen Keimbildung basiert dabei auf den Hauptsätzen der Thermodynamik, bei denen das System versucht, den Zustand mit der minimalen freien Enthalpie  $\Delta G$  anzunehmen.<sup>80</sup> Wie bereits erwähnt (siehe Unterkapitel 2.1), ist eine Übersättigung der Lösung Voraussetzung für die Keimbildung. Diese kann durch einen plötzlichen Anstieg der Monomerkonzentration, durch Injektion von Vorläuferverbindungen oder durch eine schlagartige Abnahme der Löslichkeit der gelösten Spezies (beispielsweise aufgrund einer Temperaturerniedrigung) erreicht werden. Triebkraft für die Keimbildung ist hierbei der Unterschied der freien Enthalpie zwischen den Monomeren im Kristallkeim und denen im Reaktionsmedium.<sup>64</sup> Die Bildung von Kristallkeimen führt zur Entstehung neuer Oberflächen und damit auch neuer flüssig-fest-Grenzflächen, für die die freie Oberflächenenthalpie  $\Delta G_s$  aufgewendet werden muss. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$ . Für die Entstehung dieser Grenzflächen muss der erforderliche Beitrag so gering wie möglich gehalten werden. Der Kristallkern wird daher als sphärisch angenommen, da diese Morphologie aufgrund ihres optimalen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses eine minimale Oberflächenenergie aufweist. Gleichzeitig kommt es während der Keimbildung zu einer Abnahme der Änderung der freien Enthalpie aufgrund des Energiegewinns der freien Volumenenthalpie  $\Delta G_v$ . Dies ist auf die Bildung chemischer Bindungen im Kristallkeim zurückzuführen und kompensiert weitgehend die Energie, die zum Aufbrechen der Bindungen zwischen dem Monomer und dem Stabilisator in Lösung erforderlich ist.<sup>64</sup> Die Änderung der freien Enthalpie für die Bildung von sphärischen Kristallkeimen mit dem Radius  $r$  ist gegeben durch Gleichung 2.1.<sup>66</sup>

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma_2 + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (2.1)$$

Der Term  $\gamma_2$  beschreibt die Oberflächenenergie pro Einheitsfläche und  $\Delta G_V$  die freie Enthalpie pro Volumeneinheit des Kristallkeimes.<sup>66,81</sup> In Abbildung 2.3 ist die Abhängigkeit Änderung der freien Enthalpie, der freien Oberflächenenthalpie und der freien Volumenenthalpie vom Radius des Kristallkeimes dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Änderung der freien Enthalpie (schwarze Kurve), der Oberflächenenthalpie (grüne Kurve) und der Volumenenthalpie (rote Kurve) während der Bildung eines sphärischen Kristallkeims als Funktion des Kristallkeimradius  $r$ .  $\Delta G^*_{\text{hom}}$  deutet die Aktivierungsenergie für die Keimbildung am kritischen Radius  $r_C$  bei der homogenen Keimbildung an. In Anlehnung an<sup>66</sup> neu illustriert.

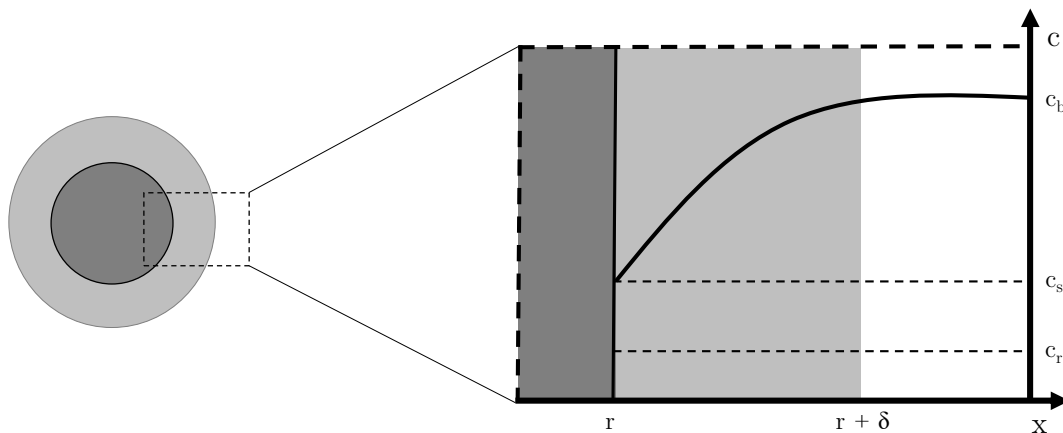
Da die Volumenenthalpie mit der dritten Potenz des Radius in die Änderung der freien Enthalpie eingeht, steigt ihr Beitrag schneller als von der quadratabhängigen Oberflächenenthalpie. Die Terme haben entgegengesetzte Vorzeichen. Dies hat zur Folge, dass Kristallkeime mit einem kleinen Radius eine in der Summe positive freie Enthalpie aufweisen.<sup>64,66,81</sup> Mit zunehmender Keimgröße wird der Volumenterm immer dominanter, sodass die freie Enthalpie zunächst ein Maximum  $\Delta G^*_{\text{hom}}$  erreicht und dann aufgrund des abnehmenden Oberflächen-Volumen-Verhältnisses immer kleinere Werte annimmt.<sup>81</sup> Das Maximum der freien Enthalpie, auch als Aktivierungsenergie oder auch Keimbildungsbarriere bekannt, entspricht der Zustandsgröße eines Kristallkeimes mit dem kritischen Radius  $r_C$ , der sich in einem instabilen Gleichgewicht mit der umgebenden Monomerlösung befindet. Kristallkeime mit einem Radius  $r < r_C$  lösen sich wieder auf, während Kristallkeime mit  $r > r_C$  zu Nanokristallen heranreifen.<sup>64</sup> Der kritische Radius ist durch Gleichung 2.2 gegeben.<sup>66</sup>

$$r_C = \frac{2 V_m \gamma_2}{R T \ln S} \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $V_m$  das molare Volumen der Monomere im Kristall,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $S$  der Übersättigungsgrad der Lösung. Demnach führen hohe Temperaturen und ein hoher Übersättigungsgrad zu kleineren Werten des kritischen Radius.<sup>66</sup> Die Konzentration der während der Keimbildung entstehenden kritischen Kristallkeime ist direkt proportional zur Monomerkonzentration.<sup>82</sup> Voraussetzung hierfür ist ein Übersättigungsgrad, der größer als der kritische Wert  $S_{\text{crit}}$  ist. Folglich kommt es in einem nur geringfügig übersättigten Reaktionsmedium nicht zur Bildung von Kristallkeimen mit dem Radius  $r_C$ , da die Wahrscheinlichkeit eines solchen Ereignisses sehr gering ist.<sup>64</sup>

### 2.2.2 Klassische Theorie zur kolloidalen Synthese: Wachstumsphase

Die klassische Theorie des Partikelwachstums beschreibt das Heranwachsen von sphärischen Kristallkeimen zu größeren Nanostrukturen durch die Anlagerung von Monomeren aus der Lösung. Nach dem klassischen Wachstumsmodell von T. Sugimoto aus dem Jahre 2001 lässt sich das Wachstum in zwei Prozesse gliedern: Monomerdiffusion und Oberflächenreaktion.<sup>83</sup> Beim ersten Prozess diffundieren Monomere durch die Lösung an die Oberfläche der Kristallkeime. Durch den zweiten Prozess werden die oberflächennahen Monomere in die Kristallstruktur der Keime eingebaut.<sup>66</sup> Beide Prozesse sind zur Veranschaulichung in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Monomerkonzentration in der Lösung als Funktion des Abstands  $x$  zum Zentrum des sphärischen Kristallkeimes (dunkelgrau). Der Kristallkeim ist von einer Diffusionsschicht (grau) umgeben. In der Lösung liegt die Konzentration  $c_b$  und an der flüssig-fest-Grenzschicht die Konzentration  $c_s$  vor. Die Löslichkeit des sphärischen Kristallkeimes mit dem Radius  $r$  beträgt  $c_r$ . In Anlehnung an <sup>66</sup> neu illustriert.

Die Oberfläche des sphärischen Kristallkeimes ist in einer homogenen Lösung von einer Diffusionsschicht der Dicke  $\delta$  umgeben. Innerhalb dieser Schicht liegt ein Konzentrationsgradient des Monomers vor, wobei die Konzentration zur Kristalloberfläche hin abnimmt.



Die Konzentration an der Grenzfläche zwischen dem Kristallkeim und der Lösung beträgt  $c_s$ . Außerhalb der Diffusionsschicht liegt in der Lösung die höchste Monomerkonzentration von  $c_b$  vor.<sup>66</sup> Der Transport durch die Lösung zur Oberfläche kann hierbei durch das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz (Gleichung 2.3) beschrieben werden.<sup>81</sup>

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $J$  der Gesamtfluss der Monomere durch eine sphärische Diffusionsschicht mit dem Radius  $x$ ,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $c$  die Monomerkonzentration bei einem Abstand  $x$  ausgehend vom Mittelpunkt des Kristallkeimes. In Abhängigkeit davon, ob es sich um diffusions- oder oberflächenreaktionsgesteuertes Wachstum oder um eine Kombination aus beiden Prozessen handelt, ergeben sich unterschiedliche Gleichungen zur Beschreibung der Wachstumsrate. Wird angenommen, dass die Diffusion der limitierende Faktor ist, wird die Wachstumsrate unter Berücksichtigung der Zeit  $t$  wie folgt definiert (siehe Gleichung 2.4).<sup>81</sup>

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D V_m}{r} (c_b - c_r) \quad (2.4)$$

Wird das Keimwachstum hingegen durch die Geschwindigkeit begrenzt, mit der die Monomere in den bereits vorhandenen Kristallkeim eingebracht werden, ist die Oberflächenreaktion der limitierende Faktor und kann unter Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  wie folgt ausgedrückt werden (siehe Gleichung 2.5).<sup>81</sup>

$$\frac{dr}{dt} = k V_m (c_b - c_r) \quad (2.5)$$

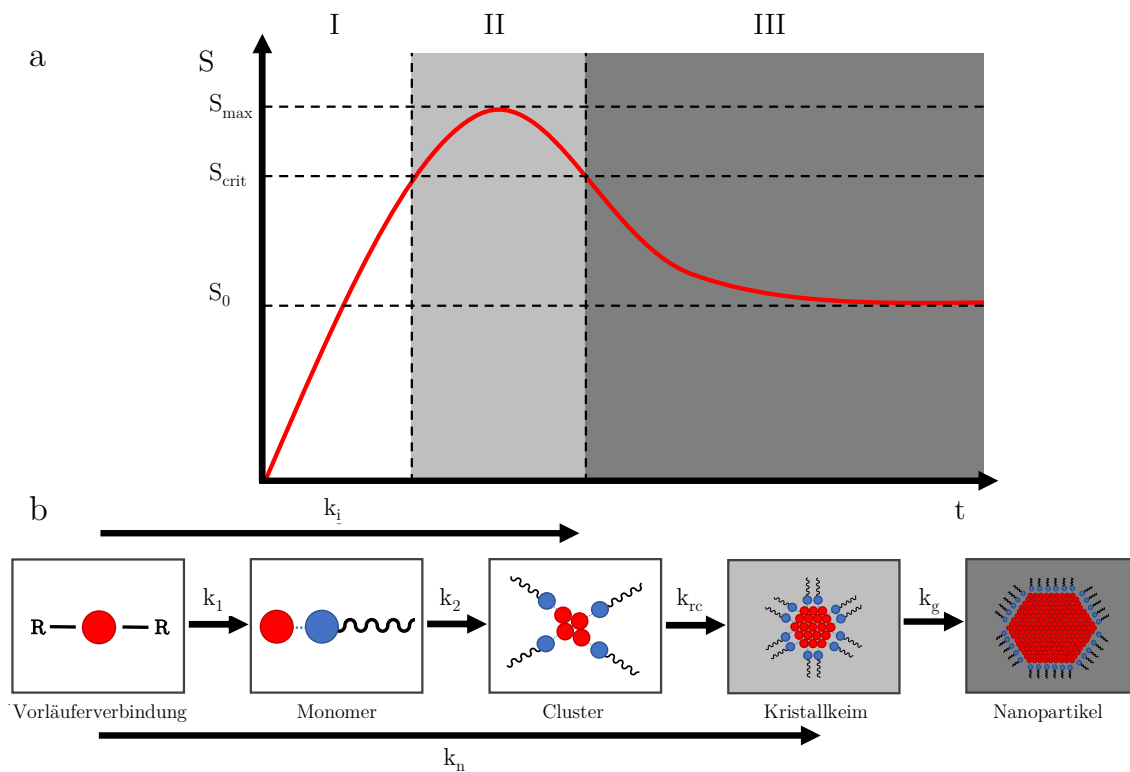
Falls der Begrenzungsfaktor eine Kombination aus den beiden oben genannten Prozessen ist, kann die Wachstumsrate nach Gleichung 2.6 beschrieben werden.<sup>81</sup>

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D V_m (c_b - c_r)}{\frac{D}{k} + r} \quad (2.6)$$

Bei einem kombinierten limitierenden Faktor für das Kristallkeimwachstum ist die Wachstumsrate sowohl von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Oberflächenreaktionsprozesses als auch vom Diffusionskoeffizienten des Diffusionsprozesses der Monomere abhängig. Zur Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wird das Verhältnis der beiden Konstanten ermittelt.<sup>81</sup>

### 2.2.3 LaMer und Dinegar Theorie

Der erste mechanistische Ansatz, der sich mit der konzeptuellen Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsphase bei der Synthese kolloidaler Nanostrukturen beschäftigt, wurde 1950 von V. K. LaMer und R. H. Dinegar mit dem Modell der explosiven Keimbildung formuliert. Das Konzept wurde hierbei ursprünglich für die Herstellung kolloidaler Schwefelhydrosole durch Dekomposition von Natriumthiosulfat vorgeschlagen.<sup>70</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus lässt sich in drei Phasen unterteilen: Induktions- oder auch Vorkeimbildungsphase, Keimbildungsphase und Wachstumsphase.<sup>64,66,81,84</sup> In Abbildung 2.5 ist das LaMer-Diagramm dargestellt, wobei der Übersättigungsgrad an Monomeren in Lösung gegen die Reaktionszeit aufgetragen ist.



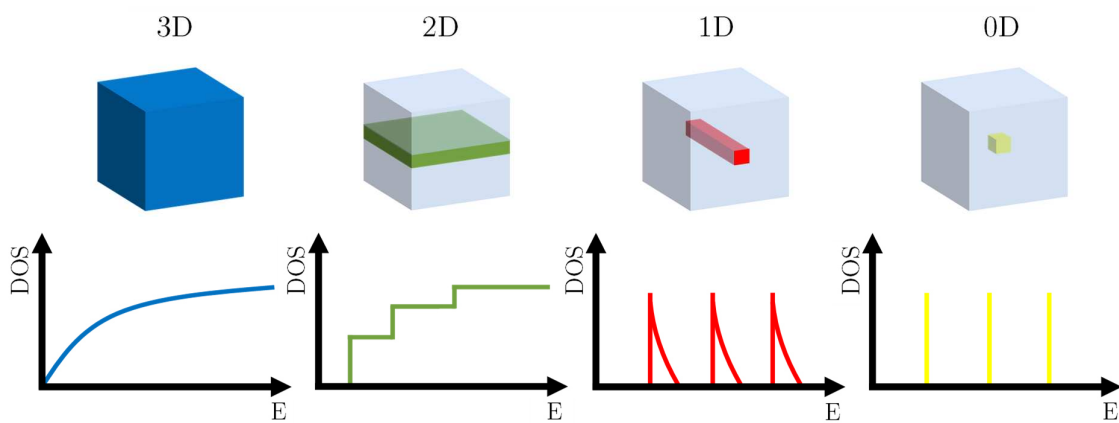
**Abbildung 2.5:** (a) Zeitliche Veränderung  $t$  des Übersättigungsgrades  $S$  während der drei Phasen der Synthese von kolloidalen Nanostrukturen: (I) Induktions- oder auch Vorkeimbildung, (II) Keimbildung, (III) Wachstum.  $S_0$  entspricht der Löslichkeitsgrenze des gelösten Stoffes,  $S_{\text{crit}}$  dem kritischen Sättigungsgrad und  $S_{\max}$  dem maximalen Sättigungsgrad. (b) Graphische Darstellung des Prozesses der Nanokristallbildung während der drei Phasen mit den zugehörigen Geschwindigkeitsraten: ( $k_1$ ) Monomerbildungsrate, ( $k_2$ ) Clusterbildungsrate, ( $k_{\text{rc}}$ ) Keimbildungsrate und ( $k_g$ ) Wachstumsrate der Kristallkeime. Die Gesamtinduktionsrate ( $k_i$ ) beinhaltet alle Raten aus der Phase I. Die effektive Keimbildungsrate ( $k_n$ ) umfasst alle Raten aus Phase I und Phase II. In Anlehnung an <sup>64</sup> neu illustriert.

Phase I (Induktions- oder auch Vorkeimbildungsphase) startet mit der Zugabe der

Vorläuferverbindung und endet mit der Bildung instabiler Cluster. Sie umfasst einen komplexen Ablauf von aufeinander folgenden Reaktionen, beginnend mit der Bildung von Monomeren aus der Vorläuferverbindung mit der Geschwindigkeitsrate  $k_1$ . Bedingt durch die kinetische Hemmung fällt der Stoff auch bei Überschreitung des Löslichkeitsprodukts nicht aus, sondern die Lösung wird übersättigt.<sup>85</sup> Mit zunehmender Konzentration aggregieren hierbei die Monomere zu kleinen instabilen Clustern mit der Rate  $k_2$ . Erst bei einem Übersättigungsgrad der Lösung oberhalb des kritischen Wertes  $S_{\text{crit}}$  setzt die Keimbildung in Phase II (Keimbildungsphase) ein. Phase II besteht aus einem einstufigen Prozess, bei dem die in Phase I gebildeten Cluster mit der Keimbildungsrate  $k_{\text{rc}}$  zu Kristallkeimen mit dem Radius  $r > r_c$  heranwachsen. Die Kristallkeime entstehen entweder durch die Koaleszenz mehrerer Cluster oder durch die Addition von Monomeren zu Clustern. Die Gesamtinduktionsrate  $k_i$ , die sich aus allen Raten der Phase I zusammensetzt, kann entweder kleiner oder größer als  $k_{\text{rc}}$  sein. Die effektive Keimbildungsrate  $k_n$ , die alle Raten aus Phase I und II umfasst, hängt entweder von  $k_i$  oder  $k_{\text{rc}}$  als limitierende Rate ab. Da weiterhin Monomere mit der Rate  $k_1$  während der Keimbildungsphase erzeugt werden, steigt die Sättigung zunächst bis zum maximalen Sättigungsgrad  $S_{\text{max}}$  an. Durch die zunehmende Keimbildung und den stetigen Monomerverbrauch in der Lösung dominiert ab einem bestimmten Punkt die Rate  $k_{\text{rc}}$  die Rate  $k_1$ , was dazu führt, dass  $S$  schnell wieder auf  $S_{\text{crit}}$  abfällt.<sup>64</sup> Unterhalb von  $S_{\text{crit}}$  tritt keine weitere Keimbildung auf, da die Keimbildungsrate auf null zurückgeht.<sup>81</sup> Stattdessen kommt es in Phase III (Wachstumsphase) zum Heranwachsen der Kristallkeime zu Nanostrukturen mit der Rate  $k_g$ .<sup>64</sup> Durch Anlagerung der verbleibenden Monomere an die Kristallkeime wird der Übersättigungsgrad weiter reduziert.<sup>78</sup> Bei Erreichen der Löslichkeitsgrenze  $S_0$  befindet sich das System in einem Gleichgewichtszustand, in dem die Monomerkonzentration der Löslichkeit der Nanostruktur entspricht.<sup>64,66,85</sup> In der Regel wird die Synthese vor dem Erreichen von  $S_0$  gestoppt, beispielsweise durch Verringerung der Reaktionstemperatur, da andernfalls verschiedene Reifungsprozesse (Ostwald-Reifung und Verdauungsreifung (engl.: *digestive ripening*)) auftreten können.<sup>64</sup> Die Ostwald-Reifung beschreibt hierbei, dass kleinere Nanostrukturen aufgrund ihrer höheren Löslichkeit und Oberflächenenergie sich auflösen. Durch die freigesetzten Monomereinheiten können die größeren Nanostrukturen weiter heranwachsen.<sup>86,87</sup> Bei der Verdauungsreifung erfolgt eine inverse Ostwald-Reifung. Dieser Bildungsprozess wird ebenfalls von der Oberflächenenergie der Nanostrukturen in Lösung gesteuert, wobei sich größere Nanostrukturen auflösen und im Gegenzug kleinere Nanostrukturen wachsen.<sup>88,89</sup>

## 2.3 Anisotrope Nanostrukturen

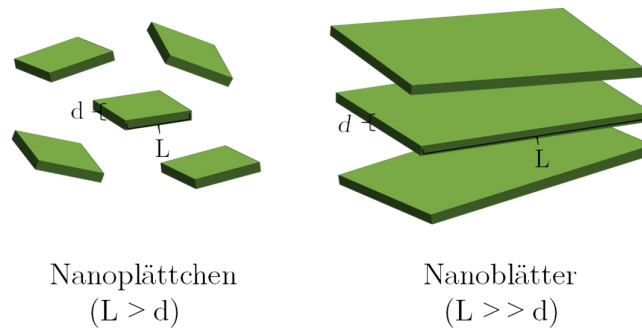
Wie bereits in Unterkapitel 2.1 erwähnt, können identische chemische Materialien, jedoch mit unterschiedlicher Morphologie, große Unterschiede in ihren Eigenschaften aufweisen. So werden beispielsweise die elektronischen Eigenschaften von nanoskaligen Halbleitermaterialien stark durch die Einschränkung ihrer Dimensionalität beeinflusst, wie in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Die Zustandsdichte (engl.: *density of states*, DOS) als Funktion der Energie kann zur Erklärung der Auswirkungen der Dimensionalität auf die elektronischen Eigenschaften herangezogen werden.<sup>90</sup>



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung von unterschiedlich dimensionierten Halbleiterstrukturen mit den dazugehörigen Zustandsdichten (*DOS*) in Abhängigkeit der Energie  $E$ : 3D-, 2D-, 1D-, 0D-Struktur. In Anlehnung an <sup>91,92</sup> neu illustriert.

In dreidimensionalen Strukturen (3D) existiert keine Einschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Die quasi-kontinuierliche Zustandsdichte steigt mit zunehmender Energie und weist eine energieabhängige Quadratwurzelfunktion auf. Wird die Struktur auf zwei Dimensionen (2D) verringert, ist die Mobilität in der dritten Raumrichtung eingeschränkt. Infolgedessen nimmt die Zustandsdichte mit zunehmender Energie stufenförmig zu. Bei einem eindimensionalen Objekt (1D) geht die Zustandsdichte gegen Null, bevor der nächste Zustand erreicht wird, was zu einem sägezahnartigen Verlauf führt (Van-Hove-Singularität). Innerhalb dieser Struktur sind die Ladungsträger in zwei Raumrichtungen beschränkt. Liegt ein vollständiger Einschluss vor, sind die Ladungsträger in allen Dimensionen eingeschlossen. Ähnlich wie Atome und Moleküle weisen nulldimensionale Strukturen (0D) diskrete Energieniveaus auf, die voneinander getrennt sind.<sup>91</sup> Der wissenschaftliche Schwerpunkt lag anfangs auf null- und eindimensionalen Nanostrukturen, insbesondere auf der Untersuchung ihrer strukturellen und physikalischen Eigenschaften. Seit der Veröffentlichung von Novoselov *et al.* im Jahre 2004 über die Herstellung und Untersuchung einzelner

Schichten der zweidimensionalen Kohlenstoff-Modifikation von Graphen hat auch das Interesse an 2D-Strukturen in vielen Forschungsbereichen deutlich zugenommen.<sup>93</sup> Seitdem konnte eine Vielzahl zweidimensionaler Nanostrukturen aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen optoelektronischen Eigenschaften synthetisiert werden.<sup>94-96</sup> Zweidimensionale Nanostrukturen sind definitionsgemäß Materialien mit einer Ausdehnung von 1 nm bis 100 nm in der Dicke und größeren Werten in der lateralen Ebene.<sup>97</sup> Die Morphologie der lateralen Ebene wird hier nicht berücksichtigt. In der Literatur werden diese Strukturen oft als Nanoplättchen (engl.: *nanoplatelets*, NP) oder auch Nanoblätter (engl.: *nanosheets*, NS) bezeichnet, abhängig von der lateralen Ausdehnung  $L$  und dem Aspektverhältnis (Dicke  $d$  im Vergleich zur lateralen Ausdehnung der Nanostruktur), wie in Abbildung 2.7 gezeigt. Nanoplättchen weisen ein kleines Aspektverhältnis ( $L > d$ ) mit einer lateralen Ausdehnung und Dicke im Nanometerbereich auf. Nanoblätter hingegen haben eine laterale Ausdehnung im Mikrometerbereich, während die Dicke wiederum nur wenige Nanometer beträgt. Das Aspektverhältnis ist bei diesen Strukturen deutlich höher ( $L \gg d$ ) als bei Nanoplättchen.

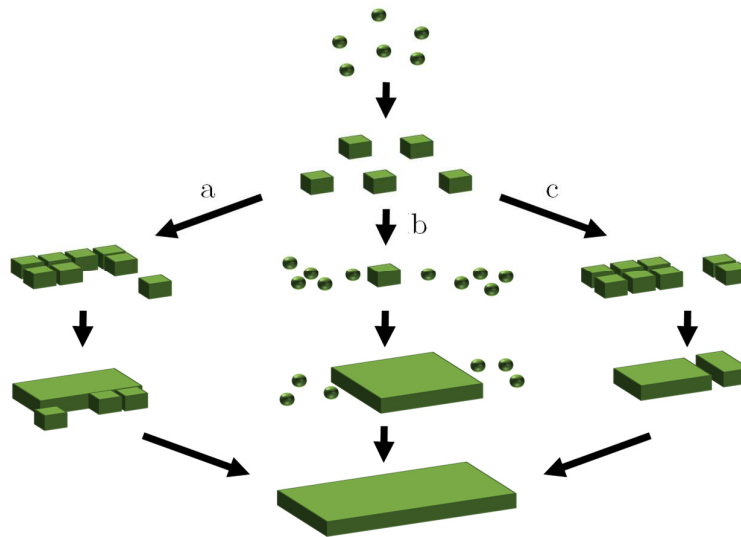


**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung zwei verschiedener Formen von zweidimensionalen Nanostrukturen: Nanoplättchen und Nanoblätter.  $d$  entspricht hierbei der Dicke und  $L$  der lateralen Ausdehnung der Nanostrukturen.

Zweidimensionale Nanostrukturen können nicht nur aufgrund ihrer Morphologie, sondern auch aufgrund ihrer Kristallstruktur in zwei Kategorien eingeteilt werden: Kristallstrukturen, die auf einer Schichtstruktur basieren, und solche, die nicht auf einer Schichtstruktur basieren.<sup>98</sup> In Materialien mit einer Schichtstruktur sind die Atome innerhalb der Schichten kovalent oder ionisch gebunden, wobei die Schichten über Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Hierzu gehören allotrope Systeme (beispielsweise Graphen<sup>93</sup> und Silicium<sup>99</sup>), Metallchalkogenide (beispielsweise Zinnselenid<sup>100</sup> und Zinnsulfid<sup>101</sup>) und auch Metalldichalkogenide (beispielsweise Molybdänsulfid<sup>102</sup> und Wolframsulfid<sup>103</sup>). Materialien ohne eine schichtbasierte Kristallstruktur kristallisieren stattdessen bevorzugt in allen drei Raumrichtungen. Hierzu gehören einige Edelmetalle (beispielsweise Gold<sup>104</sup> und Platin<sup>105</sup>), Metalloxide (Eisenoxid<sup>106</sup> und Wolframoxid<sup>107</sup>) sowie Metallchalkogenide (beispielsweise Kupferselenid<sup>108</sup> und Kupfersulfid<sup>109</sup>).

### 2.3.1 Wachstumsmodelle kolloidaler zweidimensionaler Nanostrukturen

Wie in Unterkapitel 2.2.3 bereits erläutert, kann das explosive Keimbildungsmodell herangezogen werden, um die Bildung von nulldimensionalen Nanostrukturen aus verschiedenen Materialien zu erklären.<sup>70,71</sup> Dabei gilt, dass die Oberflächenenergien der kristallographischen Facetten des Kristallkeims ähnlich sind, weshalb das Kristallwachstum in allen Raumrichtungen mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft. Demzufolge führt die Synthese von Nanostrukturen aus Materialsystemen mit einer schichtbasierten Kristallstruktur bedingt durch die anisotropen Oberflächenenergien der Facetten zu zweidimensionalen Nanostrukturen, wie in Abbildung 2.8(a) dargestellt.<sup>110</sup> Um hingegen zweidimensionale Nanostrukturen mit einer isotropen Kristallstruktur herzustellen, ist ein anisotropes Wachstum erforderlich, weshalb auch andere, nicht-klassische Wachstumsmechanismen in Betracht gezogen werden.<sup>111</sup> Dazu gehören das templatgesteuerte Wachstum (engl.: *soft-template growth*)<sup>112</sup> und die orientierte Anlagerung (engl.: *oriented attachment*)<sup>72,113</sup>. Die erwähnten Mechanismen sind in Abbildung 2.8(b) und (c) schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung von drei möglichen Wachstumsmechanismen von zweidimensionalen Nanostrukturen: (a) gerichtetes Wachstum, (b) templatgesteuertes Wachstum und (c) orientierte Anlagerung. In Anlehnung an <sup>111</sup> neu illustriert.

Die Herstellung zweidimensionaler Strukturen durch ein templatgesteuertes Wachstum erfolgt über einen zweistufigen Prozess. Im ersten Schritt entsteht durch eine Komplexierung der Vorläuferverbindung mit den Liganden in der Lösung eine weiche, lamellare Überstruktur. Diese dient als Vorlage für die anschließende Bildung der Nanostrukturen. Innerhalb dieser Ligandenschichten bilden sich kleine Kristallkeime aus, die kontinuierlich heranwachsen und sich entlang der lateralen Ebene vereinigen, um kristalline, zweidimensionale Nanostrukturen zu bilden.<sup>111</sup> Erstmals wurde dieser Mechanismus von den Gruppen von

W. E. Buhro und T. Hyeon für die Bildung von Cadmiumselenid-Nanoblättern aus verschiedenen Cadmiumvorläuferverbindungen und langkettigen primären Aminen entwickelt.<sup>72,113</sup> Im Laufe der Zeit wurde dieser Mechanismus auch zur Beschreibung der Synthese anderer zweidimensionaler Strukturen wie beispielsweise für Cadmiumsulfid-<sup>114</sup>, Kupfersulfid-<sup>115</sup> und Zinksulfid-<sup>116</sup> Nanoplättchen genutzt.

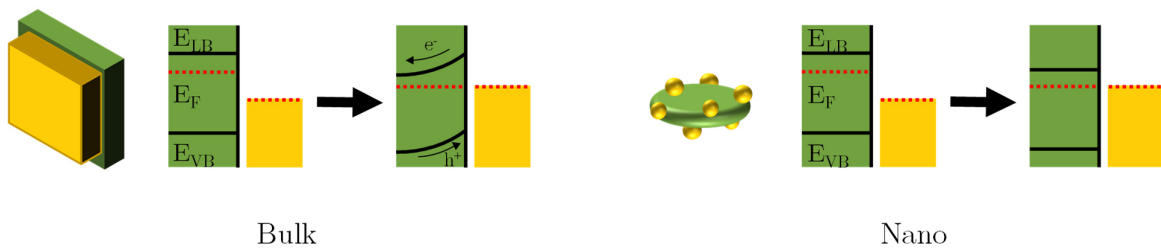
Der Mechanismus der orientierten Anlagerung wurde erstmals im Jahre 1998 von R. L. Penn und J. F. Banfield formuliert.<sup>72</sup> Entsprechend dem Modell erfolgt, ähnlich dem klassischen Wachstumsmodell, zunächst eine Keimbildung mit anschließendem Wachstum zu kleinen Nanostrukturen. Im Laufe der Reaktion lagern sich diese entlang der hochenergetischen Facetten an und bilden eine zweidimensionale Überstruktur.<sup>111</sup> Triebkraft hinter dieser Umorientierung in Lösung ist die Minimierung der Gesamtoberflächenenergie des Systems.<sup>98,117</sup> Ähnlich wie beim templategesteuerten Wachstum ist der abschließende Schritt die Bildung der einkristallinen Nanostruktur durch Verschmelzung der kleinen Nanostrukturen.<sup>111</sup> Die Verwendung oberflächenaktiver Liganden sowie anderer Stabilisatoren während der Synthese ermöglicht eine zusätzliche Manipulation der Morphologie der finalen Nanostruktur durch eine selektive Sättigung kristallographischer Facetten.<sup>118</sup> Eines der bekanntesten Beispiele für die orientierte Anlagerung während der Synthese sind Bleisulfid-Nanoblätter.<sup>119</sup>

## 2.4 Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen

Eine andere Möglichkeit, die Eigenschaften von Nanostrukturen zu verändern, ist neben der bereits erwähnten Änderung der Größe und Form der Strukturen die Kombination verschiedener Nanomaterialien miteinander. Die Zusammenführung einer Halbleiternanostruktur mit nanoskopischem Metall führt zur Bildung eines nanoskopischen Hybridsystems. Solche hybriden Strukturen weisen im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten synergetische Effekte auf, die sowohl zu veränderten Eigenschaften der einzelnen Materialien als auch zu neuartigen Eigenschaften führen können.<sup>120</sup> Aufgrund der Vielzahl möglicher Material- und Formkombinationen und der damit verbundenen Vielfalt einzigartiger Eigenschaften bilden diese Strukturen eine wichtige Klasse multifunktionaler Materialsysteme und werden in vielen verschiedenen Forschungsbereichen eingesetzt.<sup>121–124</sup>

Befindet sich ein Halbleiter in direktem Kontakt mit einer Metalloberfläche, so gleichen sich die beteiligten Fermi-Niveaus ( $E_F$ ) an. In *bulk* Materialien wird die Halbleiter-Metall-Grenzfläche durch die Raumladungszonen und die zugehörige Schottky-Barriere definiert, wobei das Verhalten der beiden Materialien durch die relative Position der Fermi-Niveaus des Metalls und des Halbleiters beschrieben wird. Die Raumladungszone kann bis zu einigen Mikrometern groß sein und hängt von der Ladungsträgerdichte ab. Bei der Erzeugung

einer solchen Zone kommt es zu einer Verbiegung des Leitungs- ( $E_{LB}$ ) und Valenzbandes ( $E_{VB}$ ) des Halbleiters, wie in Abbildung 2.9(a) dargestellt. In Halbleiternanostrukturen mit begrenzter Elektronenbeweglichkeit ist das System isoenergetisch. Die Energiebänder bleiben bedingt durch die Größenbeschränkungen unverändert und die Ladungstrennung wird im Wesentlichen durch das Fermi-Niveau-Gleichgewicht bestimmt (siehe Abbildung 2.9(b)).<sup>125</sup> Eine Lichtanregung an nanoskopischen Hybridsystemen führt zur Trennung von Ladungsträgern an der Halbleiter-Metall-Grenzfläche, wobei die Löcher im Halbleiter verbleiben und die photoangeregten Elektronen aus dem Halbleiter auf das Metallteilchen übergehen. Diese Elektronenakkumulation bewirkt, dass das negative Potenzial des Metalls ansteigt und das daraus resultierende Fermi-Niveau verschoben wird.<sup>126,127</sup> Das Auftreten von Ladungstrennungen in solchen Hybridstrukturen ist von großem Nutzen für den Einsatz bei photokatalytischen Reaktionen, beispielsweise bei der Photoreduktion von organischen Farbstoffen<sup>128</sup> und krebserregenden Substanzen<sup>129</sup> in Lösung sowie für die Wasserstoffproduktion<sup>130</sup>.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung des Fermi-Niveau-Gleichgewichts an einer *bulk* Halbleiter-Metall-Grenzfläche und Halbleiternanopartikel-Metallnanopartikel-Grenzfläche. In Anlehnung an <sup>125</sup> neu illustriert.

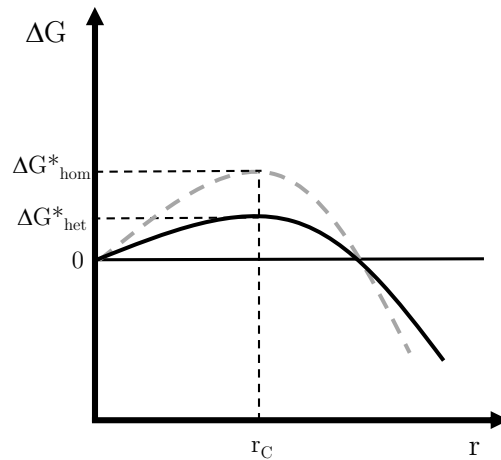
Die Trennung der Ladungsträger kann aber nicht nur zu einer Steigerung der photokatalytischen Leistung führen, sondern auch zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften der einzelnen Materialien, beispielsweise bei der Plasmonenresonanz des Halbleiters im nahen Infrarotbereich (engl.: *near infrared range*, NIR) und der Plasmonenresonanz des Metalls im sichtbaren Bereich.<sup>130-132</sup> Dies kann insbesondere im medizinischen Bereich für Anwendungen wie die plasmonische photothermische Therapie (engl.: *plasmonic photothermal therapy*, PPTT) oder die biologische Diagnostik genutzt werden.<sup>133</sup>

#### 2.4.1 Heterogenes Wachstum

Wie bereits im vorangegangenen Unterkapitel beschrieben, besitzen Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen einzigartige Eigenschaften. Diese lassen sich durch die Materialauswahl, die Größe und die Form von Hybridstrukturen steuern, wodurch sie wichtige Bausteine für die Entwicklung neuartiger Geräte auf der Grundlage von Nanomaterialien darstellen. Für die Synthese solcher Strukturen stehen derzeit eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur



Verfügung, von denen die meisten auf einem keimvermittelten Ansatz basieren. Die keimvermittelte Synthese erfolgt dabei in einem zweistufigen Verfahren. Dabei wird zunächst eines der beiden Nanomaterialien (Metall oder Halbleiter), das als Vorlage für die Hybridstruktur dienen soll, separat über einen nasschemischen Ansatz synthetisiert.<sup>134–136</sup> Im Anschluss werden die gebildeten Strukturen entweder direkt oder nach einem Aufbereitungsprozess genutzt, um ein Sekundärmaterial auf der Oberfläche der Nanostruktur wachsen zu lassen. Die Anlagerung des sekundären Materials erfolgt hierbei über eine heterogene Keimbildung.<sup>137</sup> Im Gegensatz zu der in Unterkapitel 2.2.1 beschriebenen homogenen Keimbildung wird die Bildung des Materials an der Oberfläche der bereits vorhandenen Nanostrukturen begünstigt, da diese eine energiearme Grenzfläche bieten. Die Aktivierungsenergie für die Entstehung der neuen Kristallkeime ist bei der heterogenen Keimbildung ( $\Delta G^*_{\text{het}}$ ) geringer als bei der homogenen Keimbildung ( $\Delta G^*_{\text{hom}}$ ), wie in Abbildung 2.10 gezeigt ist.<sup>64</sup>



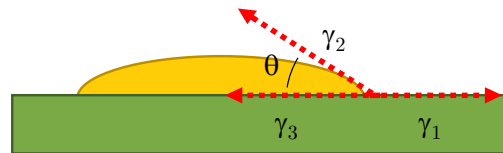
**Abbildung 2.10:** Änderung der freien Enthalpie während der Bildung eines sphärischen Kristallkeims als Funktion des Kristallkeimradius  $r$  für die homogene Keimbildung (graue Kurve) und heterogene Keimbildung (schwarze Kurve).  $\Delta G^*_{\text{hom}}$  deutet die Aktivierungsenergie für die homogene Keimbildung und  $\Delta G^*_{\text{het}}$  die Aktivierungsenergie für die heterogene Keimbildung am kritischen Radius  $r_C$  an. In Anlehnung an <sup>64</sup> neu illustriert.

Die Aktivierungsenergie für heterogene Keimbildung ist gegeben durch Gleichung 2.7.<sup>137</sup>

$$\Delta G^*_{\text{het}} = f(\theta) \cdot \Delta G^*_{\text{hom}} \quad (2.7)$$

Der Parameter  $f(\theta)$  hängt hierbei vom Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen dem neuen Kristallkeim und der Oberfläche der bereits vorhandenen Nanostruktur ab. Der Kontaktwinkel wiederum hängt mit der Fähigkeit des aufwachsenden Materials zusammen, die zu bewachsende Oberfläche zu benetzen, wobei dieser mit abnehmender Grenzflächenspannung

zunimmt. Eine höhere Benetzbarkeit führt zu einem geringeren Kontaktwinkel, wodurch die Keimbildungsbarriere an der Grenzfläche stärker abnimmt und die Keimbildung beschleunigt wird.<sup>64</sup> Ein wesentlicher Unterschied zwischen der homogenen und heterogenen Keimbildung besteht darin, dass bei der homogenen Keimbildung nur die Grenzfläche zwischen der Lösung und dem Keim mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_2$  berücksichtigt werden muss, während bei der heterogenen Keimbildung drei verschiedene Arten von Grenzflächen vorliegen, von denen jede ihre jeweils eigene Grenzflächenenergie hat. Diese sind: Lösung-Sekundärmaterial-Grenzfläche mit  $\gamma_2$ , Lösung-Primärmaterial-Grenzfläche mit  $\gamma_1$  und Sekundärmaterial-Primärmaterial Grenzfläche mit  $\gamma_3$ .<sup>64,137</sup> Die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel und den drei zugehörigen Oberflächenenergien, die bei der heterogenen Keimbildung auftreten, ist in Abbildung 2.11 schematisch veranschaulicht.<sup>64</sup>



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung des Kontaktwinkels  $\theta$  zwischen dem Sekundärmaterial (gelb) und der Oberfläche des Primärmaterials (grün) sowie die drei verschiedenen Grenzflächenenergien  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$ , die an der heterogenen Keimbildung beteiligt sind. In Anlehnung an <sup>64</sup> neu illustriert.

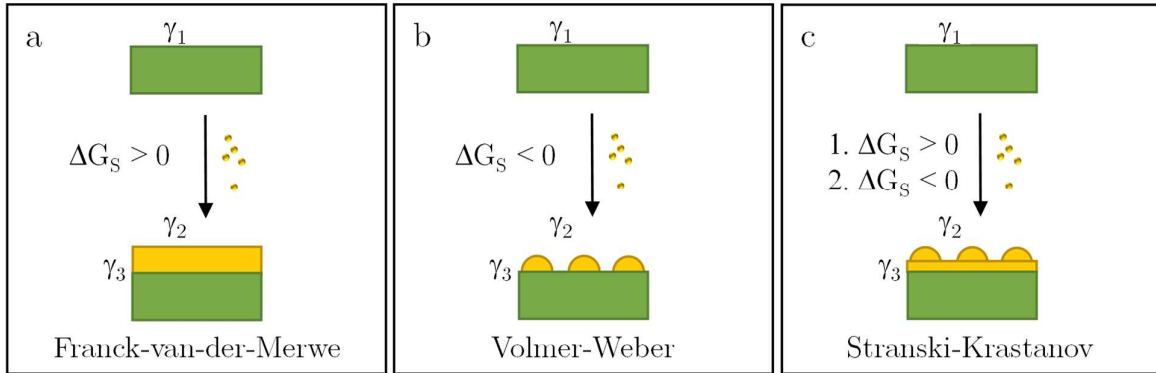
Das Zusammenspiel zwischen den drei Grenzflächenenergien bestimmt den Kontaktwinkel sowie die freie Oberflächenenthalpie und wird beschrieben durch Gleichung 2.8 und Gleichung 2.9.<sup>64,137,138</sup>

$$\gamma_1 = \gamma_3 + \gamma_2 \cos(\theta) \quad (2.8)$$

$$\Delta G_S = \gamma_1 - (\gamma_2 + \gamma_3) \quad (2.9)$$

Die Terme  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  lassen sich durch die Verwendung verschiedener Liganden und Monomere modifizieren, während  $\gamma_3$  vom Grad der kristallographischen Kompatibilität und der Bindungsstärke zwischen den beiden Materialien abhängt. Die Keimbildung ist demnach effizienter, wenn die Gitterfehlanpassung zwischen dem Metall- und dem Halbleitergitter so gering wie möglich gehalten wird.<sup>137</sup> Die Herstellung einer nanoskopischen Hybridstruktur erfordert die Erzeugung von einer oder mehreren anorganischen Grenzflächen zwischen beiden Materialien.<sup>64</sup> Die Art und Weise, wie dies stattfindet, lässt sich mit thermodynamischen Ansätzen erklären, analog zu den Konzepten, die üblicherweise zur Beschreibung der Bildung von mehrschichtigen Dünnschicht-Hybridstrukturen auf Substraten verwendet werden.<sup>137</sup> Diese werden in der Regel mit verschiedenen heteroepitaktischen Abscheidungs-

techniken wie beispielsweise der Molekularstrahlepitaxie (engl.: *molecular beam epitaxy*, MBE) und der chemischen Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapour deposition*, CVD) hergestellt.<sup>138</sup> In Abbildung 2.12 sind die drei möglichen Wachstumsmodi für die Bildung von dünn-schichtigen Hybridstrukturen auf Substraten sowie Hybridstrukturen in Lösung schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der drei verschiedenen heterogenen Wachstumsmodi des Sekundärmaterials (gelb), welches auf der Oberfläche eines kristallographisch orientierten Substrats oder einer Nanostruktur aus einem anderen Material (grün) aufwächst mit den drei dazugehörigen Grenzflächenenergien  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$  sowie der freien Oberflächenenthalpie  $\Delta G_S$ : (a) Franck-van-der-Merwe-Modus, (b) Volmer-Weber-Modus und (c) Stranski-Krastanov-Modus. In Anlehnung an<sup>137</sup> neu illustriert.

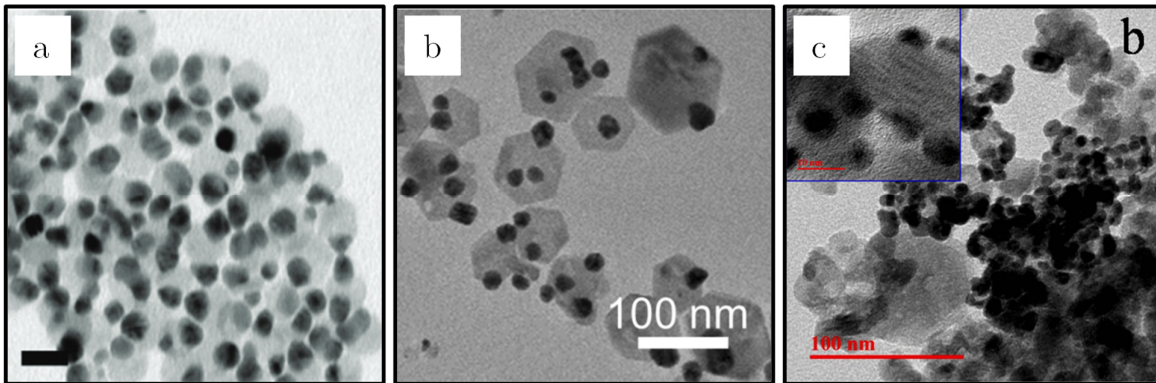
Beim heterogenen Aufwachsen eines Materials, welches eine geringere Oberflächenenergie als die zu bewachsende Oberfläche hat ( $\gamma_1 > \gamma_2$ ) und/oder eine gute kristallographische Anpassung aufweist ( $\gamma_3$  ist klein), erfolgt die Abscheidung des Sekundärmaterials schichtweise über die gesamte Oberfläche oder an bestimmten kristallografischen Facetten des Primärmaterials, wodurch eine gleichmäßige Bedeckung erreicht wird ( $\Delta G_S > 0$ , Frank-Van-der-Merwe-Modus). Wenn das Sekundärmaterial hingegen eine hohe Oberflächenenergie besitzt ( $\gamma_2 > \gamma_1$ ) und/oder erhebliche Gitterfehlanpassungen hat ( $\gamma_3$  ist groß), neigt es dazu, sich in Form eines diskontinuierlichen Inselwachstums abzulagern, um die gemeinsamen Grenzflächen mit dem darunterliegenden Substrat zu minimieren ( $\Delta G_S < 0$ , Volmer-Weber-Modus). Eine andere Möglichkeit ist eine fortschreitende Ablagerung über einen zweistufigen Prozess (Stranski-Krastanov-Modus). Hierbei wächst das Sekundärmaterial zunächst Schicht für Schicht auf der Oberfläche des Primärmaterials auf ( $\Delta G_S > 0$ ). Beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke lässt sich anschließend ein bevorzugtes Wachstum in Form diskreter Inseln beobachten ( $\Delta G_S < 0$ ).<sup>137,138</sup>

### 2.4.2 Synthese von Hybridstrukturen durch gerichtetes Wachstum

Neben der allgemeinen Herstellung von nanoskopischen Hybridsystemen spielt die Morphologie dieser Strukturen in vielen Forschungsbereichen eine entscheidende Rolle. So hat beispielsweise im Bereich der Photokatalyse das selektive Wachstum einer Metallkomponente auf der Halbleiternanostruktur einen großen Einfluss auf die Ladungstrennung. In diesem Zusammenhang haben Simon *et al.* im Jahre 2016 zeigen können, dass bei einem zufälligen Wachstum von Metalldomänen auf der Oberfläche von Cadmiumsulfid-Nanostäbchen eine schlechtere katalytische Leistung vorliegt als bei einem selektiven Wachstum auf den Spitzen, da in diesen Strukturen eine schlechtere Ladungstrennung vorliegt und Rekombinationsprozesse zwischen dem Halbleiter und dem Metall häufiger auftreten können.<sup>139</sup>

Im Hinblick auf das gerichtete Wachstum von Gold auf Halbleiternanostrukturen auf der Basis von Metallchalkogeniden stellte die Gruppe von U. Banin im Jahre 2004 erstmals einen synthetischen Ansatz für das selektive Wachstum von Golddomänen auf Cadmiumselenid-Nanostäben und -Tetrapoden vor. Der Syntheseprozess besteht hierbei aus zwei Schritten. Im ersten Schritt wird Goldchlorid in Gegenwart von Dodecylamin und Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) in Toluol gelöst. Die Lösung wird anschließend unter Rühren bei Raumtemperatur mit den Cadmiumselenid-Nanostrukturen zusammengebracht, wodurch die Hybridstrukturen entstehen. Das Wachstum der Golddomänen erfolgt vorzugsweise an der Spitze der Nanostäbchen und der Tetrapoden.<sup>140</sup> Das selektive Wachstumsverhalten auf den anisotropen Nanostrukturen lässt sich auf viele Ursachen zurückführen. So spielen beispielsweise die Morphologie der Nanostruktur und die damit verbundenen unterschiedlichen energetischen Facetten eine zentrale Rolle. Im Fall der Cadmiumselenid-Nanostäbchen wachsen die Metalldomänen an den Spitzen der Stäbchen, da dort eine höhere Oberflächenenergie und damit eine höhere Reaktivität vorliegt als an den Seitenflächen.<sup>140,141</sup> Zudem ist auch die Kristallstruktur der Halbleiterstruktur von entscheidender Bedeutung. Die Nanostäbchen weisen eine Spitze mit einer cadmiumreichen Facette und eine mit einer chalkogenidreichen Facette auf. Das Goldwachstum findet vorzugsweise auf der chalkogenidreichen Facette statt, da die Bindungsenthalpie zwischen Metallen und Chalkogeniden sehr hoch ist.<sup>120,135,141</sup> Ein weiterer entscheidender Faktor ist der Oberflächenligand auf den Halbleiternanostrukturen. Durch die Oberflächenkrümmung an den Enden der Nanostäbchen ist die Ligandenbedeckung dort niedriger als an den Seitenflächen. Die schlechtere Passivierung führt dazu, dass das Gold leichter an die Halbleiteroberfläche gelangen kann.<sup>137</sup> Neben den bereits erwähnten Aspekten können auch Oberflächendefekte an bestimmten kristallographischen Facetten, die während der Synthese der Halbleiternanostrukturen entstehen und zu einer höheren Oberflächenenergie führen, das Metallwachstum an diesen Stellen begünstigen.<sup>141</sup>

Im Laufe der Zeit konnte dieser Syntheseansatz auch auf andere Halbleitersysteme wie Cadmiumsulfid<sup>142</sup>, Bleisulfid<sup>143</sup> und Bleiselenid<sup>144</sup> übertragen werden. Da Cadmium- und Bleichalkogenidverbindungen allerdings eine hohe Toxizität aufweisen, wird vermehrt nach Nanostrukturen aus weniger toxischen Metallchalkogeniden gesucht. Darüber hinaus wird zunehmend auch versucht, Edelmetalldomänen auf zweidimensionalen Strukturen zu wachsen, da diese Strukturen im Vergleich zu null- und eindimensionalen Halbleiterstrukturen aufgrund ihrer großen Basalflächen und ihres hohen Absorptionskoeffizienten in Hinblick auf die photokatalytische Leistung und das optisch-thermische Verhalten vorteilhaft sein könnten.<sup>145–147</sup> Ein vielversprechendes Halbleitermaterial, das die oben genannten Kriterien erfüllt, ist Kupfersulfid.<sup>148</sup> Insbesondere in Kombination mit Gold ist es aufgrund seiner photokatalytischen Leistung und plasmonischen Eigenschaften zunehmend gefragt.<sup>128,149</sup> In Abbildung 2.13 sind einige dieser Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen aus der Literatur gezeigt.



**Abbildung 2.13:** Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen hergestellt mittels verschiedener Syntheseansätze: (a) galvanische Austauschreaktion nach Wang *et al.*<sup>149</sup>, (b) Photodeposition nach Basu *et al.*<sup>128</sup> und (c) Reduktion einer Goldvorläuferverbindung mithilfe eines Reduktionsmittels nach Hu *et al.*<sup>150</sup>. Alle Syntheseansätze erfolgten über einen keimvermittelten Syntheseansatz, wobei zunächst Kupfersulfid-Nanoplättchen separat hergestellt und anschließend mit Gold bewachsen wurden. (Maßstabsbalken bei (a): 20 nm)

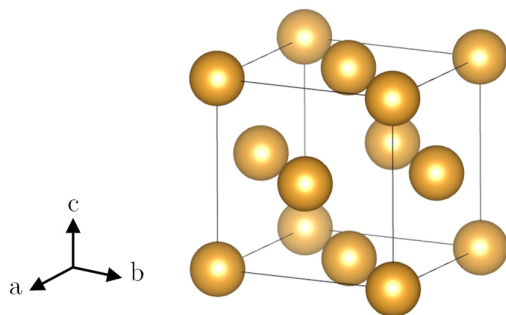
Für die Herstellung dieser Hybridstrukturen wurden bislang eine Vielzahl verschiedener Syntheseansätze genutzt, beispielsweise die galvanische Austauschreaktion<sup>149</sup>, die Photodeposition<sup>128</sup> und die Reduktion einer Goldvorläuferverbindung mittels eines Reduktionsmittels<sup>150</sup>. Ähnlich zu den eindimensionalen Nanostrukturen erfolgen die Synthesen hierbei ebenfalls über einen keimvermittelten Ansatz. Allerdings ist es mit diesen Methoden bislang noch nicht gelungen, eine gute Selektivität des Metallwachstums, wie bei golddekorierten Nanostäbchen und eine gute Kontrolle über die Form und Größe der Metalldomänen zu erreichen.

## 2.5 Materialübersicht

### 2.5.1 Gold

#### 2.5.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Makroskopisches Gold ist ein weiches, duktiles Übergangsmetall, das an der 79. Stelle des Periodensystems steht und zur 11. Nebengruppe gehört. Es wird auch als Edelmetall klassifiziert und kristallisiert bevorzugt in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (engl.: *face-centered cubic*, *fcc*), wie in Abbildung 2.14 dargestellt. Alle Winkel der Einheitszelle haben einen Wert von  $90^\circ$  und die Gitterkonstante beträgt  $4.065 \text{ \AA}$ . Die Einheitszelle besteht aus insgesamt vier Goldatomen, die sich zum Teil in den Ecken und in der Mitte aller Flächen aufhalten.<sup>151</sup>

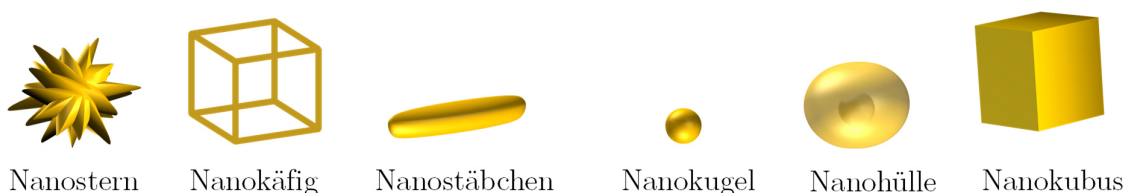


**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung der Einheitszelle eines kubisch-flächenzentrierten Goldkristalls. In jeder Ecke der Einheitszelle befindet sich jeweils ein Goldatom, sechs weitere sind in der Mitte der jeweiligen Fläche zentriert. In jeder Ecke und in der Mitte jeder Fläche befindet sich jeweils ein Goldatom. Das Schema wurde mit VESTA erstellt (kristallografische Daten ICSD-PDF-Nr.: 00-004-784).

Die Elektronenkonfiguration des Elements ist  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ . Demnach sind sowohl die 4f- als auch die 5d-Orbitale vollständig mit Elektronen gefüllt, während das 6s-Orbital nur zur Hälfte besetzt ist.<sup>152</sup> Die ungewöhnliche Verteilung der Elektronen führt zu sogenannten relativistischen Effekten, die bei den schwereren Elementen des Periodensystems auftreten. Bedingt durch die hohe Kernladungszahl wirken stärkere Anziehungskräfte auf die Elektronen in der Nähe des Kerns. Diese erhöhte Anziehungskraft wird durch eine Beschleunigung ihrer Bewegungsgeschwindigkeit kompensiert. Um diesen Zustand energetisch auszugleichen, kommt es zu einer gleichzeitigen Kontraktion der s- und p-Orbitale und einer Expansion der d- und f-Orbitale. Die starke Kontraktion des äußeren s-Orbitals, die durch die höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe des Kerns verursacht wird, führt zu einer Absenkung seines Energieniveaus. Zugleich steigt das Energieniveau der d- und f-Elektronen, da sie eine geringere Wahrscheinlichkeit haben, sich in der Nähe

des Kerns aufzuhalten und zudem durch die inneren s-Orbitale vom Kern abgeschirmt werden. In Gold bilden die d-Elektronen das Valenzband, während die äußeren s-Elektronen zum Leitungsband beitragen. Die Energiezunahme der d-Elektronen und die Abnahme der s-Elektronen führen zu einer Verringerung des Abstands zwischen den beiden Bändern. Diese energetische Lücke führt zur Absorption im blauen Wellenlängenbereich, weshalb das Gold die Komplementärfarbe Gelb aufweist.<sup>153,154</sup>

Im Vergleich zu makroskopischem Gold zeigt nanostrukturiertes Gold unterschiedliche optische Eigenschaften auf. So erscheinen beispielsweise Lösungen, die sphärische Gold-Nanopartikel enthalten, aufgrund der Elektronenkonfiguration und der geringen Größe der Strukturen rötlich.<sup>152</sup> Die ersten grundlegenden Forschungen zu den Eigenschaften von Gold-Nanostrukturen begannen 1857 mit den Arbeiten von M. Faraday.<sup>155</sup> Inzwischen sind viele verschiedene Synthesemethoden zur Herstellung von nanostrukturiertem Gold auf der Grundlage des *top-down* und *bottom-up* Prinzips entwickelt worden.<sup>156</sup> Die meisten der heute angewandten Synthesemethoden basieren auf dem ersten nasschemischen *bottom-up* Ansatz für sphärische Gold-Nanopartikel von Turkevich *et al.* aus dem Jahre 1951.<sup>157</sup> Bei diesem Verfahren werden Gold-Ionen in Lösung in Gegenwart eines Reduktionsmittels und/oder Stabilisierungsmittels chemisch reduziert, wobei sich zunächst kleinere Cluster ausbilden, die im weiteren Verlauf zu großen kristallinen Nanostrukturen heranwachsen. Die Teilchengröße und -form können hierbei durch die Synthesetemperatur, die Wahl und Menge des Lösungsmittels und des Reduktionsmittels sowie durch den pH-Wert beeinflusst werden. Auf der Grundlage dieser Methode wurden weitere Studien durchgeführt, um die Wachstumsmechanismen zu erforschen und die Morphologie der Strukturen anzupassen. Mittlerweile können nanoskopische Strukturen aus Gold nasschemisch in einer Vielzahl von Formen hergestellt werden, wie in Abbildung 2.15 dargestellt, darunter Nanosterne, Nanokäfige, Nanostäbchen, Nanokugeln, Nanohüllen und Nanokuben.<sup>157</sup>



**Abbildung 2.15:** Verschiedene Erscheinungsformen von nanoskopischem Gold, die durch nasschemische Verfahren hergestellt werden können. In Anlehnung an <sup>156,158</sup> neu illustriert.

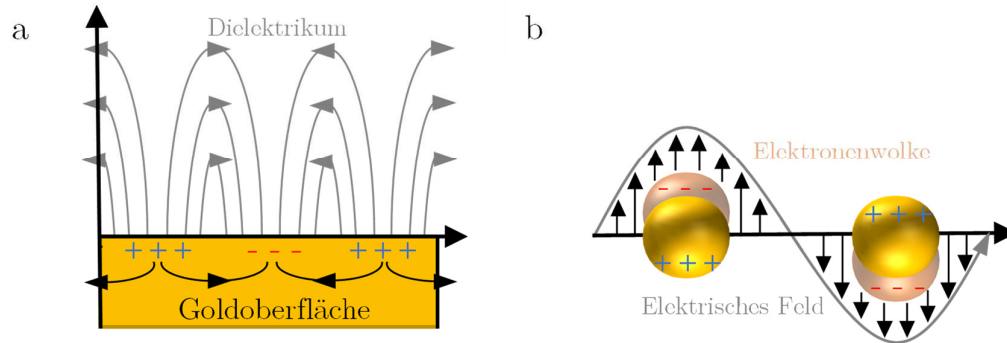
### 2.5.1.2 Optische Eigenschaften

Als makroskopischer Festkörper verhält sich Gold wie ein elektrischer Leiter.<sup>159</sup> Die elektronischen Eigenschaften können hierbei mithilfe des LCAO-Modells (engl.: *linear combination of atomic orbitals*) erklärt werden.<sup>160</sup> Dieses besagt, dass in einer Goldstruktur in

Abhängigkeit von der Gesamtzahl an Atomen Molekülorbitale (engl.: *molecule orbital*, MO) vorliegen, die sich aus der mathematischen Linearkombination der Gesamtheit der Atomorbitale (engl.: *atomic orbital*, AO) ergeben. In Goldstrukturen, die aus sehr wenigen Atomen bestehen, sind diese diskreten Energieniveaus der Molekülorbitale unterscheidbar. Falls die Molekülorbitale aus einer nahezu unendlichen Anzahl von Atomorbitalen gebildet werden, so können diese als ein quasi-kontinuierliches Energieband zusammengefasst werden, in welchem sich die Elektronen der Atome frei bewegen können. Das energetisch höchste, vollbesetzte Band wird als Valenzband und das energetisch unmittelbar darüber liegende, nicht vollständig besetzte Band als Leitungsband bezeichnet. Zur Leitfähigkeit tragen hierbei nur die Elektronen aus dem Leitungsband bei. Im Allgemeinen überschneiden sich bei Metallen das Valenz- und das Leitungsband energetisch, sodass Elektronen in das Leitungsband eintreten können und somit zur elektrischen Leitfähigkeit des Materials beitragen.<sup>161,162</sup> In Anbetracht der nanoskopischen Abmessung wird die Oberfläche von Nanokristallen im Verhältnis zu ihrem Volumen immer bedeutender für die optischen Eigenschaften des Goldes. Dies hat zur Folge, dass sich lokalisierte Oberflächenplasmonen ausbilden, welche für die Veränderung der optischen Eigenschaften maßgeblich verantwortlich sind.<sup>152</sup> Unter Plasmonen sind kollektive Schwingungen von Ladungsträgern in einem Festkörper zu verstehen.<sup>163</sup> Das Wort Plasmon leitet sich hierbei von Plasma ab, welches ein Gas mit elektrischer Ladung beschreibt, das unter elektromagnetischen und Gravitationskräften frei oszillieren kann. Die Betrachtung des Phänomens kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen, sodass zwei Begriffe unterschieden werden müssen. Die Unterscheidung zwischen den beiden verschiedenen Plasmonenresonanzen erfolgt durch die Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: *surface plasmon resonance*, SPR), eine evaneszente Welle entlang einer Metalloberfläche und die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: *localized surface plasmon resonance*, LSPR), die Oszillation von Leitungsbandelektronen in einem metallischen Nanopartikel. Ist der Durchmesser des Partikels, welcher mit der elektromagnetischen Welle wechselwirkt, größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, kommt es zu einer Fluktuation der Ladungsträgerdichte auf der Metalloberfläche, wie in Abbildung 2.16 dargestellt. Infolge der Dispersionsrelation ist die Ausbreitung der Welle durch die Ausdrücke von Energie und Impuls limitiert. Dabei können nur Wellen erzeugt werden, deren Wellenvektor eine parallele Komponente zur Grenzfläche bildet (siehe Abbildung 2.16(a)).<sup>164</sup> Im Falle von Metallnanopartikeln ist deren Durchmesser kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts, wodurch sich eine Ladungsdichtefluktuation nicht über die gesamte Oberfläche ausbreiten kann, sondern sich in den Nanopartikeln lokalisiert (siehe Abbildung 2.16(b)). Die delokalisierten Leitungsbandelektronen werden hierbei als Elektronenwolke betrachtet, die durch das von außen angelegte elektromagnetische Feld kollektiv an den positiv geladenen Atomrümpfen ausgerichtet wird.<sup>163</sup> Infolgedessen treten an den gegenüberliegenden Partikeloberflächen unterschiedliche Polarisierungen auf, sodass ein Dipol entsteht. Diese oszillierende Polarisation erzeugt ein elektrisches Feld, das dem



angelegten Feld entgegengesetzt ist. Eine Anregung der Elektronenwolke mit der Resonanzwellenlänge bewirkt eine resonante Schwingung der Elektronenwolke, der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz. Die Folge der LSPR ist ein charakteristisches Spektrum, das eine starke Extinktion im sichtbaren Bereich aufweist.<sup>165</sup>



**Abbildung 2.16:** Vergleich der Ladungsträgerdichtefluktuation (a) bei Oberflächenplasmonen an einer makroskopischen Goldoberfläche (Oberflächenplasmonenresonanz) und (b) bei lokalisierten Oberflächenplasmonen an einer nanoskopischen Goldstruktur (lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz). In Anlehnung an <sup>166</sup> neu illustriert.

Das Extinktionsmaximum ist von mehreren Faktoren abhängig. So verfügen sphärische Gold-Nanopartikel nur bei Größen zwischen 2.5 nm<sup>167</sup> und 200 nm<sup>168</sup> über plasmonische Eigenschaften, wobei sich das Extinktionsmaximum mit zunehmendem Durchmesser zu höheren Wellenlängen verschiebt.<sup>152</sup> Die Ursache dafür ist, dass Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von weniger als 2.5 nm nicht genügend Leitungsbandelektronen besitzen, die kollektiv angeregt werden können, wohingegen größere Nanopartikel mit einem Durchmesser von mehr als 200 nm bereits Oberflächenplasmonen bilden können.<sup>167,168</sup> Neben der Größe trägt auch die Morphologie der Partikel entscheidend zu deren optischem Verhalten bei. In sphärischen Gold-Nanopartikeln beispielsweise bilden die Leitungsbandelektronen aufgrund der hohen Symmetrie der Nanostruktur nur eine plasmonische Mode aus. Sobald die Morphologie der Nanostruktur zu einer anisotropen Form verändert wird, treten aufgrund der Asymmetrie mehrere plasmonische Moden auf.<sup>166,169</sup> Neben den strukturellen Faktoren kann auch die Umgebung der plasmonischen Teilchen eine wichtige Rolle spielen. Ein zunehmender Brechungswinkel, entweder durch die Wahl des Lösungsmittels oder durch einen nahen Abstand zu einem anderen Material, zum Beispiel durch Aufwachsen eines zweiten Materials auf eine bereits vorhandene Nanostruktur, führt zu einer Verschiebung der plasmonischen Bande im optischen Spektrum.<sup>169,170</sup> Allerdings können auch plasmonische Kopplungseffekte, die durch die unmittelbare Nähe zweier plasmonischer Materialien mit festem Abstand zueinander hervorgerufen werden, zum Einfluss der LSPR führen.<sup>171</sup>

## 2.5.2 Kupfersulfid

### 2.5.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Kolloidale binäre Kupferchalkogenid-Nanostrukturen haben in den letzten Jahren angesichts ihrer einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften zunehmende Aufmerksamkeit auf sich gezogen.<sup>9,172–175</sup> Insbesondere die Kupfersulfide scheinen zunehmend aus dieser Klasse hervorzutreten. Dabei handelt es sich um eine Familie chemischer Verbindungen mit der Summenformel  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), wobei  $x$  den Mangel an Kupfer in Bezug auf die vollstöchiometrische Verbindung ausdrückt.<sup>176</sup> Kupfersulfid weist ein reichhaltiges Phasendiagramm auf und kommt in einer Vielzahl unterschiedlicher Stöchiometrien und damit verschiedener Kristallstrukturen vor, beispielsweise Chalkosin ( $\text{Cu}_{2.0-1.94}\text{S}$ ), Djurleit ( $\text{Cu}_{1.97-1.94}\text{S}$ ), Roxbyit ( $\text{Cu}_{1.81-1.78}\text{S}$ ), Digenit ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), Anilit ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ), Geerit ( $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ), Spionkopit ( $\text{Cu}_{1.39}\text{S}$ ), Yarrowit ( $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$ ) und Covellit ( $\text{Cu}_{1.1-1.0}\text{S}$ ).<sup>174,176</sup> Die Kristallstrukturen können hierbei entweder nach der asymmetrischen hexagonal-dichtesten Packung (engl.: *hexagonal close packing*, hcp) oder der symmetrischen kubisch-flächenzentrierten Packung der Schwefel-Anionen beschrieben werden, wobei die Kupfer-Kationen bestimmte Zwischenräume des Schwefelgitters besetzen (siehe Tabelle 2.1).<sup>174,177</sup>

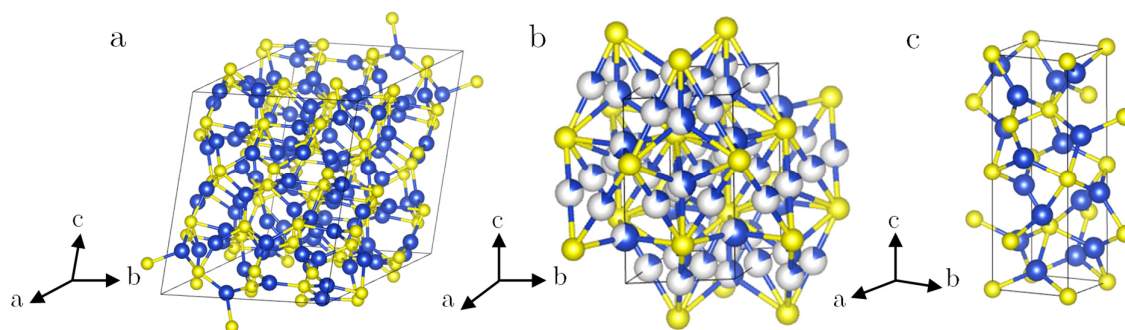
**Tabelle 2.1:** Mineralienname, Stöchiometrie und entsprechende Kugelpackung der Schwefel-Anionen von verschiedenen Kupfersulfid-Modifikationen.

| Mineralienname      | Stöchiometrie                   | Kugelpackung       |
|---------------------|---------------------------------|--------------------|
| $\alpha$ -Chalkosin | $\text{Cu}_{2.0-1.997}\text{S}$ | hcp <sup>178</sup> |
| $\beta$ -Chalkosin  | $\text{Cu}_{2.0-1.94}\text{S}$  | hcp <sup>178</sup> |
| $\gamma$ -Chalkosin | $\text{Cu}_2\text{S}$           | fcc <sup>174</sup> |
| Djurleit            | $\text{Cu}_{1.97-1.94}\text{S}$ | hcp <sup>179</sup> |
| Roxbyit             | $\text{Cu}_{1.81-1.78}\text{S}$ | hcp <sup>174</sup> |
| Digenit             | $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$       | fcc <sup>179</sup> |
| Anilit              | $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$      | fcc <sup>179</sup> |
| Geerit              | $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$       | fcc <sup>179</sup> |
| Spionkopit          | $\text{Cu}_{1.39}\text{S}$      | hcp <sup>179</sup> |
| Yarrowit            | $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$      | hcp <sup>179</sup> |
| Covellit            | $\text{Cu}_{1.1-1.0}\text{S}$   | hcp <sup>179</sup> |

Allgemein können Kupfersulfid-Nanostrukturen bedingt durch die Vielzahl möglicher Phasen, den Einsatz von speziellen Oberflächenliganden zur gezielten Stabilisierung bestimmter Kristallfacetten und andere Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Größen und Formen auftreten. Eine gezielte Wahl der Synthesebedingungen ermöglicht hierbei die Herstellung von nulldimensionalen Nanokugeln<sup>180</sup>, eindimensionalen Nanodrähten<sup>181</sup> und Nano-

stäbchen<sup>182</sup>, zweidimensionalen Nanoplättchen<sup>115</sup> und Nanoblättern<sup>148</sup> sowie dreidimensionalen Polyedern<sup>183</sup> aus Kupfersulfid. Die beiden in der Literatur bekanntesten Modifikationen von Kupfersulfid sind die kupferreichste Form, Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) und die am wenigsten kupferhaltige Form, Covellit ( $\text{CuS}$ ).

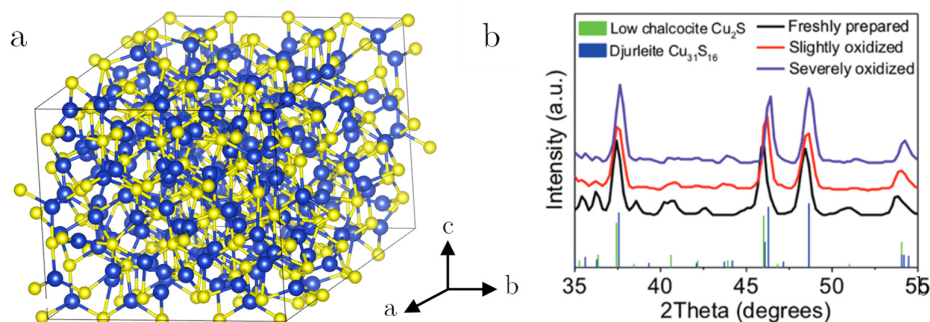
Chalkosin hat eine dunkelgraue bis schwarze Farbe und leitet sich von dem griechischen Wort *Chalkos* ab, dessen Bedeutung Kupfer ist. Durch seinen hohen Kupfergehalt und sein weltweites Vorkommen ist es ein wichtiges Kupfererz, welches seit Jahrhunderten abgebaut wird.<sup>184</sup> Wie in Abbildung 2.17 dargestellt, tritt Chalkosin, dessen Verhältnis von Kupfer zu Schwefel etwa 2:1 beträgt, in drei verschiedenen Phasen auf:  $\alpha$ -Chalkosin,  $\beta$ -Chalkosin und  $\gamma$ -Chalkosin.<sup>185</sup> Von diesen drei Modifikationen ist das  $\alpha$ -Chalkosin bei Raumtemperatur am stabilsten.<sup>186</sup> Es kristallisiert in der monoklinen Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $P2_1/c$  oder  $Pc$ . Die Kupferatome besetzen hierbei teilweise die Gitterplätze des hexagonal verzerrten Schwefelgitters.<sup>187</sup> Bei einer Temperatur von über  $105\text{ °C}$  wandelt sich das  $\alpha$ -Chalkosin in  $\beta$ -Chalkosin um.<sup>188</sup> Das  $\beta$ -Chalkosin hat eine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  und weist ein ähnliches hexagonales Schwefelgitter auf wie die  $\alpha$ -Modifikation.<sup>187</sup> Darüber hinaus kann das vollständig stöchiometrische Kupfersulfid bei Temperaturen über  $436\text{ °C}$  in einer tetragonalen Phase als  $\gamma$ -Chalkosin auftreten.<sup>174</sup> Diese Hochtemperaturstruktur kann erfolgreich im Nanomaßstab durch eine eiseninduzierte, stabilisierte Synthese hergestellt werden. Bei dieser Kristallstruktur besetzen die Kupfer-Ionen die trigonalen Zwischenräume eines kubisch-flächenzentrierten Schwefelgitters.<sup>189</sup>



**Abbildung 2.17:** Verschiedene Kristallstrukturen des vollständig stöchiometrischen Kupfersulfids: (a)  $\alpha$ -Chalkosin, (b)  $\beta$ -Chalkosin, (c)  $\gamma$ -Chalkosin. Gelbe Kugel: Schwefel-Anion, blaue Kugel: Kupfer-Kation. Die Kristallstrukturen wurden mit VESTA erstellt (kristallografische Daten ICSD-PDF-Nr.:  $\alpha$ -Chalkosin (00-033-490),  $\beta$ -Chalkosin (00-072-2276) und  $\gamma$ -Chalkosin (00-029-578)).

Tatsächlich ist die Bildung von reinem  $\alpha$ -Chalkosin bei Raumtemperatur in einer oxidierenden Umgebung sehr unwahrscheinlich, sodass eine Kristallphasenumwandlung zum Djurleit mit einem Kupfer-Schwefel-Verhältnis von 1.94:1 kinetisch begünstigt ist.<sup>190</sup> Die Einheitszelle von Djurleit besteht aus 62 Kupferatomen, von denen 52 Atome trigonal mit

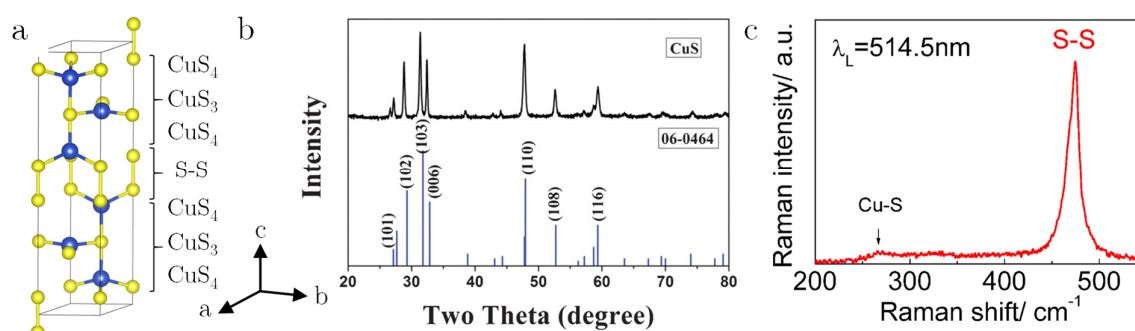
Schwefel koordiniert sind, 9 tetraedrisch und eines linear (siehe Abbildung 2.18(a)).<sup>191</sup> Die Kristallstruktur ähnelt hierbei der des  $\alpha$ -Chalkosins, weshalb die Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen abgesehen von einer leichten Verschiebung sehr ähnlich sind, wie in Abbildung 2.18(b) gezeigt.<sup>190</sup>



**Abbildung 2.18:** (a) Kristallstruktur der Kupfersulfid-Modifikation Djurleit. Gelbe Kugel: Schwefel-Anion, blaue Kugel: Kupfer-Kation. Die Kristallstruktur wurde mit VESTA erstellt (kristallografische Daten ICSD-PDF-Nr.: 00-023-959). (b) Röntgendiffraktogramme von vollständig stöchiometrischem Kupfersulfid in der  $\alpha$ -Chalkosin Modifikation (schwarz), welches durch Luftoxidation zunehmend eine Kristallumwandlung zum Djurleit durchläuft (rot und lila) nach Chen *et al.*<sup>190</sup> und die entsprechenden Referenzkarten von  $\alpha$ -Chalkosin (grün) und Djurleit (blau).

Die kupferärmste Modifikation aus der Familie der Kupfersulfide ist das Covellit. Die Kristallstruktur ist nach N. Covelli benannt, der das Mineral erstmals am Vesuv in Italien entdeckte. Es hat eine indigoblaue bis schwarze Farbe, kommt weltweit nur in begrenzten Mengen vor und entsteht in der Regel durch die Oxidation anderer Sulfide wie Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ).<sup>184</sup> Es weist ein Kupfer-Schwefel-Verhältnis von etwa 1:1 auf und ist hinsichtlich seiner elektronischen Eigenschaften ein Sonderfall, auf den im folgenden Unterkapitel näher eingegangen wird. Trotz seiner einfachen Stöchiometrie ist seine Kristallstruktur umso spezieller, wie in Abbildung 2.19(a) gezeigt. Die Struktur kann durch gestapelte Dreischichten beschrieben werden, die aus einer Schicht trigonaler  $\text{CuS}_3$ -Einheiten bestehen, welche zwischen zwei Schichten von  $\text{CuS}_4$ -Tetraedern eingeschlossen ist. Die Dreischichten sind mit benachbarten Dreischichten über Disulfidbrücken entlang der  $c$ -Achse der Einheitszelle miteinander verbunden.<sup>192</sup> Bedingt durch diese intrinsische Schichtstruktur wachsen Nanostrukturen mit dieser Kristallstruktur bevorzugt zweidimensional, wobei die Dicke dieser Strukturen nur wenige Einheitszellen beträgt.<sup>193</sup> Seine einzigartigen kristallographischen Eigenschaften ermöglichen die Interkalation und Reaktion von Alkalimetallkationen wie Lithium-Ionen zwischen den Schichten, wodurch CuS zu einem vielversprechenden Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien wird.<sup>194</sup> Das Röntgenbeugungsmuster von Covellit ist durch ausgeprägte Reflexe gekennzeichnet, die einen charakteristischen Fingerabdruck für diese Modifikation darstellen (siehe Abbildung 2.19(b)). Darüber hinaus zeigen auch Raman-Messungen ein einzigartiges Spektrum, bedingt durch charakteristische

Bindungen im Covellit, die in anderen Kupfersulfid-Modifikationen nicht vorhanden sind (siehe Abbildung 2.19(c)). Das Raman-Spektrum von CuS enthält hierbei ein ausgeprägtes Signal bei  $474\text{ cm}^{-1}$ , das auf die Schwingungsmode der kovalenten Schwefel-Schwefel Bindungen (S-S) zurückzuführen ist und ein schwächeres Signal bei etwa  $270\text{ cm}^{-1}$ , das durch die Kupfer-Schwefel Bindung entsteht.<sup>195</sup> Die Schwefel-Schwefel Mode ist empfindlich gegenüber strukturellen Veränderungen und kann sowohl durch eine direkte Einwirkung auf die Disulfidbrücken, beispielsweise durch einen Anionenaustausch oder einen Bindungsbruch, als auch indirekt durch Dotierung mit Silber-Ionen an den Kupferpositionen in der Nähe der Disulfidbrücken beeinflusst werden.<sup>196–198</sup>



**Abbildung 2.19:** (a) Kristallstruktur der Kupfersulfid-Modifikation Covellit sowie das entsprechende (b) Röntgendiffraktogramm nach Li *et al.*<sup>199</sup> und (c) Raman-Spektrum nach Milekhin *et al.*<sup>195</sup>. Gelbe Kugel: Schwefel-Anion, blaue Kugel: Kupfer-Kation. Die Kristallstruktur wurde mit VESTA erstellt (kristallografische Daten ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464).

Obwohl die Stöchiometrie auf das Vorhandensein von zweiwertigem Kupfer hindeutet, ist die elektronische Struktur bisher relativ unklar und sehr umstritten, weshalb in der Literatur unterschiedliche Meinungen über die Wertigkeit des Kupfers und des Schwefels in diesem Zusammenhang herrschen. Viele dieser Studien deuten darauf hin, dass Kupfer nur im einwertigen Zustand vorliegt und die Wertigkeit aller Schwefelatome gleich -1 ist  $((\text{Cu}^+)_3(\text{S}_2^{2-})(\text{S}^-))^{200}$ . Einige Studien legen jedoch nahe, dass nur die durchschnittliche Wertigkeit von Schwefel -1 beträgt  $((\text{Cu}^+)_3(\text{S}_2^-)(\text{S}^{2-}))^{201}$ . Wiederum gehen andere Studien davon aus, dass in der Struktur nicht nur monovalentes Kupfer vorliegt, sondern es sich hierbei um eine Mischung aus +1 und +2  $((\text{Cu}^+)_2(\text{Cu}^{2+})(\text{S}_2^{2-})(\text{S}^{2-}))^{198,202}$  handelt oder auch dass die Nettoladung einiger Kupferatome +1.5 beträgt  $([(\text{Cu})_2]^{3+}(\text{Cu}^+)(\text{S}_2^{2-})(\text{S}^{2-}))^{192}$ .

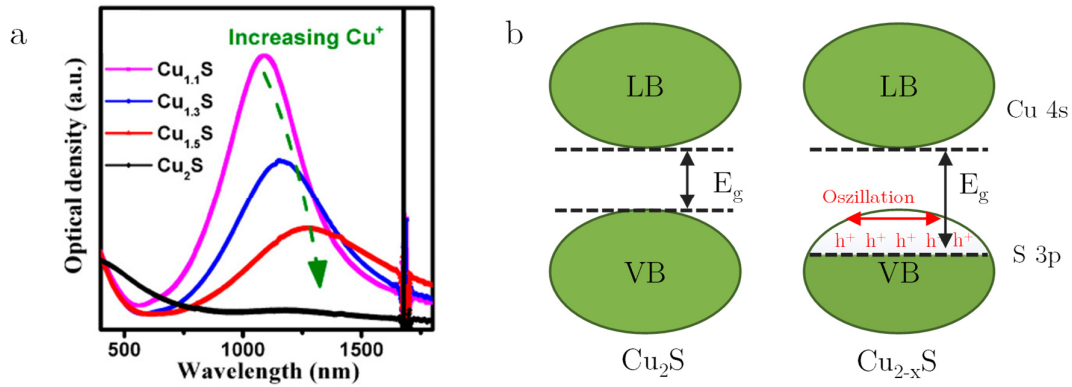
### 2.5.2.2 Optische Eigenschaften

Kupfersulfid ist ein p-dotierter Halbleiter mit einer besonderen elektronischen Struktur, bei der der obere Abschnitt des Valenzbandes hauptsächlich aus den 3p-Orbitalen des Schwefels und der untere Bereich des Leitungsbandes aus den 4s-Orbitalen des Kupfers gebildet wird. Jedes Kupferatom stellt hierbei ein 4s-Elektron für die Bindung zur Verfügung,

während jedes Schwefelatom insgesamt sechs Elektronen aus den 3s- und 3p-Orbitalen beiträgt.<sup>9,174,203</sup>

Im Gegensatz zur elektronenbasierten LSPR von Edelmetallen, wie sie bereits in Unterkapitel 2.5.1.2 für Gold diskutiert wurde, wird die LSPR im Kupfersulfid durch die kollektive Oszillation freier Löcher im Valenzband erzeugt, welche wiederum durch die Selbstdotierung (engl.: *self-doping*) des Materials verursacht wird.<sup>204</sup> Gemäß der Definition von selbst-dotierendem Material werden freie Ladungsträger durch die Änderung des Oxidationszustands eines seiner chemischen Bestandteile in einer nicht stöchiometrischen Phase generiert. Dies ist erforderlich, um die unvollständige Stöchiometrie auszugleichen und führt entweder zu zusätzlichen Elektronen im Leitungsband oder, wie im Fall von Kupfersulfid, zu Löchern im ansonsten gefüllten Valenzband. Die Selbstdotierung des Materials kann entweder direkt durch eine gezielte Synthese oder auch durch postsynthetische Redoxprozesse erreicht werden.<sup>9</sup>  $\text{Cu}_2\text{S}$  verfügt über ein vollständig gefülltes Valenzband und verhält sich wie ein intrinsischer Halbleiter. Die Kupfer-Ionen im Gitter haben eine Wertigkeit von +1, während die Schwefel-Ionen eine Wertigkeit von -2 aufweisen. Wenn  $\text{Cu}_2\text{S}$  einer oxidativen Umgebung ausgesetzt ist, werden Elektronen zusammen mit  $\text{Cu}^+$ -Ionen aus der Struktur freigesetzt, um die elektrostatische Neutralität aufrechtzuerhalten. Dies führt zur Bildung von Löchern im oberen Teil des Valenzbandes infolge des Mangels an Bindungselektronen.<sup>203</sup> Ausgehend von der elektronischen Struktur  $((\text{Cu}^+)_3(\text{S}_2)(\text{S}^{2-}))$  beeinflusst die Lochbildung hauptsächlich die Wertigkeit der Schwefel-Anionen, während die Wertigkeit der Kupfer-Kationen annähernd +1 bleibt.<sup>9,174,203</sup> Mit abnehmendem Kupfergehalt verringert sich die Anzahl der Ladungsträger und erreicht Konzentrationen von etwa  $10^{19}$  bis  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , wodurch sich die Materialeigenschaften verändern. So führt die zunehmende Lochkonzentration beispielsweise zu einer graduellen Bildung einer LSPR-Bande. Im Vergleich zur LSPR von Edelmetallen, die eine Ladungsträgerdichte zwischen  $10^{22}$  und  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  aufweisen, liegt die LSPR-Bande von Kupfersulfid aufgrund der geringeren Ladungsträgerdichte im NIR-Bereich.<sup>16</sup> Die Frequenz und Intensität der LSPR hängt hierbei stark von der Konzentration der freien Ladungsträger und damit von der Zusammensetzung des Kupfersulfids ab, aber auch, ähnlich wie bei den Edelmetallen, von der Morphologie der Nanostruktur und ihrer Umgebung ab.<sup>176,205-207</sup> Abbildung 2.20(a) zeigt beispielsweise Extinktionsspektren von Kupfersulfid-Nanostrukturen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Sie verdeutlichen, dass die LSPR-Bande mit zunehmender Kupferkonzentration und damit abnehmender Lochkonzentration an Intensität der Extinktion verliert und sich zu längeren Wellenlängen verschiebt.<sup>176</sup> Auch die optische Bandlücke ( $E_g$ ) ist stark von der Zusammensetzung und der damit einhergehenden Lochkonzentration abhängig. Sie wird definiert als Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Zustand vom Leitungsband und dem höchst besetzten im Valenzband. Dieses Phänomen ist in Abbildung 2.20(b) schematisch dargestellt und wird als Burstein-Moss-Effekt bezeichnet.<sup>9</sup> Das Vorhandensein von

Löchern im Valenzband führt hierbei zu einer Vergrößerung der effektiven Bandlücke, da die Energie der am höchsten besetzten Elektronen gesenkt wird. Sie reicht von 1.2 eV<sup>208</sup> für das Chalkosin bis hin zu 2.5 eV<sup>209</sup> für das Covellit.



**Abbildung 2.20:** Extinktionsspektren von Kupfersulfid-Nanostrukturen mit unterschiedlichem Kupfer-Schwefel-Verhältnis, die die Abhängigkeit der LSPR-Bande von der Zusammensetzung zeigen nach Xie *et al.*<sup>176</sup> sowie (b) eine schematische Darstellung der Bänder von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  zur Veranschaulichung der Zunahme der effektiven Bandlücke mit steigender Lochkonzentration. In Anlehnung an<sup>9,182</sup> wurde (b) neu illustriert.





## Kapitel 3

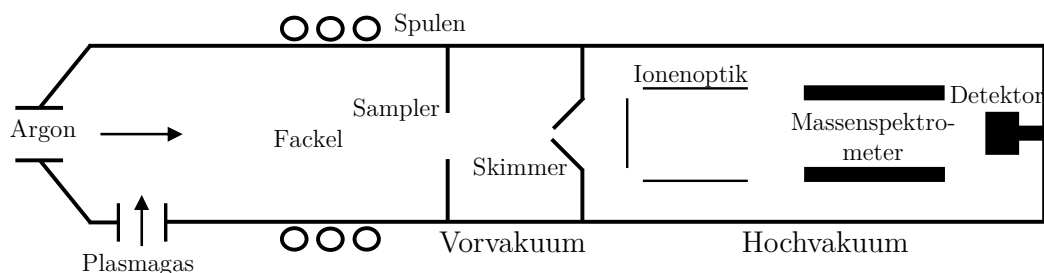
# Charakterisierungsmethoden

### 3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) ist eine quantitative analytische Messmethode, die in Kombination mit der Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *transmission electron microscopy*, TEM) und der Rasterelektronenmikroskopie (engl.: *scanning electron microscopy*, SEM) eine ortsaufgelöste Analyse der Elementzusammensetzung von Nanostrukturen ermöglicht.<sup>210</sup> Beim Auftreffen von hochenergetischen Elektronen in Form eines fokussierten Strahls auf die Oberfläche der Probe werden kernnahe Elektronen aus dem Material herausgeschlagen, während Löcher zurückbleiben. Sobald einer dieser unbesetzten Plätze von einem Elektron eines höheren Energiezustands besetzt wird, werden Röntgenstrahlen freigesetzt, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Energiezuständen entsprechen.<sup>211</sup> Ein Halbleiterdetektor, üblicherweise aus Silizium oder Germanium, wird genutzt, um die Röntgenenergie in Spannungssignale umzuwandeln.<sup>212</sup> Dabei treffen die emittierten Röntgenstrahlen auf die Detektoroberfläche und verursachen im Halbleiter Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Die erzeugten Spannungssignale werden an einen Impulsprozessor übermittelt, der diese erfasst und zur Datenanalyse an einen Mehrkanalanalysator weiterleitet. Bei der Besetzung der freien Stelle kann die Energie nicht nur in Form von Röntgenstrahlung abgegeben werden, sondern auch auf ein anderes Elektron übertragen werden, sodass es die Atomhülle als Auger-Elektron verlässt.<sup>210</sup> Die Emissionswahrscheinlichkeit des Röntgenstrahls ist hierbei proportional zur Ordnungszahl, während der Konkurrenzprozess mit steigender Ordnungszahl abnimmt, weswegen diese Analysemethode besonders für Elemente mit hoher Ordnungszahl geeignet ist. Die Benennung der charakteristischen Röntgenlinien setzt sich zusammen aus der Bezeichnung der Elektronenschale (K, L, M, ...), in welcher die freie Stelle durch ein Elektron eines höheren Energiezustands eingenommen wird und einem griechischen Buchstaben ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ...) mit Ziffer (1, 2, 3, ...), für die Unterscheidung der Elektronenspezies.<sup>211</sup>

## 3.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine Untersuchungsmethode, bei der Analyten mittels verschiedener Verfahren ionisiert und das Verhältnis von Masse zu Ladung erfasst wird. Infolge der Ionisierung können zudem Fragmentierungen an größeren Molekülen des Analyten stattfinden, die bis hin zur Atomisierung führen können. Diese Fragmentierung wird in der organischen Chemie genutzt, um verschiedene chemische Prozesse nachzuvollziehen und so komplexe strukturelle Probleme aufzulösen.<sup>213</sup> In der anorganischen Chemie kommt diese Methode, insbesondere für die Analyse von Spurenelementen von Schwermetallen zum Einsatz. In Kombination mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) ist dies eine zuverlässige und schnelle massenspektrometrische Analysemethode für die qualitative und quantitative Elementbestimmung.<sup>214</sup> Der Aufbau eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma ist in Abbildung 3.1 dargestellt.<sup>215</sup>

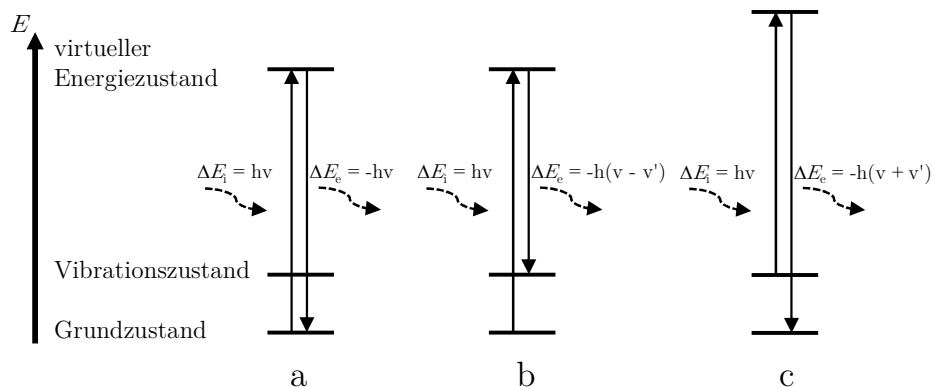


**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma. Der Analyt wird in das induktiv gekoppelte Plasma mittels eines Argonstroms über einen Zerstäuber eingeleitet, wobei die Probe atomisiert und ionisiert wird. Der Gasstrom wird im Anschluss durch den Sampler in die Vorvakuumkammer geführt, wo er über einen *Skimmer* fokussiert wird. Im Hochvakuum werden die neutralen Teilchen in der Ionenoptik separiert. Die Ionen gelangen anschließend in das Massenspektrometer, wo sie entsprechend ihres Masse-Ladung-Verhältnisses getrennt und einzeln erfasst werden. In Anlehnung an neu<sup>215</sup> illustriert.

Zur Untersuchung der Probe wird der Analyt zunächst über einen Zerstäuber unter Verwendung von Argon als Trägergas in das induktiv gekoppelte Plasma eingeleitet. Dieses wird in einem Quarzrohr durch einen Hochfrequenzgenerator erzeugt und besitzt Temperaturen zwischen 5000 K und 10000 K. Im Plasma wird der Analyt ionisiert und anschließend durch den *Sampler* in die Vorvakuumkammer geführt. Dort wird der Gasstrom zusätzlich über einen *Skimmer* fokussiert. Nach der Überführung in die Hochvakuumkammer werden die neutralen Teilchen in der Ionenoptik herausgefiltert. Abschließend gelangen die Ionen in das Massenspektrometer, in welchem sie anhand ihres Masse-Ladung-Verhältnisses getrennt und detektiert werden.<sup>215</sup>

### 3.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine berührungsfreie Untersuchungsmethode, zugehörig zur Familie der Schwingungsspektroskopie, bei der die inelastische Streuung von Licht an einem Material genutzt wird um Informationen über dessen Kristallinität, Kristallstruktur und elementare Zusammensetzung zu erhalten. Das Messverfahren basiert auf dem Raman-Effekt, bei dem durch die Wechselwirkung zwischen Licht und Material eine Energieübertragung vom Licht auf die Probe oder von der Probe auf das Licht erfolgt.<sup>216</sup> Dieser Energietransfer führt zu einer Verschiebung der Frequenz des gestreuten Lichts ( $\nu \pm \nu'$ ) im Vergleich zu der des einfallenden Lichts ( $\nu$ ). Dieses Phänomen ist auch als Raman-Verschiebung bekannt. Die energetische Verschiebung ist für jede Kristallzusammensetzung unterschiedlich und kann daher als Methode zur Charakterisierung von Kristallen, einschließlich Halbleiternanostrukturen, genutzt werden. Beim Auftreffen von monochromatischem Licht auf eine Probenoberfläche kann dieses auf drei Arten gestreut werden, wobei das emittierte Photon eine kleinere, gleiche oder höhere Energie besitzt als das absorbierte Photon, wie in Abbildung 3.2 dargestellt.



**Abbildung 3.2:** Energiediagramm zur Beschreibung der drei verschiedenen Varianten der Raman-Streuung: (a) Rayleigh-, (b) Stokes- und (c) Anti-Stokes-Streuung. Durch optisches Anregen des Kristalls auf ein virtuelles Energieniveau und anschließender Relaxierung in einen Vibrations- oder Grundzustand können die Wellenlängen der absorbierten und emittierten Photonen miteinander verglichen werden. In Anlehnung an neu<sup>217</sup> illustriert.

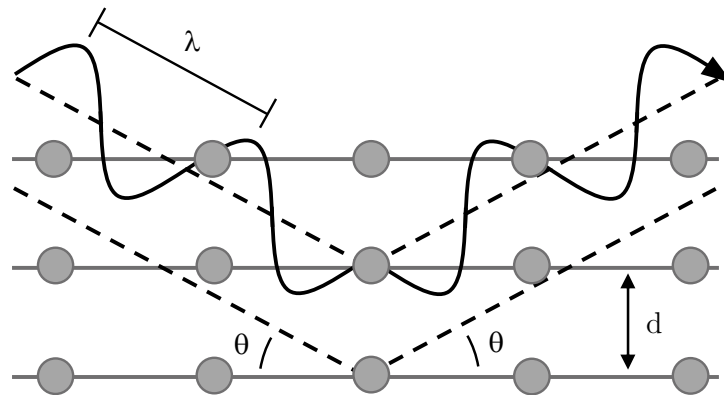
Die sogenannte *Rayleigh*-Streuung (siehe Abbildung 3.2(a)) beschreibt die Emission von zuvor absorbiertem Licht, bei der sich die Frequenz der gestreuten Strahlung nicht ändert. Der Kristall wird vom Grundzustand in einen verbotenen virtuellen Zustand angeregt und relaxiert unmittelbar wieder in den Grundzustand zurück. Im Gegensatz dazu wird bei der *Stokes*- und *Anti-Stokes*-Streuung Energie durch inelastische Wechselwirkungen übertragen, was bedeutet, dass das gestreute Licht eine höhere ( $\nu + \nu'$ ) oder niedrigere ( $\nu - \nu'$ )

Frequenz als die ursprüngliche Strahlungsquelle hat. Wird ein Teil der Energie des Lichts auf den Kristall übertragen, bleibt die zusätzliche Energie als Phononen im Atomgitter erhalten. Die Bestrahlung der Probe sorgt dafür, dass der Kristall ähnlich wie bei der *Rayleigh*-Streuung aus dem Grundzustand heraus angeregt wird, aber anschließend in einen schwingungsangeregten Zustand relaxiert. Dies wird auch als *Stokes*-Streuung bezeichnet (siehe Abbildung 3.2(b)). Infolgedessen ist die Energie der emittierten Strahlung um den Betrag der energetischen Differenz zwischen dem Vibrationszustand und dem Grundzustand geringer. Umgekehrt befindet sich der Kristall bei der *Anti-Stokes*-Streuung bereits vor der Messung im Vibrationszustand und relaxiert nach optischer Anregung in einen virtuellen Zustand zurück in den Grundzustand. Die Energiedifferenz wird durch die Auslöschung eines Phonons und damit durch die Verringerung der Gitterschwingung kompensiert. Die Energie der gestreuten Strahlung ist um einen bestimmten Betrag höher als die der Strahlungsquellen, was der Energiedifferenz zwischen dem Vibrationszustand und dem Grundzustand entspricht (siehe Abbildung 3.2(c)). Im Allgemeinen ist die Intensität der *Rayleigh*-Streuung um ein Vielfaches höher als die der *Stokes*-Streuung. Die Intensität der *Anti-Stokes*-Streuung ist im Vergleich zur *Rayleigh*-Streuung sogar noch schwächer, da sich der Kristall bereits im angeregten vibronischen Zustand vor der Messung befinden muss. Das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Anti-Stokes-Streuung hängt stark von der Temperatur ab. Bei niedrigen Temperaturen befindet sich der Kristall hauptsächlich im Grundzustand. Bei höheren Temperaturen hingegen ist der schwingungsangeregte Zustand stärker vertreten.<sup>217,218</sup>

### 3.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine zerstörungsfreie Analysemethode, die zur Ermittlung der Kristallstruktur von Nanostrukturen eingesetzt wird. Die Methode beruht auf der Röntgenbeugung (engl.: *X-ray diffraction*, XRD), die aus der Wechselwirkung zwischen den monochromatischen Röntgenstrahlen und der Elektronenhülle der Atome resultiert und ein winkelabhängiges Beugungsmuster erzeugt. Gemäß der Definition wird die Struktur eines kristallinen Festkörpers durch das Punktgitter und die Basis beschrieben. Das Gitter ist hierbei ein mathematisches Konstrukt, das durch Translationsvektoren beschrieben werden kann. Die Translationsvektoren entsprechen dabei den Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  und erstrecken sich über die kleinstmögliche Wiederholungseinheit, die sogenannte Einheitszelle oder Elementarzelle, mit der das Gesamtgitter wiedergegeben werden kann. Jedem Gitterpunkt im Kristall lässt sich eine Basis zuordnen. Diese kann aus einem oder mehreren Atomen, aber auch aus Molekülen bestehen.<sup>219</sup> Allgemein weisen Röntgenstrahlen Wellenlängen im Bereich von 1 pm bis 10 nm auf, welches der Größenordnung des Gitterabstandes

entspricht. Beim Auftreffen dieser Strahlen auf das Kristallgitter in einem definierten Winkel werden diese an der Elektronenhülle von regelmäßig angeordneten Atomen gebeugt und können sowohl konstruktiv als auch destruktiv miteinander interferieren.<sup>220</sup> Eine schematische Darstellung der Beugung der Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristallgitters ist in Abbildung 3.3 zu sehen.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der Röntgenbeugung am Gitter eines kristallinen Festkörpers mit dem Netzebenenabstand  $d$ . Die unter dem gleichen Einfallswinkel  $\theta$  einfallenden Strahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$  besitzen aufgrund der unterschiedlichen Eindringtiefe einen Phasenversatz, die zu einer destruktiven oder konstruktiven Interferenz der gebeugten Strahlen führt. In Anlehnung an neu<sup>220</sup> illustriert.

Beträgt der Gangunterschied zwischen zwei Netzebenen ein Vielfaches  $n$  der verwendeten Wellenlänge  $\lambda$  tritt konstruktive Interferenz auf, die mittels der Bragg-Gleichung (3.1) beschrieben werden kann.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.1)$$

Dabei entspricht der Parameter  $d$  dem Abstand der Netzebene im Kristallgitter und  $\theta$  dem Winkel zwischen den Strahlen und den Netzebenen, bei dem die Reflexion stattfindet. Die Kristallstruktur einer Probe lässt sich anhand der Position der Reflexe bestimmen. Darüber hinaus steht die Breite der Reflexe in direktem Zusammenhang mit der Größe der Nanostruktur und kann in einem vereinfachten Ansatz mit der Debye-Scherrer-Gleichung (3.2) bestimmt werden.

$$H_B = \frac{K\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

Dabei entspricht  $H_B$  der Halbwertsbreite des Reflexes,  $K$  dem Formfaktor und  $D$  dem Durchmesser der Nanostruktur.<sup>221,222</sup> Die destruktive Interferenz in Materialien ist durch die Anzahl der atomaren Schichten begrenzt. Da Nanostrukturen deutlich weniger

Netzebenen enthalten als makroskopische Festkörper weisen sie eine Reflexverbreiterung auf, die mit abnehmendem Durchmesser der Nanostrukturen zunimmt.<sup>223</sup>

### 3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

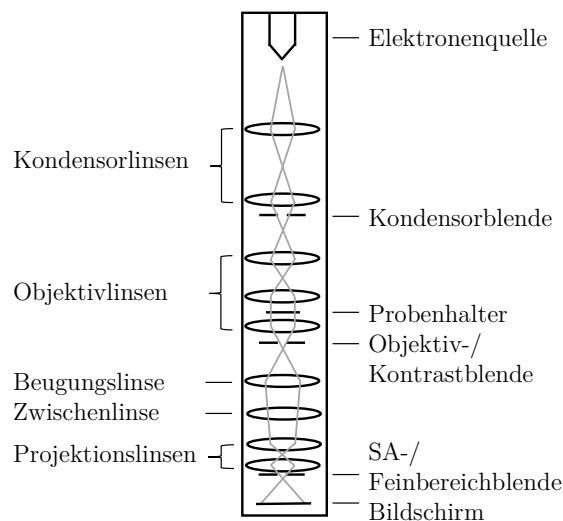
Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ist eine quantitative, oberflächenempfindliche Untersuchungsmethode zur zerstörungsfreien Analyse der Elementzusammensetzung und der elektronischen Struktur eines Materials. Auf diese Weise können nicht nur Informationen über die Elemente im Festkörper gewonnen werden, sondern auch über die Elemente in unmittelbarer Nähe der Festkörperoberfläche, beispielsweise die Gegenwart von Oberflächenliganden. Die Informationstiefe beträgt bei dieser Messmethode üblicherweise bis zu drei Nanometern. Das Verfahren basiert auf dem externen photoelektrischen Effekt, bei dem unter Hoch- oder Ultrahochvakuumbedingungen ( $10^{-7}$  mbar bis  $10^{-8}$  mbar) durch Röntgenstrahlen Photoelektronen aus einem Festkörper freigesetzt werden.<sup>224-226</sup> Der Einsatz von hochenergetischer Strahlung, deren Energie deutlich höher ist als die Austrittsarbeit  $\varphi$  der angeregten Elektronen im Festkörper, führt zur Abspaltung dieser aus den inneren Atomorbitalen. Im Wesentlichen kann dieser Prozess in drei aufeinander folgende Schritte unterteilt werden. Dabei wird zunächst das kernnahe Elektron im Festkörper durch das einfallende Photon angeregt, woraufhin es zur Oberfläche transportiert wird und schließlich als Photoelektron austritt. Zur Erfassung der austretenden Elektronen wird ein Halbkugelanalysator verwendet. Dieser wird über eine Gegenspannung und elektrostatische Linsen so eingestellt, dass nur Elektronen einer bestimmten Energie ihn passieren und über einen Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen werden können.<sup>225,226</sup> Die Bindungsenergie  $E_B$  jedes detektierten Elektrons kann anhand der gemessenen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  unter Verwendung der Gleichung 3.3 bestimmt werden, sofern der Energiebeitrag  $E_{\text{photon}}$  der monochromatischen Röntgenstrahlung bekannt ist.

$$E_B = E_{\text{photon}} - (E_{\text{kin}} + \varphi) \quad (3.3)$$

Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das Atomorbital des jeweiligen Elements, aus dem das Elektron stammt. Durch Auftragen der berechneten Bindungsenergien gegen die Häufigkeit der nachgewiesenen Elektronen wird ein XP-Spektrum erhalten, in dem jedes Element eine Reihe von charakteristischen Signalen aufweist, die der Elektronenkonfiguration der Elektronen in den Atomen entsprechen. Für eine genauere Interpretation der chemischen und elektronischen Zusammensetzung des Festkörpers wird die Fläche unter den für die Elemente charakteristischen Signalen analysiert.<sup>225,227</sup>

### 3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wird zur zweidimensionalen Abbildung von Strukturen im Nanometer- und Mikrometerbereich eingesetzt, wodurch Informationen über die Form und Kristallstruktur der Materialien erhalten werden.<sup>210</sup> Der Strahlengang im TEM ähnelt dem eines Lichtmikroskops, mit dem Unterschied, dass Elektronen anstelle von Photonen in Form eines fokussierten Strahls eingesetzt werden. Die Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahls ermöglicht eine bessere Auflösung, da durch die hohe Geschwindigkeit der Elektronen gemäß der De-Broglie-Beziehung sehr kleine Wellenlängen erzielt werden. Das Auflösungsvermögen wird allerdings nicht nur von der Wellenlänge der emittierten Strahlung bestimmt, sondern auch von der Aberration des Linsensystems und den Streuprozessen der Elektronen im Messgerät. Um dies möglichst zu vermeiden, werden alle Messungen im Hochvakuumbereich ( $10^{-3}$  mbar bis  $10^{-7}$  mbar) unter Verwendung von elektromagnetischen Linsen durchgeführt, wodurch der auf die Probe auftreffende Elektronenstrahl fokussiert und parallelisiert werden kann.<sup>228</sup> Eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops. Mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bis 300 kV werden die von einer Elektronenquelle erzeugten Elektronen auf die positiv geladene Anode beschleunigt und mittels Kondensor- und Objektivlinsen als fokussierter Strahl auf die Probe gerichtet. Durch Kondensor- und Objektivlinsen können die Beleuchtung und der Kontrast verändert werden.

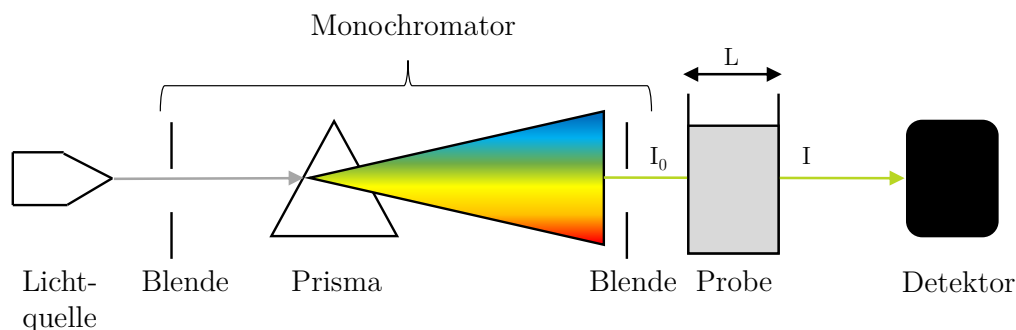
Für die Messung können zwei verschiedene Arten von Strahlungsquellen verwendet werden: die thermische Elektronenquelle (aus Wolfram oder Lanthanhexaborid) oder die Feldemissionsquelle. Bei einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 kV und 300 kV werden die

generierten Elektronen auf die positiv geladene Anode beschleunigt und mittels Kondensor- und Objektivlinsen auf die Probe gerichtet. Eine Kondensorblende, die sich unmittelbar unter der Kathode befindet, sorgt für die gewünschte Ausleuchtung der Probe, während der Kontrast mithilfe einer Objektivblende, auch Kontrastblende genannt, verändert werden kann. Die so entstehende Abbildung wird über Zwischen- und Projektionslinsen auf einen Leuchtschirm vergrößert, der in der Regel mit fluoreszierendem Zinksulfid beschichtet ist. Durch das Hochziehen des Schirms wird die Aufnahme durch einen Sensor erfasst.<sup>228,229</sup> Neben der Transmission von Elektronen durch die Probe können auch Streueffekte auftreten. Dabei wird unterschieden zwischen inelastisch und elastisch gestreuten Elektronen. Bei der inelastischen Streuung erfolgt eine Energieübertragung auf die Atome in der Probe. Bei der elastischen Streuung hingegen wird die Energie der Elektronen beibehalten. Zudem kann bei der elastischen Streuung zwischen drei verschiedenen Arten der Kontrasterzeugung differenziert werden: der Streuabsorptionskontrast, der Beugungskontrast und der Phasenkontrast. Der Streuabsorptionskontrast ist sowohl von der Kernladungszahl der vorhandenen Elemente als auch von der Dicke der Struktur abhängig. Der sogenannte Beugungskontrast tritt in kristallinen Strukturen durch die Beugung von Elektronen an den Netzebenen auf. Der Phasenkontrast ergibt sich aus der Überlagerung der nicht gestreuten und gestreuten Elektronen und ist von der Materialbrechzahl abhängig. Die Bildgebung der Probe kann im Hellfeld oder im Dunkelfeld durchgeführt werden. Bei der Hellfeldaufnahme werden die Streuelektroden absorbiert und der Transmissionsstrahl wird durch die Kontrastblende durchgelassen, während bei der Dunkelfeldaufnahme nur die gestreuten Elektronen gemessen werden.<sup>229,230</sup>

### 3.7 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektroskopie ist eine gängige Methode zur Untersuchung der optischen Eigenschaften und der damit verbundenen elektronischen Übergänge im Nanomaterial. Durch das Bestrahlen der Probe mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (engl.: *ultraviolet*, UV), sichtbaren (engl.: *visible*, Vis) und nahen Infrarotbereich werden Valenzelektronen des Materials in höhere antibindende Molekülorbitale angehoben.<sup>231,232</sup> Die Absorption tritt unter der Annahme auf, dass die Energie des Photons gleich der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus ist, bei denen der Übergang stattfindet.<sup>232</sup> Die Aufnahme der Spektren ist in allen drei Aggregatzuständen möglich, erfolgt aber in den meisten Fällen vorzugsweise in Lösung, wie in Abbildung 3.5 dargestellt.





**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau eines UV/Vis/NIR-Spektrometers. Die elektromagnetische Strahlung aus einer polychromatischen Lichtquelle wird mittels eines Monochromators fokussiert und für einzelne Wellenlängen gefiltert. Das monochromatische Licht mit der Intensität  $I_0$  trifft auf die Probe, die sich in einer Quarzküvette mit einem definierten Durchmesser  $L$  befindet und wird teilweise von der Probe absorbiert. Die Intensität des transmittierten Lichts  $I$  wird von einem Detektor unmittelbar hinter der Probe erfasst.

Für die Untersuchung der Probe wird elektromagnetische Strahlung von einer polychromatischen Strahlungsquelle emittiert und über einen Monochromator, der nur bestimmte Wellenlängen durchlässt, durch die zu messende Probe gestrahlt. Die Probe befindet sich in der Regel in einer Quarzküvette mit einem definierten Durchmesser  $L$ . Die Wellenlänge wird schrittweise verändert, wobei die Intensität des Lichts vor ( $I_0$ ) und nach ( $I$ ) dem Durchgang durch die Probe betrachtet wird. Allerdings kann nicht nur der Absorptionsprozess eine Abschwächung der Lichtintensität verursachen, sondern auch Streuungs-, Beugungs- und Reflexionsprozesse tragen ebenfalls in gewissem Maße dazu bei, weshalb bei der UV/Vis/NIR-Spektroskopie mit einem Standardspektrometer anstelle der eigentlichen Absorption die Extinktion gemessen wird.<sup>232</sup> Diese kann unter Berücksichtigung der Stoffkonzentration  $c$  und des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (siehe Gleichung 3.4) ausgedrückt werden.<sup>162,232</sup>

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = c \varepsilon L \quad (3.4)$$

Da sowohl das Lösungsmittel, in dem die Nanopartikel sich befinden, als auch die Quarzküvette zusätzlich zu einer Verringerung der Intensität des Strahls führen können, wird vor der eigentlichen Messung der Probe standardmäßig eine Referenzmessung mit dem reinen Lösungsmittel in der Quarzküvette durchgeführt.<sup>232</sup>



# Kapitel 4

## Experimenteller Abschnitt

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Verwendete Chemikalien

Für die vorliegende Arbeit wurden verschiedene Lösungsmittel und Feststoffe verwendet. Diese wurden ohne zusätzliche Aufarbeitung oder Trocknungsverfahren eingesetzt. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien mit Angaben zur Reinheit oder Konzentration und der jeweiligen Bezugsquelle.

**Tabelle 4.1:** Bezeichnung der verwendeten Chemikalien mit Kurzform, Reinheitsangabe für Feststoffe und Konzentrationsangabe für Flüssigkeiten sowie die jeweiligen Bezugsquellen.

| Chemikalien      | Kurzform          | Reinheit/<br>Konzentration<br>(%) | Hersteller     |
|------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------|
| Chloroform       | -                 | 99                                | VWR Chemicals  |
| 1-Dodecanthiol   | DDT               | 98                                | Acros Organics |
| Dodecylamin      | DDAm              | 98                                | Sigma Aldrich  |
| Hexadecylamin    | HDAm              | 98                                | Sigma Aldrich  |
| Kupferthiocyanat | CuSCN             | 99                                | Sigma Aldrich  |
| Kupferdichlorid  | CuCl <sub>2</sub> | 97                                | Sigma Aldrich  |
| Methanol         | MeOH              | 99                                | VWR Chemicals  |
| Octadecansäure   | ODA               | 99                                | Sigma Aldrich  |
| Octadecanthiol   | ODT               | 98                                | Sigma Aldrich  |
| 1-Octadecen      | ODE               | 90                                | Sigma Aldrich  |
| Octadecylamin    | ODAm              | 99                                | Sigma Aldrich  |
| Oleylamin        | OAm               | 70                                | Sigma Aldrich  |
| Ölsäure          | OIA               | 90                                | Sigma Aldrich  |

**Tabelle 4.1** (Fortsetzung): Bezeichnung der verwendeten Chemikalien mit Kurzform, Reinheitsangabe für Feststoffe und Konzentrationsangabe für Flüssigkeiten sowie die jeweiligen Bezugsquellen.

| Chemikalien                       | Kurzform                               | Reinheit/<br>Konzentration<br>(%) | Hersteller    |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|---------------|
| Oxalsäure Dihydrat                | OA                                     | 99                                | Sigma Aldrich |
| Salpetersäure                     | HNO <sub>3</sub>                       | 65                                | Chemsolute    |
| Salzsäure                         | HCl                                    | 37                                | VWR Chemicals |
| Schwefel                          | S                                      | 99.9                              | Sigma Aldrich |
| Tetrachlorogoldsäure<br>Trihydrat | HAuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O | 99.5                              | Carl Roth     |
| Toluol                            | -                                      | 99.5                              | VWR Chemicals |

#### 4.1.2 Verwendete Geräte

In der vorliegenden Arbeit wurden die hergestellten Produkte mit den folgenden Geräten untersucht.

#### Elektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem JEOL JEM 1011 Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV durchgeführt. Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (engl.: *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) und rastertransmissionselektronenmikroskopische (engl.: *scanning transmission electron microscopy*, STEM) Aufnahmen wurden mit einem doppelt korrigierten (CESCOR und CETCOR, CEOS) JEOL JEM 2200FS Mikroskop mit einem *In-Column*-Bildfilter ( $\Omega$ -Typ), einem *high-angle angular dark-field* (HAADF) Detektor und einer Gatan 4K UltraScan 1000 Kamera bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erstellt. Elementkarten wurden mit einer JEOL JED-2300 Analysestation mit einem 100 mm<sup>2</sup> Silizium-Driftdetektor aufgenommen. Kupfer lässt sich infolge des starken Hintergrundrauschens, welches durch die Kupferpolstücke des Mikroskops verursacht wird, nicht zuverlässig erfassen. Für die Messungen wurden die Proben auf kohlenstoffbeschichtete TEM-Gitter aus Kupfer mit 400 Maschen aufgetragen (für die EDX-Kartierungen wurden TEM-Gitter aus Titan mit 400 Maschen verwendet). Für die Auswertung der Größenverteilung der verschiedenen Nanostrukturen wurde die Software ImageJ verwendet. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Andrea Köppen, Andreas Kornowski, Jannik Rebmann und Stefan Werner durchgeführt.

### **Elementanalyse**

Die Elementzusammensetzung der Proben wurde durch EDX-Messung mit einem ZEISS LEO-1550 Gemini Rasterelektronenmikroskop untersucht, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Gasdruck von  $<10^{-5}$  mbar betrieben wurde. Die Spektren wurden mit dem ZEISS INCA-Programm aufgenommen und ausgewertet. Für die Messung wurden die Nanostrukturen auf ein Siliziumsubstrat mit einer nativen Siliziumdioxidschicht aufgetropft. Eine quantitative Elementaranalyse der Proben wurde mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie mit hoher Auflösung (engl.: *inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry*, ICP-HRMS) mit einem Thermo Fisher Scientific Element 2 für den Kupfergehalt und mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie mit einem Agilent Technologies 7500cs für den Goldgehalt durchgeführt. Für die Vorbereitung wurden die Proben in Glasfläschchen überführt, das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft und der entstandene Rückstand in Königswasser ((3:1 (v/v)) Salzsäure/Salpetersäure) auf einem Schüttler aufgelöst. Nach 12 Stunden wurden die gelösten Proben mit 2 %-iger Salzsäure verdünnt. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Indranath Chakraborty, Dr. Charlotte Ruhmlied, Robert Schön und Dr. Kristian von Wuthenau durchgeführt.

### **Massenspektrometrie**

Eine halbquantitative Analyse von Kohlendioxid und Stickstoff in verschiedenen Analyten-Gasphasen wurde in einem Versuchsaufbau durchgeführt, der aus einer Trägergasquelle (Ar, 5.0, Heide Gas Aero), einem Massenflussregler (Alicat Scientific, max. 10 sccm, 2 barA Vorderdruck, atmosphärischer Hinterdruck) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (Hiden Analytical HPR 20 EGA, 50 amu Massenbereich) besteht. Vor jeder Messung wurde das Rohrleitungssystem des Aufbaus mit Argon gespült. Anschließend wurde ein Volumen von 250  $\mu$ L der Gasphase des Analyten mittels einer Gasspritze in das mit Argon gespülte Rohrleitungssystem (kontinuierlicher Fluss, 10 sccm) injiziert. Alle Messungen wurden im Mehrfaktionendetektionsmodus mit der QGA Professional Software (Hiden Analytical) vorgenommen. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Sebastian Hentschel durchgeführt.

### **Raman-Spektroskopie**

Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Horiba Jobin Yvon U1000-Spektrometer aufgenommen, das mit einem thermoelektrisch gekühlten Horiba Synapse FIOE *charge-coupled device* (CCD) und einem optischen Mikroskop BH-2 der Firma Olympus gekoppelt war. Der Spektrograph war mit holografischen Gittern mit 1200 Rillen/mm ausgestattet. Die Proben wurden bei 632.8 nm mit einem Newport R-32413 He-Ne-Laser mit 35 mW Anregungsleistung bestrahlt. Der Laserstrahl wurde durch ein Olympus MS Plan Mikroskopobjektiv mit großem Arbeitsabstand (100x) fokussiert (numerische Apertur,

NA = 0.95). Die Raman-Spektren der Proben wurden zwischen 200  $\text{cm}^{-1}$  und 500  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Integrationszeit von 120 s aufgenommen. Für die Messungen wurden alle Proben auf identische Weise durch *drop-casting* auf ein Siliziumsubstrat in Abwesenheit von Licht und in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* hergestellt. Für jede Probe wurde das gleiche Volumen einer ähnlich konzentrierten Probe verwendet. Zur Analyse der Messdaten wurde die Software Fityk 1.3.1 verwendet. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Roman Kusterer durchgeführt.

### **Röntgendiffraktometrie**

Pulverröntgendiffraktometrie (engl.: *powder X-ray diffraction*, PXRD) wurde mit einem Philips PANalytical X'Pert Pro MPD-Pulverdiffraktometer mit einer Q-Q-Bragg-Brentano Geometrie und einer Kupferanode ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ) bei 40 kV und 35 mA durchgeführt. Für die Messungen wurden alle Proben mittels *drop-casting* auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht. Für die Analyse wurde die Software X'Pert Pro mit Referenzen der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) verwendet. Zur Hintergrundkorrektur wurde die Sonneveld & Visser-Methode angewendet. Die Messungen wurden von Nina Schober und Stefan Werner durchgeführt.

### **Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie**

Röntgenphotoelektronische-Messungen wurden in einer Ultrahochvakuumanlage mit einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar durchgeführt, die mit einem hochauflösenden halbkugelförmigen Specs PHOIBOS 150 Energieanalysator und einem hochauflösenden zweidimensionalen Verzögerungsleitungsdetektor sowie monochromatischer Al  $\text{K}\alpha$ -Röntgenstrahlung (Photonenenergie 1486.6 eV) mit einer Anodenspannung von 15 kV ausgestattet war. Die Spektren wurden im festen Transmissionsmodus, normaler Emission und bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurde eine Durchlassenergie von 20 eV gewählt, was zu einer Gesamtenergieauflösung von besser als 0.4 eV führte. Aufladungseffekte wurden durch den Einsatz einer Flutkanone kompensiert. Für die Auswertung der Spektren wurde das Programm Casa XPS mit einer Gauß-Lorentz Mischfunktion und Shirley Untergrundsubtraktion verwendet. Für die Ladungskorrektur wurden die Bindungsenergien auf der Grundlage des C-1s Signals bei 284.8 eV kalibriert. Für die Messungen wurden alle Proben in identischer Weise mittels *drop-casting* auf einem Siliziumsubstrat unter Lichtausschluss in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* hergestellt. Für jede Probe wurde das gleiche Volumen einer ähnlich konzentrierten Probe verwendet. Die Messungen wurden von Dr. Heshmat Noei durchgeführt.

### **UV/Vis/NIR-Spektroskopie**

Die Extinktionsspektren der hergestellten Proben wurden mit einem Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR-Spektrometer im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1400 nm unter

Verwendung einer Quarzküvette mit 10 mm Pfadlänge aufgenommen. Für jedes Spektrum der Proben wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde vor jeder Probenmessung eine Referenzmessung mit der identischen Quarzküvette und dem entsprechenden Lösungsmittel durchgeführt.

## 4.2 Herstellung der Vorläuferverbindungen

### 4.2.1 Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung

Für die Herstellung der Vorläuferverbindung wurden 321 mg (10.0 mmol) Schwefel in 10.0 mL (30.4 mmol) 70 %-igem Oleylamin in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelöst.

### 4.2.2 Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung

In einem 25 mL Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Septum, Magnetrührfisch und Rückflusskühler wurden 32.1 mg (1.00 mmol) Schwefel sowie 10.0 mL (31.5 mmol) Ölsäure vorgelegt und anschließend unter Rückflusskühlung, Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren (750 rpm) bei 120 °C für 30 Minuten erhitzt.

## 4.3 Herstellung von Kupfersulfid-Nanoplättchen

### 4.3.1 Synthese von Covellit-Nanoplättchen

Die Herstellung der Covellit-Nanoplättchen erfolgte in dieser Arbeit auf Grundlage des Synthesansatzes von Wu *et al.*<sup>108</sup>, wobei Kupferdichlorid anstelle von Kupferiodid verwendet wurde.

In einem 50 mL Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Septum, Magnetrührfisch und Rückflusskühler wurden 135 mg (1.00 mmol) Kupferdichlorid in 10.0 mL (30.4 mmol) 70 %-igem Oleylamin unter Rühren (600 rpm) gelöst. Das Gemisch wurde für 30 Minuten bei 120 °C evakuiert ( $\leq 5 \cdot 10^{-2}$  mbar), um überschüssiges Wasser sowie Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 2.00 mL (2.00 mmol) einer Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung (1.00 M) unter Rückflusskühlung, Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren (750 rpm) bei 120 °C zugegeben. Die Reaktion wurde nach 6 Stunden durch schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20.0 mL

eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) und anschließender Zentrifugation bei 8746 g für 10 Minuten gereinigt. Der Rückstand wurde unter Verwendung eines Ultraschallbads in 20.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) resuspendiert und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das Produkt wurde abschließend in 9.40 mL Toluol beziehungsweise 9.40 mL Chloroform resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

#### 4.3.2 Synthese von Djurleit-Nanoplättchen

Die Herstellung der Djurleit-Nanoplättchen in dieser Arbeit erfolgte auf Grundlage des Syntheseansatzes von Yoon *et al.*<sup>233</sup>.

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Temperaturfühler, Magnetrührfisch und Rückflusskühler wurden 48.5 mg (0.399 mmol) Kupferthiocyanat in 100 mL (304 mmol) 70 %-igem Oleylamin unter Rühren (500 rpm) gelöst. Zur Entfernung von überschüssigem Wasser und Sauerstoff wurde das Reaktionsgemisch bei 120 °C für 30 Minuten evakuiert ( $\leq 5 \cdot 10^{-2}$  mbar). Anschließend wurde das Gemisch unter Rückflusskühlung und Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 °C/Minute auf 240 °C erhitzt. Nachdem die Temperatur für 30 Minuten auf 240 °C gehalten wurde, wurde das Reaktionsgemisch anschließend abgekühlt, mit 20.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) verdünnt und bei 8746 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde unter Verwendung eines Ultraschallbads in 10.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) resuspendiert und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das Produkt wurde abschließend in 2.06 mL Toluol beziehungsweise in 1.89 mL 70 %-igem Oleylamin resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

## 4.4 Kristallphasenumwandlung an Kupfersulfid-Nanoplättchen

#### 4.4.1 Umwandlung von Covellit-Nanoplättchen zu $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen

Die Herstellung der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen erfolgte in dieser Arbeit nach der Synthesvorschrift von Liu *et al.*<sup>193</sup>.

In einem 25 mL Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Septum, Magnetrührfisch und Rückflusskühler wurden 8.00 mL (24.3 mmol) 70 %-iges Oleylamin sowie 2.00 mL



(8.40 mmol) 1-Dodecanthiol vorgelegt und bei 120 °C für 30 Minuten unter Rühren (500 rpm) evakuiert ( $\leq 5 \cdot 10^{-2}$  mbar), um überschüssiges Wasser und Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden 5.00 mL (0.500 mmol) der Covellit-Nanoplättchen (dispergiert in Chloroform, aus Unterkapitel 4.3.1) unter Rückflusskühlung, Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren (750 rpm) bei 160 °C injiziert. Nachdem die Temperatur für 30 Minuten auf 160 °C gehalten wurde, wurde das Reaktionsgemisch anschließend abgekühlt, mit 20.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) verdünnt und bei 8746 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde unter Verwendung eines Ultraschallbads in 10.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) resuspendiert und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das Produkt wurde abschließend in 5.00 mL Toluol resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

#### 4.4.2 Umwandlung von Djurleit-Nanoplättchen zu Covellit-Nanoplättchen

Die Herstellung der transformierten Covellit-Nanoplättchen erfolgte in dieser Arbeit auf Grundlage des Syntheseansatzes von Liu *et al.*<sup>234</sup>.

In einem 25 mL Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Septum, Magnetrührfisch und Rückflusskühler wurden 5.00 mL (15.2 mmol) 70 %-iges Oleylamin vorgelegt und bei 120 °C für 30 Minuten unter Rühren (500 rpm) evakuiert ( $\leq 5 \cdot 10^{-2}$  mbar), um überschüssiges Wasser und Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurden nacheinander 1.50 mL (0.164 mmol) der Djurleit-Nanoplättchen (dispergiert in Oleylamin, aus Unterkapitel 4.3.2) und 2.50 mL (0.250 mmol) Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung (0.100 M) unter Rückflusskühlung, Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren (750 rpm) bei 160 °C zugegeben. Nachdem die Temperatur für 30 Minuten auf 160 °C gehalten wurde, wurde das Reaktionsgemisch anschließend abgekühlt, mit 20.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) verdünnt und bei 8746 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde unter Verwendung eines Ultraschallbads in 10.0 mL eines Toluol-Methanol-Gemisches (1:1 (v/v)) resuspendiert und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das Produkt wurde abschließend in 1.64 mL Toluol resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

## 4.5 Synthese von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen

### 4.5.1 Goldwachstum an Covellit-Nanoplättchen

Der vorliegende Syntheseansatz für das Goldwachstum an Covellit-Nanoplättchen wurde

in dieser Doktorarbeit eigenständig konzipiert und wurde unter dem Titel „*Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures*“ im Journal *Chemistry of Materials* im Jahr 2022 zur Veröffentlichung akzeptiert.<sup>109</sup>

Alle erforderlichen Syntheseschritte wurden in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Für die Synthese der Hybridstrukturen wurden zunächst eine Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und eine Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) hergestellt, indem 12.6 mg (0.100 mmol) Oxalsäure Dihydrat und 394 mg (1.00 mmol) Tetrachlorogoldsäure Trihydrat in jeweils 1.00 mL Methanol gelöst wurden. In einem 3 mL Braunglasfläschchen mit Magnetrührfisch wurden 100  $\mu\text{L}$  (10.0  $\mu\text{mol}$ ) der Covellit-Nanoplättchen (dispergiert in Toluol, aus Unterkapitel 4.3.1) sowie 2.40 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurden die Nanoplättchen nacheinander mit einem definierten Volumen an 70 %-igem Oleylamin, Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) versetzt. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung für 5 Minuten gerührt und im Anschluss bei 1605 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10.0 mL Toluol resuspendiert und erneut zentrifugiert. Abschließend wurde das Produkt in 100  $\mu\text{L}$  Toluol resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Für die Herstellung der Hybridstrukturen wurden verschiedene Volumina an 70 %-igem Oleylamin ( $V_{\text{OAm}}$ ), Oxalsäure-Lösung ( $V_{\text{OA}}$ ) und der Tetrachlorogoldsäure-Lösung ( $V_{\text{HAuCl}_4}$ ) eingesetzt. In allen Synthesen wurde die identische Menge an Nanoplättchen eingesetzt. Die Werte der Volumina ( $V_i$ ) sowie der Stoffmengen ( $n_i$ ) sind in Tabelle 4.2 für die jeweilige Synthese aufgelistet.

**Tabelle 4.2:** Eingesetzte Volumina an 70 %-igem Oleylamin ( $V_{\text{OAm}}$ ), Oxalsäure-Lösung (0.100 M) ( $V_{\text{OA}}$ ) und Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) ( $V_{\text{HAuCl}_4}$ ) mit den dazugehörigen Stoffmengen ( $n_i$ ). Ausgehend von Syntheseansatz (Nr. 1) (rot) sind die grau hinterlegten Zellen veränderte Parameter.

| Synthese | $V_{\text{OAm}}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{OAm}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $V_{\text{OA}}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{OA}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $V_{\text{HAuCl}_4}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{HAuCl}_4}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) |
|----------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|--|---|---|
| Nr. 1    | 50.0                                  | 152                                     | 500                                  | 50.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 2    | 50.0                                  | 152                                     | 500                                  | 50.0                                   | 10.0                                      | 10.0  |
| Nr. 3    | 50.0                                  | 152                                     | 500                                  | 50.0                                   | 5.00                                      | 5.00  |
| Nr. 4    | 50.0                                  | 152                                     | 500                                  | 50.0                                   | 2.50                                      | 2.5   |
| Nr. 5    | 50.0                                  | 152                                     | 500                                  | 50.0                                   | 1.25                                      | 1.25  |
| Nr. 6    | 50.0                                  | 152                                     | 400                                  | 40.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 7    | 50.0                                  | 152                                     | 300                                  | 30.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 8    | 50.0                                  | 152                                     | 200                                  | 20.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 9    | 50.0                                  | 152                                     | 100                                  | 10.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 10   | 50.0                                  | 152                                     | 0.00                                 | 0.00                                   | 20.0                                      | 20.0  |

**Tabelle 4.2** (Fortsetzung): Eingesetzte Volumina an 70 %-igem Oleylamin ( $V_{\text{OAm}}$ ), Oxalsäure-Lösung (0.100 M) ( $V_{\text{OA}}$ ) und Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) ( $V_{\text{HAuCl}_4}$ ) mit den dazugehörigen Stoffmengen ( $n_i$ ). Ausgehend von Syntheseansatz (Nr. 1) (rot) sind die grau hinterlegten Zellen veränderte Parameter.

| Synthese | $V_{\text{OAm}}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{OAm}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $V_{\text{OA}}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{OA}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $V_{\text{HAuCl}_4}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{HAuCl}_4}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) |
|----------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|--|---|---|
| Nr. 11   | 40.0                                  | 122                                     | 500                                  | 50.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 12   | 30.0                                  | 91.2                                    | 500                                  | 50.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 13   | 20.0                                  | 60.8                                    | 500                                  | 50.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 14   | 10.0                                  | 30.4                                    | 500                                  | 50.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |
| Nr. 15   | 0.00                                  | 0.00                                    | 500                                  | 50.0                                   | 20.0                                      | 20.0  |

Zur Untersuchung des Wachstumsverlaufs von Gold an den Nanoplättchen wurden während der Synthese (Nr. 1) in zeitlich definierten Abständen ( $t = 0.5$  und 5 Minuten) Aliquoten entnommen. Zusätzlich wurden anstelle des Oleylamins verschiedene andere Liganden ebenfalls für das Goldwachstum auf den Covellit-Nanoplättchen getestet, die in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Die Synthesen wurden mit den identischen Stoffmengen der jeweiligen Chemikalie wie im Syntheseansatz (Nr. 1) durchgeführt.

**Tabelle 4.3:** Eingesetzte Mengen ( $m_{\text{Ligand}}$ ) der verschiedenen Liganden sowie die entsprechenden Stoffmengen ( $n_{\text{Ligand}}$ ).

| Synthese | Ligand         | $m_{\text{Ligand}}$<br>(mg) | $n_{\text{Ligand}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) |
|----------|----------------|-----------------------------|--|
| Nr. 16   | Octadecylamin  | 41.0                        | 152  |
| Nr. 17   | Hexadecylamin  | 36.7                        | 152  |
| Nr. 18   | Dodecylamin    | 28.2                        | 152  |
| Nr. 19   | Octadecansäure | 43.2                        | 152  |
| Nr. 20   | Octadecanthiol | 43.6                        | 152  |

Zur Untersuchung der Funktion der Oxalsäure wurden zusätzlich Vergleichsexperimente durchgeführt, die in Tabelle 4.4 aufgeführt sind.

**Tabelle 4.4:** Eingesetzte Volumina an 70 %-igem Oleylamin ( $V_{\text{OAm}}$ ), Oxalsäure-Lösung (0.100 M) ( $V_{\text{OA}}$ ) und Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) ( $V_{\text{HAuCl}_4}$ ) mit den dazugehörigen Stoffmengen ( $n_i$ ) sowie die verwendete Reaktionszeit ( $t$ ).

| Synthese | $V_{\text{OAm}}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{OAm}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $V_{\text{OA}}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{OA}}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $V_{\text{HAuCl}_4}$<br>( $\mu\text{L}$ ) | $n_{\text{HAuCl}_4}$<br>( $\mu\text{mol}$ ) | $t$<br>(min) |
|----------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|--|---|---|--------------|
| Nr. 21   | 50.0                                  | 152                                     | 0.00                                 | 0.00                                   | 20.0                                      | 20.0  | 60           |
| Nr. 22   | 0.00                                  | 0.00                                    | 500                                  | 50.0                                   | 0.00                                      | 0.00  | 5.0          |
| Nr. 23   | 0.00                                  | 0.00                                    | 500                                  | 50.0                                   | 0.00                                      | 0.00  | 60           |

#### 4.5.2 Goldwachstum an transformierten Covellit-Nanoplättchen

Alle erforderlichen Syntheseschritte wurden in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Für die Synthese der Hybridstrukturen wurden zunächst eine Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und eine Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) hergestellt, indem 12.6 mg (0.100 mmol) Oxalsäure Dihydrat und 394 mg (1.00 mmol) Tetrachlorogoldsäure Trihydrat in jeweils 1.00 mL Methanol gelöst wurden. In einem 3 mL Braunglasfläschchen mit Magnetrührfisch wurden 100  $\mu\text{L}$  (10.0  $\mu\text{mol}$ ) der transformierten Covellit-Nanoplättchen (dispergiert in Toluol, aus Unterkapitel 4.4.2) sowie 2.40 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurden die Nanoplättchen nacheinander mit 50.0  $\mu\text{L}$  (152  $\mu\text{mol}$ ) 70 %-igem Oleylamin, 500  $\mu\text{L}$  (50.0  $\mu\text{mol}$ ) Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und 20.0  $\mu\text{L}$  (20.0  $\mu\text{mol}$ ) Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) versetzt. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung für 5 Minuten gerührt und im Anschluss bei 1605 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10.0 mL Toluol resuspendiert und erneut zentrifugiert. Abschließend wurde das Produkt in 100  $\mu\text{L}$  Toluol resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

#### 4.5.3 Goldwachstum an Djurleit-Nanoplättchen

Alle erforderlichen Syntheseschritte wurden in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Für die Synthese der Hybridstrukturen wurden zunächst eine Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und eine Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) hergestellt, indem 12.6 mg (0.100 mmol) Oxalsäure Dihydrat und 394 mg (1.00 mmol) Tetrachlorogoldsäure Trihydrat in jeweils 1.00 mL Methanol gelöst wurden. In einem 3 mL Braunglasfläschchen mit Magnetrührfisch wurden 100  $\mu\text{L}$  (10.0  $\mu\text{mol}$ ) der Djurleit-Nanoplättchen (dispergiert in Toluol, aus Unterkapitel 4.3.2) sowie 2.40 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurden die Nanoplättchen nacheinander mit 50.0  $\mu\text{L}$  (152  $\mu\text{mol}$ ) 70 %-igem Oleylamin, 500  $\mu\text{L}$  (50.0  $\mu\text{mol}$ ) Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und 20.0  $\mu\text{L}$  (20.0  $\mu\text{mol}$ ) Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) versetzt. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung für 5 Minuten gerührt und im Anschluss bei 1605 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10.0 mL Toluol resuspendiert und erneut zentrifugiert. Abschließend wurde das Produkt in 100  $\mu\text{L}$  Toluol resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

#### 4.5.4 Goldwachstum an $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen

Alle erforderlichen Syntheseschritte wurden in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht durchgeführt. Für die Synthese der Hybridstrukturen wurden zunächst eine Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und eine Tetra-

chlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) hergestellt, indem 12.6 mg (0.100 mmol) Oxalsäure Dihydrat und 394 mg (1.00 mmol) Tetrachlorogoldsäure Trihydrat in jeweils 1.00 mL Methanol gelöst wurden. In einem 3 mL Braunglasfläschchen mit Magnetrührfisch wurden 100  $\mu\text{L}$  (10.0  $\mu\text{mol}$ ) der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen (dispergiert in Toluol, aus Unterkapitel 4.4.1) sowie 2.40 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurden die Nanoplättchen nacheinander mit 50.0  $\mu\text{L}$  (152  $\mu\text{mol}$ ) 70 %-igem Oleylamin, 500  $\mu\text{L}$  (50.0  $\mu\text{mol}$ ) Oxalsäure-Lösung (0.100 M) und 20.0  $\mu\text{L}$  (20.0  $\mu\text{mol}$ ) Tetrachlorogoldsäure-Lösung (1.00 M) versetzt. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung für 5 Minuten gerührt und im Anschluss bei 1605 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10.0 mL Toluol resuspendiert und erneut zentrifugiert. Abschließend wurde das Produkt in 100  $\mu\text{L}$  Toluol resuspendiert und in der *Glovebox* unter Stickstoffatmosphäre gelagert.



## Kapitel 5

# Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Synthesemethode zur Herstellung von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen eigenständig konzipiert. Im Vordergrund stand dabei die Erzeugung von Hybridstrukturen ausgehend von Kupfersulfid-Nanoplättchen. Angestrebt wurde die Entwicklung eines Verfahrens, bei dem das Goldwachstum ausschließlich auf den Seitenflächen der zweidimensionalen Halbleiternanostruktur stattfindet und nicht auf den großen Basalflächen. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung ist bislang kein nasschemischer Ansatz für selektives Goldwachstum auf Kupfersulfid-Nanoplättchen in der Covellit-Modifikation bekannt.

Das vorliegende Kapitel ist in mehrere Abschnitte unterteilt. In den ersten beiden Abschnitten liegt der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung verschiedener Kupfersulfid-Nanoplättchen. Diese wurden durch unterschiedliche nasschemische Ansätze wie der *hot-injection* und der *heating-up* Methode, aber auch durch eine postsynthetische Modifikation der Nanoplättchen, beispielsweise durch eine Kristallphasenumwandlung des Kupfersulfids, hergestellt. Im dritten Abschnitt wird der eigenentwickelte Syntheseansatz präsentiert, der ein selektives Wachstum von Gold-Nanopartikeln auf Covellit-Nanoplättchen ermöglicht. Zu diesem Zweck werden die für die Synthese erforderlichen chemischen Komponenten (Goldvorläuferverbindung, Reduktionsmittel und Ligand) vorgestellt und der Zusammenhang zwischen der Variation der Verwendungsmenge der einzelnen Komponenten und dem Wachstumsverhalten des Goldes aufgezeigt. Zusätzlich wird die Nutzung unterschiedlicher Liganden betrachtet, um die Auswirkungen der Kettenlänge sowie der funktionellen Gruppe des Liganden in Bezug auf das Goldwachstum zu überprüfen. Abschließend wird im vierten Abschnitt das Goldwachstum auf den Covellit-Nanoplättchen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Synthese mit verschiedenen Messmethoden untersucht und darauf aufbauend ein Wachstumsmechanismus postuliert. Ergänzend wird die Relevanz der Kristallstruktur und Morphologie der Nanoplättchen für das selektive Wachstum von Gold durch eine Vergleichsstudie demonstriert.

## 5.1 Nasschemische Synthese von Kupfersulfid-Nanoplättchen

In dem vorliegenden Abschnitt werden zweidimensionale Kupfersulfid-Nanoplättchen unterschiedlicher Kristallstruktur vorgestellt, die mit verschiedenen nasschemischen Synthesemethoden hergestellt wurden.

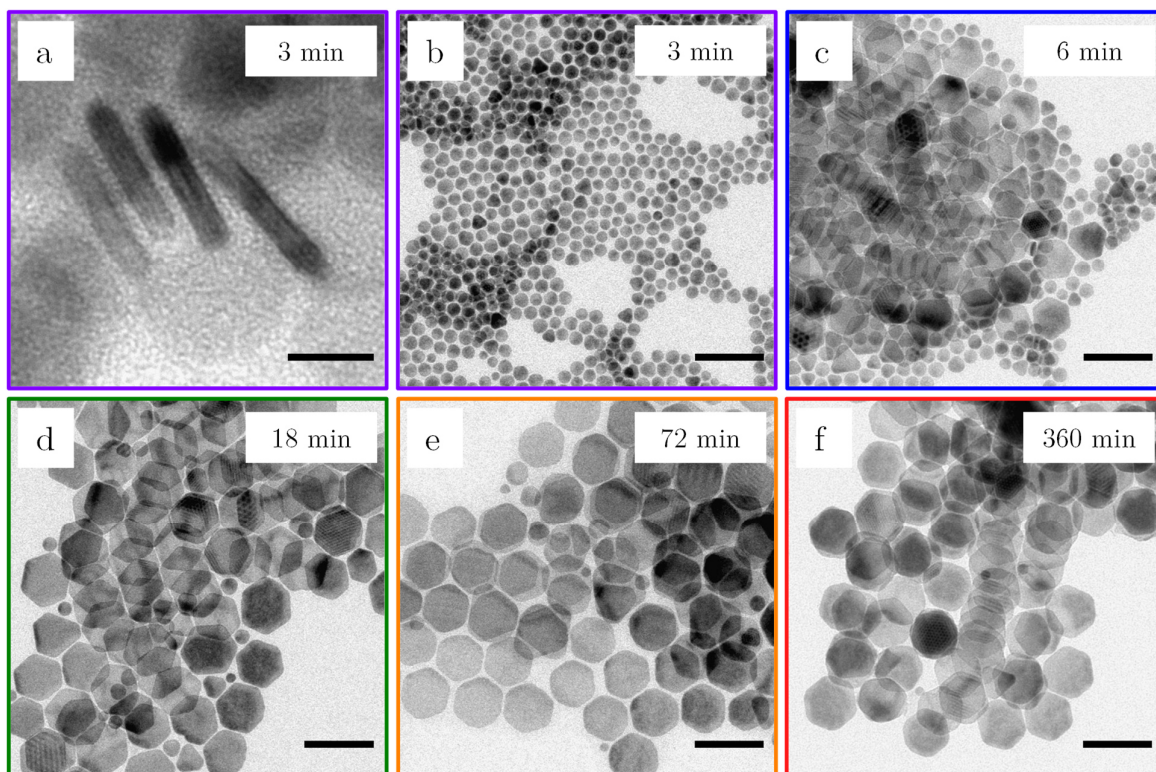
Da der Forschungsschwerpunkt in dieser Arbeit insbesondere auf der Covellit-Modifikation des Kupfersulfids liegt, wird zunächst eine umfassende Studie zur Darstellung und Charakterisierung dieser Nanoplättchen gezeigt. Diese lassen sich über einen *hot-injection* Ansatz erzeugen. Der laterale Durchmesser sowie die Dicke der Nanoplättchen wurden anhand von TEM-Aufnahmen ermittelt. Informationen über die Zusammensetzung der Elemente wurden durch EDX-Messungen gewonnen. Des Weiteren wurden Pulverröntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie genutzt, um Rückschlüsse auf die Kristallstruktur der Nanostrukturen zu ziehen. In diesem Zusammenhang konnten die äußeren Kristallfacetten der Nanoplättchen zusätzlich mittels HRTEM bestimmt werden, um die Orientierung der Einheitszelle innerhalb der Nanostruktur zu ermitteln. Um Aussagen über die optischen Eigenschaften der Nanoplättchen treffen zu können, wurden zusätzlich UV/Vis/NIR-Extinktionsmessungen durchgeführt. Im Anschluss daran wird die Darstellung und Charakterisierung von Djurleit-Nanoplättchen vorgestellt, die mittels *heating-up* Methode unter Verwendung der Einzelquelle-Vorläuferverbindung (engl.: *single-source-precursor*) Kupferthiocyanat hergestellt wurden.

### 5.1.1 Darstellung und Charakterisierung von Covellit-Nanoplättchen

Die Herstellung der monodispersen Covellit-Nanoplättchen erfolgte nach der Vorschrift von Wu *et al.*<sup>108</sup>. Mittels eines nasschemischen Syntheseansatzes (*hot-injection* Methode), bei dem eine Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung in eine heiße Lösung aus Oleylamin und Kupferdichlorid injiziert wird, konnten zweidimensionale Kupfersulfid-Nanoplättchen, die in der Covellit-Modifikation kristallisieren, erhalten werden. Die Synthese der Nanostrukturen ist nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden nach der Injektion abgeschlossen. Abbildung 5.1 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen von Aliquoten, die zu verschiedenen Zeitpunkten der Nanoplättchenbildung aufgenommen wurden. Die Bestimmung der Durchmesser- und Dickenverteilung erfolgte auf der Grundlage der TEM-Aufnahmen. Die Histogramme sind im Anhang A1 - A3 aufgeführt. Für die Ermittlung des lateralen Durchmessers der hexagonal geformten Nanoplättchen wurde der Abstand zwischen den



gegenüberliegenden Seitenflächen betrachtet.



**Abbildung 5.1:** TEM-Aufnahmen von Aliquoten, die während der Synthese der Covellit-Nanoplättchen von (a und b) 3 Minuten bis (f) 360 Minuten ((c) 6 Minuten, (d) 18 Minuten, (e) 72 Minuten) nach Zugabe der Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung in eine heiße Lösung aus Oleylamin und Kupferdichlorid entnommen wurden. (Maßstabsbalken für (a): 10 nm und für (b - f): 100 nm).

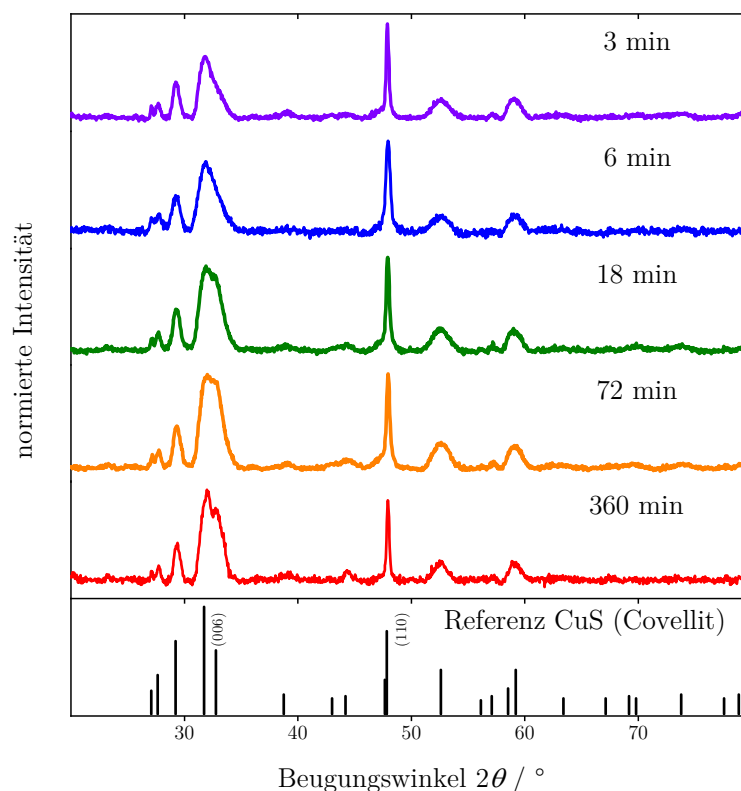
In Übereinstimmung mit dem von Lesyuk *et al.*<sup>148</sup> postulierten Wachstumsmechanismus kommt es zu Beginn der Synthese zu einer abrupten Bildung kreisförmiger Nanoplättchen (siehe Abbildung 5.1(b)) mit einem lateralen Durchmesser von  $17.5 \pm 4.1$  nm, die im weiteren Verlauf der Reaktion zu größeren hexagonal geformten Strukturen heranwachsen. Der Abstand zwischen den auf der Seite liegenden Nanoplättchen (in Abbildung 5.1(a)) beträgt ungefähr 1.6 nm. Diese interpartikuläre Distanz kann auf die Oberflächenliganden zurückgeführt werden. Da die gezeigten Nanoplättchen durch eine nasschemische Synthese hergestellt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Nanostrukturen eine Ligan­denhülle aus Oleylamin mit einer Dicke von bis zu  $20 \text{ \AA}$ <sup>235</sup> aufweisen. Ähnliche Beobach­ tungen lassen sich in den TEM-Aufnahmen von zweidimensionalen Zirkoniumdisulfid-Na­ noplättchen von Jang *et al.*<sup>236</sup> feststellen. Mit fortschreitender Reaktionszeit (6 bis 360 Mi­ nuten) nimmt die Nachschubrate an Monomeren für das Plättchenwachstum ab und die weitere Reifung erfolgt auf Kosten der kleineren kreisförmigen Nanoplättchen. Infolge des Reifungsprozesses scheinen sich die kleineren kreisförmigen Nanoplättchen vorrangig

aufzulösen, während die größeren kreisförmigen Nanoplättchen verbleiben, sodass der durchschnittliche laterale Durchmesser auf  $23.6 \pm 4.9$  nm zunimmt, während die Gesamtzahl der kreisförmigen Nanoplättchen abnimmt. Darüber hinaus wird im Verlauf der Reaktion eine morphologische Umwandlung der größeren kreisförmigen Nanoplättchen zu hexagonal geformte Nanoplättchen beobachtet. Diese Strukturen wachsen dabei weiter, bis das Wachstum schließlich die Sättigung erreicht und zum Stillstand kommt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit werden hexagonal geformten Nanoplättchen mit einem durchschnittlichen lateralen Durchmesser von  $71.5 \pm 7.1$  nm und einer durchschnittlichen Dicke von  $4.7 \pm 1.0$  nm erhalten. Die ICP-MS-Messung des Kupfergehalts zeigt, dass mit dem gewählten Syntheseverfahren eine Ausbeute von 94 % erzielt wird. Die Elementzusammensetzung der einzelnen Aliquoten wurde mittels EDX-Messungen bestimmt. Das jeweilige Kupfer-Schwefel-Verhältnis der einzelnen Proben ist in Tabelle 5.1 und die entsprechenden EDX-Spektren sind in Anhang A4 aufgeführt. Die Messungen belegen, dass die Nanostrukturen ausschließlich aus Kupfer und Schwefel bestehen. Tabelle 5.1 zeigt, dass das Kupfer-Schwefel-Verhältnis innerhalb der Nanostrukturen während der Synthese annähernd bei 1:1 blieb. Zudem liefert die Stöchiometrie bereits erste Hinweise auf die gewünschte Covellit-Modifikation.<sup>174,176</sup>

**Tabelle 5.1:** Elementzusammensetzung von Aliquoten, die während der Synthese von Covellit-Nanoplättchen 3 Minuten bis 360 Minuten nach Zugabe der Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung zur heißen Lösung aus Oleylamin und Kupferdichlorid entnommen wurden.

| Reaktionszeit<br>(min) | Kupfer<br>(At%) | Schwefel<br>(At%) |
|------------------------|-----------------|-------------------|
| 3                      | 50.2            | 49.8              |
| 6                      | 50.1            | 49.9              |
| 18                     | 50.5            | 49.5              |
| 72                     | 50.1            | 49.9              |
| 360                    | 50.2            | 49.8              |

Für eine genauere Untersuchung der Kristallstruktur wurden von allen Proben zusätzlich Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen. Die in Abbildung 5.2 dargestellten Diffraktogramme zeigen mehrere Reflexe im Bereich zwischen  $20^\circ$  und  $80^\circ$ . Analog zu den Ergebnissen der EDX-Messungen sind die Diffraktogramme der Aliquoten untereinander sehr ähnlich. Die Positionen aller Reflexe stimmen mit denen der Referenzkarte für die Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) überein, wodurch bestätigt werden kann, dass die Nanostrukturen in dieser Kristallstruktur vorliegen. Darüber hinaus lassen sich aus den Reflexintensitäten Rückschlüsse auf die Häufigkeit der Netzebenen im Kristallgitter, aber auch auf Textureffekte infolge einer bevorzugten Ausrichtung anisotroper Nanostrukturen auf dem Träger ziehen.

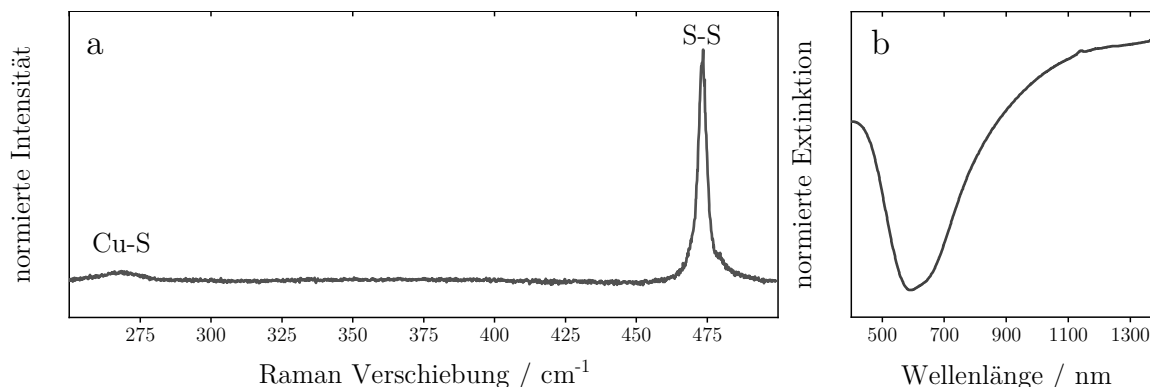


**Abbildung 5.2:** Pulverröntgendiffraktogramme von Aliquoten, die während der Synthese der Covellit-Nanoplättchen 3 Minuten bis 360 Minuten nach der Zugabe der Schwefel-Oleylamin-Vorläuferverbindung zu einer heißen Lösung aus Oleylamin und Kupferdichlorid entnommen wurden und die entsprechende Referenzkarte der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464). Jedes Diffraktogramm wurde auf sein jeweiliges Intensitätsmaximum normiert.

Entsprechend der Literatur handelt es sich bei der Covellit-Modifikation um eine geschichtete Kristallstruktur, die aus mehreren Dreischichten besteht, wobei die jeweiligen Dreischichten durch Disulfidbrücken entlang der  $c$ -Achse miteinander verbunden sind.<sup>192</sup> Die (001)-Netzebenen verlaufen entlang der  $c$ -Achse der Einheitszelle, weshalb dünnere Nanoplättchen eine geringe Häufigkeit der (001)-Netzebenen aufweisen, während die (110)-Netzebenen, die senkrecht zu diesen verlaufen, mit zunehmendem lateralen Durchmesser häufiger auftreten. Die gemessenen Pulverröntgendiffraktogramme zeigen, dass der (110)-Reflex bei 48.05 ° die relativ höchste Intensität aufweist und mit fortschreitender Reaktionszeit abnimmt, während der (006)-Reflex bei 32.90 ° zu Beginn der Reaktionszeit (3 Minuten) nur als schmale Schulter sichtbar ist und zunehmend ausgeprägt erscheint. Allerdings ist ein umgekehrter Trend zu erwarten, da ein bevorzugtes Wachstum in der lateralen Ebene der Plättchen zu einem stärkeren Anstieg der Intensität des (110)-Reflexes im Vergleich zum (006)-Reflex führen sollte. Eine mögliche Erklärung für diesen Verlauf ist, dass mit zunehmender Größe der Nanoplättchen diese bevorzugt mit der Basalfläche auf den Träger

aufgebracht werden. Infolgedessen nimmt die Intensität des (110)-Reflexes aufgrund des Textureffekts während der Messung trotz eines zunehmenden lateralen Durchmessers der Nanoplättchen ab.

Um einen tieferen Einblick in die strukturellen und optischen Eigenschaften des Produkts zu erhalten, wurden zusätzlich Raman- und UV/Vis/NIR-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.3).



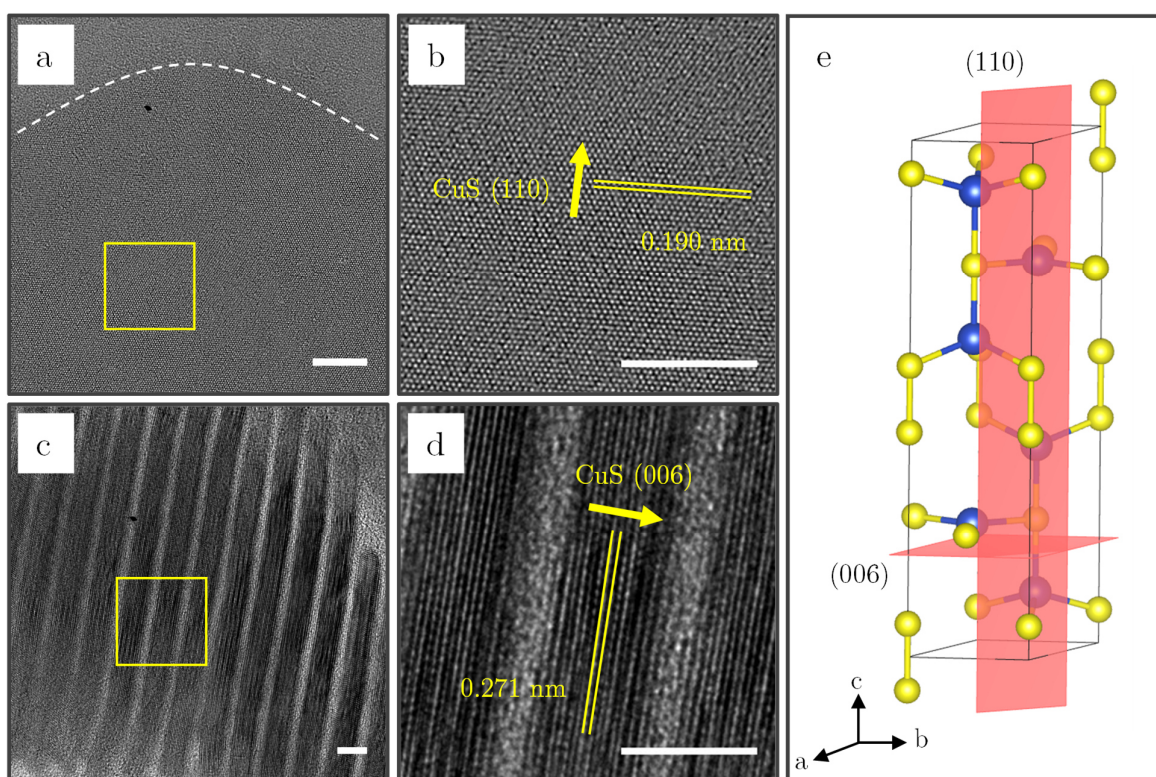
**Abbildung 5.3:** (a) Raman-Spektrum und (b) UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum von hexagonal geformten Covellit-Nanoplättchen. Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5).

Das Raman-Spektrum der hexagonal geformten Covellit-Nanoplättchen in Abbildung 5.3(a) zeigt insgesamt zwei Signale, die den Raman-Moden der Kupfersulfid-Modifikation Covellit zugeordnet werden können.<sup>237</sup> Das ausgeprägte Raman-Signal bei  $474.0\text{ cm}^{-1}$  entspricht hierbei der  $A_{1g}$ -Mode der Schwefel-Schwefel-Bindungen. Das Signal resultiert hierbei ausschließlich aus den Disulfidbrücken, die sich zwischen den Dreischichten des Covellits befinden und zwei Drittel aller Schwefelatome ausmachen. Die Intensität des Signals ist dabei proportional zur Anzahl dieser Bindungen.<sup>196,238</sup> Die geringfügige Verschiebung von  $1.0\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Signal des *bulk* Materials ist wahrscheinlich auf die geringere Größe der Nanostrukturen zurückzuführen. Des Weiteren wird ein schwaches breites Signal bei  $267.1\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, welches der Schwingungsmode der Kupfer-Schwefel-Bindung entspricht.

Kupfersulfid ist ein typischer p-Typ-Halbleiter und besitzt in der Covellit-Modifikation eine direkte Bandlücke von  $2.5\text{ eV}$  ( $496\text{ nm}$ )<sup>209</sup>. Die Dispersion der Nanoplättchen hat in Toluol eine dunkelgrüne Farbe (siehe Anhang A6). Ein repräsentatives Extinktionsspektrum im Messbereich zwischen  $400\text{ nm}$  und  $1400\text{ nm}$  von den vorgestellten hexagonal geformten Nanoplättchen ist in Abbildung 5.3(b) dargestellt. Das Spektrum enthält ein Maximum bei  $400\text{ nm}$  und eine breite LSPR-Bande im nahen Infrarotbereich ab  $700\text{ nm}$ , die

für Covellit charakteristisch ist. Das erste Maximum im UV/Vis-Bereich zeigt eine Blauverschiebung von 90 nm im Vergleich zum Spektrum des *bulk* Materials.<sup>115</sup> Allerdings kann nicht eindeutig bestätigt werden, ob die Verschiebung auf eine Quantisierung der Nanopartikel zurückzuführen ist oder ob sie stattdessen aus der Interbandabsorption resultiert, da die Analyse der TEM-Aufnahmen eine durchschnittliche Plättchendicke von  $4.7 \pm 1.0$  nm ergab und der Exziton-Bohr-Radius bei Covellit zwischen 3 nm und 5 nm<sup>239</sup> liegt.

Um genauere strukturelle Informationen über die Nanoplättchen zu erhalten, wurden HRTEM-Aufnahmen von einem einzelnen Nanoplättchen, das flach auf dem TEM-Gitter lag und von gestapelten Nanoplättchen senkrecht zum TEM-Gitter aufgenommen (siehe Abbildung 5.4). Hierdurch sollen sowohl Rückschlüsse auf die Orientierung der Einheitszelle des Covellits innerhalb der Nanoplättchen sowie auf die bevorzugte Wachstumsrichtung der Nanostruktur gezogen werden, als auch die Strukturen auf ihre Einkristallinität geprüft werden.



**Abbildung 5.4:** HRTEM-Aufnahmen von (a) einem einzelnen Covellit-Nanoplättchen, das flach auf dem TEM-Gitter liegt und von (b) gestapelten Nanoplättchen, die seitlich auf dem TEM-Gitter angeordnet sind sowie HRTEM-Nahaufnahmen der markierten Bereiche in (b) Abbildung 5.4(a) und (d) Abbildung 5.4(c). Zusätzlich ist die Einheitszelle der Covellit-Modifikation in (e) mit der entsprechenden (110)- und (006)-Netzebene dargestellt. Gelbe Kugel: Schwefel-Anion, blaue Kugel: Kupfer-Kation. (Maßstabsbalken: 5 nm).

Abbildung 5.4(a) zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Ecke eines einzelnen, hexagonal geformten Nanoplättchens, das flach auf dem TEM-Gitter liegt. Um eine genauere Darstellung der Oberflächenatome auf der Basalfläche zu erhalten, ist in Abbildung 5.4(b) zusätzlich eine HRTEM-Nahaufnahme des Bereichs gezeigt, der in Abbildung 5.4(a) gekennzeichnet ist. Um auch die Seitenflächen der Nanoplättchen zu untersuchen, wurden (c) HRTEM-Aufnahmen sowie (d) HRTEM-Nahaufnahmen von senkrecht zum TEM-Gitter gestapelten Nanoplättchen aufgenommen. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Netzebenen in den HRTEM-Nahaufnahmen eingezeichnet. Auf der Basalfläche der Nanoplättchen ist eine vollständige Anordnung der einzelnen Atome zu erkennen, ohne Gitterdefekte durch Leerstellen, größere oder kleinere Substitutionsatome und zusätzliche Zwischengitteratome. In den Nahaufnahmen wurde ein Netzebenenabstand von 0.190 nm bei den einzelnen flachen Nanoplättchen und 0.271 nm bei den gestapelten Nanoplättchen gemessen. Der ermittelte Netzebenenabstand zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Netzebenenabstand zwischen den (110)-Netzebenen (0.190 nm) und den (006)-Netzebenen (0.272 nm) des Covellits (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Wachstum der Covellit-Nanoplättchen vorzugsweise senkrecht zur  $\langle 001 \rangle$ -Richtung erfolgt. In diesem Fall müssten die (006)-Netzebenen entlang der  $c$ -Achse innerhalb der Einheitszelle angeordnet sein, während die (110)-Netzebenen senkrecht dazu verlaufen. In Einklang mit dem Kugel-Stab-Modell für hexagonal geformte Covellit-Nanoplättchen, welches von Wang *et al.*<sup>240</sup> veröffentlicht wurde und für trigonale Covellit-Nanoblätter von Lesyuk *et al.*<sup>148</sup> resultiert aus dieser Ausrichtung der Einheitszellen innerhalb der zweidimensionalen Nanostrukturen, dass die für Covellit charakteristischen Disulfidbrücken ausschließlich an den Seitenflächen exponiert vorliegen. Im Jahre 2017 veröffentlichten Morales-García *et al.*<sup>241</sup> berechnete Oberflächenenergien der niedrig indizierten Oberflächen des Covellits in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . Sie konnten zeigen, dass die (001)-Oberfläche die niedrigste Oberflächenenergie mit  $0.26 \text{ J/m}^2$  hat, während die (110)-Oberfläche eine höhere Oberflächenenergie von  $0.38 \text{ J/m}^2$  aufweist. Mithilfe dieser berechneten Energien lassen sich die Wachstumsraten in den jeweiligen kristallographischen Richtungen ableiten. Dementsprechend ist die Wachstumsrate in der  $\langle 001 \rangle$ -Richtung im Vergleich zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung niedrig. Aus diesem Grund ist das Wachstum entlang der Basalflächen aufgrund der niedrigen Wachstumsrate langsamer, während das Wachstum entlang der Seitenflächen mit einer höheren Wachstumsrate besonders schnell voranschreitet, wodurch sich schließlich eine zweidimensionale Form der Nanostruktur ergibt.

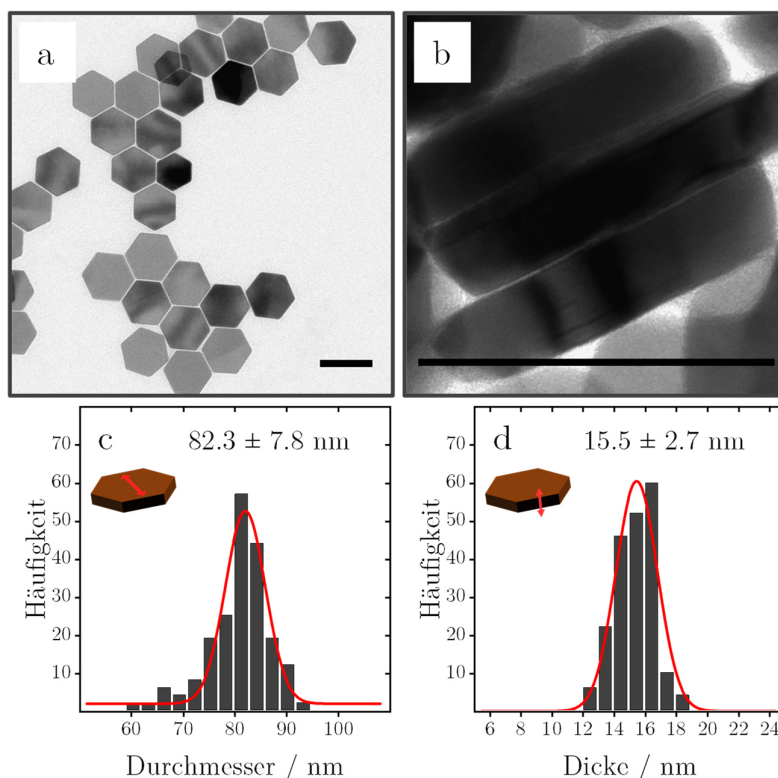
Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel gezeigt, dass es möglich ist, monodisperse Covellit-Nanoplättchen mit einem Durchmesser von  $71.5 \pm 7.1 \text{ nm}$  und einer Dicke von  $4.7 \pm 1.0 \text{ nm}$  mit dem nasschemischen Syntheseverfahren von Wu *et al.*<sup>108</sup> herzustellen. Die

gemessenen Raman-, EDX- und UV/Vis/NIR-Spektren sowie das Pulverröntgendiffraktogramm konnten bestätigen, dass die Nanoplättchen in der Covellit-Modifikation vorliegen. Abschließend wurde mittels HRTEM-Aufnahmen die Orientierung der Einheitszelle des Covellits innerhalb der Nanoplättchen bestimmt, wodurch Informationen über die Wachstumsrichtungen und die äußeren Kristalloberflächen erhalten wurden.

### 5.1.2 Darstellung und Charakterisierung von Djurleit-Nanoplättchen

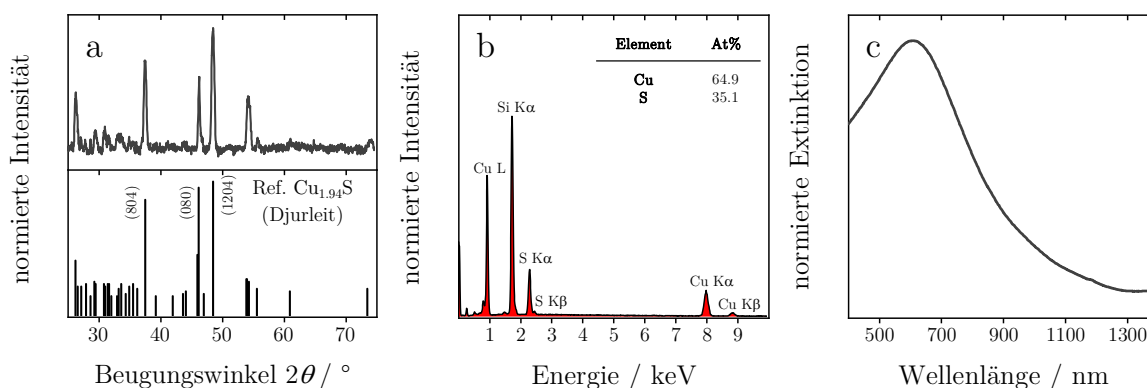
Die Herstellung der monodispersen Djurleit-Nanoplättchen erfolgte nach dem Verfahren von Yoon *et al.*<sup>233</sup>. Mittels eines nasschemischen Syntheseansatzes (*heating-up* Methode), bei dem Kupferthiocyanat in Oleylamin bei Raumtemperatur suspendiert und die Lösung anschließend schlagartig erhitzt wird, konnten zweidimensionale Kupfersulfid-Nanoplättchen erhalten werden, die in der Djurleit-Modifikation kristallisieren. Die Synthese der Nanostrukturen ist nach 30 Minuten Reaktionszeit abgeschlossen. Das Kupferthiocyanat fungiert während der Synthese als *single-source-precursor*, der sich in Lösung bei hohen Temperaturen zersetzt und die für die Herstellung des Kupfersulfids erforderlichen Kupfer- und Schwefel-Ionen zur Verfügung stellt. Abbildung 5.5(a) und (b) zeigen repräsentative TEM-Aufnahmen der Djurleit-Nanoplättchen, die flach und seitlich gestapelt auf dem TEM-Gitter liegen. Die Durchmesser- und Dickenverteilung wurden anhand der TEM-Aufnahmen bestimmt und sind in Abbildung 5.5(c) und (d) dargestellt.

Die Aufnahmen zeigen, dass hexagonal geformte Nanoplättchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $82.3 \pm 7.8$  nm und einer durchschnittlichen Dicke von  $15.5 \pm 2.7$  nm hergestellt wurden. Um den lateralen Durchmesser der hexagonal geformten Nanoplättchen zu bestimmen, wurde der Abstand zwischen den gegenüberliegenden Seitenflächen betrachtet. Des Weiteren sind auf den Aufnahmen keine Nebenprodukte oder andere morphologisch unterschiedliche Nanostrukturen zu erkennen. Die zweidimensionale Form der Nanostrukturen lässt sich an den senkrecht zum TEM-Gitter gestapelten Strukturen erkennen. Ähnlich wie bei den in Unterkapitel 5.1.1 gezeigten Covellit-Nanoplättchen kann auch bei den Djurleit-Nanoplättchen davon ausgegangen werden, dass aufgrund des gewählten nasschemischen Syntheseansatzes eine passivierende Ligandenhülle aus Oleylamin auf den Plättchen vorliegt. Die Stapelanordnung kann hier auf eine Wechselwirkung zwischen den Alkylketten der Liganden zurückgeführt werden, ähnlich wie sie bereits von Jang *et al.*<sup>236</sup> für Zirkoniumdisulfid-Nanoplättchen mit Oleylamin als Oberflächenligand gezeigt wurde.<sup>242</sup> Dabei dringen die Oberflächenliganden der Nanoplättchen scheinbar zum Teil in die Ligandenschicht des benachbarten Nanoplättchens hinein und sorgen so für eine Stapelung der Plättchen. Die Interaktion zwischen den Liganden ist nicht kovalenter Natur, sondern beruht auf Van-der-Waals-Kräften, weshalb diese Überstrukturen durch Ultraschallbehandlung in Lösung aufgetrennt werden können.



**Abbildung 5.5:** TEM-Aufnahmen von Djurleit-Nanoplättchen, die (a) flach auf dem TEM-Gitter und (b) seitlich auf dem TEM-Gitter gestapelt vorliegen und die entsprechenden Größenhistogramme des (c) Durchmessers und (d) der Dicke. (Maßstabsbalken: 100 nm).

Um weitere Informationen über die strukturellen und optischen Eigenschaften der Djurleit-Nanoplättchen zu erhalten, wurden zusätzlich PXRD-, EDX und UV/Vis/NIR-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.6).



**Abbildung 5.6:** (a) Pulverröntgendiffraktogramm, (b) EDX-Spektrum und (c) UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum von hexagonal geformten Djurleit-Nanoplättchen sowie die dazugehörige Referenzkarte von der Kupfersulfid-Modifikation Djurleit (ICSD-Nr.: 00-023-0959). Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5).



Abbildung 5.6(a) zeigt ein aufgenommenes Pulverröntgendiffraktogramm der hexagonal geformten Djurleit-Nanoplättchen. Die Referenzkarte für die Kupfersulfid-Modifikation Djurleit (ICSD-PDF-Nr.: 00-023-0959) ist ebenfalls aufgeführt. Beim Vergleich der gemessenen Reflexe mit denen der Referenzkarte wird deutlich, dass die Nanoplättchen in der Djurleit-Modifikation vorliegen, da alle Reflexe übereinstimmen. Im Diffraktogramm ist zu erkennen, dass der (804)-Reflex bei  $37.62^\circ$ , der (080)-Reflex bei  $46.31^\circ$  und der (1204)-Reflex bei  $48.65^\circ$  die höchsten Intensitätswerte aufweisen, was mit der Referenz übereinstimmt. Allerdings gibt es Unterschiede in der relativen Intensität zwischen den drei Reflexen gegenüber der Referenzkarte. Der (080)-Reflex ist im Verhältnis zu den beiden anderen Reflexen niedriger. Liu *et al.*<sup>234</sup> veröffentlichten im Jahre 2017 HRTEM-Aufnahmen von Djurleit-Nanoplättchen und zeigten, dass die (804)-Netzebenen entlang der Basalflächen verlaufen, sodass dünnere Nanoplättchen eine geringere Häufigkeit dieser Netzebene aufweisen, während die (080)-Netzebenen senkrecht zur Basalfläche entlang der Seitenflächen vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass die hier beobachtete Abweichung der relativen Reflexintensität im Pulverröntgendiffraktogramm auf einen Textureffekt während der Messung zurückzuführen ist, der durch die Anisotropie der Nanoplättchen verursacht wird. Aus dem EDX-Spektrum der hexagonal geformten Nanoplättchen in Abbildung 5.6(b) lässt sich ein Kupfer-Schwefel-Verhältnis von etwa 1.94:1 ablesen, mit 64.9 At% zu 35.1 At%. Dies stimmt mit der Kupfer-Schwefel-Stöchiometrie des Djurleits überein und unterstützt die PXRD-Messergebnisse aus Abbildung 5.6(a). Abbildung 5.6(c) enthält ein Extinktionsspektrum der Djurleit-Nanoplättchen im Bereich zwischen 400 nm und 1400 nm. Bei 607 nm liegt ein Extinktionsmaximum vor. Von diesem Maximum aus nimmt die Extinktion zu niedrigeren Wellenlängen progressiv ab. Das Gleiche gilt für die Extinktion bei höheren Wellenlängen. Im Vergleich zum UV/Vis/NIR-Spektrum der hexagonal geformten Covellit-Nanoplättchen aus Unterkapitel 5.1.1 lässt sich bei dieser Probe die LSPR-Bande im NIR-Bereich nicht erkennen. Der Grund für dieses Ergebnis wurde von Kalanur *et al.*<sup>243</sup> bereits im Jahre 2017 erläutert. Mit zunehmendem Kupfer-Schwefel-Verhältnis sinkt die Lochkonzentration in der Kupfersulfid-Nanostruktur. Die Verringerung der freien Ladungsträger führt wiederum zu einer Abnahme der LSPR-Bande im NIR-Bereich.

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel gezeigt werden, dass es möglich ist, einheitliche Djurleit-Nanoplättchen mit einem Durchmesser von  $82.3 \pm 7.8$  nm und einer Dicke von  $15.5 \pm 2.7$  nm mithilfe der nasschemischen Synthesevorschrift von Yoon *et al.*<sup>233</sup> herzustellen. Das aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm und das EDX-Spektrum bestätigen, dass es sich bei dem Produkt um reines Djurleit handelt. Abschließend wurden die optischen Eigenschaften mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersucht. Anhand des UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrums konnte nachgewiesen werden, dass im Gegensatz zu

den zuvor gezeigten Covellit-Nanoplättchen die Djurleit-Nanoplättchen keine plasmonischen Eigenschaften im NIR-Bereich aufweisen. Dies ist zurückzuführen auf die niedrige Lochkonzentration im Material, die durch das hohe Kupfer-Schwefel-Verhältnis verursacht wird.

## 5.2 Kristallphasenumwandlung an Kupfersulfid-Nanoplättchen

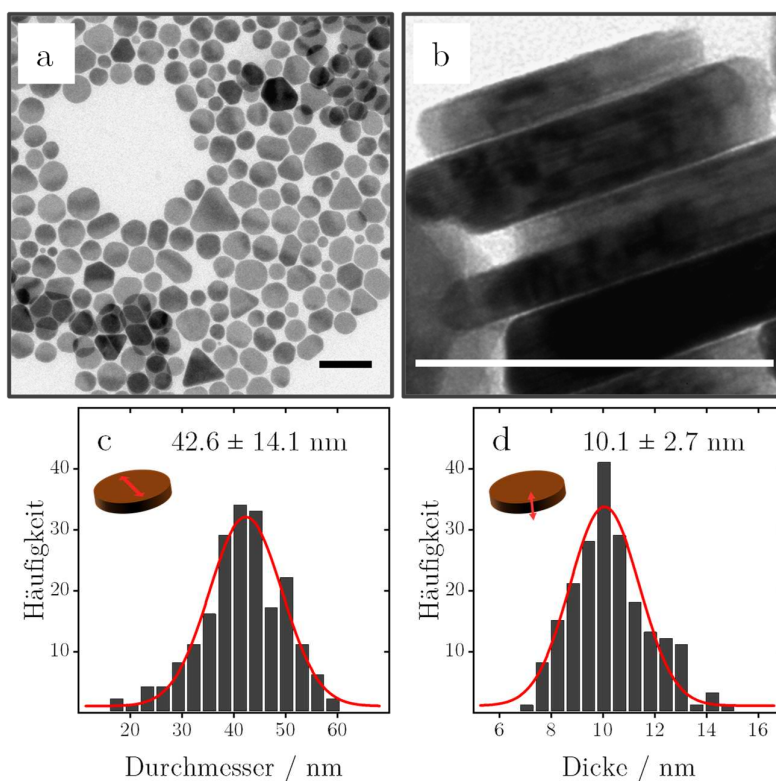
In diesem Unterkapitel werden zwei mögliche nasschemische Ansätze vorgestellt, mit denen das Kupfer-Schwefel-Verhältnis von bereits nasschemisch hergestellten Kupfersulfid-Nanoplättchen postsynthetisch modifiziert werden kann, um die Kristallstruktur der Nanoplättchen und damit auch die strukturellen und optischen Eigenschaften des Materials zu verändern. Ziel ist es, eine alternative nasschemische Vorgehensweise aufzuzeigen, um verschiedene Kupfersulfid-Modifikationen als Nanostrukturen zu erhalten, ohne einen direkten Syntheseansatz, wie in Unterkapitel 5.1 gezeigt, nutzen zu müssen.

Zunächst wird in diesem Abschnitt das Verfahren zur Umwandlung der in Unterkapitel 5.1.1 hergestellten Covellit-Nanoplättchen in  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen vorgestellt, wobei das Kupfer-Schwefel-Verhältnis erhöht wird. Anschließend wird ein umgekehrter Ansatz zur Senkung dieses Verhältnisses durch die Umwandlung von Djurleit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.2) zu Covellit-Nanoplättchen präsentiert. Für beide Ansätze wurden verschiedene Messmethoden verwendet, um den Erfolg der Kristallphasenumwandlung zu überprüfen. Der laterale Durchmesser und die Dicke der Nanoplättchen wurden aus TEM-Aufnahmen ermittelt. Informationen über die Elementzusammensetzung wurden aus EDX-Messungen erhalten. Zusätzlich wurde PXRD eingesetzt, um die Kristallstruktur der einzelnen Produkte zu charakterisieren. Um eine Aussage über die optischen Eigenschaften der Nanoplättchen treffen zu können, wurden UV/Vis/NIR-Extinktionsmessungen durchgeführt.

### 5.2.1 Umwandlung von Covellit-Nanoplättchen zu $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen

Die Herstellung der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen erfolgte nach dem Verfahren von Liu *et al.*<sup>193</sup>. Mittels einer Kristallphasenumwandlung, bei der in Chloroform dispergierte Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) in eine heiße Lösung aus Oleylamin und 1-Dodecanthiol injiziert werden, wurden zweidimensionale Kupfersulfid-Nanoplättchen erhalten, die in der  $\beta$ -Chalkosin-Modifikation vorliegen. Die Kristallphasenumwandlung der

Nanostrukturen ist nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten nach der Injektion abgeschlossen. Abbildung 5.7(a) und (b) zeigen repräsentative TEM-Aufnahmen der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen, die flach und seitlich gestapelt auf dem TEM-Gitter liegen. Die Bestimmung der Durchmesser- und der Dickenverteilung erfolgte auf der Grundlage der TEM-Aufnahmen und sind in Abbildung 5.7(c) und (d) dargestellt.

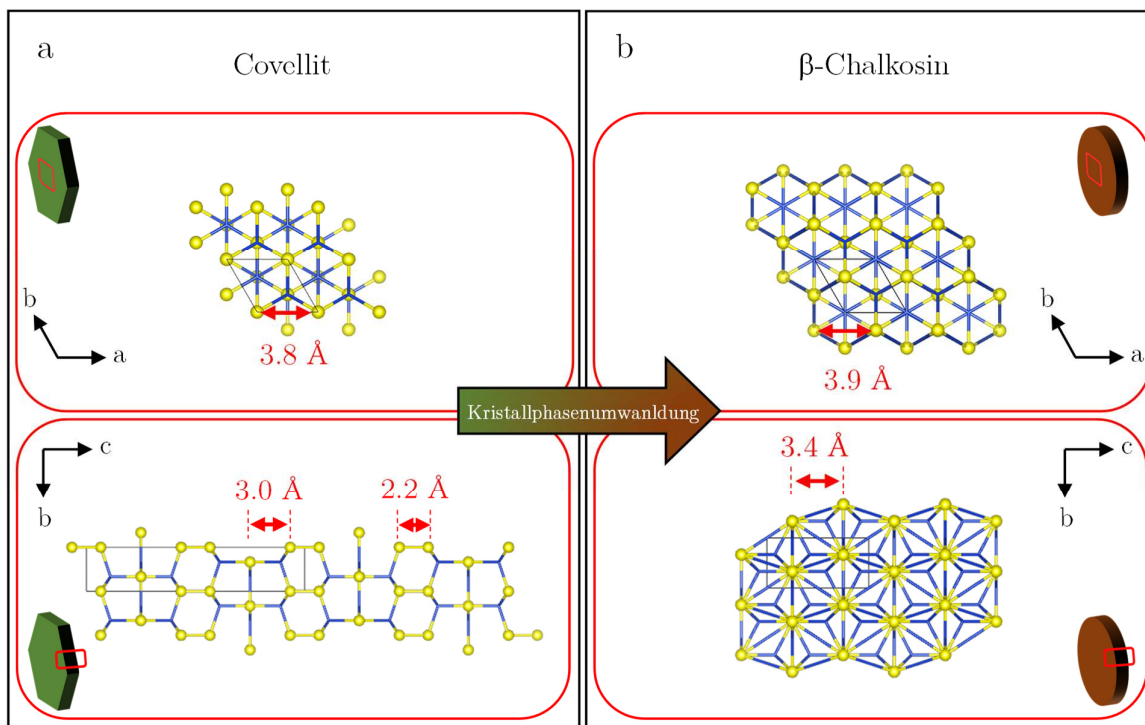


**Abbildung 5.7:** TEM-Aufnahmen von  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen, die (a) flach und (b) seitlich auf dem TEM-Gitter vorliegen sowie die entsprechenden Größenhistogramme vom (c) Durchmesser und der (d) Dicke. (Maßstabsbalken: 100 nm).

In Abbildung 5.7(a) und (b) wird deutlich, dass die Kristallphasenumwandlung von Covellit zu  $\beta$ -Chalkosin zu einer morphologischen Veränderung der Nanoplättchen führt. Eine Zunahme der Dicke, eine Abnahme des lateralen Durchmessers sowie eine Abrundung der Ecken der Nanoplättchen infolge der Kristallphasenumwandlung sind zu beobachten. Es gibt verschiedene Erklärungsmodelle für den allgemeinen Mechanismus der Kristallphasenumwandlung sowie zur Rolle von 1-Dodecanthiol.<sup>193,244</sup>

Ein möglicher Ansatz wurde von Liu *et al.*<sup>193</sup> im Jahre 2017 veröffentlicht. Zur Veranschaulichung der Kristallphasenumwandlung wurde diese in Abbildung 5.8 anhand der Kristallstrukturen des Covellits und des  $\beta$ -Chalkosins schematisch dargestellt. Wie zu erkennen ist, erfolgt die Umwandlung des ursprünglich hexagonalen Covellits mit (001)-Basisebene in hexagonales  $\beta$ -Chalkosin ebenfalls mit (001)-Basisebene. Beide Modifikationen weisen die

identische Raumgruppe  $P6_3/mmc$  auf, wobei entlang der (001)-Netzebene alle Kupferatome und Schwefelatome in beiden Kristallstrukturen hexagonal angeordnet vorliegen. Der Abstand zwischen den Schwefelatomen entlang dieser Ebene beträgt bei  $\beta$ -Chalkosin  $3.9 \text{ \AA}$ <sup>193</sup> und ist damit nur 2.6 % größer als beim Covellit ( $3.8 \text{ \AA}$ )<sup>193</sup>, weshalb eine Umwandlung mit minimalen Änderungen für die Atome im Schwefeluntergitter möglich ist. Dieses Erklärungsmodell konnte 2021 durch die Studie von Chen *et al.*<sup>182</sup> zusätzlich bekräftigt werden.

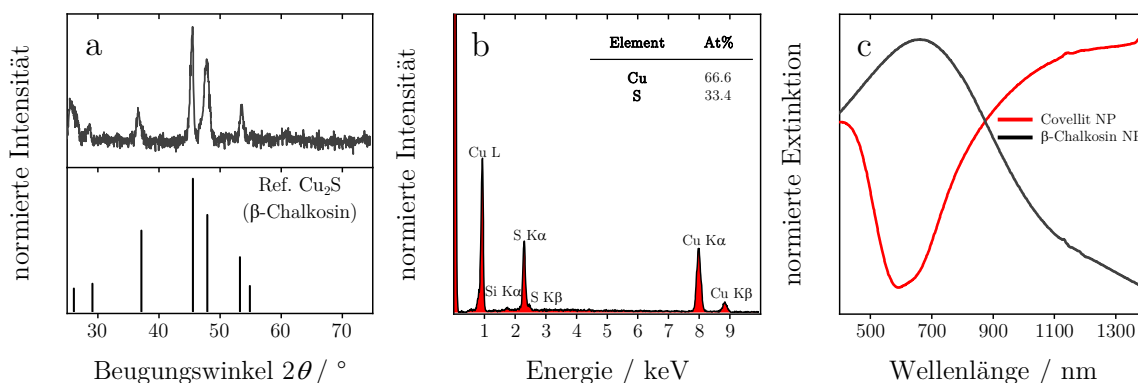


**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung der Kristallphasenumwandlung von der (a) Covellit-Kristallstruktur zu der (b)  $\beta$ -Chalkosin-Kristallstruktur. Gelbe Kugel: Schwefel-Anion. Zur besseren Übersicht ist Kupfer in den Kristallstrukturen nicht aufgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mit VESTA erstellt (kristallografische Daten ICSD-PDF-Nr.: Covellit (00-006-0464) und  $\beta$ -Chalkosin (00-072-2276)).

Die Umwandlung der Kristallstruktur in Lösung bei hohen Temperaturen durch die Zugabe von 1-Dodecanethiol zu Covellit-Nanoplättchen beruht auf zwei Aspekten. Zum einen wird angenommen, dass das 1-Dodecanthiol während der Reaktion als Reduktionsmittel fungiert und die Disulfidbrücken des Covellits aufbricht, sodass sich das Kupfer aufgrund seiner hohen Mobilität innerhalb der Kristallstruktur neu organisieren kann. Dies hätte eine Vergrößerung des Abstands zwischen den Schwefelschichten zur Folge, die wiederum zu einer Ausdehnung entlang der  $c$ -Achse und damit der Dicke der Nanoplättchen führen würde. Die Dicke der ursprünglichen Covellit-Nanoplättchen beträgt  $4.7 \text{ nm}$ . Dies entspricht 18 Schichten von Schwefelatomen, die senkrecht zur  $c$ -Achse verlaufen. Der Abstand zwischen den Schwefelschichten beträgt hierbei  $3.0 \text{ \AA}$  und die Distanz zwischen den

Disulfidbrücken 2.2 Å. Im Falle von  $\beta$ -Chalkosin beträgt der Abstand zwischen den Schwefelschichten 3.4 Å. Eine Umwandlung würde demzufolge zu einer Vergrößerung des Schwefelschichtabstands entlang der  $c$ -Achsen um 13.3 % und 54.6 % führen.<sup>193</sup> Zum anderen wird bei der Betrachtung der Stöchiometrie der beiden Kristallstrukturen davon ausgegangen, dass die Hälfte aller Schwefelatome bei der Umwandlung verloren gehen muss. Dies hätte zusätzlich für die Nanostrukturen zur Folge, dass das Gesamtvolumen der einzelnen Nanoplättchen bei der Umwandlung abnimmt, da das Volumen pro Kupferatom in Covellit größer ist als in  $\beta$ -Chalkosin. Anhand der TEM-Aufnahmen wurde ein durchschnittlicher Durchmesser von  $42.6 \pm 14.1$  nm und eine durchschnittliche Dicke von  $10.1 \pm 2.7$  nm (30 Schwefelschichten bei 6.8 Å pro Einheitszelle)<sup>193</sup> der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen ermittelt. Dies entspricht einer Zunahme der Plättchendicke um 114.9 % und einer Abnahme des Plättchenvolumens um 30.8 % (unter Berücksichtigung einer hexagonalen Plättchenmorphologie für die Covellit-Nanoplättchen und einer kreisförmigen Plättchenmorphologie für die  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen).

Zusätzlich wurden PXRD-, EDX- und UV/Vis/NIR-Messungen durchgeführt, um die Umwandlung der Kristallphasen zu überprüfen (siehe Abbildung 5.9).



**Abbildung 5.9:** (a) Pulverröntgendiffraktogramm, (b) EDX-Spektrum und (c) UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum von kreisförmigen  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen sowie die dazugehörige Referenzkarte von der Kupfersulfidmodifikation  $\beta$ -Chalkosin (ICSD-PDF-Nr.: 00-046-1195). Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5). Zum Vergleich ist in (c) zusätzlich das UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum der Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) vor der Kristallphasenumwandlung dargestellt.

Abbildung 5.9(a) zeigt ein aufgenommenes Pulverröntgendiffraktogramm der kreisförmigen  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen. Die Referenzkarte der Kupfersulfid-Modifikation  $\beta$ -Chalkosin (ICSD-PDF-Nr.: 00-046-1195) ist ebenfalls in der Abbildung aufgeführt. Beim Vergleich der gemessenen Reflexe mit denen der Referenzkarte wird deutlich, dass die Nanoplättchen in der  $\beta$ -Chalkosin-Modifikation vorliegen, da alle Reflexe mit denen der Referenz übereinstimmen. Im Allgemeinen kann das Kupfersulfid bei einem Kupfer-Schwefel-Verhältnis von

2:1 in drei verschiedenen Modifikationen auftreten, abhängig von der verwendeten Synthesetemperatur:  $\alpha$ -Chalkosin,  $\beta$ -Chalkosin und  $\gamma$ -Chalkosin.<sup>185</sup> Die für die Kristallphasenumwandlung erforderliche Reaktionstemperatur von 160 °C führt zur Bildung der  $\beta$ -Chalkosin-Modifikation, die als stabilste Form bei dieser Temperatur auftritt.<sup>178,245</sup> Ein entsprechendes Phasendiagramm für die auftretenden Kupfersulfid-Modifikationen mit einem Kupfer-Schwefel-Verhältnis von 1.7:1 bis 2:1 bei Temperaturen zwischen 0 °C und 160 °C ist in Anhang A7 aufgeführt.

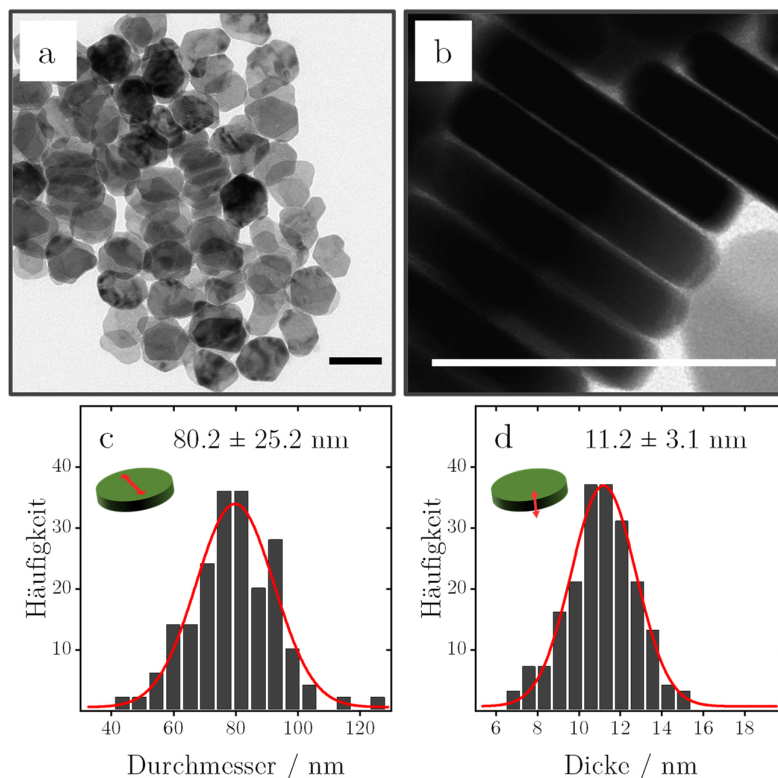
Aus dem EDX-Spektrum der kreisförmigen  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen in Abbildung 5.9(b) lässt sich ein Kupfer-Schwefel-Verhältnis von etwa 2:1 ablesen, mit 66.6 At% zu 43.4 At%. Dies steht im Einklang mit der theoretischen Stöchiometrie des Chalkosins und stützt die Ergebnisse der PXRD-Messung in Abbildung 5.9(a). In Abbildung 5.9(c) ist das Extinktionsspektrum der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen (grau) und der ursprünglichen Covellit-Nanoplättchen (rot) im Bereich zwischen 400 nm und 1400 nm dargestellt. Aus dem Vergleich der Spektren vor und nach der Umwandlung geht hervor, dass die plasmonischen Eigenschaften des Materials aufgrund der Abnahme der Lochkonzentration durch die Änderung der Stöchiometrie nicht mehr vorhanden sind. Stattdessen weist das Spektrum des  $\beta$ -Chalkosins ein ähnliches Extinktionsprofil auf wie das der Djurleit-Nanoplättchen aus Abschnitt 5.1.2, mit einem Extinktionsmaximum bei 667 nm. Die größere Halbwertsbreite des Maximums im Vergleich zu dem bei den Djurleit-Nanoplättchen kann auf eine schlechtere Größenverteilung der  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen nach der Umwandlung zurückgeführt werden.

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Kristallphasenumwandlung an den Covellit-Nanoplättchen nach dem Syntheseverfahren von Liu *et al.*<sup>193</sup> durchzuführen, um  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen mit einem Durchmesser von  $42.6 \pm 14.1$  nm und einer Dicke von  $10.1 \pm 2.7$  nm zu erhalten. Anhand des aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramms und des EDX-Spektrums konnte eine vollständige Umwandlung bestätigt werden. Mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie wurden zusätzlich die optischen Eigenschaften zwischen 400 nm und 1400 nm untersucht. Die Ergebnisse konnten aufzeigen, dass aufgrund des erhöhten Kupfer-Schwefel-Verhältnisses und der damit verringerten Lochkonzentration in den Nanoplättchen die plasmonischen Eigenschaften nach der Kristallphasenumwandlung nicht mehr vorhanden sind.

### 5.2.2 Umwandlung von Djurleit-Nanoplättchen zu Covellit-Nanoplättchen

Die Herstellung der Covellit-Nanoplättchen erfolgte nach der Vorschrift von Liu *et al.*<sup>234</sup>. Mittels einer Kristallphasenumwandlung, bei der in Oleylamin dispergierte Djurleit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.2) sowie eine Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung nacheinander in eine heiße Lösung aus Oleylamin injiziert werden, wurden zweidimensionale

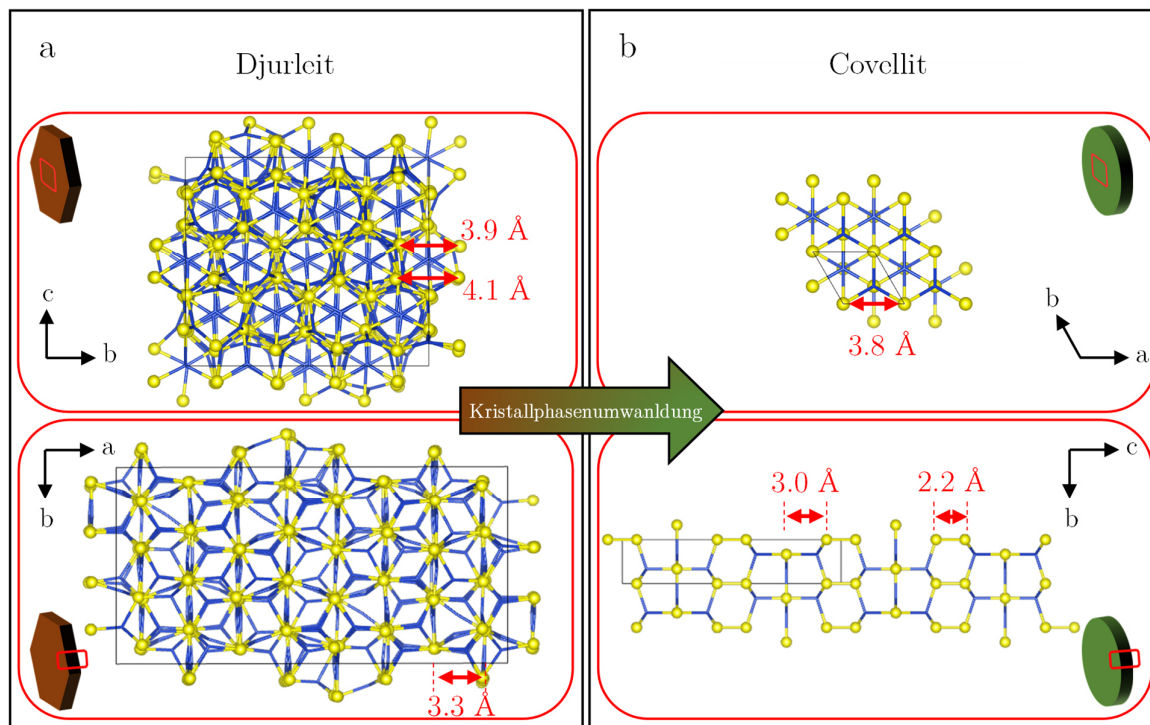
Kupfersulfid-Nanoplättchen erhalten, die in der Covellit-Modifikation vorliegen. Die Synthese der Nanostrukturen ist nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten nach der letzten Injektion abgeschlossen. Abbildung 5.10(a) und (b) zeigen repräsentative TEM-Aufnahmen der Covellit-Nanoplättchen, die flach und seitlich gestapelt auf dem TEM-Gitter liegen. Die Ermittlung der Durchmesser- und Dickenverteilung erfolgte anhand der TEM-Aufnahmen und ist in Abbildung 5.10(c) und (d) dargestellt.



**Abbildung 5.10:** TEM-Aufnahmen von Covellit-Nanoplättchen, die (a) flach auf dem TEM-Gitter und (b) seitlich auf dem TEM-Gitter gestapelt vorliegen und die entsprechenden Größenhistogramme des (c) Durchmessers und der (d) Dicke. (Maßstabsbalken: 100 nm).

Anhand der TEM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass die Kristallphasenumwandlung von Djurleit zu Covellit zu einer morphologischen Veränderung der Nanoplättchen führt, wobei die Ecken der Nanoplättchen abgerundet werden. Im Gegensatz zur Kristallphasenumwandlung von Covellit zu  $\beta$ -Chalkosin (aus Unterkapitel 5.2.1) scheint es hierbei zu einer Verringerung der Dicke zu kommen. Anhand von TEM-Aufnahmen wurden ein durchschnittlicher Durchmesser von  $80.2 \pm 25.2$  nm und eine durchschnittliche Dicke von  $11.2 \pm 3.1$  nm ermittelt. Dies entspricht einer Abnahme der Plättchendicke um 26.7 % und einer Abnahme des Volumens pro Plättchen von 36.9 % (unter Berücksichtigung einer hexagonalen Plättchenmorphologie für die Djurleit-Nanoplättchen und einer kreisförmigen Plättchenmorphologie für die Covellit-Nanoplättchen).

Zur Veranschaulichung der Kristallphasenumwandlung wurde diese in Abbildung 5.11 anhand der Kristallstrukturen von Djurleit und Covellit schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.11:** Schematische Darstellung der Kristallphasenumwandlung von der (a) Djurleit-Kristallstruktur zu der (b) Covellit-Kristallstruktur. Gelbe Kugel: Schwefel-Anion. Zur besseren Übersicht ist Kupfer in den Kristallstrukturen nicht aufgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mit VESTA erstellt (kristallografische Daten ICSD-PDF-Nr.: Djurleit (00-023-959) und Covellit (00-006-0464)).

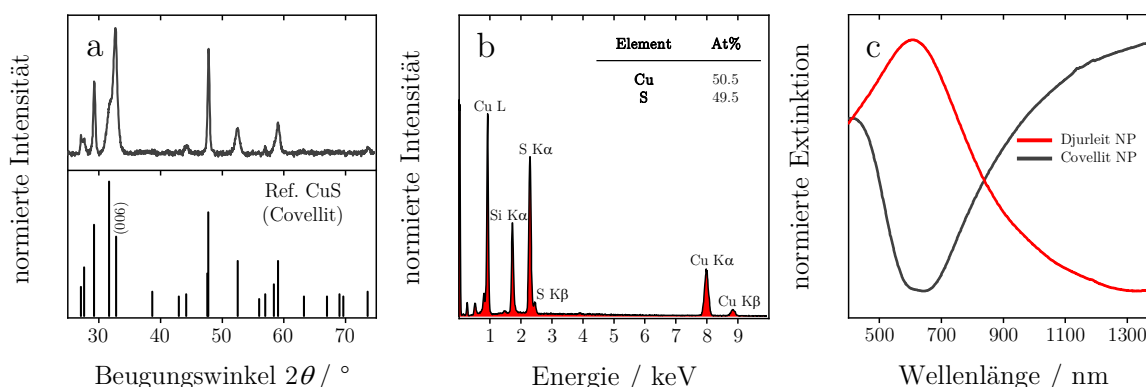
Wie in der Darstellung zu erkennen ist, ändert sich die ursprüngliche monokline Djurleit-Kristallstruktur in eine hexagonale Covellit-Kristallstruktur, wobei alle Kupfer- und Schwefelatome innerhalb der Kristallstruktur hexagonal entlang der lateralen Ebene der Nanoplättchen ((804)-Netzebene bei Djurleit und (006)-Netzebene bei Covellit) angeordnet bleiben. Die Distanz zwischen den Schwefelatomen entlang dieser Ebene beträgt beim Djurleit  $3.9 \text{ \AA}^{182}$  und  $4.1 \text{ \AA}^{182}$  bei Covellit  $3.8 \text{ \AA}^{193}$ , was einer durchschnittlichen Verringerung von 5.0 % entspricht. Dies ermöglicht eine Umwandlung mit minimalen Änderungen für einige Atome des Schwefeluntergitters.

Im Allgemeinen wird die Kristallphasenumwandlung in diesem Syntheseverfahren durch das Hinzufügen der Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung zu den Djurleit-Nanoplättchen eingeleitet, die zu einer Änderung des Kupfer-Schwefel-Verhältnisses von 1.94:1 auf 1:1 führt. Der genaue Mechanismus für diesen Prozess ist noch nicht vollständig geklärt. Bislang wird vermutet, dass es sich wahrscheinlich nicht um einen inversen Mechanismus handelt, den Liu *et al.*<sup>193</sup> für die Umwandlung von Covellit zu  $\beta$ -Chalkosin veröffentlicht



haben.<sup>193</sup> Stattdessen wird davon ausgegangen, dass der Schwefel bei der Zugabe der Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung in die Schwefelschichten integriert wird, wodurch es zu einer Neubildung der Disulfidbrücken kommt.<sup>193</sup> Der Abstand zwischen den Schwefelschichten wird dabei um 9.1 % und 33.3 % von 3.3 Å (für Djurleit) auf 3.0 Å und 2.2 Å (für Covellit) reduziert. Die Abstandsverringering verursacht eine strukturelle Neuordnung aufgrund der hohen Mobilität des Kupfers. Ähnliche Resultate wurden 2017 von Liu *et al.*<sup>193</sup> bei der Kristallphasenumwandlung von  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen zu Covellit durch die Zugabe einer Schwefel-Ölsäure-Vorläuferverbindung beobachtet.

Zur Überprüfung einer erfolgreichen Kristallphasenumwandlung wurden zusätzlich PXRD, EDX-, und UV/Vis/NIR-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.12).



**Abbildung 5.12:** (a) Pulverröntgendiffraktogramm, (b) EDX-Spektrum und (c) UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum von kreisförmigen Covellit-Nanoplättchen sowie die entsprechende Referenzkarte der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464). Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5). Zum Vergleich ist in (c) zusätzlich das UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum der Djurleit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.2) vor der Kristallphasenumwandlung dargestellt.

In Abbildung 5.12(a) ist das aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm der kreisförmigen Covellit-Nanoplättchen gezeigt. Zudem ist die Referenzkarte für die Covellit-Modifikation von Kupferpersulfid (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) in der Abbildung aufgeführt. Der Vergleich der gemessenen Reflexe mit denen der Referenzkarte verdeutlicht, dass die Nanoplättchen in der Covellit-Modifikation vorliegen, da alle Reflexpositionen mit denen der Referenz übereinstimmen. Im Gegensatz zur Referenz und den direkt synthetisierten Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) lässt sich im Diffraktogramm der durch Kristallphasenumwandlung erhaltenen Covellit-Nanoplättchen eine besonders hohe Intensität des (006)-Reflexes bei  $32.90^\circ$  feststellen. Die Ursache könnte ein Textureffekt bei den Messungen sein, da aufgrund der unförmigen Morphologie der Basalfläche eine seitliche Stapelung der Nanoplättchen auf dem PXRD-Träger beeinträchtigt ist und ein Großteil der Strukturen stattdessen flach auf dem Träger vorliegt, wodurch eine bevorzugte Messung

der (006)-Netzebenen stattfindet. Das EDX-Spektrum der kreisförmigen Covellit-Nanoplättchen in Abbildung 5.12(b) liefert ein Kupfer-Schwefel-Verhältnis von etwa 1:1, mit 50.5 At% zu 49.5 At%. Dies entspricht der Stöchiometrie des Covellits und unterstützt die Ergebnisse der PXRD-Messungen aus Abbildung 5.12(a). Das Extinktionsspektrum der Covellit-Nanoplättchen (grau) und der ursprünglichen Djurleit-Nanoplättchen (rot) im Bereich zwischen 400 nm und 1400 nm ist in Abbildung 5.12(c) dargestellt. Beim Vergleich der Spektren vor und nach der Umwandlung wird deutlich, dass die Nanoplättchen nach der Kristallphasenumwandlung plasmonische Eigenschaften im NIR-Bereich aufweisen, was auf die Änderung des Kupfer-Schwefel-Verhältnisses und die damit verbundene Erhöhung der Lochkonzentration zurückzuführen ist. Ähnlich wie bei den direkt synthetisierten Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) hat das Spektrum ein Minimum bei etwa 577 nm. Unterhalb davon nimmt die Extinktion bis 400 nm zu. Ebenso nimmt die Extinktion, ausgehend vom Minimum, in Richtung höherer Wellenlängen zu. Das aus dem LSPR resultierende Extinktionsmaximum im NIR-Bereich ist im dargestellten Wellenlängenbereich nicht erkennbar.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel gezeigt, dass es möglich ist, eine Kristallphasenumwandlung an den Djurleit-Nanoplättchen nach dem Syntheseverfahren von Liu *et al.*<sup>193</sup> zu erzielen, wobei Covellit-Nanoplättchen mit einem Durchmesser von  $80.2 \pm 25.2$  nm und einer Dicke von  $11.2 \pm 3.1$  nm erhalten wurden. Die Umwandlung wurde anhand des aufgezeichneten Pulverröntgendiffraktogramms und des EDX-Spektrums bestätigt. Die plasmonischen Eigenschaften der Nanoplättchen im Bereich zwischen 400 nm und 1400 nm wurden mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersucht. Die Extinktionsspektren deuten darauf hin, dass die Nanoplättchen infolge der Kristallphasenumwandlung aufgrund des verringerten Kupfer-Schwefel-Verhältnisses und der damit verbundenen gesteigerten Lochkonzentration plasmonische Eigenschaften entwickeln.

### 5.3 Synthese von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen aus Covellit-Nanoplättchen

Die Kristallisation von Nanostrukturen unter nasschemischen Bedingungen ist in der Regel sehr komplex und vielfältig. Sie findet meist in einem Gemisch aus verschiedenen Chemikalien statt, wobei auch zusätzliche Faktoren wie Licht und Temperatur eine Rolle spielen können. Zum einen muss dabei darauf geachtet werden, dass sich die einzelnen Komponenten nicht gegenseitig beeinflussen, zum anderen ist es notwendig herauszufinden, welche Funktion die einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch haben.

In diesem Unterkapitel wird ein eigenentwickeltes Synthesekonzept vorgestellt, mit

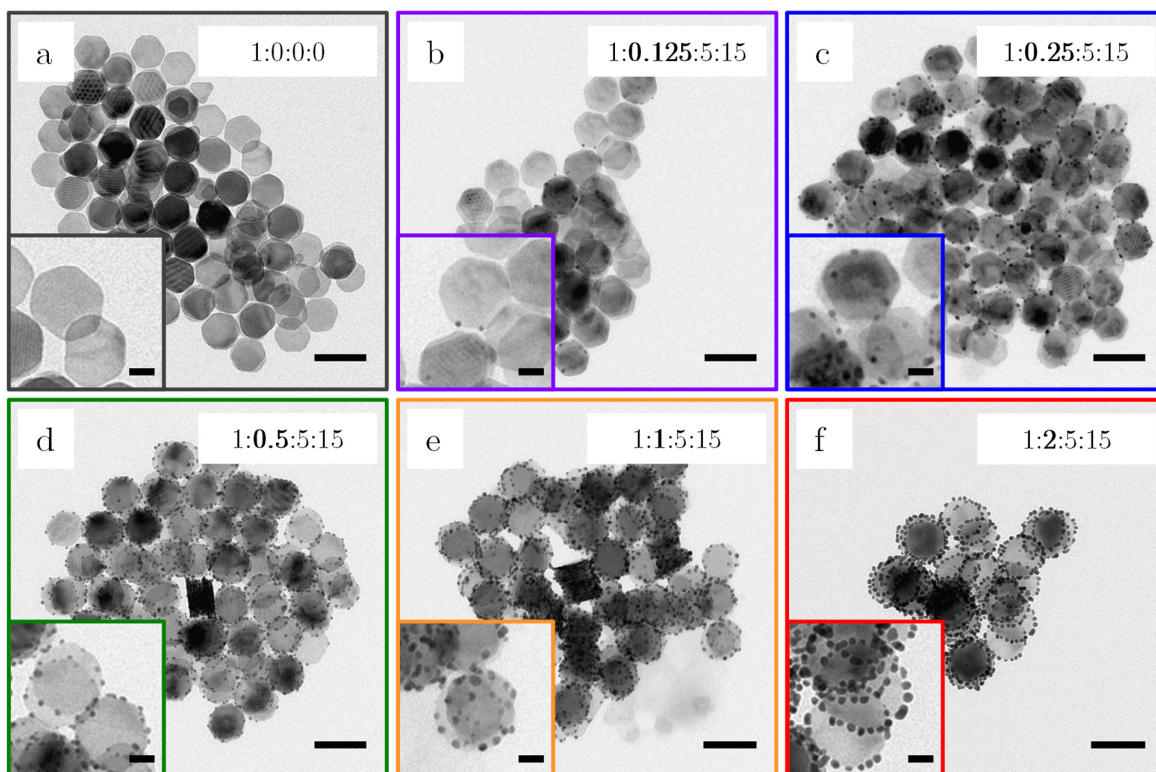
welchem sphärische Gold-Nanopartikel selektiv auf Covellit-Nanoplättchen aufgewachsen werden können. Zur Herstellung dieser Hybridstrukturen werden in Toluol dispergierte Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss bei Raumtemperatur nacheinander mit 70 %igem Oleylamin, Oxalsäure (gelöst in Methanol) und Tetrachlorogoldsäure (gelöst in Methanol) versetzt. Um den Auswirkungen der aufgezählten Chemikalien nachzugehen, wurde die Verwendung unterschiedlicher Mengen der jeweiligen Komponenten untersucht und alternative Komponenten zum Vergleich getestet. Die Untersuchungsergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

### 5.3.1 Die Rolle der Goldvorläuferverbindung bei der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur

Die Studie zum Einfluss der Goldvorläuferverbindung wurde durchgeführt, um Informationen über das Wachstumsverhalten des Goldes zu erhalten. Dies umfasst die Untersuchung der Größe der auf den Nanoplättchen gebildeten Gold-Nanopartikel sowie der Anzahl pro Nanoplättchen. Im Allgemeinen ist Tetrachlorogoldsäure ein hygroskopisches Salz, das Kristallwasser in der Struktur enthalten kann, beispielsweise als Tetrachlorogoldsäure Trihydrat ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Es wird vorzugsweise für die Synthese einfacher Gold-Nanostrukturen wie sphärische Gold-Nanopartikel<sup>246</sup> oder elongierte Gold-Nanostäbchen<sup>14</sup> verwendet, lässt sich aber auch für die postsynthetische Modifikation von Nanostrukturen nutzen, beispielsweise für die Herstellung von Hybridstrukturen durch das Aufwachsen von Golddomänen auf den Oberflächen von Halbleiternanostrukturen.<sup>247</sup>

Die Inhalte des folgenden Unterkapitels wurden unter dem Titel „*Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures*“ im Journal *Chemistry of Materials* im Jahr 2022 zur Veröffentlichung akzeptiert.<sup>109</sup>

In einem typischen Syntheseansatz zur Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen wird unter Lichtausschluss und bei Raumtemperatur ein Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:5:15 verwendet. Als Templat für das zu wachsende Gold werden Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) genutzt. Abbildung 5.13 zeigt TEM-Aufnahmen der (a) Covellit-Nanoplättchen sowie der (b - f) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Goldvorläuferverbindung hergestellt wurden. Alle anderen Parameter wurden in dieser Versuchsreihe unverändert gelassen. Die Bestimmung der Durchmesser- und Größenverteilung der Gold-Nanopartikel sowie der durchschnittlichen Anzahl an Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen wurde anhand der TEM-Aufnahmen durchgeführt und sind im Anhang A8 aufgeführt.



**Abbildung 5.13:** TEM-Aufnahme von (a) Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Goldvorläuferverbindung synthetisiert wurden. Die Proben sind nach zunehmendem Goldgehalt sortiert. Zusätzlich ist in jeder TEM-Aufnahme das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

Es lässt sich feststellen, dass das Gold ausschließlich auf den Seitenflächen der Nanoplättchen wächst. Die großen Basalflächen bleiben hingegen vollständig frei von Gold. Dies kann zusätzlich mittels EDX-Kartierung von HRTEM-Aufnahmen der Hybridstrukturen aus Abbildung 5.13(f) verifiziert werden (siehe Anhang A9). Bei einer geringen Zugabe von Goldvorläuferverbindungen (Abbildung 5.13(b)) wächst auf den Nanoplättchen das Gold nur vereinzelt als sphärische Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $4.2 \pm 2.8$  nm auf. Das Aufwachsen des Goldes scheint hierbei zu keiner starken morphologischen Veränderung der Nanoplättchen zu führen. Zudem sind keine freien Gold-Nanopartikel auf den Aufnahmen in Abbildung 5.13 sowie in TEM-Aufnahmen von den Überständen zu erkennen, wodurch eine Nebenkeimbildung zunächst nicht festgestellt werden kann.

Bei Erhöhung der verwendeten Goldmenge nimmt nicht nur der durchschnittliche Durchmesser der Gold-Nanopartikel von  $4.2 \pm 2.8$  nm auf  $5.8 \pm 2.0$  nm zu, sondern auch die Anzahl der Partikel pro Nanoplättchen steigt von durchschnittlich 0.9 auf 26.3. Die zunehmende Menge an Gold auf der Halbleiteroberfläche führt dabei zu einer Verringerung des

durchschnittlichen interpartikulären Abstands zwischen den Gold-Nanopartikeln entlang der Seitenflächen der Plättchen auf  $1.0 \pm 0.9$  nm.

In der Literatur wird diese morphologische Erscheinungsform der Hybridstruktur als Platte-Satelliten-Struktur (engl.: *plate-satellite*) bezeichnet. Diese Morphologie der Hybridstruktur wurde erstmals in einer Studie von *Liu et al.*<sup>196</sup> aus dem Jahre 2018 beschrieben, bei der eine selektive Kationenaustauschreaktion an Covellit-Nanoplättchen mit Silber-Ionen durchgeführt wurde. Beim Austausch bildete sich das Silbersulfid an der Seite der Nanoplättchen als sphärische Nanopartikel.

Zusätzlich wurden zur Ermittlung des Gold- und Kupfergehalts innerhalb der Hybridstrukturen ICP-MS-Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, wie viel des verwendeten Goldes aufgewachsen wurde und ob es zu einem Verlust an Kupfer innerhalb der Nanoplättchen infolge einer Austauschreaktion gekommen ist (siehe Tabelle 5.2).

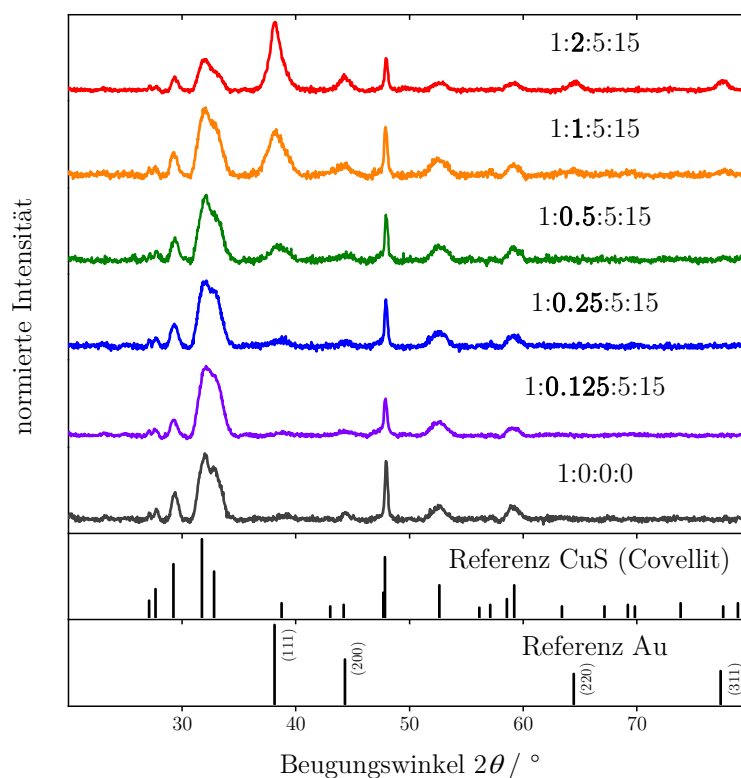
**Tabelle 5.2:** Die für die Synthese verwendete Kupfersulfid- und Goldmenge sowie der nach der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Tetrachlorogoldsäure Trihydrat hergestellt wurden, durch ICP-MS-Messungen ermittelte Kupfer- und Goldgehalt.

| Kupfergehalt<br>vor der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Kupfergehalt<br>nach der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Aus-<br>beute<br>(%) | Goldgehalt<br>vor der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Goldgehalt<br>nach der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Aus-<br>beute<br>(%) |
|--|---|----------------------|--|---|----------------------|
| 10.00  | 9.87  | 98.7                 | 1.25   | 1.04  | 83.2                 |
| 10.00  | 9.86  | 98.6                 | 2.50   | 1.24  | 49.6                 |
| 10.00  | 9.88  | 98.8                 | 5.00   | 3.42  | 68.4                 |
| 10.00  | 9.94  | 99.4                 | 10.00  | 9.70  | 97.0                 |
| 10.00  | 9.87  | 98.7                 | 20.00  | 19.17   | 95.9                 |

Die ICP-MS-Messungen können weitgehend belegen, dass bis zu 97.0 % des Goldes auf den Nanoplättchen abgeschieden wird, womit eine Nebenkeimbildung von frei in der Lösung vorliegenden Gold-Nanopartikeln ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren ist kein signifikanter Verlust des Kupfergehalts zu verzeichnen. Demnach kann das Auftreten einer Kationenaustauschreaktion ausgeschlossen werden. Auch eine galvanische Austauschreaktion<sup>149</sup>, bei der das Kupfer über eine Redoxreaktion oxidiert wird, sodass es aus den Nanoplättchen austritt und Gold-Ionen wiederum an der Halbleiteroberfläche zu elementarem Gold reduziert werden, lässt sich ebenfalls ausschließen.

Zusätzlich wurden zur Strukturaufklärung der Hybridstrukturen PXRD-Messungen durchgeführt. In Abbildung 5.14 sind die Pulverröntgendiffraktogramme der Covellit-Nanoplättchen sowie der Hybridstrukturen aus Abbildung 5.13 aufgeführt. Beim Vergleich der Diffraktogramme vor und nach dem Goldwachstum sind für die Hybridstrukturen zusätzliche

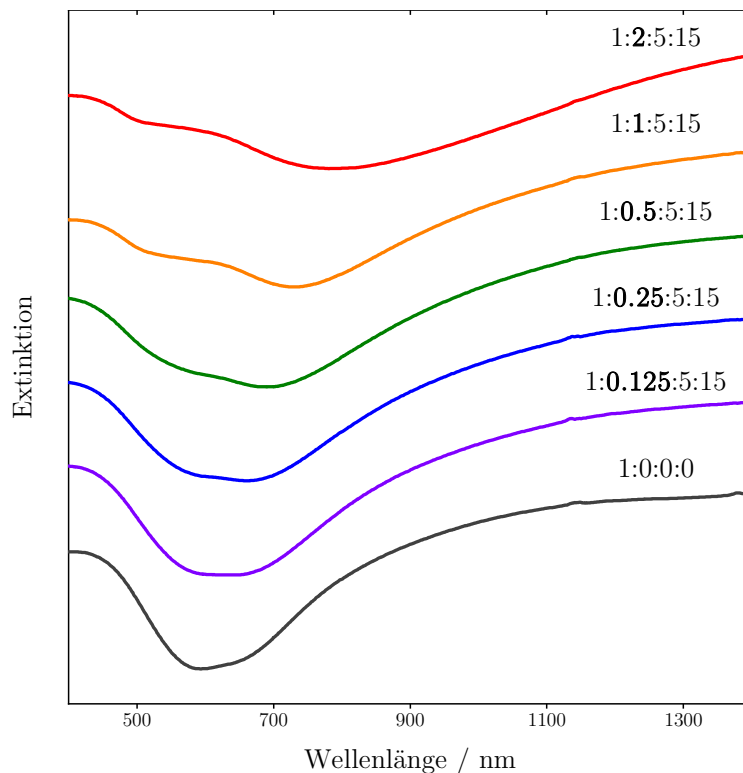
Reflexe bei  $38.3^\circ$ ,  $44.6^\circ$ ,  $64.7^\circ$  und  $77.6^\circ$  zu erkennen. Diese können dem (111)-, (200)-, (220)- und (311)-Reflex von Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) zugeordnet werden. Die relativen Intensitäten dieser Signale nehmen im Vergleich zu denen des Covellits mit steigendem Goldgehalt zu. Eine Verbreiterung der Reflexe des Covellits, die auf einen Verlust an Kristallinität oder Abnahme der Plättchendicke hindeuten könnte, ist nicht zu verzeichnen. Ferner ist anzumerken, dass in den Diffraktogrammen der Hybridstrukturen keine zusätzlichen Reflexe von anderen Kupfersulfid-Modifikationen oder Goldsulfid erscheinen, was eine strukturelle Umwandlung der Kristallstruktur des Kupfersulfids und eine Kationenaustauschreaktion ausschließt.



**Abbildung 5.14:** Pulverröntgendiffraktogramme von Covellit-Nanoplättchen und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Goldvorläuferverbindung synthetisiert wurden sowie die dazugehörigen Referenzkarten der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784). Jedes Diffraktogramm wurde auf seine jeweilige maximale Intensität normiert. Die Diffraktogramme sind nach zunehmendem Goldgehalt aufsteigend sortiert. Zusätzlich ist in jedem Diffraktogramm das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben.

Im Allgemeinen können die in diesem Unterkapitel bisher gezeigten Covellit-Nanoplättchen sowie Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen in organischen, unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol und Chloroform über einen längeren Zeitraum (8 Monate) gelagert werden, ohne dass sich Änderungen in ihren morphologischen und optischen Eigenschaften feststellen lassen (siehe Anhang A10). Aufgrund des Extinktionsverhaltens im UV/Vis/NIR-

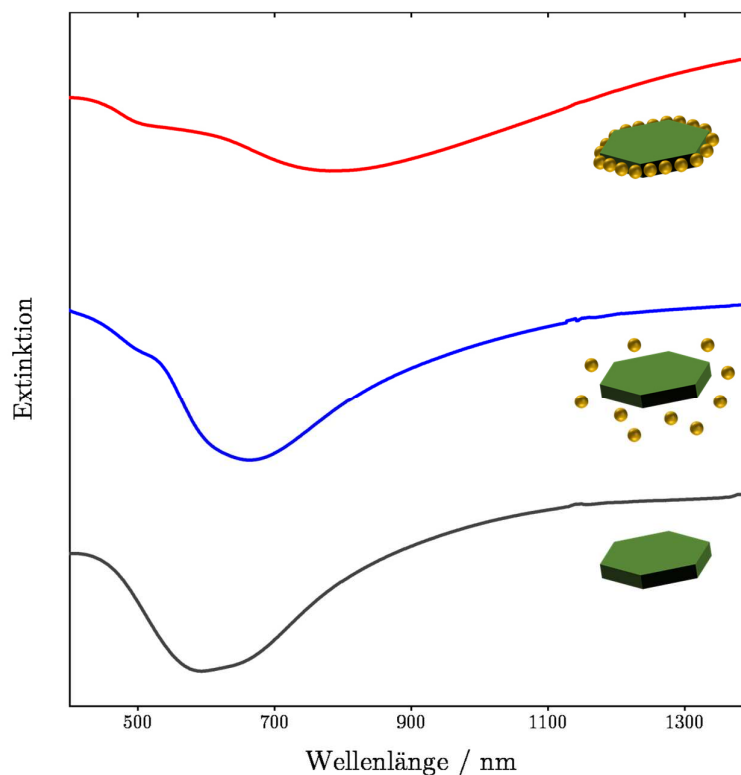
Bereich hat die Lösung, in der die Covellit-Nanoplättchen gelagert werden, eine charakteristische grüne Farbe, wie bereits in Unterkapitel 5.1.1 gezeigt wurde. Die Anlagerung des Goldes an der Oberfläche der Nanoplättchen führt zu einer Farbänderung, sodass die Dispersion mit der höchsten Menge der verwendeten Goldvorläuferverbindung schwarz erscheint (siehe Anhang A6). Die optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung 5.15).



**Abbildung 5.15:** UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren von Covellit-Nanoplättchen und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Goldvorläuferverbindung synthetisiert wurden. Die Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit in aufsteigender Reihenfolge mit zunehmendem Goldgehalt sortiert. Zusätzlich ist in jedem Spektrum das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben. Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5).

Die UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren zeigen ein zunehmendes Absorptionsverhalten im Bereich des Extinktionsminimums der Covellit-Nanoplättchen zwischen 550 nm und 650 nm. Der neue in diesem Bereich auftretende Extinktionspeak kann auf die Gold-Nanopartikel zurückgeführt werden. Die Spektren zeigen, dass die Kombination von Gold-Nanopartikeln und Kupfersulfid-Nanoplättchen zu einer durchgehenden Abschwächung des eingestrahlichten Lichts im Bereich zwischen 400 nm und 1400 nm führt, wodurch sich die schwarze Farbe der Dispersion erklären lässt.

Eine Gegenüberstellung der Spektren der Hybridstruktur mit typischen Spektren von Covellit-Nanoplättchen und sphärischen Gold-Nanopartikeln, die in der Literatur veröffentlicht wurden, verdeutlicht, dass die hier gezeigten Spektren keine Überlagerung der einzelnen Hybridkomponenten sind. Zum besseren Verständnis sind in Abbildung 5.16 die Extinktionsspektren von Covellit-Nanoplättchen, den mit der höchsten Menge an Goldvorläuferverbindung erzeugten Hybridstrukturen und einer Mischung aus Covellit-Nanoplättchen und sphärischen Gold-Nanopartikeln dargestellt. Die sphärischen Gold-Nanopartikel wurden von Dr. Marcel Lach zur Verfügung gestellt. Die Herstellung erfolgte nach einem nasschemischen Syntheseverfahren (*hot-injection* Methode) von Wang *et al.*<sup>248</sup>, bei dem in Oleylamin gelöstes Tetrachlorogoldsäure Trihydrat in eine heiße Oleylaminlösung injiziert wurde. Nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten wurden sphärische Gold-Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $6.1 \pm 1.3$  nm erhalten. Diese befinden sich im gleichen Größenbereich wie die gewachsenen Gold-Nanopartikel der Hybridstrukturen. TEM-Aufnahmen mit der entsprechenden Größenverteilung des Teilchendurchmessers sowie PXRD- und UV/Vis/NIR-Aufnahmen sind in Anhang A11 dargestellt.



**Abbildung 5.16:** UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren von Covellit-Nanoplättchen, Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen und einer Mischung aus Covellit-Nanoplättchen und sphärischen Gold-Nanopartikeln. Die Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit in aufsteigender Reihenfolge sortiert. Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5).



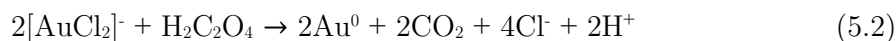
Im Hinblick auf die verwendete nasschemische Synthesemethode kann davon ausgegangen werden, dass ähnlich wie bei den Hybridstrukturen Oleylamin als Oberflächenligand auf der Goldoberfläche vorhanden ist. Bei der Herstellung der Mischung aus Covellit-Nanoplättchen und Gold-Nanopartikeln wurde darauf geachtet, dass die entsprechenden Teilmengen beider Komponenten in einem ähnlichen Verhältnis wie bei den Hybridstrukturen vorliegen. Auch hier zeigt sich beim Vergleich der Spektren der Hybridstrukturen mit denen der Mischung aus den Covellit-Nanoplättchen und den sphärischen Gold-Nanopartikeln, dass es sich nicht um eine Superposition der Spektren von Kupfersulfid und Gold handelt. So weisen die Hybridstrukturen eine breite LSPR-Bande um 600 nm auf, die im Vergleich zur typischen LSPR-Bande von freien Gold-Nanopartikeln derselben Größe (bei 525 nm)<sup>132</sup> rotverschoben ist. Außerdem verschiebt sich die plasmonische Bande des Covellits bei direktem Kontakt der Gold-Nanopartikel mit den Nanoplättchen in den NIR-Bereich.

Für diese Ergebnisse können verschiedene Ursachen verantwortlich sein, beispielsweise ein Elektronendonoreffekt durch das Gold oder der Reduktionsmittelüberschuss, die zu einer Veränderung der Lochkonzentration im Covellit führen könnten. Möglich sind aber auch plasmonische Kopplungseffekte aufgrund der räumlichen Nähe zwischen den Gold-Nanopartikeln untereinander und zwischen den Gold-Nanopartikeln und den Nanoplättchen oder der Einfluss des Brechungsindex des umgebenden Mediums aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes des Kupfersulfids und des Goldes im Vergleich zum verwendeten Lösungsmittel.<sup>170,202,239,249</sup>

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel gezeigt, dass es möglich ist, Gold selektiv auf Covellit-Nanoplättchen aufwachsen zu lassen, mithilfe eines in der Forschungsgruppe entwickelten Syntheseansatzes, um Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen mit einer Plattensatellitenstruktur zu erhalten. Durch PXRD- und EDX-Messungen wurden die Kristallstrukturen der Hybridstrukturen verifiziert. Die ICP-MS-Messungen der Proben konnten belegen, dass bis zu 97 % der verwendeten Goldvorläuferverbindung als elementares Gold auf der Oberfläche der Nanoplättchen aufgewachsen werden kann. Die Variation der Menge der Goldvorläuferverbindung zeigte, dass über die verwendete Goldmenge sowohl die durchschnittliche Größe der kugelförmigen Gold-Nanopartikel als auch die durchschnittliche Anzahl der Gold-Nanopartikel pro Nanoplättchen zunimmt. Darüber hinaus führt das Wachstum größerer Gold-Nanopartikel auf den Nanoplättchen zur Bildung einer plasmonischen Bande im sichtbaren Bereich, was zur Folge hat, dass die Hybridstrukturen dualplasmonische Eigenschaften aufweisen.

### 5.3.2 Die Rolle der Oxalsäure bei der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur

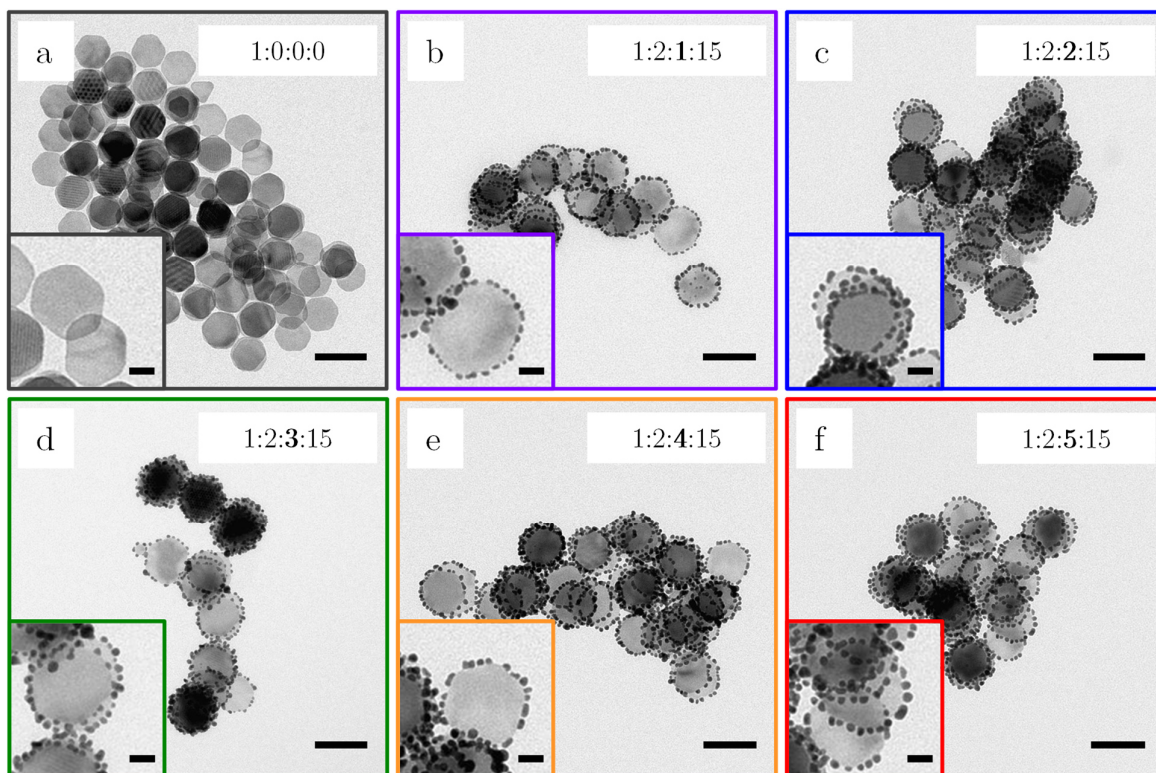
Die Chemikalie Oxalsäure ist entscheidend für die Herstellung der zuvor vorgestellten Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. So haben erste Untersuchungen gezeigt, dass die Reaktion ohne Oxalsäure nicht abläuft und die Bildung von sphärischen Gold-Nanopartikeln auf den Nanoplättchen bei dem hier gezeigten Syntheseansatz nicht stattfindet. Chowdhury *et al.*<sup>250</sup> veröffentlichten diesbezüglich im Jahre 2018 eine Synthesemethode für die Herstellung von Gold-Nanopartikeln unter Verwendung von Oxalsäure. Mittels eines nasschemischen Syntheseansatzes (*heating-up* Methode), bei dem Kakaoextrakt zusammen mit Tetrachlorogoldsäure Trihydrat in Wasser suspendiert, schlagartig erhitzt und abschließend über einen definierten Zeitraum bei Raumtemperatur gerührt wird, konnten dabei sphärische Gold-Nanopartikel erhalten werden. Die Studie konnte belegen, dass Oxalsäure als natürliches Reduktionsmittel im Kakaoextrakt enthalten ist und für die Reduktion des Goldsalzes und die damit resultierende Bildung der Nanopartikel verantwortlich ist. Oxalsäure kommt bei einem pH-Wert von über 4.3 als Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) in Lösung vor. Das Standardpotential des Redox-Paares  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{CO}_2$  beträgt  $E_{\text{red}}^0 = -0.49 \text{ V}^{250}$ , während das von  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$  bei  $E_{\text{red}}^0 = 1.498 \text{ V}^{149}$  liegt. Ergänzend dazu haben im Jahre 2018 Praneeth *et al.*<sup>251</sup> in einer Studie gezeigt, dass eine Reduktion des Goldsalzes auch bei Raumtemperatur durch den direkten Einsatz von Oxalsäure möglich ist. Das Reaktionsschema kann mit den Gleichungen 5.1 bis 5.3 beschrieben werden.<sup>251</sup>



Die Bildung des elementaren Goldes erfolgt über drei Reaktionsschritte. Dabei gehören die ersten beiden Schritte zu der Redoxreaktion, während der letzte Schritt einer Disproportionsreaktion entspricht. Bei der Reaktion mit dem Goldsalz wirkt die Oxalsäure unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid als Elektronendonator und kann zwei Elektronen auf einen Elektronenakzeptor, in diesem Fall die Gold-Ionen ( $\text{Au}^{3+}$  und  $\text{Au}^+$ ), übertragen. Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass für eine vollständige Reduktion des Goldsalzes mindestens ein Gold-Oxalsäure-Verhältnis von 2:3 vorhanden sein muss.

Mit der Untersuchung des Einflusses von Oxalsäure wurde versucht, Informationen über

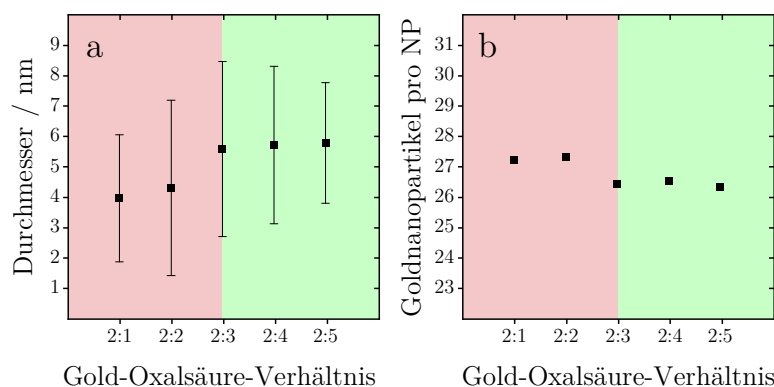
die Reduktionseigenschaften dieser Chemikalie und ihren Beitrag zum Wachstumsverhalten des Goldes zu erhalten. Dies schließt die Betrachtung der Größe der auf den Nanoplättchen gebildeten Gold-Nanopartikel sowie die Anzahl pro Nanoplättchen ein. In einem typischen synthetischen Ansatz zur Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen wird ein Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:5:15 unter Lichtausschluss und bei Raumtemperatur eingesetzt. Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) werden als Templat für das aufwachsende Gold verwendet. Mit Ausnahme der Oxalsäure wurden die anderen Parameter in dieser Versuchsreihe unverändert gelassen. Abbildung 5.17 zeigt TEM-Aufnahmen der (a) Covellit-Nanoplättchen sowie der (b - f) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Oxalsäure hergestellt wurden.



**Abbildung 5.17:** TEM-Aufnahme von (a) Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Oxalsäure synthetisiert wurden. Die Proben sind nach zunehmendem Oxalsäuregehalt geordnet. Zusätzlich ist in jeder TEM-Aufnahme das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

Ähnlich wie in der zuvor gezeigten Studie zur Variation der Menge der Goldvorläuferverbindung (in Unterkapitel 5.3.1) ist in allen Aufnahmen ausschließlich ein selektives Goldwachstum auf den Seitenflächen der Nanoplättchen zu beobachten und darüber hinaus können keine freien Gold-Nanopartikel, die auf eine Nebenkeimbildung hindeuten könnten,

ausgemacht werden. Weiterhin können keine morphologischen Unterschiede bei den Nanoplättchen festgestellt werden, bei Verwendung unterschiedlicher Mengen des Reduktionsmittels. Obwohl die Oxalsäure keinen direkten Einfluss auf die Selektivität des Goldwachstums ausübt, werden der Partikeldurchmesser und die durchschnittliche Anzahl von Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen beeinflusst. Für eine genauere Interpretation der TEM-Aufnahmen wurde eine Bestimmung der Durchmesser- und der durchschnittlichen Anzahl an Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen durchgeführt (siehe Abbildung 5.18 und im Anhang A12).



**Abbildung 5.18:** Auftragung des durchschnittlichen Durchmessers der Gold-Nanopartikel sowie der durchschnittlichen Anzahl an Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen gegen das eingesetzte Gold-Oxalsäure-Verhältnis. Beide Auftragungen sind jeweils in zwei Bereiche unterteilt: Im grünen Bereich ist das Gold-Oxalsäure-Verhältnis für eine vollständige Reduktion der Goldvorläuferverbindung gewährleistet, im roten Bereich ist dieses nicht ausreichend.

Für eine vollständige Reduktion, wie zu Beginn dieses Unterkapitels beschrieben, ist ein Gold-Oxalsäure-Verhältnis von mindestens 2:3 erforderlich. Die in Abbildung 5.18 dargestellten Graphen sind zu diesem Zweck in zwei Bereiche unterteilt. Der grüne Bereich gibt die Oxalsäuremenge an, bei der eine vollständige Reduktion gewährleistet ist. Im roten Bereich ist zu wenig Reduktionsmittel für eine vollständige Umsetzung des Goldsalzes vorhanden. Generell zeigen die Ergebnisse, dass mit steigendem Oxalsäuregehalt der durchschnittliche Durchmesser der Gold-Nanopartikel leicht zunimmt und die Anzahl der Nanopartikel pro Nanoplättchen minimal abnimmt. Bei genauer Betrachtung der Datenpunkte ist zu erkennen, dass die stärkste Veränderung in Bezug auf den Trend der Datenpunkte in beiden Graphen an der Schnittstelle zwischen diesen Bereichen liegt.

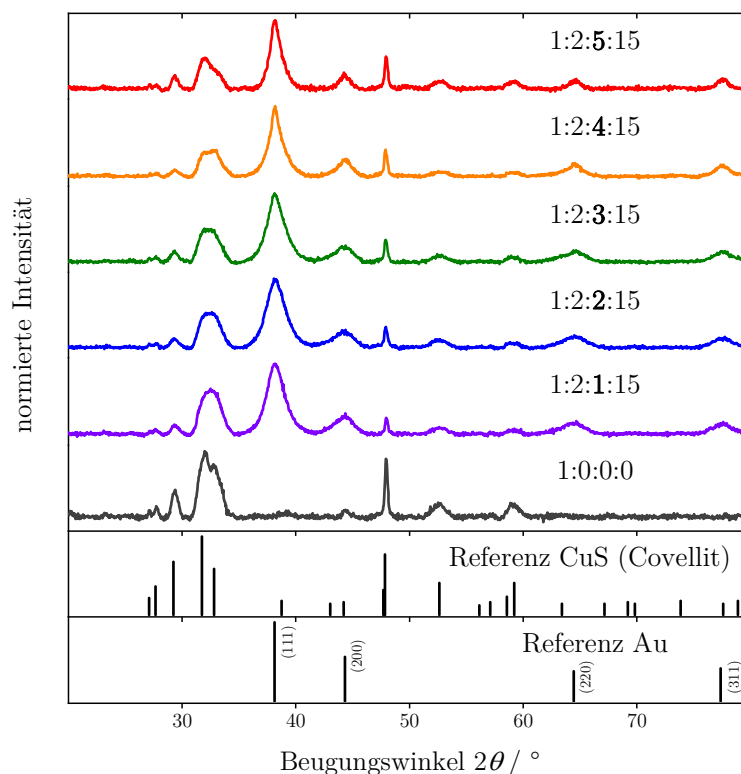
Zusätzlich wurden ICP-MS-Messungen zur Bestimmung des Gold- und Kupfergehalts durchgeführt, um zu überprüfen, wie viel des verwendeten Goldes auf den Nanoplättchen gewachsen ist und ob unterschiedliche Mengen an Reduktionsmittel den Kupfergehalt in den Nanoplättchen verändern (siehe Tabelle 5.3). Die Daten aus den ICP-MS-Messungen zeigen deutlich, dass die Goldausbeute an den Hybridstrukturen bei gleicher eingesetzter

Menge des Goldsalzes mit abnehmender Menge des Reduktionsmittels verringert wird. Bei Gold-Oxalsäure-Verhältnissen von 2:5 und 2:4 werden Ausbeuten von bis zu 95 % erreicht. Unterhalb des Verhältnisses von 2:4 kommt es aufgrund des Mangels an Elektronendonatoren zu einer unvollständigen Reduktion des Goldsalzes, was zu einem Goldverlust von bis zu 70 % bei der geringsten Menge an verwendeter Oxalsäure führt. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass selbst bei dem theoretisch ausreichenden Verhältnis von 2:3 bereits größere Ausbeuteverluste zu verzeichnen sind, die auf eine geringere Effizienz bei der Reduktion des Goldsalzes zu elementarem Gold hinweisen. Obwohl in den TEM-Aufnahmen nicht ersichtlich ist, lassen sich in den ICP-MS-Daten aufgrund der Verringerung der Oxalsäuremenge Kupferverluste auf den Nanoplättchen verzeichnen. Oberhalb eines Gold-Oxalsäure-Verhältnisses von 2:3, bei dem theoretisch eine vollständige Reduktion des Goldsalzes durch die Oxalsäure gewährleistet sein sollte, werden nur geringe Kupferverluste von weniger als 4 % gemessen. Bei einem Verhältnis von unter 2:3 wird ein zunehmender Kupferverlust gemessen. Ein möglicher Grund für dieses Ergebnis könnte eine galvanische Austauschreaktion sein, bei der das Kupfer in den Nanoplättchen oxidiert wird und die Nanostruktur verlässt, während das Goldsalz auf der Halbleiteroberfläche reduziert wird.<sup>149</sup>

**Tabelle 5.3:** Die für die Synthese verwendete Kupfersulfid- und Goldmenge sowie der nach der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Oxalsäure hergestellt wurden, durch ICP-MS-Messungen ermittelte Kupfer- und Goldgehalt. Die Tabelle ist in zwei Bereiche unterteilt: Im grünen Bereich ist das Gold-Oxalsäure-Verhältnis für eine vollständige Reduktion der Goldvorläuferverbindung gewährleistet, im roten Bereich ist dieses nicht ausreichend.

| Verwendetes<br>Gold-<br>Oxalsäure-<br>Verhältnis | Kupfer-<br>gehalt<br>vor der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Kupfer-<br>gehalt<br>nach der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Aus-<br>beute<br>(%) | Gold-<br>gehalt<br>vor der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Gold-<br>gehalt<br>nach der<br>Reaktion<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Aus-<br>beute<br>(%) |
|--|---|--|----------------------|---|--|----------------------|
| 2:1  | 10.00   | 8.09   | 88.9                 | 20.00   | 6.07   | 30.4                 |
| 2:2  | 10.00   | 9.38   | 92.8                 | 20.00   | 12.27  | 61.4                 |
| 2:3  | 10.00   | 9.67   | 96.7                 | 20.00   | 18.35  | 91.8                 |
| 2:4  | 10.00   | 9.89   | 98.9                 | 20.00   | 19.05  | 95.3                 |
| 2:5  | 10.00   | 9.87   | 98.7                 | 20.00   | 19.17  | 95.9                 |

Zur Strukturaufklärung wurden weitere Untersuchungen mittels PXRD-Messungen an den Hybridstrukturen vorgenommen. Abbildung 5.19 zeigt die Pulverröntgendiffraktogramme der Covellit-Nanoplättchen sowie der Hybridstrukturen aus Abbildung 5.17. Beim Vergleich der Diffraktogramme vor und nach dem Goldwachstum lassen sich bei den Hybridstrukturen zusätzliche Reflexe bei  $38.3^\circ$ ,  $44.6^\circ$ ,  $64.7^\circ$  und  $77.6^\circ$  beobachten. Diese können dem (111)-, (200)-, (220)- und (311)-Reflex des Goldes zugeordnet werden (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784).

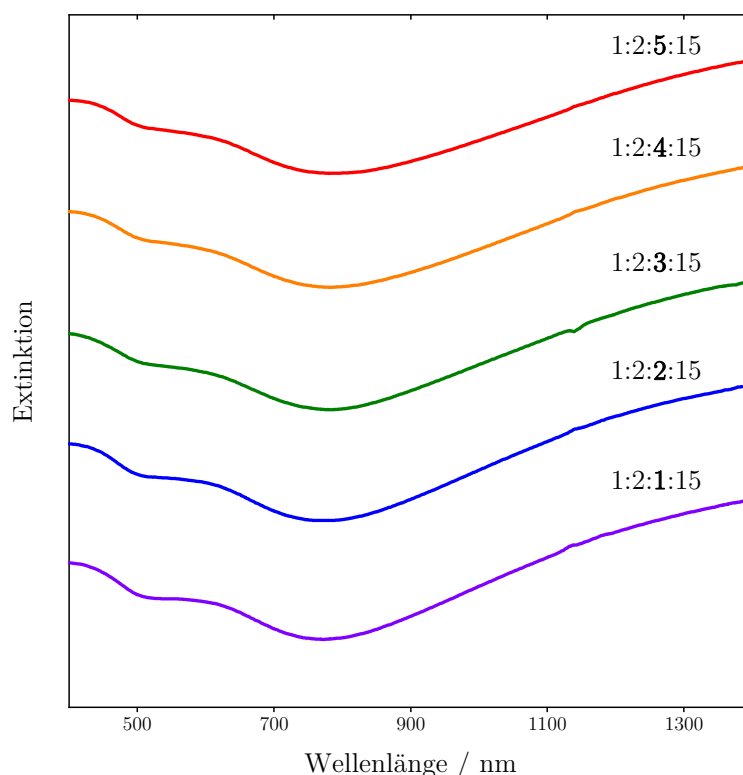


**Abbildung 5.19:** Pulverröntgendiffraktogramme von Covellit-Nanoplättchen und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Oxalsäure synthetisiert wurden sowie die dazugehörigen Referenzkarten von der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784). Jedes Diffraktogramm wurde auf seine jeweilige maximale Intensität normiert. Die Diffraktogramme sind nach zunehmendem Goldgehalt aufsteigend sortiert. Zusätzlich ist in jedem Diffraktogramm das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben.

Bei direktem Gegenüberstellen der Diffraktogramme der Hybridstrukturen untereinander zeigt sich, dass die relative Intensität aller Reflexe trotz der Variation der Oxalsäure nahezu unverändert bleibt. Dennoch ist zu erkennen, dass die Goldreflexe eine zunehmende Verbreiterung aufweisen, was auf das Wachstum kleinerer sphärischer Gold-Nanopartikel als Folge der Verwendung von weniger Oxalsäure zurückzuführen ist. Die Verbreiterung der Reflexe lässt sich durch die begrenzte destruktive Interferenz erklären, die aus der geringeren Anzahl von Atomschichten und damit der geringeren Anzahl von Brechungsebenen resultiert. Sie skaliert dabei mit der Anzahl der Kristallebenen und damit auch mit der Nanopartikelgröße. Die Halbwertsbreite des (111)-Reflexes von Gold nimmt mit abnehmender Größe der Nanopartikel gemäß der Debye-Scherrer-Gleichung zu. Eine Verbreiterung der Reflexe des Covellits, die auf einen Verlust der Kristallinität oder eine Abnahme der Plättchendicke hinweisen könnten, lässt sich nicht beobachten. Des Weiteren ist anzumerken, dass in den Diffraktogrammen der Hybridstrukturen keine zusätzlichen Reflexe anderer Modifikationen des Kupfersulfids oder von Goldsulfid auftreten, sodass eine

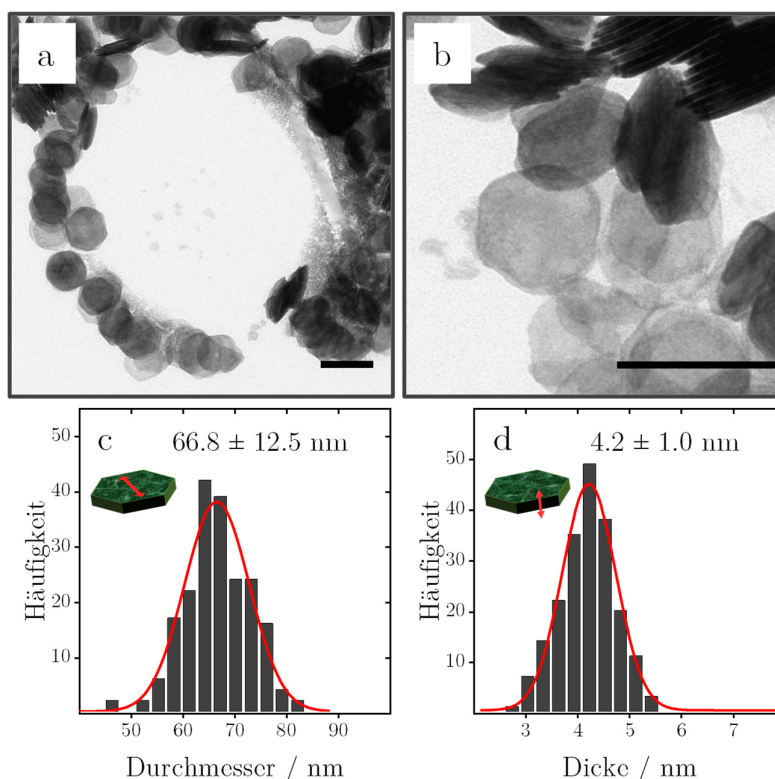
strukturelle Umorientierung der Kristallstruktur und eine Kationenaustauschreaktion ausgeschlossen werden können. Im Falle einer galvanischen Austauschreaktion würde hingegen nur eine geringfügige Veränderung der Nanoplättchen auftreten, die nach der Studie von Wang *et al.*<sup>149</sup> im Diffraktogramm nicht zu erkennen wäre.

Um die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden UV/Vis/NIR-Messungen an den Hybridstrukturen aus diesem Unterkapitel durchgeführt. Das Extinktionsspektrum ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Beim Vergleich der Spektren miteinander ist zu erkennen, dass sie alle einen ähnlichen Verlauf aufweisen. In allen Spektren sind sowohl die plasmonische Bande des Covellits im NIR-Bereich als auch die des Goldes im sichtbaren Bereich vertreten. Eine Verringerung des Durchmessers der Gold-Nanopartikel in Verbindung mit einer Erhöhung der durchschnittlichen Anzahl von Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen hat anscheinend keine direkte Auswirkung auf die optischen Eigenschaften der Hybridstrukturen. Darüber hinaus lässt sich keine Verschiebung der plasmonischen Banden aufgrund der veränderten Kontaktfläche zwischen Kupfersulfid und Gold als Folge der minimalen Veränderung der Hybridstruktur feststellen.



**Abbildung 5.20:** UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren von Covellit-Nanoplättchen und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Oxalsäure synthetisiert wurden. Die Spektren sind nach zunehmendem Oxalsäuregehalt aufsteigend sortiert. Zusätzlich ist in jedem Spektrum das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben. Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden.

Zum Abschluss dieses Unterkapitels soll noch einmal die Relevanz der Oxalsäure für die Reaktion verdeutlicht werden. Zu diesem Zweck wurde die Synthese der Hybridstruktur erneut mit einem Kupfersulfid-Gold-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:15 durchgeführt, wobei das Reduktionsmittel Oxalsäure ausgelassen wurde. Abbildung 5.21(a) und (b) zeigen repräsentative TEM-Aufnahmen der Hybridstrukturen. Die Ermittlung der Durchmesser- und Dickenverteilung erfolgte anhand der TEM-Aufnahmen und ist in Abbildung 5.21(c) und (d) dargestellt.



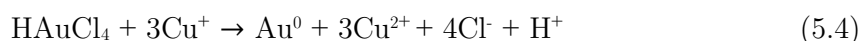
**Abbildung 5.21:** (a - b) TEM-Aufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen sowie Kupferdichlorid als Nebenprodukt und die entsprechenden Größenhistogramme des (c) Durchmessers und der (d) Dicke der Nanoplättchen. (Maßstabsbalken: 100 nm).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass sich ohne zusätzliche Verwendung eines Reduktionsmittels keine sphärischen Gold-Nanopartikel auf der Oberfläche der Nanoplättchen bilden. Stattdessen nimmt der laterale Durchmesser der Nanoplättchen auf  $66.8 \pm 12.5$  nm und die Dicke auf  $4.2 \pm 1.1$  nm ab, was einer Abnahme von 6.6 % und 8.8 % entspricht. Darüber hinaus sind die Basalflächen der Nanoplättchen nach Beendigung der Reaktion ungleichmäßig strukturiert und weisen einen kontrastreichen Rand in den Aufnahmen auf. Ähnliche Resultate erzielten Hu *et al.*<sup>150</sup> durch die Kombination von Tetrachlorogoldsäure Trihydrat und in Toluol dispergierten Covellit-Nanoplättchen. Mithilfe von HRTEM-Aufnahmen der Nanostrukturen stellten sie fest, dass sich das Gold unter diesen Reaktionsbedingungen bevorzugt als dünne Schicht auf der gesamten Plättchenoberfläche abscheidet, was zur

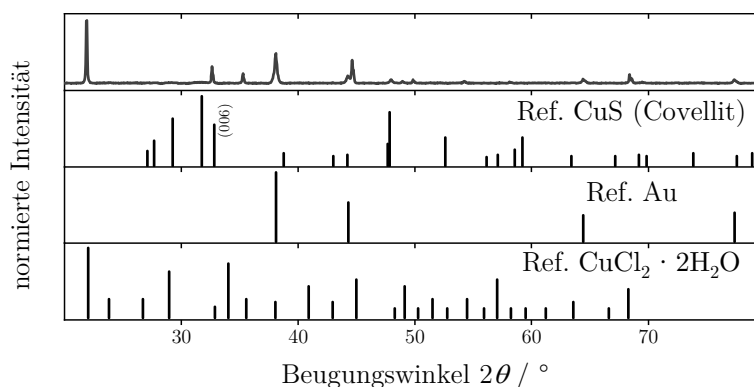


Bildung einer Kern-Schale-Struktur führt.

Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Reaktion wurde im Jahre 2018 von Wang *et al.*<sup>149</sup> veröffentlicht, wobei sie die Triebkraft dieser Reaktion auf den elektrochemischen Potentialunterschied zwischen den beiden Materialien zurückführten. Das Standardpotential des Redox-Paares  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  beträgt  $E^0_{\text{red}} = 0.153 \text{ V}^{149}$ , während es von  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$   $E^0_{\text{red}} = 1.498 \text{ V}^{149}$  entspricht. Bei Abwesenheit eines Reduktionsmittels wie Oxalsäure wirken daher die Covellit-Nanoplättchen selbst als Reduktionsmittel in dieser Reaktion. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Gleichung 5.4 angegeben.



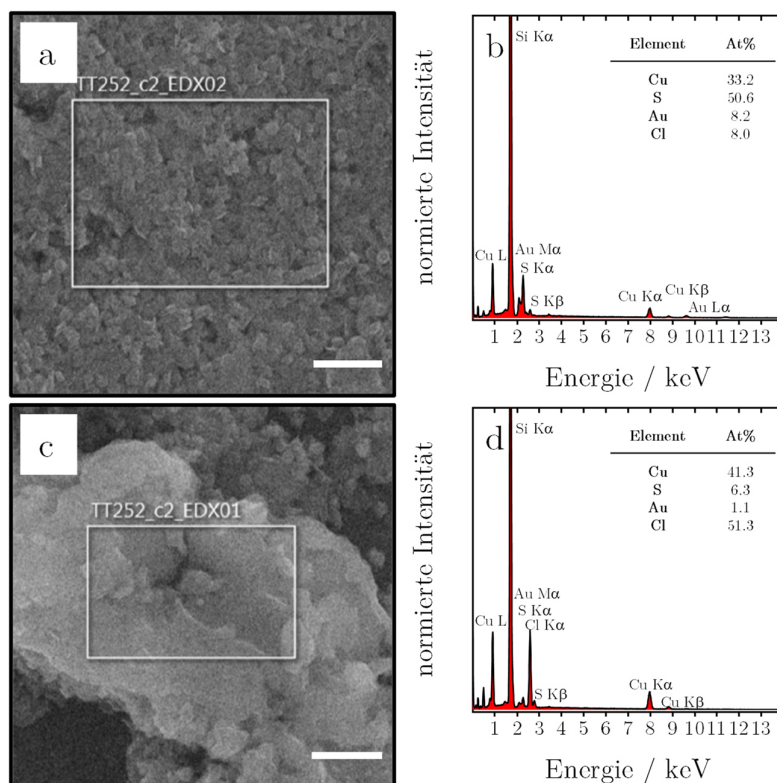
Neben den eigentlichen Nanostrukturen sind in den TEM-Aufnahmen auch Nebenprodukte mit einer undefinierten Morphologie neben den Hybridstrukturen zu beobachten. Aus der Reaktivitätsgleichung 5.4 lässt sich vermuten, dass es sich hierbei um frei vorliegendes Gold oder Kupferdichlorid handeln könnte, welches ebenfalls während der galvanischen Austauschreaktion gebildet wird. Um festzustellen, ob sich die Kristallstruktur der Nanoplättchen durch die Reaktion mit dem Goldsalz ändert und um zu ermitteln, um welches Material es sich bei dem Nebenprodukt handelt, wurden PXRD-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.22).



**Abbildung 5.22:** Pulverröntgendiffraktogramm von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die ohne Zusatz von Oxalsäure synthetisiert wurden sowie die entsprechenden Referenzkarten von der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464), Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) und Kupferdichlorid Dihydrat (ICSD-PDF-Nr.: 00-001-0217).

Das Pulverröntgendiffraktogramm zeigt, dass die Covellit-Modifikation nach der Reaktion weiterhin erhalten bleibt. Durch das Schalenwachstum des Goldes ist die Stapelung der Nanoplättchen infolge der unebenen Oberfläche reduziert, weshalb eine große Anzahl der Nanoplättchen vermutlich während der PXRD-Messung flach auf dem PXRD-Träger lagen. Dadurch wurden die (006)-Netzebenen des Covellits bevorzugt gemessen, weshalb im

Diffraktogramm der (006)-Reflex bei  $32.22^\circ$  im Vergleich zu den anderen Reflexen dieser Kristallstruktur stärker vertreten ist. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der *plate-satellite* Hybridstrukturen aus Abbildung 5.19 sind die Reflexe des Goldes im Vergleich zu denen des Covellits bei den Kern-Schale-Hybridstrukturen stärker ausgeprägt. Ein möglicher Grund dafür könnte die Verkleinerung der Nanoplättchen sein, die zu einer Verringerung der Netzebenen führt, welche wiederum eine Intensitätsabnahme der Reflexe zur Folge hat. Eine weitere Erklärung könnte die unterschiedliche Morphologie des Goldes und damit auch der Hybridstrukturen sein, wobei bei der Goldschale aufgrund der anisotropen Form stärkere Textureffekte auftreten könnten als bei sphärischen Gold-Nanopartikeln. Zudem könnte auch Gold, das frei in Lösung oder auf dem Nebenprodukt vorhanden ist, zur Intensität der Goldreflexe beitragen. Des Weiteren kann bestätigt werden, dass die Probe Kupferdichlorid Dihydrat enthält, da mehrere signifikante Reflexe im Diffraktogramm mit der Referenz (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) übereinstimmen. Um zu überprüfen, ob es sich bei dem morphologisch undefinierten Nebenprodukt aus den TEM-Aufnahmen um das Kupferdichlorid Dihydrat oder Gold handelt, wurden zusätzliche EDX-Messungen an den Hybridstrukturen und dem Nebenprodukt durchgeführt. Die SEM-Aufnahmen der gemessenen Bereiche und die entsprechenden EDX-Spektren sind in Abbildung 5.23 dargestellt.



**Abbildung 5.23:** (a und c) SEM-Aufnahmen der mittels EDX gemessenen Bereiche und die entsprechenden (b und d) EDX-Spektren der (a und b) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen und des (c und d) Nebenprodukts. (Maßstabsbalken: 400 nm).

Abbildung 5.23(b) zeigt ein EDX-Spektrum der Hybridstruktur, aus dem ein Kupfer-Schwefel-Verhältnis von etwa 0.66:1 abgelesen werden kann, mit 41.3 At% zu 6.3 At%. Dies stützt die Annahme einer galvanischen Austauschreaktion aufgrund des nicht stöchiometrischen Kupfer-Schwefel-Verhältnisses in den Nanoplättchen. Ein möglicher Erklärungsansatz dafür, dass im Diffraktogramm in Abbildung 5.22 die Reflexe des Covellits nach der Reaktion weiterhin zu sehen sind, die Stöchiometrie innerhalb der Plättchen jedoch nicht der des Covellits entspricht, könnte auf die Modifikationen des Kupfersulfids zurückzuführen sein. Obwohl Kupfersulfide in einer Vielzahl von Modifikationen existieren und ineinander umgewandelt werden können, wie in Unterkapitel 2.5.1 erläutert wurde, treten diese Modifikationen bei Kupfer-Schwefel-Verhältnissen zwischen 1:1 und 2:1 auf. Mit Ausnahme der Kupfersulfid-Modifikation Villamaninit ( $\text{CuS}_2$ ), die als seltenes Mineral vorkommt und vorzugsweise partiell durch Nickel, Kobalt, Eisen und Selen substituiert wird, gibt es nach heutigem Kenntnisstand keine weiteren Kupfersulfid-Modifikationen, bei denen das Kupfer in der Kristallstruktur in einem Unterschuss vorhanden ist.<sup>252</sup> Eine Kristallphasenumwandlung der Covellit-Nanoplättchen kann daher trotz eines Kupferverlustes nicht auftreten. Darüber hinaus bestätigt die EDX-Messung in Abbildung 5.23(b) das Vorhandensein eines hohen Goldanteils (8.2 At%) auf den Nanoplättchen, obwohl dies auf der SEM-Aufnahme in Abbildung 5.23(a) nicht erkennbar ist. Aus der EDX-Messung des Nebenprodukts in Abbildung 5.23(d) geht hervor, dass es sich um das in der PXRD-Messung nachgewiesene Kupferdichlorid handeln muss, da die Messung einen relativ hohen Anteil an Kupfer (41.3 At%) sowie Chlor (51.3 At%) und nur einen geringen Anteil an Gold (1.1 At%) und Schwefel (6.3 At%) aufgewiesen hat.

Die aufgezeigte galvanische Austauschreaktion, die durch den Verzicht auf das Reduktionsmittel bei der Synthese auftritt, lässt sich stärker beobachten, wenn die Reaktionszeit von 5 Minuten auf 60 Minuten erhöht wird (siehe Anhang A13). Die Größe der Nanoplättchen nimmt in diesem Fall aufgrund des durch den Austausch verursachten Abbaus des Kupfersulfids um bis zu 42.2 % in der lateralen Ebene und 17.6 % in der Dicke ab. Zudem ist das Gold aufgrund der stärkeren Schalenbildung auf den TEM-Aufnahmen durch den höheren Kontrast besser zu erkennen.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel die Rolle der Oxalsäure in dem entwickelten Syntheseansatz aufgezeigt. Aus den TEM-Aufnahmen wurde ersichtlich, dass die Variation der Oxalsäuremenge keinen direkten Einfluss auf die Selektivität des Goldwachstums hat, jedoch auf die Größe und Anzahl der Gold-Nanopartikel pro Nanoplättchen. Der Einsatz von weniger Reduktionsmittel scheint zur Bildung kleinerer sphärischer Nanopartikel zu führen, wobei sich die Anzahl pro Nanoplättchen nur minimal erhöht. Darüber hinaus konnte durch PXRD- und UV/Vis/NIR-Messungen gezeigt werden, dass die Menge

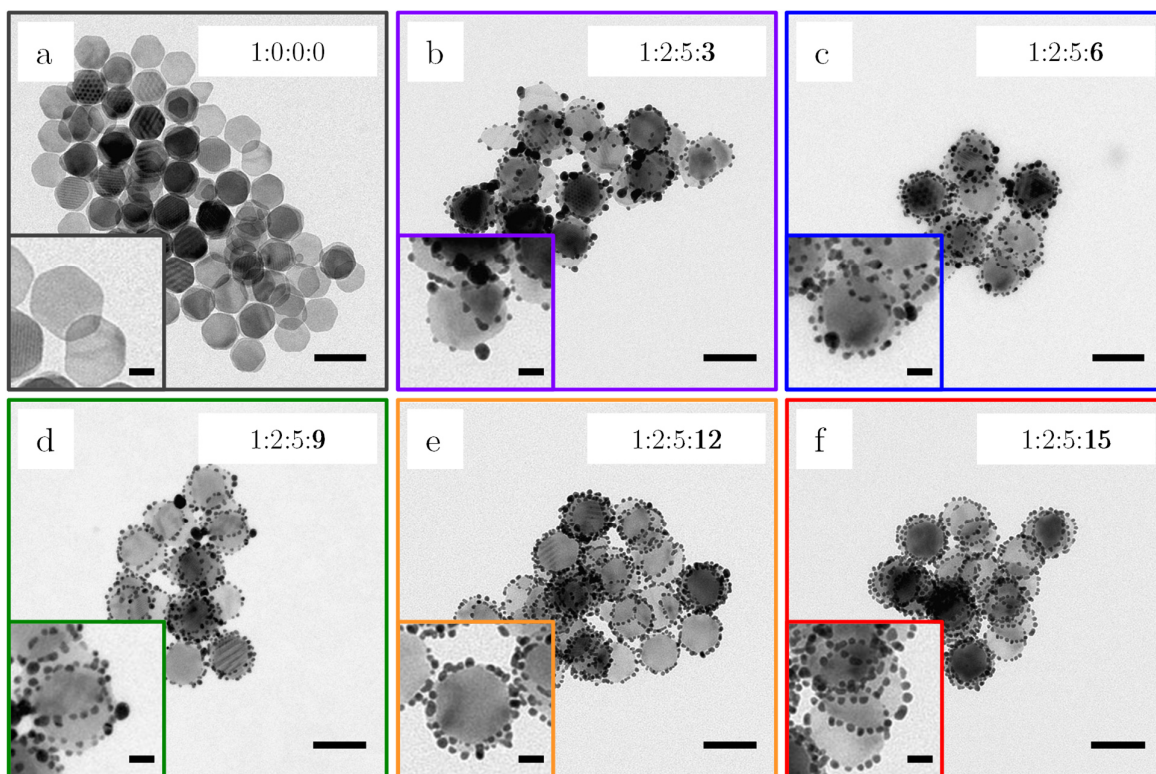
des Reduktionsmittels aufgrund der minimalen Strukturveränderung zu keiner Veränderung der Kristallstruktur und der optischen Eigenschaften führt. Um die Notwendigkeit des Reduktionsmittels für den hier gewählten Syntheseansatz zu demonstrieren, wurde eine Negativkontrolle durchgeführt, um zu testen, wie eine Synthese ohne Oxalsäure ablaufen würde. Der Test zeigte, dass aufgrund des elektrochemischen Potenzialunterschieds zwischen Kupfersulfid und Gold das Kupfer in den Nanoplättchen selbst als Reduktionsmittel fungieren und die Goldvorläuferverbindung reduzieren kann. Die Oxidation des Kupfers führt jedoch zur Zersetzung der Nanoplättchen unter Ausbildung einer Goldschale.

### 5.3.3 Die Rolle des Oleylamins bei der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur

Oleyamin ist ein ungesättigtes primäres Alkylamin mit 18 Kohlenstoffatomen. Der IUPAC-Name dieses Moleküls lautet Octadec-9-en-1-amin. Die Doppelbindung an Position 9 der Kohlenstoffkette ist ein wesentliches Merkmal dieses Moleküls. In der Natur liegt es sowohl als *cis*- als auch als *trans*-Isomer vor. Für die Stabilisierung von Nanostrukturen, insbesondere von zweidimensionalen Nanopartikeln, ist die Doppelbindung notwendig.<sup>101</sup> Der Grund dafür ist, dass sich die Moleküle aufgrund der Doppelbindung über Van-der-Waals-Kräfte so auf der Oberfläche von Nanopartikeln anordnen können, dass sie eine passivierende Schicht bilden.<sup>101,235</sup> Die Doppelbindung des *cis*-Isomers liegt exponiert vor, daher wird angenommen, dass dieses Molekül besser über die  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung angeordnet werden kann als das *trans*-Isomer.<sup>101</sup> Für die Synthese von Nanostrukturen wird deshalb das *cis*-Isomer für die Synthese bevorzugt eingesetzt. Oleyamin kann für gewöhnlich als Gemisch mit Reinheitsgraden von 70 % und 98 % käuflich erworben werden. Bei den restlichen 30 % beziehungsweise 2 % handelt es sich laut Hersteller um das *trans*-Isomer und andere primäre Alkylamine. Die Funktion dieser Chemikalie hängt von den verwendeten Reaktionsbedingungen ab. Im Allgemeinen bietet es aufgrund seines hohen Siedepunkts (>350 °C) die Möglichkeit, bei Hochtemperatursynthesen als Lösungsmittel eingesetzt zu werden, in denen die Reaktion stattfinden soll. Ähnlich wie bei anderen primären Alkylaminen, beispielsweise Octadecylamin (ODAm) und Hexadecylamin (HDAm), kann Oleyamin bei hohen Temperaturen zusätzlich als Elektronendonator fungieren und reduzierende Eigenschaften aufweisen. In Gegenwart eines stärkeren Reduktionsmittels ist die Rolle von Oleyamin als oberflächenaktiver Ligand und/oder Lösungsmittel begrenzt. Obgleich ODAm und HDAm aufgrund der identischen terminalen Aminogruppe eine vergleichbare Basizität und Affinität zu Metallen aufweisen, können sich die Morphologie und Kristallinität der hergestellten Nanopartikel erheblich unterscheiden.<sup>235</sup>

Im Hinblick auf mögliche Rückschlüsse auf die Oberflächenaktivität von Oleyamin als Ligand treffen zu können, wurden Untersuchungen zum Einfluss von Oleyamin bei der

Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen vorgenommen. Dabei sollten insbesondere Informationen über die Einflussnahme auf das Wachstumsverhalten des Goldes erhalten werden. Dies beinhaltet die Betrachtung der Größe der auf den Nanoplättchen gebildeten Gold-Nanopartikel sowie der Anzahl pro Nanoplättchen. In einem typischen Syntheseansatz zur Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen wird ein Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:5:15 unter Lichtausschluss und bei Raumtemperatur verwendet. Als Templat für das zu wachsende Gold werden Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) genutzt. Abbildung 5.24 zeigt TEM-Aufnahmen von (a) Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Oleylamin hergestellt wurden. Alle anderen Parameter wurden in dieser Versuchsreihe unverändert gelassen. Die Bestimmung der Durchmesserverteilung der Gold-Nanopartikel sowie der durchschnittlichen Anzahl an Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen erfolgte anhand der TEM-Aufnahmen und sind im Anhang A14 und A15 aufgeführt.



**Abbildung 5.24:** TEM-Aufnahme von (a) Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Oleylamin synthetisiert wurden. Die Proben sind nach zunehmendem Oleylamingehalt sortiert. Zusätzlich ist in jeder TEM-Aufnahme das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

Aus den TEM-Aufnahmen kann festgestellt werden, dass mit allen verwendeten Mengen an Oleylamin Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen mit einer *plate-satellite* Morphologie erhalten werden konnten, weshalb eine Beeinflussung des selektiven Wachstumsverhaltens

durch das Oleylamin ausgeschlossen werden kann. Zudem zeigen die Nanoplättchen in allen Aufnahmen keine morphologische Veränderung auf. Eine genauere Betrachtung der Gold-Nanopartikel hingegen verdeutlicht, dass eine Reduzierung des verwendeten Liganden zu einer Verringerung der durchschnittlichen Anzahl sphärischer Gold-Nanopartikel pro Nanoplättchen und zu einer Zunahme der Polydispersität der Nanopartikel führt. Anstelle von vielen kleinen monodispersen Gold-Nanopartikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $5.8 \pm 2.0$  nm bilden sich auf den Plättchen sowohl kleinere Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $5.3 \pm 2.4$  nm als auch viele große Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $15.5 \pm 5.0$  nm (bei direktem Vergleich der höchsten und niedrigsten verwendeten Oleylaminmenge). Eine mögliche Ursache für dieses Ergebnis könnte darin liegen, dass bei einer geringeren Ligandenmenge in der Reaktionslösung weniger Oberfläche der Gold-Nanopartikel von Oleylamin abgedeckt werden kann, wodurch sich das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Gold-Nanopartikel bei gleicher Goldmenge ändert, um dies auszugleichen. Eine größere Anzahl kleinerer Gold-Nanopartikel weist ein höheres Oberflächen-Volumen-Verhältnis auf als eine geringere Anzahl größerer Nanopartikel. Dieser Effekt lässt sich auch bei der Synthese von anderen Metallnanopartikeln beobachten. So veröffentlichten Carencio *et al.*<sup>253</sup> im Jahre 2010 eine Studie über die Synthese von monodispersen sphärischen Nickel-Nanopartikeln, in der sie zeigten, dass kleinere Nanopartikel durch die Steigerung der Ligandenmenge hergestellt werden können.

Um zu ermitteln, ob die verringerte Dichte an Liganden in der Reaktionslösung nur die Morphologie der Hybridstrukturen oder auch die Goldausbeute beeinflusst, wurden ICP-MS-Messungen an den Hybridstrukturen vorgenommen (siehe Tabelle 5.4).

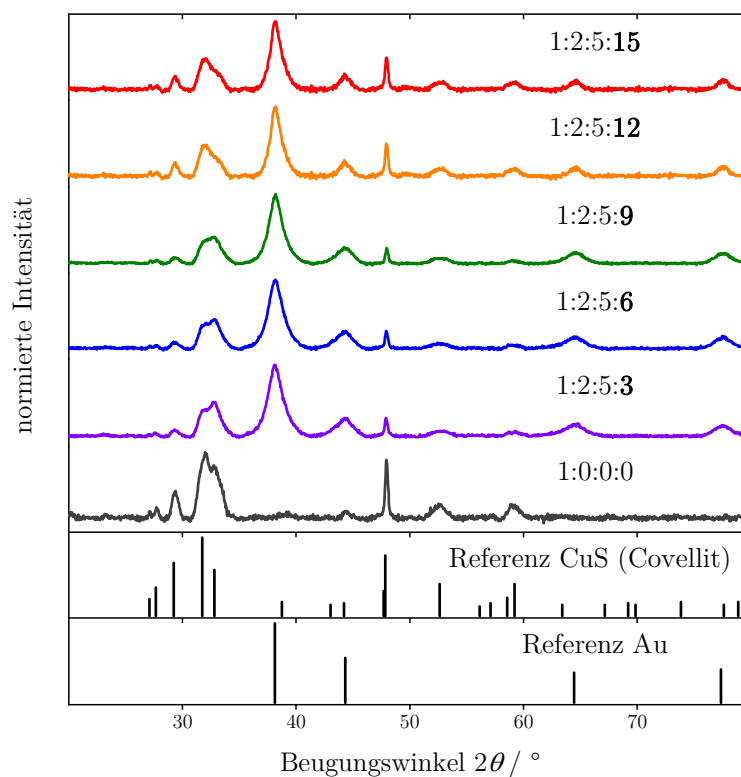
**Tabelle 5.4:** Die für die Synthese verwendete Kupfersulfid- und Goldmenge sowie der nach der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit unterschiedlichen Mengen an Oleylamin hergestellt wurden, durch ICP-MS-Messungen ermittelte Kupfer- und Goldgehalt.

| Verwendetes Oleylamin-Gold-Verhältnis | Kupfergehalt vor der Reaktion ( $\mu\text{mol}$ ) | Kupfergehalt nach der Reaktion ( $\mu\text{mol}$ ) | Ausbeute (%) | Goldgehalt vor der Reaktion ( $\mu\text{mol}$ ) | Goldgehalt nach der Reaktion ( $\mu\text{mol}$ ) | Ausbeute (%) |
|---------------------------------------|---|--|--------------|---|--|--------------|
| 3:2                                   | 10.00   | 9.79   | 97.9         | 20.00   | 18.75  | 93.7         |
| 6:2                                   | 10.00   | 9.87   | 98.7         | 20.00   | 18.09  | 90.5         |
| 9:2                                   | 10.00   | 9.83   | 98.3         | 20.00   | 18.92  | 94.6         |
| 12:2                                  | 10.00   | 9.82   | 98.2         | 20.00   | 18.82  | 94.1         |
| 15:2                                  | 10.00   | 9.87   | 98.7         | 20.00   | 19.17  | 95.9         |

Die Daten aus den ICP-MS-Messungen lassen erkennen, dass eine Änderung der eingesetzten Oleylaminmenge den Goldgehalt an den Nanoplättchen nicht beeinflusst. Zudem sind

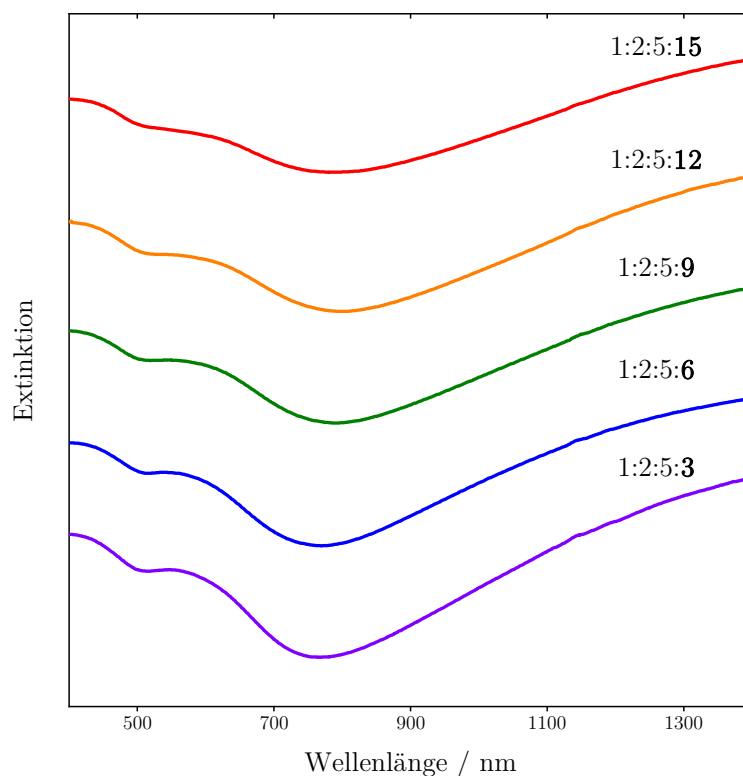
keine signifikanten Verluste von Kupfer aus den Nanoplättchen zu verzeichnen.

Des Weiteren wurden PXRD-Messungen zur Strukturaufklärung der Hybridstrukturen durchgeführt. Abbildung 5.25 zeigt die Pulverröntgendiffraktogramme der Covellit-Nanoplättchen sowie der Hybridstrukturen aus Abbildung 5.24. Trotz unterschiedlicher Mengen an verwendetem Oleylamin weisen alle Hybridstrukturen die gleichen Reflexe auf. Der Vergleich der Reflexpositionen in den Diffraktogrammen der Hybridstrukturen mit denen der Referenzkarten der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und von Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) lässt eine gute Übereinstimmung erkennen.



**Abbildung 5.25:** Pulverröntgendiffraktogramme von Covellit-Nanoplättchen, Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Oleylamin synthetisiert wurden sowie die dazugehörigen Referenzkarten von der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784). Jedes Diffraktogramm wurde auf seine jeweilige maximale Intensität normiert. Die Diffraktogramme sind nach zunehmender Oleylaminmenge aufsteigend sortiert. Zusätzlich ist in jedem Diffraktogramm das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser Strukturen wurden UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren aufgenommen (siehe Abbildung 5.26).



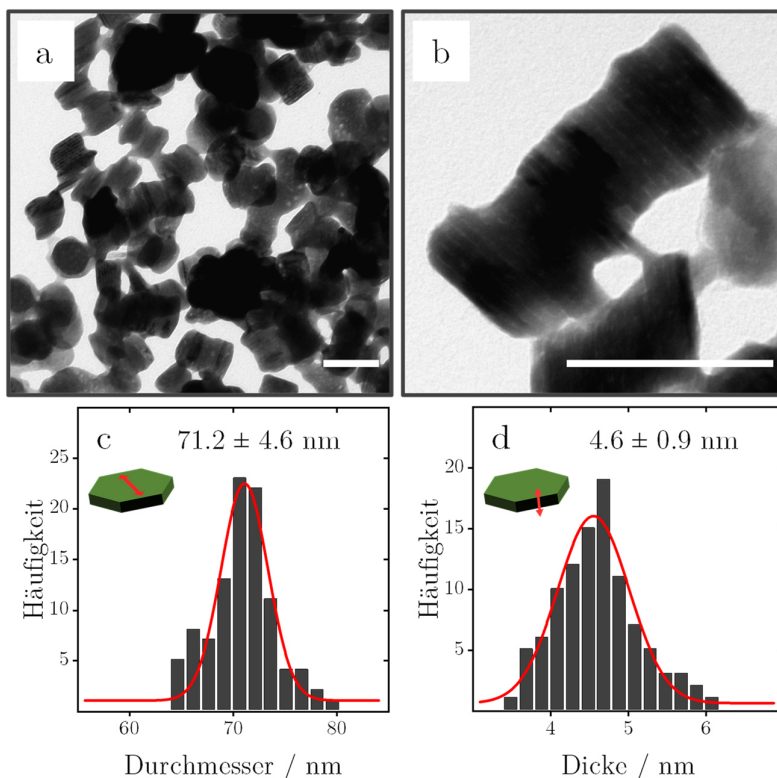
**Abbildung 5.26:** UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren von Covellit-Nanoplättchen und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit verschiedenen Mengen an Oleylamin synthetisiert wurden. Die Spektren sind nach zunehmendem Oleylamingehalt aufsteigend sortiert. Zusätzlich ist in jedem Spektrum das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben. Die Signale bei 1145 nm und 1381 nm im UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum können auf die Extinktion des Lösungsmittels zurückgeführt werden (siehe Anhang A5).

Alle Hybridstrukturen weisen zwei plasmonische Banden im Bereich zwischen 400 nm und 1400 nm, die dem Gold und dem Covellit zugeordnet werden können. Eine Änderung der Größe der Gold-Nanopartikel und der durchschnittlichen Anzahl von Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen scheint keinen signifikanten Einfluss auf die LSPR-Bande des Covellits im NIR-Bereich zu haben. Bei den plasmonischen Eigenschaften von Gold ist hingegen zu erkennen, dass die Verringerung der verwendeten Menge an Oleylamin zu einer Blauverschiebung der LSPR-Bande sowie zu einem Anstieg der Extinktion im sichtbaren Bereich führt. Dies könnte auf die Größe der Gold-Nanopartikel sowie auf den größeren Abstand zwischen den Nanopartikeln entlang der Seitenfläche der Nanoplättchen zurückzuführen sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Größe der Gold-Nanopartikel mit den Extinktionseigenschaften korreliert und die interpartikuläre Distanz zwischen den Nanopartikeln mit den plasmonischen Kopplungseffekten korreliert, die zu einer Verschiebung der LSPR-Bande führen.<sup>249,254</sup> Das Maximum der LSPR-Bande liegt bei etwa 570 nm (bei der geringsten eingesetzten Menge an Oleylamin) und ist im Vergleich zu den frei in der Lösung



vorliegenden Gold-Nanopartikeln weiterhin rotverschoben.

Um die Bedeutung dieser Chemikalie für die Synthese zu verdeutlichen, wurden die Hybridstrukturen erneut mit einem Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Verhältnis von 1:2:5 durchgeführt, wobei das Oleylamin weggelassen wurde. Abbildung 5.27 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen der Hybridstrukturen (a) flach liegend und (b) seitlich gestapelt auf dem TEM-Gitter. Die Bestimmung des Durchmessers und der Dickenverteilung der Nanoplättchen erfolgte auf der Grundlage der TEM-Aufnahmen und ist in Abbildung 5.27(c) und (d) dargestellt.

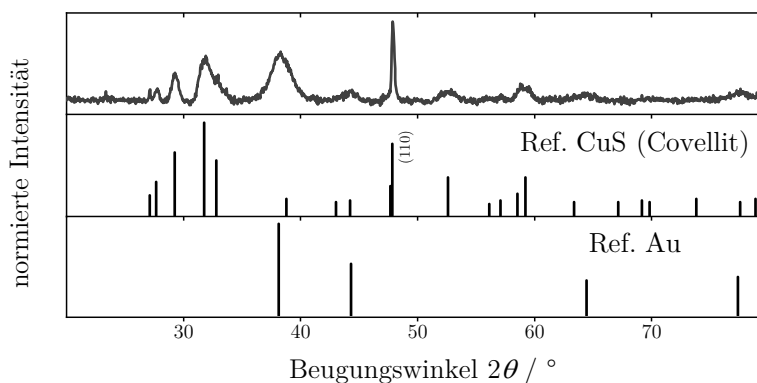


**Abbildung 5.27:** (a - b) TEM-Aufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen und die entsprechenden Größenhistogramme des (c) Durchmessers und der (d) Dicke. (Maßstabsbalken: 100 nm).

Aus den Aufnahmen geht hervor, dass in Abwesenheit von zusätzlichem Oleylamin bei der Synthese zwar eine Reduktion der Goldvorläuferverbindung stattfindet, jedoch kein selektives Wachstum von sphärischen Gold-Nanopartikeln an den Seitenflächen der Nanoplättchen zu verzeichnen ist. Stattdessen tritt ein ungleichmäßiges Schalenwachstum des Goldes sowohl auf einzelnen Nanoplättchen als auch auf Stapelungen von Nanoplättchen auf. Im Gegensatz zum beobachteten Schalenwachstum des Goldes aus Unterkapitel 5.3.2, welches durch eine galvanische Austauschreaktion infolge der Abwesenheit des Reduktionsmittels während der Synthese resultierte, weisen die Nanoplättchen hier keine morphologische

Veränderung nach dem Schalenwachstum auf. Mittels der TEM-Aufnahmen wurden ein durchschnittlicher Durchmesser von  $71.2 \pm 4.6$  nm und eine durchschnittliche Dicke von  $4.6 \pm 0.9$  nm ermittelt.

Eine mögliche Ursache für das gestörte selektive Wachstumsverhalten des Goldes könnte sein, dass bei der Bildung der sphärischen Gold-Nanopartikel das zusätzlich zugegebene Oleylamin als Oberflächenligand für die neuen Goldstrukturen fungiert. Wird dieses ausgelassen, findet zwar weiterhin eine Reduktion der Goldvorläuferverbindung durch das Reduktionsmittel statt, allerdings befindet sich der einzig für die Goldstrukturen nutzbare Ligand bereits auf der Oberfläche der Covellit-Nanoplättchen. Daher wird angenommen, dass sich das Gold zunehmend zwischen der Oberfläche der Nanoplättchen und der bereits vorhandenen Ligandenschicht anlagert, wodurch sich vorzugsweise eine Kern-Schale-Struktur bildet. Im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 5.28 sind sowohl die charakteristischen Reflexe des Covellits als auch die des Goldes zu erkennen. Bei der Betrachtung der Referenzkarte des Covellits im Vergleich zum Diffraktogramm der Proben wird zusätzlich ersichtlich, dass die bevorzugte Stapelung der Nanoplättchen durch die aufgewachsene Goldschale offenbar zu einem Textureffekt bei der Messung führt. Durch die Überstruktur scheinen die Nanoplättchen seitlich auf dem Träger zu liegen, weshalb vorrangig die (110)-Netzebenen entlang der Seitenflächen gemessen wurden.



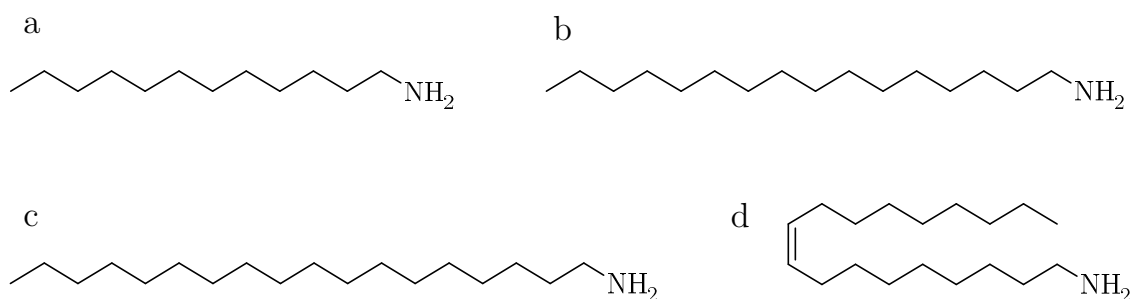
**Abbildung 5.28:** Pulverröntgendiffraktogramm von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die ohne Zusatz von Oleylamin synthetisiert wurden sowie die entsprechenden Referenzkarten von der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784).

Zum Abschluss dieses Unterkapitels soll die Rolle der einzelnen Komponenten des Liganden näher erläutert werden. Wie bereits zu Beginn dieses Unterkapitels erwähnt, sind oberflächenaktive Liganden durch zwei Merkmale gekennzeichnet: Länge und funktionelle Gruppe. Zu diesem Zweck wurden alternative Liganden für die Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen herangezogen. Zunächst wurden dabei Liganden mit identischer funktioneller Gruppe, aber unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlänge verwendet. An-

schließlich wurde die Alkylkettenlänge beibehalten und stattdessen die funktionelle Gruppe variiert.

### Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge des Liganden

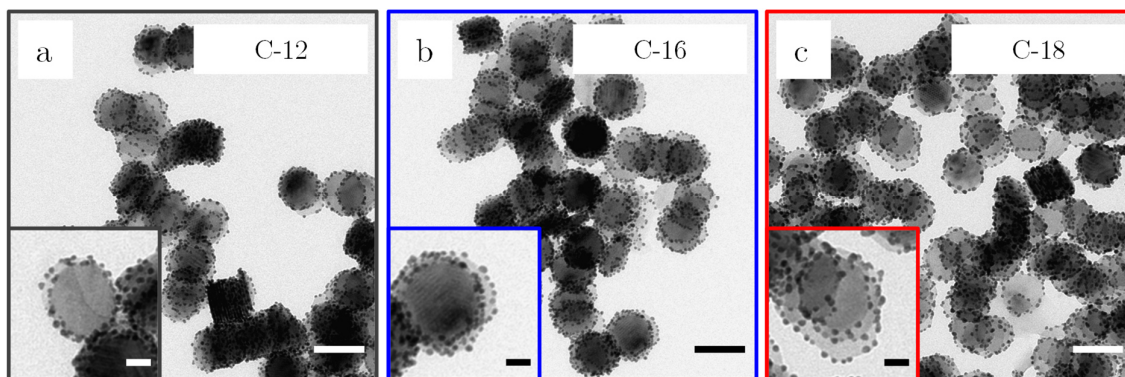
Im Folgenden wird der Einfluss der Ligandenlänge auf die Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen präsentiert. Hierfür wurden die in Abbildung 5.29 dargestellten primären Alkylamine (a) Dodecylamin, (b) Hexadecylamin und (c) Octadecylamin für die Synthese verwendet. Die primären Alkylamine unterscheiden sich durch die Länge der an die terminale Aminogruppe gebundenen Alkylkette. Das Octadecylamin ist hinsichtlich der Länge der Alkylkette und der funktionellen Gruppe identisch mit dem in den vorhergehenden Unterkapiteln verwendeten (d) *cis*-Oleylamin, allerdings ohne Doppelbindung.



**Abbildung 5.29:** Strukturformel von (a) Dodecylamin, (b) Hexadecylamin, (c) Octadecylamin sowie (d) *cis*-Oleylamin.

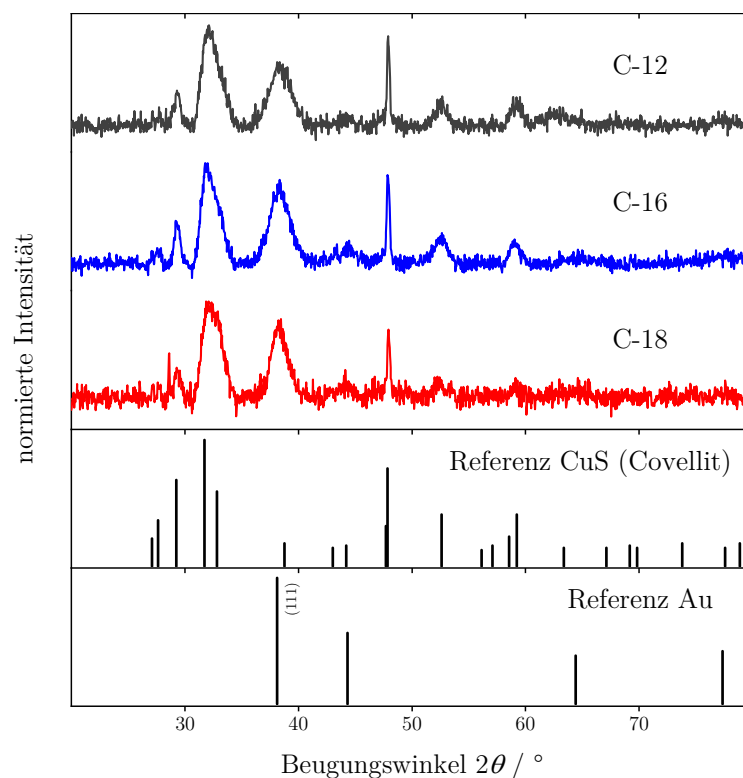
Abbildung 5.30 zeigt TEM-Aufnahmen der Hybridstrukturen, die mit verschiedenen primären Alkylaminen hergestellt wurden: (a) Dodecylamin, (b) Hexadecylamin und (c) Octadecylamin. Alle Hybridstrukturen weisen eine ähnliche *plate-satellite* Morphologie auf, was bestätigt, dass das selektive Goldwachstum auf Covellit-Nanoplättchen auch mit anderen primären Alkylaminen ohne Doppelbindung möglich ist. Die Doppelbindung des Oleylamins scheint hierbei nur für die Koordinierung der Liganden auf der Oberfläche der Nanostruktur eine Rolle zu spielen, jedoch nicht für den eigentlichen selektiven Goldwachstumsprozess. Die Bestimmung der Durchmesser-Verteilung der Gold-Nanopartikel erfolgte auf der Grundlage der TEM-Aufnahmen. Die mit Dodecylamin hergestellten Gold-Nanopartikel weisen einen Durchmesser von  $4.4 \pm 2.2$  nm, die mit Hexadecylamin einen Durchmesser von  $4.6 \pm 2.1$  nm und die mit Octadecylamin hergestellten haben einen Durchmesser von  $4.7 \pm 1.9$  nm auf. Darüber hinaus ist eine geringe Veränderung der Anzahl an Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen zu beobachten. Die durchschnittliche Anzahl nimmt mit abnehmender Alkylkettenlänge von 27.2 auf 27.7 minimal zu. Die entsprechenden Histogramme für die jeweiligen Proben sind im Anhang A16 dargestellt. Die Verwendung kleinerer Liganden führt offenbar zu einer besseren Oberflächenabdeckung aufgrund geringerer

sterischer Beeinträchtigungen, wodurch mehr Liganden zur Bildung einer größeren Gesamtoberfläche beitragen können. Da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei kleineren Nanostrukturen höher ist, werden vorzugsweise kleinere Gold-Nanopartikel mit kurzen Liganden gebildet.



**Abbildung 5.30:** TEM-Aufnahme von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die unter Verwendung von primären Alkylaminen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen synthetisiert wurden. Die Proben sind nach zunehmender Länge des verwendeten Liganden geordnet. Zusätzlich ist die Länge der Alkylkette des verwendeten Liganden in jedem der TEM-Aufnahmen angegeben. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

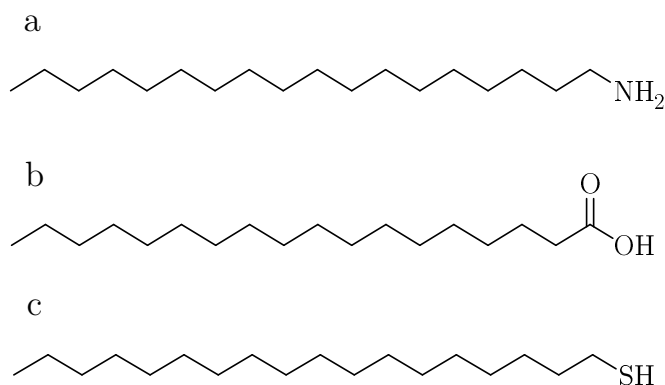
Zur weiteren Untersuchung wurden PXRD-Messungen durchgeführt, die zur Strukturaufklärung beitragen sollten. Die in Abbildung 5.31 dargestellten Pulverröntgendiffraktogramme der Hybridstrukturen zeigen für alle drei Proben ähnliche Reflexe. Der Vergleich der Reflexpositionen in den Diffraktogrammen der Hybridstrukturen mit denen der Referenzkarten der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und von Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) zeigt eine gute Übereinstimmung. Allerdings ist bei den Reflexen von Gold eine zunehmende Verbreiterung zu beobachten, die auf das Wachstum kleinerer sphärischer Gold-Nanopartikel als Folge der Verwendung kürzerer Liganden zurückzuführen ist. Wie bereits in der Versuchsreihe zur Variation der Menge des Reduktionsmittels Oxalsäure in Unterkapitel 5.3.2 beschrieben wurde, lässt sich die Reflexverbreiterung durch die begrenzte destruktive Interferenz erklären, die sich aus der geringeren Anzahl an Atomschichten in den Nanostrukturen und damit auch aus der geringeren Anzahl von Brechungsebenen ergibt. Die Halbwertsbreite des (111)-Reflexes von Gold nimmt mit abnehmender Nanopartikelgröße entsprechend der Debye-Scherrer-Gleichung zu. Zudem ist festzustellen, dass in den Diffraktogrammen der Hybridstrukturen keine zusätzlichen Reflexe von anderen Kupfersulfid-Modifikationen oder Goldsulfid zu sehen sind, wodurch eine strukturelle Umorientierung der Kupfersulfid-Kristallstruktur und eine Kationenaustauschreaktion bei Verwendung anderer primärer Alkylamine ausgeschlossen werden.



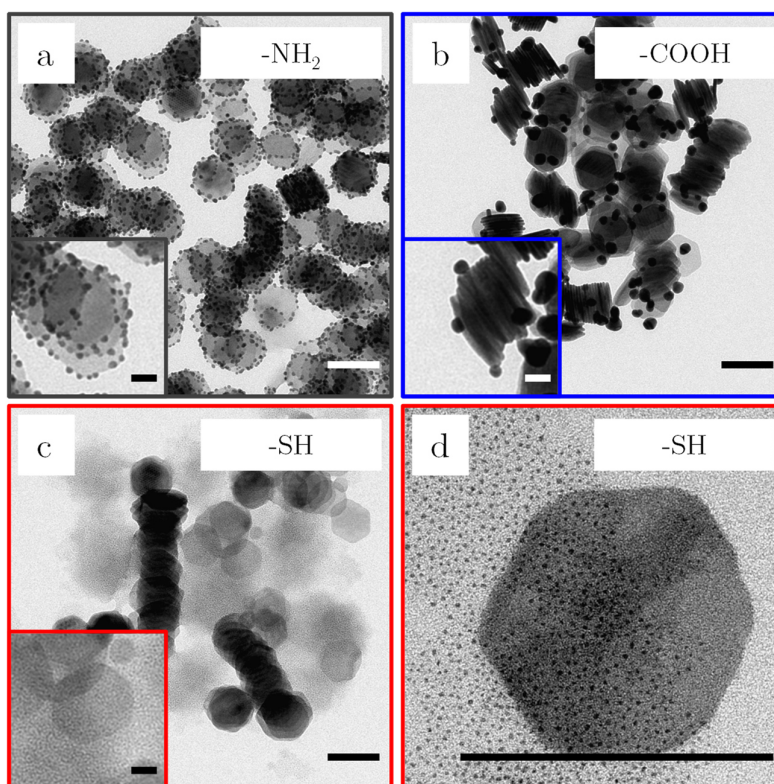
**Abbildung 5.31:** Pulverröntgendiffraktogramme von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit primären Alkylaminen mit verschiedener Alkylkettenlänge synthetisiert wurden sowie die dazugehörigen Referenzkarten von der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784). Jedes Diffraktogramm wurde auf seine jeweilige maximale Intensität normiert. Die Diffraktogramme sind in absteigender Reihenfolge nach zunehmender Ligandenlänge sortiert. Zusätzlich ist in jedem Diffraktogramm die Länge der Alkylkette des verwendeten Liganden angegeben.

### Einfluss der funktionellen Gruppe des Liganden

Im Folgenden wird der Einfluss der funktionellen Gruppe des Liganden auf die Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen betrachtet. Zu diesem Zweck wurden die in Abbildung 5.32 dargestellten Liganden (a) Octadecylamin, (b) Octadecansäure und (c) Octadecanthiol stellvertretend für Oleylamin in der Synthese eingesetzt. Alle drei Liganden haben eine identische Alkylkettenlänge, bestehend aus 18 Kohlenstoffatomen und zeichnen sich durch ihre unterschiedlichen funktionellen Gruppen aus. Abbildung 5.33 enthält TEM-Aufnahmen der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit den verschiedenen Liganden hergestellt wurden: (a) Octadecylamin, (b) Octadecansäure und (c und d) Octadecanthiol. Die Bestimmung der Durchmesser- und Verteilung der Gold-Nanopartikel erfolgte anhand der TEM-Aufnahmen. Die entsprechenden Histogramme sind im Anhang A17 dargestellt.



**Abbildung 5.32:** Strukturformel von (a) Octadecylamin, (b) Octadecansäure und (c) Octadecanthiol.



**Abbildung 5.33:** TEM-Aufnahme von Kupfersulfid-Gold-Nanostrukturen, die unter Verwendung von (a) Octadecylamin, (b) Octadecansäure und (c und d) Octadecanthiol synthetisiert wurden. Zusätzlich ist in jedem der TEM-Aufnahmen die funktionelle Gruppe des verwendeten Liganden angegeben. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich die Bedeutung der funktionellen Gruppe für das Wachstumsverhalten veranschaulichen. Dabei zeigt sich, dass die Wahl der funktionellen Gruppe nicht nur die Größe der auf den Nanoplättchen gewachsenen Gold-Nanopartikel beeinflusst, ähnlich wie bei der Variation der Menge der drei zuvor in diesem Kapitel

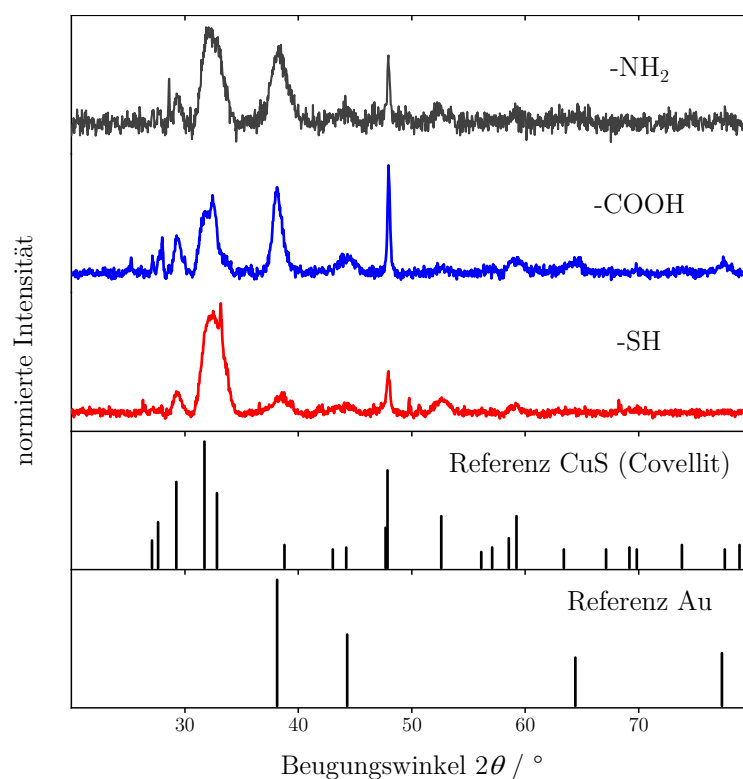
dargestellten Komponenten: Goldvorläuferverbindung (in Unterkapitel 5.3.1), Oxalsäure (in Unterkapitel 5.3.2) und Oleylamin (in Unterkapitel 5.3.3), sondern auch das allgemeine Wachstumsverhalten des Goldes, wobei das selektive Wachstum nicht nur beeinträchtigt, sondern auch vollständig unterbunden wird. Ähnlich wie beim oben besprochenen Octadecylamin führt die Verwendung von Octadecansäure zu einem bevorzugten Wachstum des Goldes auf den Seitenflächen der Nanoplättchen, wobei aber auch vereinzelte Gold-Nanopartikel auf den Basalflächen beobachtet werden können. Im Vergleich zu den mit Octadecylamin hergestellten Hybridstrukturen beträgt der durchschnittliche Durchmesser der Gold-Nanopartikel mit Octadecansäure  $15.6 \pm 7.4$  nm, was einer Zunahme von 328.6 % entspricht. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die Nanopartikel meist an den Seitenflächen der Nanoplättchen isoliert vorliegen, weshalb diese Form der Hybridstruktur in der Literatur nicht als *plate-satellite* Morphologie, sondern als Heterodimer<sup>255</sup> bezeichnet wird.

Wird anstelle der Amin- und Carboxylgruppe ein Ligand mit einer Thiolgruppe verwendet, ist in der TEM-Aufnahme (c) keine Hybridstruktur zu erkennen, sondern nur kleinere, ungebundene Gold-Nanopartikel, die sich auf dem TEM-Gitter neben den Covellit-Nanoplättchen befinden. Anhand der Nahaufnahme der Gold-Nanopartikel in Abbildung 5.33(d) wurde ein durchschnittlicher Durchmesser von  $1.3 \pm 0.5$  nm ermittelt. Dies entspricht einer Größenverringerng von 23 % im Vergleich zu den mit Octadecylamin hergestellten Gold-Nanopartikeln. Eine mögliche Ursache für diese Ergebnisse könnten die unterschiedlichen Bindungsaffinitäten zwischen den jeweiligen funktionellen Gruppen und dem Gold sein.

Die funktionelle Gruppe ist ein wesentlicher Bestandteil des Liganden, da sie als Bindeglied zwischen dem Liganden und der Oberfläche des Nanopartikels fungiert und durch Passivierung bestimmter Facetten das Wachstum der Nanopartikel entlang bestimmter Richtungen bevorzugen kann. Die Stärke der Ligandenbindung ist entscheidend für die langfristige kolloidale Stabilität der Nanopartikel und lässt sich durch die Bindungsenergie ausdrücken. Aus der Literatur geht hervor, dass die Bindungsenergie zwischen Gold und Stickstoff 8 kcal/mol<sup>256</sup>, zwischen Gold und Sauerstoff 17.1 - 30.5 kcal/mol<sup>257</sup> und zwischen Gold und Schwefel 40 - 50 kcal/mol<sup>256</sup> beträgt. In Korrelation mit den zuvor gezeigten TEM-Aufnahmen kann geschlussfolgert werden, dass mit zunehmender Bindungsstärke zwischen dem Liganden und dem Gold das heterogene Wachstum von Gold auf der Oberfläche der Nanoplättchen unterbunden wird und stattdessen ein homogenes Wachstum von Gold-Nanopartikeln bevorzugt wird, die frei in Lösung vorliegen und vollständig von einer passivierenden Ligandenschicht umgeben sind. Ein weiterer Aspekt, der beim Vergleich der mit Octadecylamin und Octadecansäure hergestellten Hybridstruktur nicht vernachlässigt werden sollte, ist die Tatsache, dass Carboxyle in Gegenwart von Aminen mit einer ionischen Bindung als Carboxylat-Anionen und Ammonium-Kationen vorliegen. Wie in Unterkapitel 5.1.1 bei der Charakterisierung der Covellit-Nanoplättchen beschrieben wurde, sind die Nanoplättchen aufgrund des gewählten nasschemischen Syntheseansatzes

vollständig von einer Ligandenhülle aus überwiegend *cis*-Oleylamin umgeben. Das Oleylamin befindet sich dabei hauptsächlich auf den Basalflächen der Nanoplättchen.<sup>115</sup> Die Protonierung des Amins könnte sein Bindungsverhalten an das Kupfersulfid aufgrund der Ladung beeinträchtigen, wodurch die passivierende Wirkung der Ligandenschicht beeinträchtigt und ein Wachstum des Goldes auch auf den Basalflächen der Nanoplättchen ermöglicht wird.

Des Weiteren wurden PXRD-Messungen an den Proben zur Strukturanalyse durchgeführt. Die in Abbildung 5.34 gezeigten Pulverröntgendiffraktogramme weisen für alle drei Proben ähnliche Reflexe auf. Ein Vergleich der Reflexpositionen in den Diffraktogrammen mit denen der Referenzkarten der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und von Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) ergibt eine deutliche Übereinstimmung. Allerdings zeigen die Goldreflexe Unterschiede in Bezug auf ihre Halbwertsbreite und Intensität im relativen Vergleich zu den Reflexen des Covellits.



**Abbildung 5.34:** Pulverröntgendiffraktogramme von Kupfersulfid-Gold-Nanostrukturen, die unter Verwendung von Octadecylamin (grau), Octadecansäure (blau) und Octadecanthiol (rot) synthetisiert wurden sowie die entsprechenden Referenzkarten der Kupfersulfid-Modifikation Covellit (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0464) und Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784). Jedes Diffraktogramm wurde auf sein jeweiliges Intensitätsmaximum normiert. Darüber hinaus ist in jedem Diffraktogramm die funktionelle Gruppe des verwendeten Liganden angegeben.



Die mit Octadecansäure synthetisierten großen Gold-Nanopartikel weisen die höchste relative Intensität und die kleinste Halbwertsbreite auf, während die mit Octadecanithiol hergestellten kleinen Gold-Nanopartikel das entgegengesetzte Ergebnis aufweisen. Es ist jedoch anzumerken, dass die fehlende Reflexionsintensität auch auf einen Verlust von Gold-Nanopartikeln während der Reinigungsphase aufgrund ihrer geringen Größe zurückzuführen sein könnte. Des Weiteren ist festzustellen, dass in den Diffraktogrammen keine zusätzlichen Reflexe von anderen Kupfersulfid-Modifikationen oder Goldsulfid auftreten, wodurch eine strukturelle Umorientierung der Kristallstruktur des Covellits und eine Kationenaustauschreaktion beim Einsatz anderer funktioneller Ligandengruppen ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel die Rolle von Oleylamin als Ligand bei der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen demonstriert. Aus den TEM-Aufnahmen geht hervor, dass die Größe der Gold-Nanopartikel auf den Seitenflächen der Nanoplättchen durch die Variation der Oleylaminmenge verändert werden kann. Die Zugabe von weniger Ligand führt zur Bildung größerer sphärischer Nanopartikel, wobei sich die Anzahl an Gold-Nanopartikeln pro Nanoplättchen minimal verringert. Zwischen der Menge des verwendeten Liganden und der Auswirkung auf das selektive Wachstumsverhalten lässt sich jedoch keine Korrelation feststellen. Die strukturellen und optischen Eigenschaften der Hybridstrukturen wurden mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden untersucht. ICP-MS-, PXRD- und UV/Vis/NIR-Messungen konnten aufzeigen, dass die Menge des verwendeten Liganden zu keiner Veränderung der Kristallstruktur und der optischen Eigenschaften des Covellits führt. Um die Notwendigkeit des Liganden für den hier gewählten Syntheseansatz zu verdeutlichen, wurde eine Negativkontrolle durchgeführt, um zu überprüfen, wie eine Synthese ohne Oleylamin verlaufen würde. Dabei zeigte sich, dass aufgrund des Fehlens eines zusätzlichen Liganden kein selektives Goldwachstum stattfindet und stattdessen Gold zwischen der Ligandenschicht der Nanoplättchen und der Nanoplättchenoberfläche aufwächst, da kein anderer alternativer Ligand verfügbar ist. Die charakteristischen Merkmale des Oleylamins - Doppelbindung, Alkylkettenlänge und funktionelle Gruppe - wurden abschließend einzeln untersucht, indem alternative Liganden mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften getestet wurden. Die vorgelegten Daten legen nahe, dass die Doppelbindung keinen direkten Einfluss auf das Wachstumsverhalten des Goldes hat. Die Länge des Liganden wirkt sich auf die Größe der Nanopartikel aus und die funktionelle Gruppe des Liganden, die als Bindeglied zwischen der Goldoberfläche und dem Liganden fungiert, kann das Goldwachstum beeinflussen und ein selektives Wachstum unterbinden.

## 5.4 Untersuchung des Goldwachstums auf Kupfersulfid-Nanoplättchen

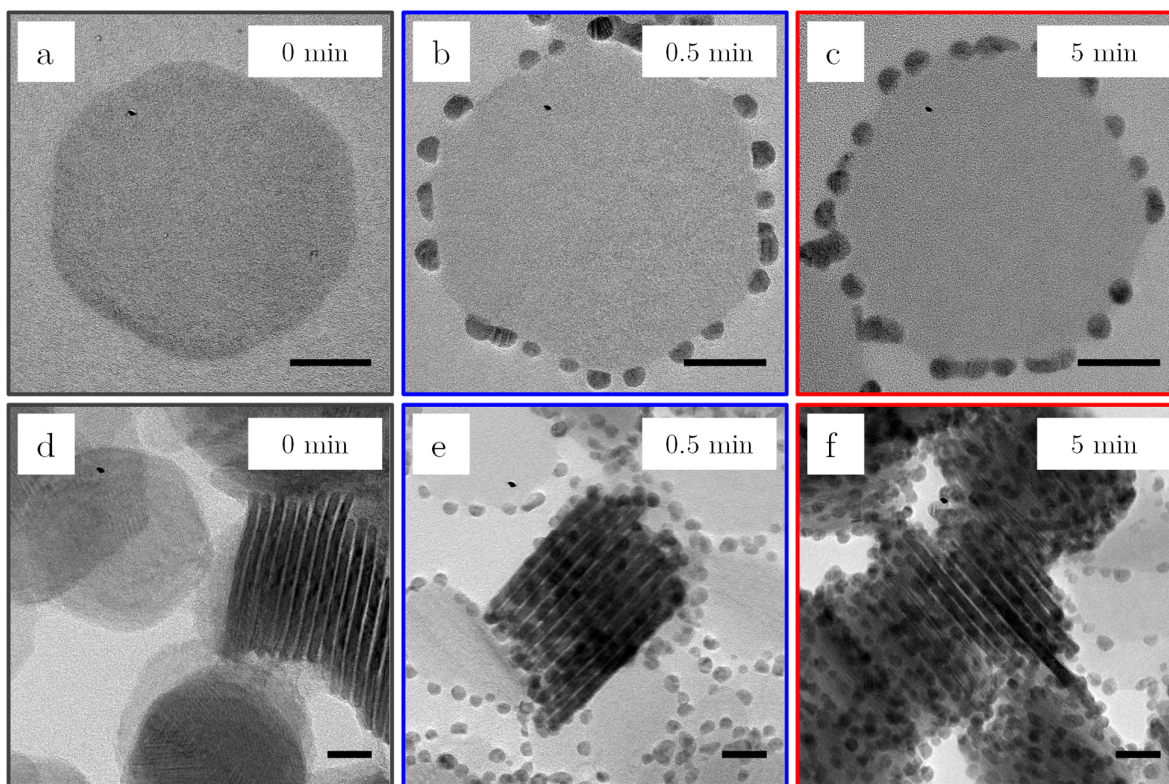
Im letzten Unterkapitel wird der Wachstumsmechanismus vorgestellt, der als Erklärungsansatz für das selektive Wachstumsverhalten von Gold auf den Covellit-Nanoplättchen bei Verwendung des in der Arbeitsgruppe entwickelten Syntheseansatzes dient. Für die Untersuchung des Goldwachstums wurde das Unterkapitel in zwei Abschnitte unterteilt.

Im ersten Abschnitt wird eine umfangreiche Studie vorgestellt, die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Stierle erstellt wurde. Eine Kombination verschiedener Messtechniken wie HRTEM, STEM, Raman- und XP-Spektroskopie wurde an während der Synthese entnommenen Proben durchgeführt. Das Ziel bestand darin, die morphologische Entwicklung der Hybridstrukturen zu untersuchen und die strukturellen Veränderungen an den Halbleiter-Metall-Grenzflächen zu analysieren, um eine Erklärung für das selektive Wachstumsverhalten des Goldes auf den Covellit-Nanoplättchen zu finden. Um zusätzliche Informationen über die bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte in der Gasatmosphäre zu erhalten, wurden diese in Zusammenarbeit mit Sebastian Hentschel mittels Massenspektrometrie analysiert. Im zweiten Abschnitt wurden zwei Vergleichsstudien mit verschiedenen Kupfersulfid-Nanoplättchen aus den Unterkapiteln 5.1.2, 5.2.1 und 5.2.2 durchgeführt, die sich in ihrer Kristallstruktur und ihren morphologischen Eigenschaften unterscheiden. Die Herstellung dieser Nanoplättchen erfolgte sowohl direkt mittels *heating-up* Methode als auch durch eine postsynthetische Kristallphasenumwandlung an bereits vorhandene Kupfersulfid-Nanoplättchen. Untersucht wurde zunächst der Einfluss der Kristallstruktur des Kupfersulfids, um festzustellen, ob ein selektives Goldwachstum für alle Kupfersulfid-Modifikationen gewährleistet ist. Anschließend wurden Nanoplättchen mit identischer Kristallstruktur (Covellit), aber unterschiedlicher Morphologie getestet, um zu untersuchen, inwieweit die Form der Nanoplättchen eine Rolle beim Goldwachstum spielt. Die Ergebnisse der Studie werden im Folgenden vorgestellt.

### 5.4.1 Aufklärung des selektiven Wachstumsverhaltens von Gold an Covellit-Nanoplättchen

Die Inhalte des folgenden Unterkapitels wurden unter dem Titel „*Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures*“ im Journal *Chemistry of Materials* im Jahr 2022 zur Veröffentlichung akzeptiert.<sup>109</sup>

Zur Aufklärung des Goldwachstumsprozesses, der zur Bildung der oben gezeigten *plate-satellite* Hybridstrukturen führt, wurden während der Reaktion bei verschiedenen Reaktionszeiten (0 Minuten, 0.5 Minuten und 5 Minuten) Aliquote entnommen und mit verschiedenen Messmethoden wie HRTEM-, STEM-, Raman- und XP-Spektroskopie untersucht. Hierdurch sollte nicht nur ein Verständnis für die morphologische Entwicklung der Hybridstrukturen, sondern auch ein tieferer Einblick zwischen den Bindungen innerhalb der Hybridstruktur gewonnen werden. Für die Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen wurde ein Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:5:15 unter Lichtausschluss und bei Raumtemperatur verwendet. Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) wurden als Templat für das zu wachsende Gold verwendet. Abbildung 5.35 zeigt repräsentative HRTEM-Aufnahmen (a und d) der Covellit-Nanoplättchen und (b, c, e, f) der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese, die (a - c) flach und (d - f) seitlich gestapelt auf dem TEM-Gitter vorliegen. Die Bestimmung des Durchmessers und der Dickenverteilung erfolgte auf der Grundlage der TEM-Aufnahmen und ist in Anhang A18 dargestellt.

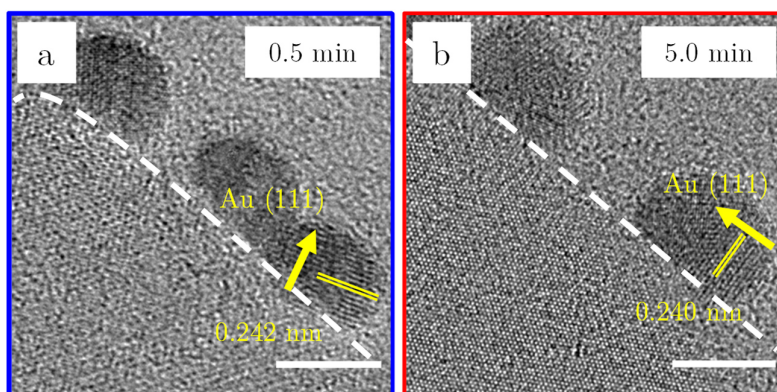


**Abbildung 5.35:** HRTEM-Aufnahmen zur morphologischen Entwicklung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen in der (a - c) Draufsicht und (d - f) Seitenansicht an verschiedenen Zeitpunkten des Goldwachstums: (a und d) 0 Minuten, (b und e) 0.5 Minuten und (c und f) 5 Minuten. (Maßstabsbalken: 20 nm)

Abbildung 5.35(a) zeigt, dass das hexagonal geformte Covellit-Nanoplättchen eine flache, einheitliche Oberfläche mit abgerundeten Ecken aufweist. Aus der Seitenansicht in Abbildung 5.35(d) lässt sich eine durchschnittliche Dicke von ungefähr 3 Monolagen ermitteln. Die Morphologie und Größe der Nanoplättchen scheint hierbei während des Wachstumsprozesses unverändert zu bleiben. Hinsichtlich des Goldes ist zu beobachten, dass bereits nach 0.5 Minuten Reaktionszeit die Bildung von sphärischen Gold-Nanopartikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $5.0 \pm 2.1$  nm auf den Seitenflächen der Nanoplättchen stattfindet. Bis 5 Minuten Reaktionszeit nimmt die Größe der Gold-Nanopartikel zu, wobei ein durchschnittlicher Durchmesser von  $5.6 \pm 1.9$  nm angenommen wird. Die durchschnittliche Anzahl der Nanopartikel pro Nanoplättchen bleibt fast unverändert (siehe Anhang A19). Dies lässt darauf schließen, dass keine neuen Gold-Nanopartikel gebildet werden und stattdessen die Goldabscheidung auf den vorhandenen Gold-Nanopartikeln stattfindet.

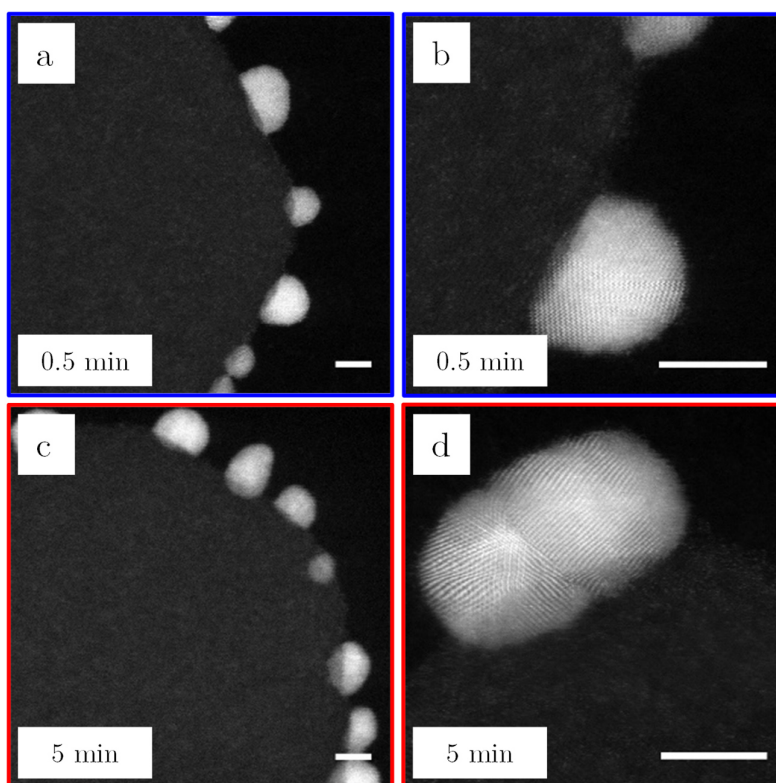
Im Allgemeinen können drei verschiedene Prozesse zur Bildung von Gold-Nanopartikeln auf Kupfersulfiden führen: die galvanische Austauschreaktion<sup>149</sup>, die Photoreduktion von Gold-Ionen auf der Oberfläche von Nanoplättchen<sup>128</sup> und die Reduktion von Gold-Ionen mithilfe eines Reduktionsmittels<sup>150</sup>. Wie bereits in Unterkapitel 5.3.1 gezeigt wurde, weisen die ICP-MS-Messungen der Hybridstrukturen keine signifikante Abnahme des Kupfergehalts nach dem Goldwachstum auf, sodass eine galvanische Austauschreaktion als Hauptbildungsprozess ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass die Synthese unter Ausschluss von Licht durchgeführt wird, kann auch die Photoreduktion von Gold-Ionen ausgeschlossen werden. Eine Studie von Basu *et al.*<sup>128</sup> aus dem Jahre 2018 zeigte zudem, dass die Photoreduktion von Gold-Ionen durch Beleuchtung von Covellit-Nanoplättchen zu einem willkürlichen Goldwachstum führt und nicht zu einem selektiven Wachstum wie bei den hier vorgestellten Hybridstrukturen. Ähnliche Ergebnisse konnten erzielt werden unter Verwendung eines Sonnensimulators während der Synthese (siehe Anhang A20). Aus diesem Grund wird bei dem hier verwendeten Syntheseansatz davon ausgegangen, dass die Bildung der Golddomänen auf der Reduktion von Gold-Ionen *in-situ* durch den Überschuss an Oxalsäure beruht. Ob die Bildung kleinerer Gold-Nanopartikel zunächst in Lösung erfolgt und sich anschließend an das Kupfersulfid anlagert oder ob das Wachstum direkt auf dem Kupfersulfid stattfindet, lässt sich nicht vollständig klären.

Um die Kristallinität des gewachsenen Goldes zu prüfen, wurden zusätzlich HRTEM-Nahaufnahmen aufgenommen (siehe Abbildung 5.36). Die Messungen der Netzebenenabstände bestätigen, dass bereits zu Beginn der Reaktion die kleinen Gold-Nanopartikel eine kristalline Oberfläche aufweisen. Der gemessene Abstand beträgt 0.24 nm, was den (111)-Netzebenen von reinem Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784) entspricht.



**Abbildung 5.36:** HRTEM-Nahaufnahmen des Randbereichs einer einzelnen Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur nach einer Wachstumszeit von (a) 0.5 Minuten und (b) 5 Minuten, die flach auf dem TEM-Gitter liegt, wobei die (111)-Netzebene des Goldes eingezeichnet ist. (Maßstabsbalken: 5 nm).

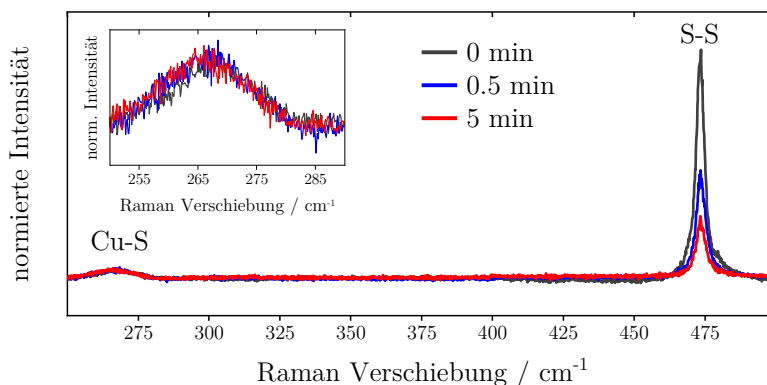
Im Folgenden soll der Prozess der selektiven Goldbildung an den Nanoplättchen näher erläutert werden, indem die Kupfersulfid-Gold-Grenzfläche der in Abbildung 5.36 gezeigten Proben mit verschiedenen Messmethoden im Detail untersucht wird. Die strukturellen Details der Kupfersulfid-Gold-Grenzfläche sind am deutlichsten in STEM-Aufnahmen zu erkennen (siehe Abbildung 5.37).



**Abbildung 5.37:** (a und c) STEM-Aufnahmen und (b und d) STEM-Nahaufnahmen einzelner Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen nach einer Wachstumszeit von 0.5 Minuten und 5 Minuten. (Maßstabsbalken: 5 nm).

Ähnlich zu den HRTEM-Aufnahmen zeigen auch die STEM-Aufnahmen einen gleichmäßigen Kontrast auf der Basalfläche, was auf eine einheitliche Oberfläche der Nanoplättchen hinweist. Auf den Aufnahmen erscheinen die Gold-Nanopartikel aufgrund des hohen Materialkontrasts im Vergleich zum Kupfersulfid heller. Insbesondere ist zu erkennen, dass sich die Golddomänen mit fortschreitender Reaktionszeit über die Ränder der Nanoplättchen erstrecken. Wenn der Teilchendurchmesser des Goldes die Dicke der Nanoplättchen überschreitet, führt dies zu einer Umklammerung der Basalflächen. Die Überlappung der beiden Materialien ist deutlich sichtbar, da dieser Bereich hinsichtlich des Kontrasts zwischen dem von Gold und Kupfersulfid liegt.

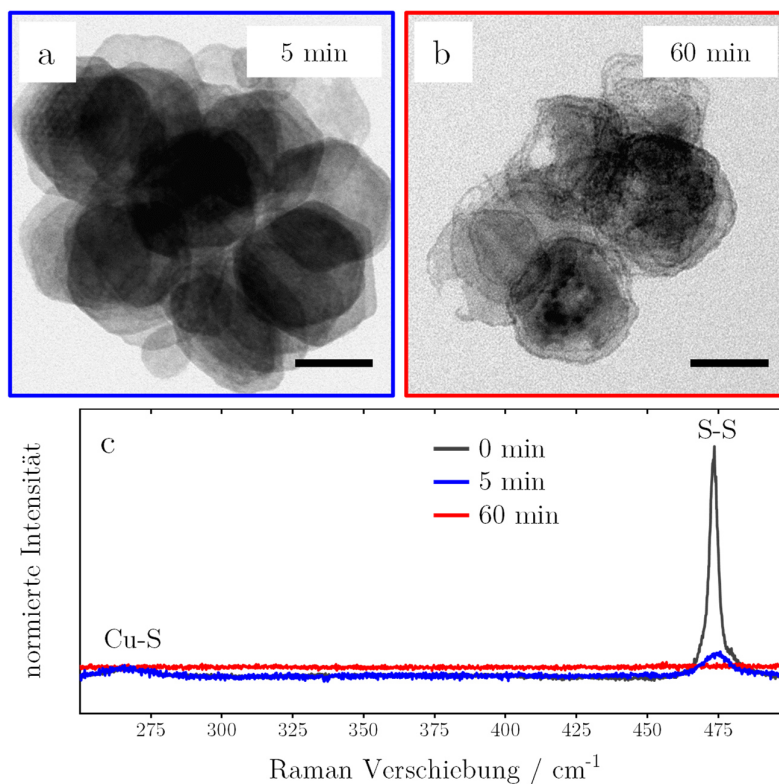
Um die Grenzfläche zwischen dem Kupfersulfid und dem Gold näher zu charakterisieren, ist es wichtig, die molekulare Interaktion zu untersuchen, die zur selektiven beziehungsweise Anlagerung des Goldes an die Kupfersulfid-Nanostrukturen beiträgt. Frühere Studien haben bereits gezeigt, dass Austauschreaktionen oder die Inkorporation fremder Kationen zum Aufbrechen von Disulfidbrücken im anionischen Gitter des Covellits führen können. Bei vielen dieser Studien wurde ein zusätzlicher Elektronendonator hinzugefügt, der das Aufbrechen der Disulfidbrücken fördert. Abhängig von der gewählten Methode kann es dabei zu einer vollständigen oder teilweisen Umwandlung des Covellits kommen oder die Kristallstruktur der Nanoplättchen bleibt intakt.<sup>238,258-260</sup> Um die in dieser Arbeit gezeigten Covellit-Nanoplättchen auf mögliche Bindungsbrüche während des Goldwachstums zu untersuchen, die durch die zugegebenen Gold-Ionen und auch den Überschuss an Reduktionsmittel verursacht werden könnten, wurden Raman-Messungen an den zuvor gezeigten Proben durchgeführt (siehe Abbildung 5.38).



**Abbildung 5.38:** Raman-Spektren von Covellit-Nanoplättchen (0 min) und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen nach einer Reaktionszeit von 0.5 Minuten und 5 Minuten (Inset: Nahaufnahme der Kupfer-Schwefel-Mode zwischen  $245.0\text{ cm}^{-1}$  und  $285.0\text{ cm}^{-1}$ ). Alle Raman-Spektren wurden auf 1 bei  $267.1\text{ cm}^{-1}$  normiert.

Das Raman-Spektrum zu Beginn der Synthese (0 Minuten) zeigt die beiden charakteristischen Signale des Covellits, die bereits im Unterkapitel 5.1.1 zur Herstellung und Charakterisierung der Covellit-Nanoplättchen ausführlich erläutert wurden. Die Intensität der

Raman-Signale ist proportional zur Anzahl der Bindungen, die das jeweilige Signal erzeugen.<sup>196,238</sup> Da Unterschiede in der Filmdicke eine absolute Bestimmung der Anzahl an Bindungen nicht zulassen, wurden die Spektren für einen relativen Vergleich auf die jeweilige Kupfer-Schwefel-Mode bei  $267.1 \text{ cm}^{-1}$  anstelle des Substratsignals normiert. Der Vergleich der relativen Signalintensitäten der Proben ermöglicht eine Abschätzung der relativen Anzahl von Disulfidbindungen im Vergleich zu Kupfer-Schwefel-Bindungen unabhängig von Unterschieden in den Probenkonzentrationen auf den Substraten. Die Kupfer-Schwefel- und Schwefel-Schwefel-Mode sind auch in den Raman-Spektren der Hybridstrukturen zu beobachten. Mit fortschreitender Reaktion ändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Signale. Im Vergleich zur Kupfer-Schwefel-Bindung nimmt die Signalintensität der Schwefel-Schwefel-Bindung ab, was auf einen Bindungsbruch der Disulfidbrücken im Kristallgitter des Covellits hindeutet. Die Intensitätsabnahme ist zu Beginn der Reaktion, innerhalb der ersten 0.5 Minuten, stärker als im weiteren Verlauf der Reaktion. Eine Abnahme der relativen Intensität des Signals wird ebenfalls beobachtet, wenn ausschließlich Oxalsäure zu den Nanoplättchen gegeben wird (siehe Abbildung 5.39).



**Abbildung 5.39:** (a und b) TEM-Aufnahmen von Covellit-Nanoplättchen, die mit einer Oxalsäure-Lösung für (a) 5 Minuten und (b) 60 Minuten versetzt wurden und die entsprechenden (c) Raman-Spektren. Alle Raman-Spektren wurden auf 1 bei  $267.1 \text{ cm}^{-1}$  normiert. (Maßstabsbalken: 50 nm).

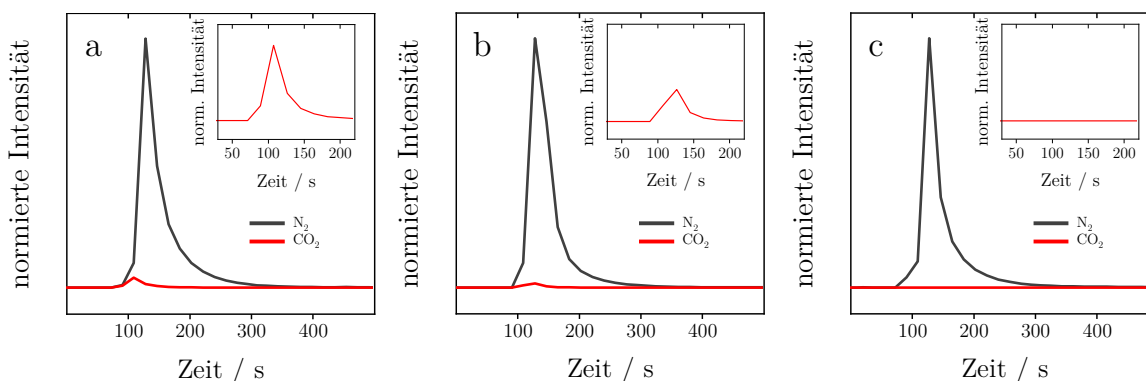
Wird die Reaktionszeit von 5 Minuten auf 60 Minuten erhöht, lässt sich ein fast vollständiger Rückgang aller Signale beobachten. Die TEM-Aufnahmen zeigen zudem, dass die Zugabe der Oxalsäure zu den Nanoplättchen eine Zersetzung der Nanoplättchen verursacht. Nach 5 Minuten sind anfänglich noch keine signifikanten morphologischen Veränderungen zu beobachten. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten ist ein ungleichmäßiger Kontrast der Basalfläche sowie Risse an den Rändern der Nanoplättchen zu verzeichnen. Dies lässt darauf schließen, dass die Oxalsäure nicht nur, wie zuvor beschrieben, als Reduktionsmittel zur Bildung der Gold-Nanopartikel fungiert (siehe Unterkapitel 5.3.2), sondern auch entsprechend der nachfolgenden zwei Reaktionsgleichungen (5.5 und 5.6) mit den Disulfidbrücken reagiert:



Im ersten Reaktionsschritt (5.5) wird die Oxalsäure unter Bildung von Kohlenstoffdioxid zersetzt. Die anschließende Protonen-Elektronen-Transfer-Reaktion (5.6) führt zum Aufbrechen der Disulfidbrücken unter Bildung freier Thiolgruppen, die eine hohe Affinität zu Gold aufweisen. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der Ausrichtung der Kristallstruktur innerhalb der Nanoplättchen und der geringeren Ligandendichte die exponierten Disulfidbrücken an den Seitenflächen bevorzugt angegriffen werden, da sie für das Reduktionsmittel besser zugänglich sind. Infolgedessen sind diese Bereiche viel reaktiver für die Anreicherung von Gold, wobei die Oxidation der Thiole zu Disulfiden (Gleichung 5.6) durch das angelagerte Gold unterbunden wird.

Die Bildung von Kohlenstoffdioxid (siehe Gleichung 5.5) wurde mittels Massenspektrometrie überprüft (siehe Abbildung 5.40). Zu diesem Zweck wurde die Gasatmosphäre (a) während der Herstellung der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen (Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamim-Verhältnis 1:2:5:15), (b) während der Zugabe von Oxalsäurelösung zu in Toluol dispergierten Covellit-Nanoplättchen (Kupfersulfid-Oxalsäure-Verhältnis 1:5) und von (c) Covellit-Nanoplättchen in einem Toluol-Methanol-Gemisch (5:1 (v/v)) untersucht. Alle Auftragungen wurden auf den entsprechenden höchsten Intensitätswert von Stickstoff normiert.

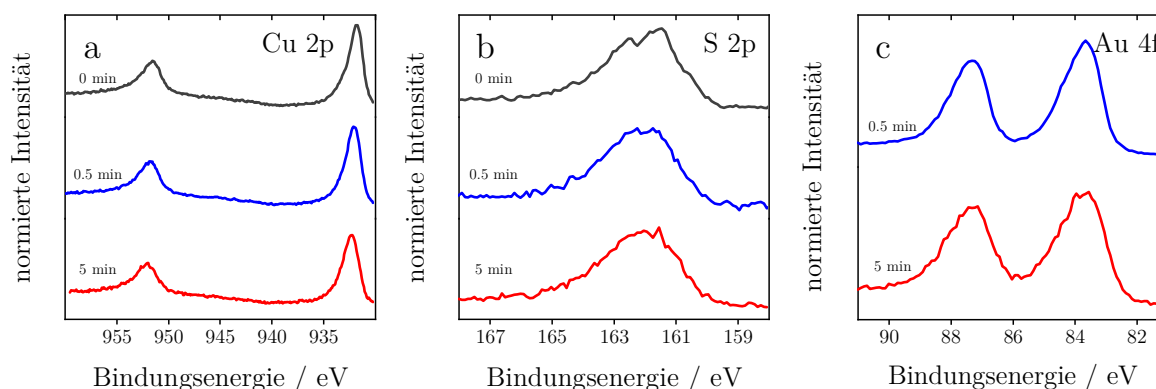




**Abbildung 5.40:** Intensität von Stickstoff und Kohlendioxid, gemessen über die Zeit im Mehrfachionendetektionsmodus. Die Gasatmosphäre eines Argon-gespeisten (kontinuierlicher Durchfluss) Rohrleitungssystems wurde nach der Injektion eines bestimmten Volumens der Gasphase analysiert: (a) Gasatmosphäre bei der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen und (b) Gasatmosphäre beim Mischen von in Toluol dispergierten Covellit-Nanoplättchen mit Oxalsäure. Zum Vergleich wurde zusätzlich (c) die Gasatmosphäre der Negativkontrolle (Covellit-Nanoplättchen dispergiert in einem Toluol-Methanol-Gemisch (5:1 (v/v))) gemessen. Der Zeitpunkt  $t = 0$  s stellt den Moment der Gasinjektion dar. Alle Messungen wurden auf den entsprechenden höchsten Intensitätswert vom Stickstoff normiert.

Die Messungen können die Bildung von Kohlendioxid sowohl während der Synthese von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen als auch während der Reaktion der Oxalsäure mit den Covellit-Nanoplättchen bestätigen. Das Signal des Kohlenstoffdioxids ist bei der Synthese der Hybridstrukturen in (a) stärker ausgeprägt als bei der reinen Reduktion der Disulfidbrücken in (b). Eine mögliche Ursache könnte die gleichzeitige Reduktion der Gold-Ionen und der Disulfidbrücken während der Synthese der Hybridstrukturen und die damit verbundene stärkere Zersetzung der im Überschuss vorhandenen Oxalsäure sein, die zu einer erhöhten Kohlendioxidbildung führt. In der Negativkontrolle (c) kann in Abwesenheit von Oxalsäure kein Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden.

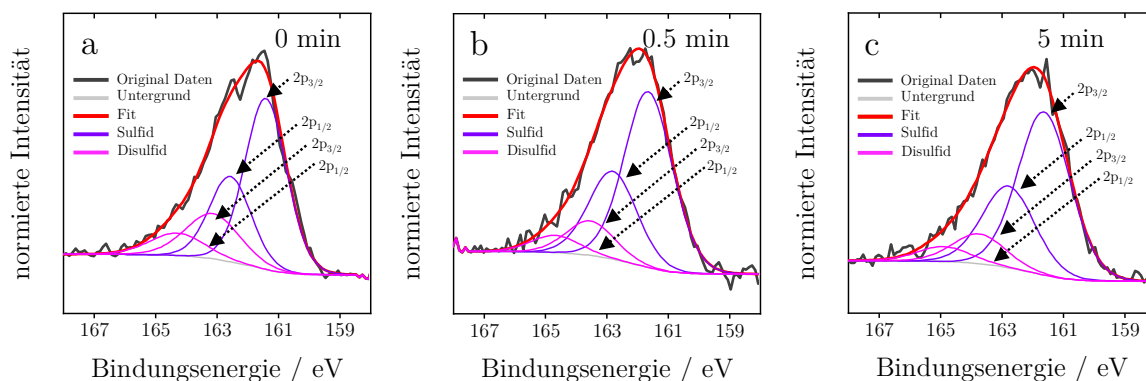
Obwohl in den Raman-Spektren der Hybridstrukturen in Abbildung 5.38 keine zusätzliche Schwefel-Gold-Mode zu erkennen ist, sollte eine mögliche Bildung von Halbleiter-Metall-Bindungen an der Grenzfläche der Hybridstruktur nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Aufgrund der relativ geringen Anzahl dieser Bindungen im Vergleich zu denen der Nanoplättchen könnte das daraus resultierende Schwefel-Gold-Signal im Spektrum nur schwer zu erfassen sein. Zur weiteren Aufklärung der Hybridstruktur sowie der möglichen Bindungsverhältnisse zwischen dem Kupfersulfid und dem Gold wurden daher an den gleichen Proben ergänzende XPS-Messungen vorgenommen. Die XP-Übersichtsspektren der Covellit-Nanoplättchen wie auch der Hybridstrukturen weisen alle die charakteristischen Kupfer- und Schwefelsignale von Kupfersulfid auf (siehe Anhang A21). Des Weiteren zeigen die Hybridstrukturen auch Signale, die elementarem Gold zugeordnet werden können. Für eine detailliertere Analyse dieser Daten wurden zusätzliche hochauflösende XP-Spektren von Cu 2p, S 2p und Au 4f aufgenommen (siehe Abbildung 5.41).



**Abbildung 5.41:** Hocho aufgelöste XP-Spektren von (a) Cu 2p, (b) S 2p und (c) Au 4f von Covellit-Nanoplättchen (0 Minuten) sowie Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit einer Reaktionszeit von 0.5 Minuten und 5 Minuten synthetisiert wurden.

Das Cu 2p-Spektrum der Covellit-Nanoplättchen (0 Minuten) zeigt zwei symmetrische Signale bei einer Bindungsenergie von 931.7 eV und 951.6 eV sowie einem Abstand von 19.9 eV. Diese Signale können dem Cu 2p<sub>3/2</sub> und Cu 2p<sub>1/2</sub> zugeordnet werden.<sup>261</sup> Bei den Hybridstrukturen sind diese ebenfalls vorhanden, allerdings beide mit einer Verschiebung von 0.4 eV zu höheren Bindungsenergien (siehe Anhang A22). Diese Verschiebung könnte auf einen Elektronentransfer während der Messung zwischen dem Kupfersulfid und dem Gold basieren, welcher zu einer Änderung der Bindungsenergie führt, ähnlich wie es in einer Veröffentlichung von Wang *et al.*<sup>149</sup> postuliert wurde.

Die S 2p-Spektren von allen Proben enthalten eine Multiplettstruktur, die aus mehreren sich überlappenden Signalen verschiedener Schwefelzustände besteht. Die Dekonvolution dieser Spektren zeigt, dass das Multiplett aus zwei sich überlappenden Dublett-paaren gebildet wird. Wie in Abbildung 5.42 zu sehen ist, liegt das erste Dublett bei 161.4 eV und 162.6 eV und wird den Sulfiden des Covellits zugeordnet. Das zweite Dublett bei 163.2 eV und 164.3 eV zeigt typische Werte für die Disulfidbrücken.<sup>262–265</sup>



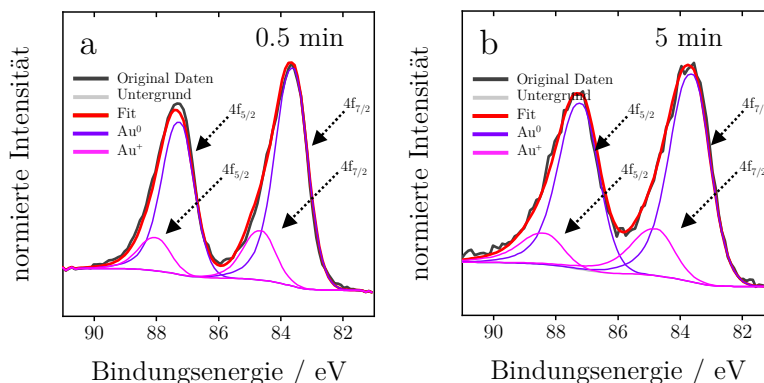
**Abbildung 5.42:** Dekonvolution hocho aufgelöster S 2p-XP-Spektren von Covellit-Nanoplättchen (a) und Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit einer Reaktionszeit von (b) 0.5 Minuten und (c) 5 Minuten hergestellt wurden.

Zur Quantifizierung wurden die Integrale der beiden Dublettpaare miteinander verglichen (siehe Tabelle 5.5). In Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Raman-Messungen aus Abbildung 5.38 ist auch hier zu erkennen, dass die Fläche unterhalb des Disulfiddubletts im Verlauf der Reaktion abnimmt. Angesichts der stärkeren Reduktion zu Beginn der Reaktion kann auch hier in Übereinstimmung mit den Raman-Messungen geschlussfolgert werden, dass der Abbauprozess der Disulfidbrücke in den ersten 0.5 Minuten am stärksten stattfindet.

**Tabelle 5.5:** Vergleich der relativen Integrale des Dublettsignals vom Disulfid und vom Sulfid.

| Reaktionszeit<br>(min) | Disulfid | Sulfid |
|------------------------|----------|--------|
| 0                      | 0.34     | 1      |
| 0.5                    | 0.20     | 1      |
| 5.0                    | 0.18     | 1      |

In den Au 4f-Spektren der Hybridstrukturen in Abbildung 5.41(c) sind jeweils zwei Signale bei 83.7 eV und 87.3 eV zu erkennen, die dem Au 4f<sub>7/2</sub> und Au 4f<sub>5/2</sub> des Goldes zugeordnet werden können. Die Dekonvolution dieser Signale zeigt, dass die Spektren aus zwei sich überlappenden Dublettpaaren bestehen (siehe Abbildung 5.43).



**Abbildung 5.43:** Dekonvolution hochauflöser Au 4f XP-Spektren von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit einer Reaktionszeit von (a) 0.5 Minuten und (b) 5 Minuten hergestellt wurden.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegt das erste Dublett bei 83.6 eV (Au<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub>) und 87.3 eV (Au<sup>0</sup> 4f<sub>5/2</sub>), entsprechend dem metallischen Gold.<sup>266,267</sup> Das zweite, weniger starke Dublett bei höheren Bindungsenergien (84.6 eV und 88.0 eV) deutet auf einfach positiv geladene Goldatome (Au<sup>+</sup> 4f<sub>7/2</sub> und Au<sup>+</sup> 4f<sub>5/2</sub>) hin, wie sie für Schwefel-Gold-Bindungen erwartet werden.<sup>268</sup> So lässt sich das Vorhandensein von Bindungen an der Halbleiter-Metall-Grenzfläche, die während des Goldwachstums entstehen, bestätigen. Für die Bildung dieser Bindungen gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten: Entweder erfolgt die Anlagerung von kleinen, in Lösung gebildeten Gold-Nanopartikeln an die Seitenflächen der

Nanoplättchen durch partielle Oxidation der Goldoberfläche, oder Gold-Ionen lagern sich direkt an die reaktiven Thiolgruppen an und initiieren dort eine weitere Goldanlagerung.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel ein möglicher Erklärungsansatz für das selektive Wachstumsverhalten von Gold an den Covellit-Nanoplättchen unter Verwendung des entwickelten Syntheseverfahrens vorgestellt. Die Kombination verschiedener Analysemethoden an den während des Syntheseprozesses entnommenen Proben ermöglichte ein tieferes Verständnis der morphologischen Entwicklung der Hybridstruktur im Verlauf der Synthese, aber auch die Erfassung von Strukturinformationen an der Halbleiter-Metall-Grenzfläche. Die HRTEM- und STEM-Aufnahmen machen deutlich, dass das Gold ausschließlich auf den Seitenflächen aufwächst und die Basalflächen mit zunehmender Größe der Nanopartikel verstärkt umklammert. Dieser selektive Wachstumsprozess führt zu der charakteristischen *plate-satellite* Morphologie der Hybridstruktur. Anhand von XPS- und Raman-Messungen konnte gezeigt werden, dass das selektive Wachstum der Gold-Nanopartikel hauptsächlich auf das Aufbrechen der Disulfidbrücken des Covellits zurückzuführen ist. Die Reaktion findet hauptsächlich an den Seitenflächen statt, da die Disulfidbrücken dort aufgrund der Kristallstruktur des Covellits, aber auch aufgrund der geringeren Ligandendichte für das Reduktionsmittel Oxalsäure am zugänglichsten sind. Infolge der hohen Goldaffinität führen die entstehenden freien Thiolgruppen zur bevorzugten Anlagerung und zum Wachstum von Gold auf diesen Oberflächen. Abschließend belegte die XPS-Studie die Bildung von Schwefel-Gold-Bindungen an der Grenzfläche zwischen dem Kupfersulfid und dem Gold.

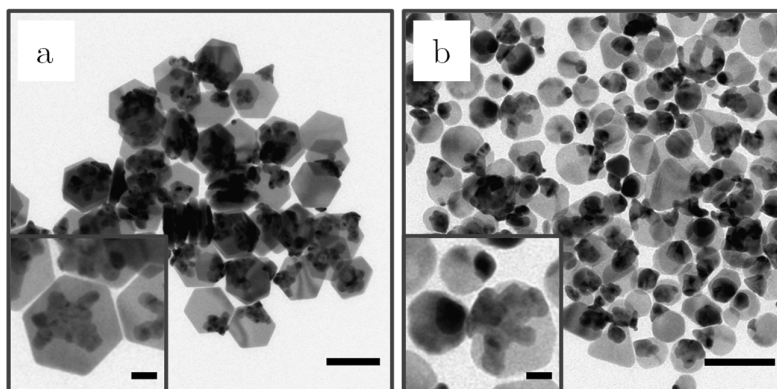
#### 5.4.2 Einfluss der Kristallstruktur und Morphologie der Kupfersulfid-Nanoplättchen auf das Wachstumsverhalten des Goldes

Zum Abschluss dieses Kapitels wird die Rolle der Kristallstruktur und der Morphologie der Nanoplättchen für das Goldwachstum ausführlicher diskutiert. Wie in Abschnitt 5.4.1 bereits erörtert scheint eine Hauptursache für das selektive Goldwachstum die Reaktion der Disulfidbrücke in der Kristallstruktur der Nanoplättchen mit dem Reduktionsmittel zu sein, wobei die entstehenden Thiole aufgrund ihrer hohen Goldaffinität das Wachstum in Richtung der Seitenflächen der Nanoplättchen steuern. Das Covellit ist die einzige Kupfersulfid-Modifikation, die Disulfidbindungen aufweist, weshalb das selektive Goldwachstum gemäß der Erläuterung in Unterkapitel 5.4.1 für Kupfersulfid-Nanoplättchen mit anderen Kristallstrukturen bei Anwendung des vorgestellten Syntheseansatzes nicht gewährleistet sein sollte.

In diesem Zusammenhang wurden Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen unter Verwendung von Kupfersulfid-Nanoplättchen hergestellt, die in den Modifikationen Djurleit und  $\beta$ -Chalkosin vorliegen (siehe Unterkapitel 5.1.2 und 5.2.1). Die Nanoplättchen wurden hierbei

über zwei unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt. Die Djurleit-Nanoplättchen sind direkt mit einem *single-source-precursor* über die *heating-up* Methode hergestellt worden, während die  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen über eine Kristallphasenumwandlung an den zuvor verwendeten Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) erzeugt wurden. Ähnlich wie bei Covellit ordnen sich beide Modifikationen in der hexagonal dichtesten Kugelpackung an und bevorzugen ein zweidimensionales Wachstum der Nanostruktur. Die Nanoplättchen liegen in der gleichen Größenordnung wie die bisher verwendeten Covellit-Nanoplättchen. In einem typischen Syntheseansatz zur Herstellung dieser Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen wurde ein Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:5:15 unter Lichtausschluss und bei Raumtemperatur verwendet. Abbildung 5.44 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen der Hybridstrukturen, hergestellt mit (a) Djurleit- und (b)  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen. Die Bestimmung der Durchmesser- sowie der Dickenverteilung der Nanoplättchen erfolgte auf der Grundlage der TEM-Aufnahmen. Die entsprechenden Histogramme sind im Anhang A23 aufgeführt.

Die Aufnahmen belegen, dass das Gold mit der entwickelten Synthesemethode auf verschiedene Kupfersulfid-Modifikationen aufgewachsen werden kann. Bei beiden Ansätzen sind keine freien Gold-Nanostrukturen auf den TEM-Gittern zu beobachten, was darauf hindeutet, dass trotz der unterschiedlichen Kristallstruktur des Kupfersulfids ein heterogenes Wachstum des Goldes gegenüber einem homogenen Wachstum in Lösung bei diesem Syntheseansatz bevorzugt wird. Die Nanoplättchen weisen nach dem Goldwachstum keine morphologischen Veränderungen auf und auch der durchschnittliche Durchmesser sowie die Dicke der Nanoplättchen bleiben identisch.

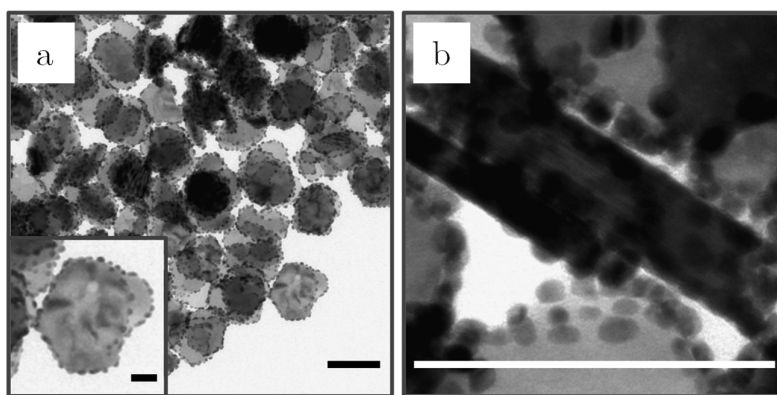


**Abbildung 5.44:** TEM-Aufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die mit (a) Djurleit- und (b)  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen hergestellt wurden. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

Ein großer Unterschied zu den Covellit-Nanoplättchen besteht darin, dass die Selektivität des Wachstums hier nicht gewährleistet ist. Wie bereits zu Beginn dieses Unterkapitels erwähnt, ist ein entscheidender Punkt für das selektive Goldwachstum die Kristallstruktur

des Covellits, insbesondere die Disulfidbrücken an den Seitenflächen. Bei der Betrachtung der beiden anderen Kristallstrukturen ist zu erkennen, dass keine Disulfidbrücken vorhanden sind. Ein selektives Wachstumsverhalten des Goldes ist daher nicht gegeben, weshalb sich auf den Basalflächen und den Seitenflächen der Djurleit-Nanoplättchen sowie auf den  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen Golddomänen mit einer undefinierten Form bilden.

Abschließend ist noch zu klären, ob auch eine ausgeprägte Morphologie der zweidimensionalen Nanoplättchen für die Selektivität des Goldwachstums notwendig ist oder ob alleine das generelle Vorhandensein von exponierten Disulfidbrücken an den Seitenflächen entscheidend ist. Hierzu wurden Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen unter Verwendung von Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.2.2) hergestellt. Im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit verwendeten Covellit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.1) wurden diese Strukturen nicht direkt mittels der *hot-injection* Methode synthetisiert, sondern über eine Kristallphasenumwandlung an Djurleit-Nanoplättchen (aus Unterkapitel 5.1.2). Im Vergleich zu den zuvor verwendeten Covellit-Nanoplättchen weisen diese zweidimensionalen Nanostrukturen keine definierte Morphologie auf. Abbildung 5.45 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen der Hybridstrukturen, die (a) flach und (b) seitlich gestapelt auf dem TEM-Gitter vorliegen.



**Abbildung 5.45:** TEM-Aufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die (a) flach auf dem TEM-Gitter und (b) seitlich auf dem TEM-Gitter gestapelt vorliegen. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 25 nm).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass das selektive Wachstum nicht von der Morphologie der Nanoplättchen beeinträchtigt wird, vorausgesetzt, die Plättchen liegen in der Covellit-Modifikation vor. Ähnlich wie bei der Nutzung der morphologisch einheitlichen Covellit-Nanoplättchen, die auf direktem Wege hergestellt wurden, liegt der durchschnittliche Durchmesser der aufgewachsenen Gold-Nanopartikel beim Einsatz von nicht eindeutig morphologisch definierten Covellit-Nanoplättchen, die über eine Kristallphasenumwandlung erhalten wurden, mit  $3.9 \pm 1.3$  nm im gleichen Größenbereich (siehe Anhang A24). Die TEM-

Aufnahme in Abbildung 5.45(b) der auf den TEM-Gittern seitlich angeordneten Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen verdeutlicht, dass sich sphärische Gold-Nanopartikel mit Zwischenabständen ausschließlich auf den Seitenflächen der Nanoplättchen befinden, während die Basalflächen keine großen Gold-Nanostrukturen aufweisen.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Selektivität des Goldwachstums von der Morphologie der Nanopartikel eröffnet die Möglichkeit, die Synthesemethode auch auf größere Covellit-Nanostrukturen anzuwenden, wie beispielsweise zweidimensionale Covellit-Nanoblätter (siehe Anhang A25). Die Herstellung dieser Strukturen eröffnet damit die Möglichkeit, verschiedene chemische Teilbereiche zu kombinieren. So können beispielsweise im Hinblick auf die Photokatalyse neben der eigentlichen Erforschung der katalytischen Effizienz dieser Nanostrukturen zusätzlich Einblicke in Ladungstransferprozesse durch die Untersuchung einzelner Nanostrukturen unter lokaler Beleuchtung mittels elektrostatischer Kraftmikroskopie (engl.: *electrostatic force microscopy*, EFM) erlangt werden.

Zusammenfassend wurde in diesem Unterkapitel der Einfluss der Kupfersulfid-Kristallstruktur und der Plättchenmorphologie auf das Goldwachstum untersucht. Zu diesem Zweck wurde im ersten Abschnitt die Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen unter Verwendung von Djurleit- und  $\beta$ -Chalkosin-Nanoplättchen anstelle von Covellit-Nanoplättchen durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen zeigten, dass auch mit diesen Modifikationen ein generelles Goldwachstum auf den Nanoplättchen mit diesem Syntheseansatz möglich ist, die Selektivität jedoch nicht gewährleistet wird. Wie im Unterkapitel 5.4.2 ausführlich diskutiert, ist ein entscheidender Aspekt für das selektive Wachstumsverhalten die Disulfidbrücken auf den Seitenflächen der Nanoplättchen. Da diese bei den beiden anderen Kupfersulfid-Modifikationen nicht vorliegen, wächst das Gold sowohl auf den Seitenflächen als auch auf den Basalflächen der Nanoplättchen auf. Im zweiten Abschnitt wurden Covellit-Nanoplättchen, die durch Kristallphasenumwandlung aus Djurleit-Nanoplättchen gewonnen wurden, für die Synthese der Hybridstruktur verwendet. Im Vergleich zu den Covellit-Nanoplättchen, die mit der *hot-injection* Methode hergestellt wurden, weisen diese Nanoplättchen keine definierte Form auf. Die TEM-Aufnahmen zeigen jedoch, dass auch ohne eine klare Struktur der Nanoplättchen ein selektives Wachstumsverhalten vorliegt, da nur die Positionen der Disulfidbrücken und nicht die Morphologie der Plättchen eine Rolle zu spielen scheinen.





# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich ein nasschemischer Syntheseweg konzipiert, mit welchem es nach aktuellem Stand der Forschung erstmals möglich ist, selektiv sphärische Gold-Nanopartikel auf den Seitenflächen von zweidimensionalen Covellit-Nanoplättchen aufzuwachsen. Zudem wurde der Einfluss der einzelnen für die Synthese verwendeten Komponenten sowie der allgemeine Wachstumsprozess des Goldes untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Arbeit in drei Abschnitte gegliedert.

Im ersten Abschnitt lag der Schwerpunkt auf der Synthese von Kupfersulfid-Nanoplättchen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen (Covellit ( $\text{CuS}$ ), Djurleit ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ),  $\beta$ -Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )), welche im späteren Verlauf dieser Arbeit als Templat für die Herstellung der Halbleiter-Metall-Hybridstruktur fungierten. Die Nanoplättchen wurden sowohl durch nasschemische Syntheseverfahren wie der *hot-injection*- und der *heating-up* Methode als auch mittels Kristallphasenumwandlung an zuvor hergestellten Kupfersulfid-Nanoplättchen erzeugt. Die Morphologie der jeweiligen Kupfersulfid-Nanoplättchen wurde mithilfe von Charakterisierungsmethoden wie HRTEM und TEM bestimmt. Die Dicke und die laterale Ausdehnung der zweidimensionalen Strukturen lag in einem ähnlichen Größenbereich, was eine bessere Vergleichbarkeit für das anschließende Goldwachstum ermöglichte. Des Weiteren konnte die jeweilige Kristallstruktur der Nanoplättchen mittels EDX, PXRD sowie Raman-Spektroskopie überprüft und bestätigt werden. Durch UV/Vis/NIR-Spektroskopie zeigte sich zudem, dass die Covellit-Nanoplättchen im Gegensatz zu den beiden anderen synthetisierten Modifikationen eine plasmonische Bande im Vis/NIR-Bereich aufwiesen, welche auf die hohe Lochkonzentration im Material aufgrund der Selbstdotierung zurückgeführt werden konnte. Bei der Kristallphasenumwandlung dieser Nanoplättchen nahm diese Bande aufgrund des steigenden Kupfer-Schwefel-Verhältnisses und der damit verbundenen Abnahme der Lochkonzentration ab. Ein entgegengesetzter Trend wurde ebenfalls bei der Kristallphasenumwandlung von Nanoplättchen mit einer kupferreichen Kupfersulfid-Kristallstruktur, wie Chalkosin, in Covellit beobachtet.

Im zweiten Abschnitt wurde das entwickelte Synthesekonzept vorgestellt, mit dem ein selektives Goldwachstum auf den Seitenflächen von Covellit-Nanoplättchen ermöglicht wurde. Zur Herstellung dieser Hybridstrukturen wurden in Toluol dispergierte Covellit-Nanoplättchen nacheinander mit Oleylamin, Oxalsäure und Tetrachlorgoldsäure unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss bei Raumtemperatur versetzt. Auf diese Weise wurden Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen mit einer *plate-satellite* Morphologie und dual-plasmonischen Eigenschaften erhalten. Die erste plasmonische Bande im sichtbaren Bereich konnte dem Gold zugeordnet werden, während die zweite im Vis/NIR-Bereich dem Kupfersulfid entsprach. Eine Gegenüberstellung des Spektrums der Hybridstruktur mit typischen Spektren von Covellit-Nanoplättchen und sphärischen Gold-Nanopartikeln verdeutlichte, dass es sich nicht um eine Superposition der beiden Spektren handelt. Dies könnte eine Vielzahl von Gründen haben, beispielsweise einen Elektronendonoreffekt aufgrund des Goldes oder des Reduktionsmittels, der zu einer Veränderung der Lochkonzentration des Covellits führen könnte oder plasmonische Kopplungseffekte zwischen den Nanostrukturen oder durch die unterschiedlichen Brechungsindizes von Kupfersulfid und Gold im Vergleich zum verwendeten Lösungsmittel. Eine Kombination aus TEM, ICP-MS und EDX-Kartierung der Hybridstruktur belegte zudem, dass das Gold ausschließlich auf den Seitenflächen und weder auf den großen Basalflächen noch als Nebenkeimbildung in der Lösung vorhanden war.

Um die Rolle der aufgezählten Chemikalien auf das Wachstumsverhalten des Goldes nachzuvollziehen, wurde die Verwendung unterschiedlicher Mengen der einzelnen Komponenten untersucht und alternative Komponenten zum Vergleich getestet. In diesem Zusammenhang konnte unter anderem gezeigt werden, dass die Variation der eingesetzten Menge an Gold-Ionen sich nicht nur auf die Größe der Gold-Nanopartikel, sondern auch auf deren Anzahl pro Nanoplättchen auswirkte. Eine Verringerung der Oxalsäuremenge hatte ebenfalls keinen Einfluss auf das selektive Wachstumsverhalten des Goldes, sondern nur auf die Größe sowie die Anzahl der Gold-Nanopartikel. Bei der Synthese fungierte die Oxalsäure als Reduktionsmittel für die Goldvorläuferverbindung. Folglich schien eine Abnahme der Oxalsäuremenge sich negativ auf die Ausbeute des Goldes an den Nanoplättchen auszuwirken. Auch bei Änderung der Menge des Liganden Oleylamin war nur eine Veränderung der Größe und eine Abnahme der Anzahl der Gold-Nanopartikel pro Nanoplättchen zu beobachten. Die Verwendung einer geringeren Menge des Liganden führte vorzugsweise zur Bildung von weniger, jedoch größerer Gold-Nanopartikel aufgrund der geringeren Gesamtoberfläche für die gleiche Menge an gewachsenem Gold. Daran anschließend wurden die charakteristischen Merkmale des Oleylamins - Doppelbindung, Alkylkettenlänge und funktionelle Gruppe - im Einzelnen untersucht, indem alternative Liganden mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften getestet wurden. Die Kontrollproben zeigten, dass die Doppelbindung des Oleylamins keinen direkten Einfluss auf das Wachstumsverhalten des Goldes

hatte. Die Länge des Liganden wirkte sich auf die Größe der Gold-Nanopartikel aus und die funktionelle Gruppe, die als Bindeglied zwischen der Goldoberfläche und dem Liganden fungiert, hatte Auswirkungen auf das Goldwachstum und konnte ein selektives Wachstum unterbinden.

Im letzten Unterkapitel wurde der Wachstumsmechanismus präsentiert, der als Erklärungsansatz für das selektive Wachstumsverhalten des Goldes auf den Covellit-Nanoplättchen bei Verwendung des entwickelten Syntheseansatzes herangezogen wurde. Eine Kombination verschiedener Messtechniken wie HRTEM, STEM, Raman- und XP-Spektroskopie wurde an während der Synthese entnommenen Proben durchgeführt. Die Kombination dieser Methoden ermöglichte neben der Untersuchung der zeitlichen morphologischen Entwicklung der Hybridstrukturen die Analyse der strukturellen Veränderungen an den Halbleiter-Metall-Grenzflächen. Die HRTEM- und STEM-Aufnahmen machten deutlich, dass das Gold ausschließlich auf den Seitenflächen aufwächst und die Basalflächen der Nanoplättchen mit zunehmender Größe der Nanopartikel verstärkt umklammert. Basierend auf den XPS- und Raman-Messungen konnte festgestellt werden, dass das selektive Wachstum der Gold-Nanopartikel hauptsächlich auf das Aufbrechen der Disulfidbrücken des Covellits zurückzuführen ist. Die Reaktion erfolgte hauptsächlich an den Seitenflächen, da die Disulfidbrücken dort aufgrund der Kristallstruktur des Covellits, aber auch aufgrund der geringeren Ligandendichte für das Reduktionsmittel Oxalsäure am besten zugänglich waren. Als Folge der hohen Goldaffinität führten die gebildeten freien Thiolgruppen zur bevorzugten Anlagerung des Goldes auf diesen Oberflächen. Durch eine ergänzende Vergleichsstudie, bei der für das Goldwachstum  $\beta$ -Chalkosin- und Djurleit-Nanoplättchen zum Einsatz kamen, wurde verifiziert, dass die Kristallstruktur des Goldes einen entscheidenden Einfluss auf das selektive Goldwachstum hatte.







# Kapitel 7









## Sicherheit und Entsorgung

In Tabelle 7.1 sind die verwendeten Chemikalien mit den entsprechenden Gefahrensymbolen (GHS), H- und P-Sätzen sowie Hinweise zur Entsorgung (E) aufgeführt. Der entsprechende Entsorgungsschlüssel ist in Tabelle 7.2 aufgeführt.






**Tabelle 7.1:** Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien mit entsprechenden Hinweisen zur Entsorgung.

| Substanz       | GHS-Symbol   | H-Sätze   | P-Sätze  | E   |
|----------------|--|---|--|-----|
| Chloroform     |         | H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372 | P202, P301 + P312, P302 + P352, P304 + P340 + P311, P305 + P351 + P338, P308 + P313        | I   |
| 1-Dodecanthiol |         | H314, H317, H410                                | P261, P272, P273, P280, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338                             | II  |
| Dodecylamin    |         | H304, H314, H335, H373, H410                    | P260, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 | II  |
| Gold           | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |   |  | III |
| Hexadecylamin  |         | H304, H373, H410                                | P260, P273, P301 + P310, P314, P331, P391  | IV  |

**Tabelle 7.1** (Fortsetzung): Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien mit entsprechenden Hinweisen zur Entsorgung.

| Substanz           | GHS-Symbol   | H-Sätze                                  | P-Sätze  | E  |
|--------------------|--|--|--|----|
| Kupferthiocyanat   |           | H410                                     | P273, P391, P501   | IV |
| Kupferdichlorid    |           | H302 + H312,<br>H315, H318, H410         | P273, P280, P305 +<br>P351 + P338  | IV |
| Kupfersulfid       | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |  |  | V  |
| Methanol           |           | H225, H301 +<br>H311 + H331,<br>H370     | P210, P280, P301 +<br>P310 + P330, P302<br>+ P352 + P312,<br>P304 + P340 +<br>P311 | II |
| Octadecansäure     | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |  |  | V  |
| Octadecanthiol     |          | H315, H400                               | P264, P273, P280,<br>P302 + P352, P332<br>+ P313, P362 +<br>P364                   | II |
| 1-Octadecen        |         | H304                                     | P301 + P310, P331,<br>P405, P501   | II |
| Octadecylamin      |         | H304, H315,<br>H318, H373, H410          | P273, P280, P301 +<br>P310, P305 + P351<br>+ P338, P314, P331                      | IV |
| Oleylamin          |         | H302, H304,<br>H314, H335,<br>H373, H410 | P260, P280, P301 +<br>P310, P303 + P361<br>+ P353, P305 +<br>P351 + P338, P405     | II |
| Ölsäure            | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |  |  | II |
| Oxalsäure Dihydrat |         | H302 + H312,<br>H318                     | P264, P270, P280,<br>P301 + P312, P302<br>+ P352 + P312,<br>P305 + P351 +<br>P338  | IV |

**Tabelle 7.1** (Fortsetzung): Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien mit entsprechenden Hinweisen zur Entsorgung.

| Substanz                          | GHS-Symbol  | H-Sätze                                   | P-Sätze  | E   |
|-----------------------------------|---|---|--|-----|
| Salpetersäure                     |    | H272, H290,<br>H314, H331                 | P210, P220, P280,<br>P303 + P361 +<br>P353, P304 + P340<br>+ P310, P305 +<br>P351 + P338 | VI  |
| Salzsäure                         |    | H290, H314, H335                          | P280, P303 + P361<br>+ P353, P304 +<br>P340, P305 + P351<br>+ P338, P310                 | VII |
| Schwefel                          |    | H315                                      | P280, P302 + P352,<br>P332 + P313, P362<br>+ P364  | IV  |
| Tetrachlorogoldsäure<br>Trihydrat |   | H290, H302,<br>H314, H373, H411           | P260, P273, P280,<br>P303 + P361 +<br>P353, P305 + P351<br>+ P338, P314                  | IV  |
| Toluol                            |  | H225, H304,<br>H315, H336,<br>H361d, H373 | P210, P280, P302 +<br>P352, P308 + P313,<br>P331   | II  |

**Tabelle 7.2:** Entsorgungsschlüssel.

| Schlüssel | Entsorgung  |
|-----------|---|
| (I)       | In Behälter für halogenhaltige Lösungsmittel entsorgen. |
| (II)      | In Behälter für halogenfreie Lösungsmittel entsorgen.   |
| (III)     | In Behälter für Gold-Reste entsorgen.                   |
| (IV)      | In Behälter für giftige Feststoffe entsorgen.           |
| (V)       | In Behälter für kontaminierte Betriebsmittel entsorgen. |
| (VI)      | In Behälter für nitrathaltige Säuren entsorgen.         |
| (VII)     | In Behälter für nitratfreie Säuren entsorgen.           |

---

**H- und P-Sätze**

|                    |  |
|--------------------|--|
| H225               | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.   |
| H272               | Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.   |
| H290               | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.   |
| H301 + H311 + H331 | Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.  |
| H302               | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.   |
| H302 + H312        | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.  |
| H304               | Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.   |
| H314               | Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.  |
| H315               | Verursacht Hautreizungen.  |
| H317               | Kann allergische Hautreaktionen verursachen.   |
| H318               | Verursacht schwere Augenschäden.   |
| H319               | Verursacht schwere Augenreizung.   |
| H331               | Giftig bei Einatmen.   |
| H335               | Kann die Atemwege reizen.  |
| H336               | Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.   |
| H351               | Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).   |
| H361d              | Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.  |
| H370               | Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).                          |
| H372               | Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).       |
| H373               | Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H400               | Sehr giftig für Wasserorganismen.  |
| H410               | Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.   |
| H411               | Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.  |



|                    |   |
|--------------------|---|
| P202               | Vor Gebrauch alle Sicherheitsratschläge lesen und verstehen.  |
| P210               | Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.                            |
| P233               | Behälter dicht verschlossen halten.   |
| P240               | Behälter und zu befüllende Anlage erden.  |
| P241               | Explosionssgeschützte [elektrische ... / Lüftungs-... / Beleuchtungs-... / ...] Geräte verwenden.   |
| P242               | Funkenarmes Werkzeug verwenden.   |
| P260               | Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.   |
| P261               | Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.   |
| P264               | Nach Gebrauch ... gründlich waschen.  |
| P270               | Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.   |
| P272               | Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.  |
| P273               | Freisetzung in die Umwelt vermeiden.  |
| P280               | Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.  |
| P301 + P310        | Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.  |
| P301 + P310 + P330 | Bei Verschlucken: Mund spülen. Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.   |
| P301 + P312        | Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum / Arzt / ... anrufen.  |
| P301 + P330 + P331 | Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.  |
| P302 + P352        | Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser / ... waschen.  |
| P302 + P352 + P312 | Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser / ... waschen. Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum / Arzt / ... anrufen.                     |
| P303 + P361 + P353 | Bei Berührung mit der Haut [oder dem Haar]: Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]. |
| P304 + P340        | Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.  |
| P304 + P340 + P310 | Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.  |

|                    |  |
|--------------------|--|
| P304 + P340 + P311 | Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.   |
| P305 + P351 + P338 | Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P308 + P313        | Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P310               | Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.   |
| P314               | Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P331               | Kein Erbrechen herbeiführen.   |
| P332 + P313        | Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P362 + P364        | Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.  |
| P391               | Verschüttete Mengen aufnehmen.   |
| P405               | Unter Verschluss aufbewahren.  |
| P501               | Inhalt/Behälter ... zuführen.  |

# Literaturverzeichnis

- (1) Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. *Resonance* **2011**, *16* (9), 890–905.
- (2) Murthy, S. K. Nanoparticles in Modern Medicine: State of the Art and Future Challenges. *Int. J. Nanomedicine* **2007**, *2* (2), 129–141.
- (3) Raimondi, F.; Scherer, G. G.; Kötz, R.; Wokaun, A. Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (15), 2190–2209.
- (4) Ameta, S. K.; Rai, A. K.; Hiran, D.; Ameta, R.; Ameta, S. C. Use of Nanomaterials in Food Science. In *Biogenic Nano-Particles and their Use in Agro-ecosystems*, Ghorbanpour, M., Bhargava, P., Varma, A., Choudhary, D. K., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2020; pp 457–488.
- (5) Gupta, R.; Xie, H. Nanoparticles in Daily Life: Applications, Toxicity and Regulations. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* **2018**, *37* (3), 209–230.
- (6) Chung, T.; Hwang, C. S. H.; Ahn, M.-S.; Jeong, K.-H. Au/Ag Bimetallic Nanocomposites as a Highly Sensitive Plasmonic Material. *Plasmonics* **2019**, *14* (2), 407–413.
- (7) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1025–1102.
- (8) El-Sayed, M. A. Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (5), 326–333.
- (9) Comin, A.; Manna, L. New Materials for Tunable Plasmonic Colloidal Nanocrystals. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (11), 3957–3975.
- (10) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3828–3857.
- (11) Huang, X.; El-Sayed, M. A. Gold Nanoparticles: Optical Properties and Implementations in Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy. *J. Adv. Res.* **2010**, *1* (1), 13–28.
- (12) Clavero, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 95–103.
- (13) Wang, Y.; Liu, B.; Wang, Y.; Yuan, H.; Wang, X.; Peng, X. Plasmonic Semiconductor: A Tunable Non-Metal Photocatalyst. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46* (58), 29858–29888.

- 
- (14) Prisner, L.; Witthöft, P.; Nguyen, L. V. N.; Tsangas, T.; Gefken, T.; Klaus, F.; Strelow, C.; Kipp, T.; Mews, A. Monitoring the Death of Single BaF<sub>3</sub> Cells under Plasmonic Photothermal Heating Induced by Ultrasmall Gold Nanorods. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (22), 3582–3589.
- (15) Mitsudome, T.; Kaneda, K. Gold Nanoparticle Catalysts for Selective Hydrogenations. *Green Chem.* **2013**, *15* (10), 2636.
- (16) Luther, J. M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (5), 361–366.
- (17) Kim, M.; Lee, J.; Nam, J. Plasmonic Photothermal Nanoparticles for Biomedical Applications. *Adv. Sci.* **2019**, *6* (17), 1900471.
- (18) Song, C.; Li, F.; Guo, X.; Chen, W.; Dong, C.; Zhang, J.; Zhang, J.; Wang, L. Gold Nanostars for Cancer Cell-Targeted SERS-Imaging and NIR Light-Triggered Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) in the First and Second Biological Windows. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (12), 2001–2008.
- (19) M, S.; N Athreya, Y.; Patil Nikam, S.; R, C.; Khosla, A.; C, M. Current Developments in CuS Based Hybrid Nanocomposite for Electrochemical Biosensor Application: A Short Review. *ECS Trans.* **2022**, *107* (1), 15745–15770.
- (20) Kalanur, S. S.; Seo, H. Tuning Plasmonic Properties of CuS Thin Films via Valence Band Filling. *RSC Adv.* **2017**, *7* (18), 11118–11122.
- (21) Xie, Y.; Riedinger, A.; Prato, M.; Casu, A.; Genovese, A.; Guardia, P.; Sottini, S.; Sangregorio, C.; Miszta, K.; Ghosh, S.; Pellegrino, T.; Manna, L. Copper Sulfide Nanocrystals with Tunable Composition by Reduction of Covellite Nanocrystals with Cu<sup>+</sup> Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17630–17637.
- (22) Zhao, Y.; Pan, H.; Lou, Y.; Qiu, X.; Zhu, J.; Burda, C. Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4253–4261.
- (23) Liu, M.; Xue, X.; Ghosh, C.; Liu, X.; Liu, Y.; Furlani, E. P.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N. Room-Temperature Synthesis of Covellite Nanoplatelets with Broadly Tunable Localized Surface Plasmon Resonance. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2584–2590.
- (24) Lesyuk, R.; Klein, E.; Yaremchuk, I.; Klinke, C. Copper Sulfide Nanosheets with Shape-Tunable Plasmonic Properties in the NIR Region. *Nanoscale* **2018**, *10* (44), 20640–20651.
- (25) Nishi, H.; Asami, K.; Tatsuma, T. CuS Nanoplates for LSPR Sensing in the Second Biological Optical Window. *Opt. Mater. Express* **2016**, *6* (4), 1043–1048.
- (26) Rabkin, A.; Friedman, O.; Golan, Y. Surface Plasmon Resonance in Surfactant Coated Copper Sulfide Nanoparticles: Role of the Structure of the Capping Agent. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *457*, 43–51.

- (27) Wang, Z.; Yu, N.; Li, X.; Yu, W.; Han, S.; Ren, X.; Yin, S.; Li, M.; Chen, Z. Galvanic Exchange-Induced Growth of Au Nanocrystals on CuS Nanoplates for Imaging Guided Photothermal Ablation of Tumors. *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122613.
- (28) Zhu, H.; Wang, Y.; Chen, C.; Ma, M.; Zeng, J.; Li, S.; Xia, Y.; Gao, M. Monodisperse Dual Plasmonic Au@Cu<sub>2-x</sub>E (E= S, Se) Core@Shell Supraparticles: Aqueous Fabrication, Multimodal Imaging, and Tumor Therapy at *in Vivo* Level. *ACS Nano* **2017**, *11* (8), 8273–8281.
- (29) Kim, Y.; Park, K. Y.; Jang, D. M.; Song, Y. M.; Kim, H. S.; Cho, Y. J.; Myung, Y.; Park, J. Synthesis of Au–Cu<sub>2</sub>S Core–Shell Nanocrystals and Their Photocatalytic and Electrocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (50), 22141–22146.
- (30) Chang, Y.; Cheng, Y.; Feng, Y.; Jian, H.; Wang, L.; Ma, X.; Li, X.; Zhang, H. Resonance Energy Transfer-Promoted Photothermal and Photodynamic Performance of Gold–Copper Sulfide Yolk–Shell Nanoparticles for Chemophototherapy of Cancer. *Nano Lett.* **2018**, *18* (2), 886–897.
- (31) Sun, M.; Fu, X.; Chen, K.; Wang, H. Dual-Plasmonic Gold@Copper Sulfide Core–Shell Nanoparticles: Phase-Selective Synthesis and Multimodal Photothermal and Photocatalytic Behaviors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (41), 46146–46161.
- (32) Basu, M.; Nazir, R.; Fageria, P.; Pande, S. Construction of CuS/Au Heterostructure through a Simple Photoreduction Route for Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution and Photocatalysis. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 34738.
- (33) Ding, X.; Liow, C. H.; Zhang, M.; Huang, R.; Li, C.; Shen, H.; Liu, M.; Zou, Y.; Gao, N.; Zhang, Z.; Li, Y.; Wang, Q.; Li, S.; Jiang, J. Surface Plasmon Resonance Enhanced Light Absorption and Photothermal Therapy in the Second Near-Infrared Window. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15684–15693.
- (34) Aronovitch, E.; Kalisman, P.; Mangel, S.; Houben, L.; Amirav, L.; Bar-Sadan, M. Designing Bimetallic Co-Catalysts: A Party of Two. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (18), 3760–3764.
- (35) Kalisman, P.; Nakibli, Y.; Amirav, L. Perfect Photon-to-Hydrogen Conversion Efficiency. *Nano Lett.* **2016**, *16* (3), 1776–1781.
- (36) Kalisman, P.; Houben, L.; Aronovitch, E.; Kauffmann, Y.; Bar-Sadan, M.; Amirav, L. The Golden Gate to Photocatalytic Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (39), 19679–19682.
- (37) Naskar, S.; Schlosser, A.; Miethe, J. F.; Steinbach, F.; Feldhoff, A.; Bigall, N. C. Site-Selective Noble Metal Growth on CdSe Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (8), 3159–3166.
- (38) Fang, F.; Li, M.; Zhang, J.; Lee, C.-S. Different Strategies for Organic Nanoparticle Preparation in Biomedicine. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2* (5), 531–549.
- (39) Ng, K. K.; Zheng, G. Molecular Interactions in Organic Nanoparticles for Phototheranostic Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (19), 11012–11042.

- 
- (40) Shatrohan Lal, R. K. Synthesis of Organic Nanoparticles and Their Applications in Drug Delivery and Food Nanotechnology: A Review. *J. Nanomater. Mol. Nanotechnol.* **2014**, *03* (04).
- (41) Hammami, I.; Alabdallah, N. M.; jomaa, A. A.; kamoun, M. Gold Nanoparticles: Synthesis Properties and Applications. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2021**, *33* (7), 101560.
- (42) Yeh, Y.-C.; Creran, B.; Rotello, V. M. Gold Nanoparticles: Preparation, Properties, and Applications in Bionanotechnology. *Nanoscale* **2012**, *4* (6), 1871–1880.
- (43) Deshmukh, S. D.; Ellis, R. G.; Sutandar, D. S.; Rokke, D. J.; Agrawal, R. Versatile Colloidal Syntheses of Metal Chalcogenide Nanoparticles from Elemental Precursors Using Amine-Thiol Chemistry. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (21), 9087–9097.
- (44) Gao, M.-R.; Xu, Y.-F.; Jiang, J.; Yu, S.-H. Nanostructured Metal Chalcogenides: Synthesis, Modification, and Applications in Energy Conversion and Storage Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2986.
- (45) Chavali, M. S.; Nikolova, M. P. Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (6), 607.
- (46) Naseem, T.; Durrani, T. The Role of Some Important Metal Oxide Nanoparticles for Wastewater and Antibacterial Applications: A Review. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* **2021**, *3*, 59–75.
- (47) Ali, A.; Andriyana, A. Properties of Multifunctional Composite Materials Based on Nanomaterials: A Review. *RSC Adv.* **2020**, *10* (28), 16390–16403.
- (48) Sahay, R.; Reddy, V. J.; Ramakrishna, S. Synthesis and Applications of Multifunctional Composite Nanomaterials. *Int. J. Mech. Mater. Eng.* **2014**, *9* (1), 25.
- (49) Rathinavel, S.; Priyadharshini, K.; Panda, D. A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application. *Mater. Sci. Eng. B* **2021**, *268*, 115095.
- (50) Rao, R.; Pint, C. L.; Islam, A. E.; Weatherup, R. S.; Hofmann, S.; Meshot, E. R.; Wu, F.; Zhou, C.; Dee, N.; Amama, P. B.; Carpena-Nuñez, J.; Shi, W.; Plata, D. L.; Penev, E. S.; Yakobson, B. I.; Balbuena, P. B.; Bichara, C.; Futaba, D. N.; Noda, S.; Shin, H.; Kim, K. S.; Simard, B.; Mirri, F.; Pasquali, M.; Fornasiero, F.; Kauppinen, E. I.; Arnold, M.; Cola, B. A.; Nikolaev, P.; Arepalli, S.; Cheng, H.-M.; Zakharov, D. N.; Stach, E. A.; Zhang, J.; Wei, F.; Terrones, M.; Geohegan, D. B.; Maruyama, B.; Maruyama, S.; Li, Y.; Adams, W. W.; Hart, A. J. Carbon Nanotubes and Related Nanomaterials: Critical Advances and Challenges for Synthesis toward Mainstream Commercial Applications. *ACS Nano* **2018**, *12* (12), 11756–11784.
- (51) ISO/TS 80004-1:2010, Nanotechnology – Vocabulary – Part 1: Core Terms. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2010;
- (52) Jin, R.; Higaki, T. Open Questions on the Transition between Nanoscale and Bulk Properties of Metals. *Commun. Chem.* **2021**, *4* (1), 28.

- (53) Goesmann, H.; Feldmann, C. Nanopartikuläre Funktionsmaterialien. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (8), 1402–1437.
- (54) *Nanoparticles: From Theory to Application*; Schmid, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (55) Alivisatos, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 13226–13239.
- (56) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (3), 209–217.
- (57) Shaviv, E.; Schubert, O.; Alves-Santos, M.; Goldoni, G.; Di Felice, R.; Vallée, F.; Del Fatti, N.; Banin, U.; Sönnichsen, C. Absorption Properties of Metal–Semiconductor Hybrid Nanoparticles. *ACS Nano* **2011**, *5* (6), 4712–4719.
- (58) Tsai, S.-J.; Cheng, S. Effect of TiO<sub>2</sub> Crystalline Structure in Photocatalytic Degradation of Phenolic Contaminants. *Catal. Today* **1997**, *33* (1–3), 227–237.
- (59) Zhang, Q.; Ge, J.; Pham, T.; Goebel, J.; Hu, Y.; Lu, Z.; Yin, Y. Reconstruction of Silver Nanoplates by UV Irradiation: Tailored Optical Properties and Enhanced Stability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (19), 3516–3519.
- (60) Kumar, D.; Bala, S.; Wadhwa, H.; Kandhol, G.; Mahendia, S.; Chand, F.; Kumar, S. Tuning of LSPR of Gold-Silver Alloy Nanoparticles with Their Composition; Kuruksheeta, India, 2019; p 020048.
- (61) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (7), 908–931.
- (62) Kwon, S. G.; Hyeon, T. Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1696–1709.
- (63) Mourdikoudis, S.; Sofer, Z. Colloidal Chemical Bottom-up Synthesis Routes of Pnictogen (As, Sb, Bi) Nanostructures with Tailored Properties and Applications: A Summary of the State of the Art and Main Insights. *CrystEngComm* **2021**, *23* (45), 7876–7898.
- (64) Groeneveld, E.; de Mello Donegá, C. The Challenge of Colloidal Nanoparticle Synthesis. In *Nanoparticles*; de Mello Donegá, C., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 145–189.
- (65) Fahlman, B. D. *Materials Chemistry*, 2nd ed.; Springer: Dordrecht ; New York, 2011.
- (66) Kwon, S. G.; Hyeon, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small* **2011**, *7* (19), 2685–2702.
- (67) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (25), 4630–4660.

- (68) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8706–8715.
- (69) *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials: Volume-I: Techniques and Fundamentals*, Tyagi, A. K., Ningthoujam, R. S., Eds.; Indian Institute of Metals Series; Springer Singapore: Singapore, 2021.
- (70) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854.
- (71) LaMer, V. K. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44* (6), 1270–1277.
- (72) Penn, R. L.; Banfield, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* **1998**, *281* (5379), 969–971.
- (73) Watzky, M. A.; Finke, R. G. Nanocluster Size-Control and “Magic Number” Investigations. Experimental Tests of the “Living-Metal Polymer” Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (12), 3083–3095.
- (74) Wang, F.; Richards, V. N.; Shields, S. P.; Buhro, W. E. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 5–21.
- (75) Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. Shape Control of CdSe Nanocrystals. *Nature* **2000**, *404* (6773), 59–61.
- (76) Peng, Z. A.; Peng, X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (13), 3343–3353.
- (77) Becker, R.; Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* **1935**, *416* (8), 719–752.
- (78) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles – a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, *17* (36), 6809–6830.
- (79) Mullin, J. W. *Crystallization*, 4th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford; Boston, 2001.
- (80) Matz, G. *Kristallisation: Grundlagen Und Technik*; Springer: Berlin, Heidelberg, 1969.
- (81) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630.
- (82) de Mello Donegá, C.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. *Small* **2005**, *1* (12), 1152–1162.
- (83) Sugimoto, T. *Monodispersed Particles*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam; New York, 2001.



- 
- (84) Chu, D. B. K.; Owen, J. S.; Peters, B. Nucleation and Growth Kinetics from LaMer Burst Data. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (40), 7511–7517.
- (85) Sugimoto, T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *28*, 65–108.
- (86) Ostwald, W. Über Die Vermeintliche Isomerie Des Roten Und Gelben Quecksilberoxyds Und Die Oberflächenspannung Fester Körper. *Z. Für Phys. Chem.* **1900**, *34U* (1), 495–503.
- (87) Ostwald, W. Studien Über Die Bildung Und Umwandlung Fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung Und Überkaltung. *Z. Für Phys. Chem.* **1897**, *22U* (1), 289–330.
- (88) Irzhak, T. F.; Irzhak, V. I. On the Digestive Ripening Mechanism. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2020**, *94* (7), 1439–1442.
- (89) Zhang, S.; Zhang, L.; Liu, K.; Liu, M.; Yin, Y.; Gao, C. Digestive Ripening in the Formation of Monodisperse Silver Nanospheres. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (7), 1328–1333.
- (90) Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, 1st ed.; Cambridge University Press, 1998.
- (91) Jun, Y.; Choi, J.; Cheon, J. Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (21), 3414–3439.
- (92) Edvinsson, T. Optical Quantum Confinement and Photocatalytic Properties in Two-, One- and Zero-Dimensional Nanostructures. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5* (9), 180387.
- (93) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- (94) Shen, J.; Zhu, Y.; Jiang, H.; Li, C. 2D Nanosheets-Based Novel Architectures: Synthesis, Assembly and Applications. *Nano Today* **2016**, *11* (4), 483–520.
- (95) Hu, T.; Mei, X.; Wang, Y.; Weng, X.; Liang, R.; Wei, M. Two-Dimensional Nanomaterials: Fascinating Materials in Biomedical Field. *Sci. Bull.* **2019**, *64* (22), 1707–1727.
- (96) Yang, F.; Song, P.; Ruan, M.; Xu, W. Recent Progress in Two-Dimensional Nanomaterials: Synthesis, Engineering, and Applications. *FlatChem* **2019**, *18*, 100133.
- (97) Rafique, M.; Tahir, M. B.; Rafique, M. S.; Safdar, N.; Tahir, R. Nanostructure Materials and Their Classification by Dimensionality. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*; Elsevier, 2020; pp 27–44.
- (98) Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10934–10982.

- 
- (99) Lin, H.; Qiu, W.; Liu, J.; Yu, L.; Gao, S.; Yao, H.; Chen, Y.; Shi, J. Silicene: Wet-Chemical Exfoliation Synthesis and Biodegradable Tumor Nanomedicine. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (37), 1903013.
- (100) Vaughn, D. D.; In, S.-I.; Schaak, R. E. A Precursor-Limited Nanoparticle Coalescence Pathway for Tuning the Thickness of Laterally-Uniform Colloidal Nanosheets: The Case of SnSe. *ACS Nano* **2011**, *5* (11), 8852–8860.
- (101) Kobylinski, M. M.; Ruhmlieb, C.; Kornowski, A.; Mews, A. Hexagonally Shaped Two-Dimensional Tin(II)Sulfide Nanosheets: Growth Model and Controlled Structure Formation. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (10), 5784–5795.
- (102) Huang, Y.; Guo, J.; Kang, Y.; Ai, Y.; Li, C. M. Two Dimensional Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Nanosheets and Their Sensing Applications. *Nanoscale* **2015**, *7* (46), 19358–19376.
- (103) Seo, J.; Jun, Y.; Park, S.; Nah, H.; Moon, T.; Park, B.; Kim, J.-G.; Kim, Y. J.; Cheon, J. Two-Dimensional Nanosheet Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (46), 8828–8831.
- (104) Nootchanat, S.; Thammacharoen, C.; Lohwongwatana, B.; Ekgasit, S. Formation of Large H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Reduced Gold Nanosheets via Starch-Induced Two-Dimensional Oriented Attachment. *RSC Adv.* **2013**, *3* (11), 3707.
- (105) Funatsu, A.; Tateishi, H.; Hatakeyama, K.; Fukunaga, Y.; Taniguchi, T.; Koinuma, M.; Matsuura, H.; Matsumoto, Y. Synthesis of Monolayer Platinum Nanosheets. *Chem Commun* **2014**, *50* (62), 8503–8506.
- (106) Budiman, F.; Kian, T. W.; Razak, K. A.; Matsuda, A.; Lockman, Z. The Assessment of Cr(VI) Removal by Iron Oxide Nanosheets and Nanowires Synthesized by Thermal Oxidation of Iron in Water Vapour. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 586–593.
- (107) Novak, T. G.; Kim, J.; DeSario, P. A.; Jeon, S. Synthesis and Applications of WO<sub>3</sub> Nanosheets: The Importance of Phase, Stoichiometry, and Aspect Ratio. *Nanoscale Adv.* **2021**, *3* (18), 5166–5182.
- (108) Wu, X.; Huang, X.; Liu, J.; Li, H.; Yang, J.; Li, B.; Huang, W.; Zhang, H. Two-Dimensional CuSe Nanosheets with Microscale Lateral Size: Synthesis and Template-Assisted Phase Transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (20), 5083–5087.
- (109) Tsangas, T.; Ruhmlieb, C.; Hentschel, S.; Noei, H.; Stierle, A.; Kipp, T.; Mews, A. Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (3), 1157–1166.
- (110) Riedinger, A.; Ott, F. D.; Mule, A.; Mazzotti, S.; Knüsel, P. N.; Kress, S. J. P.; Prins, F.; Erwin, S. C.; Norris, D. J. An Intrinsic Growth Instability in Isotropic Materials Leads to Quasi-Two-Dimensional Nanoplatelets. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (7), 743–748.

- (111) Berends, A. C.; de Mello Donega, C. Ultrathin One- and Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Pushing Quantum Confinement to the Limit. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (17), 4077–4090.
- (112) Son, J. S.; Wen, X.-D.; Joo, J.; Chae, J.; Baek, S.; Park, K.; Kim, J. H.; An, K.; Yu, J. H.; Kwon, S. G.; Choi, S.-H.; Wang, Z.; Kim, Y.-W.; Kuk, Y.; Hoffmann, R.; Hyeon, T. Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 Nm Thick CdSe Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (37), 6861–6864.
- (113) Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, F.; Giblin, D. E.; Hoy, J.; Rohrs, H. W.; Loomis, R. A.; Buhro, W. E. The Magic-Size Nanocluster (CdSe)<sub>34</sub> as a Low-Temperature Nucleant for Cadmium Selenide Nanocrystals; Room-Temperature Growth of Crystalline Quantum Platelets. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (7), 2233–2243.
- (114) Son, J. S.; Park, K.; Kwon, S. G.; Yang, J.; Choi, M. K.; Kim, J.; Yu, J. H.; Joo, J.; Hyeon, T. Dimension-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals: From 0D Quantum Dots to 2D Nanoplates. *Small* **2012**, *8* (15), 2394–2402.
- (115) Du, Y.; Yin, Z.; Zhu, J.; Huang, X.; Wu, X.-J.; Zeng, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. A General Method for the Large-Scale Synthesis of Uniform Ultrathin Metal Sulphide Nanocrystals. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1), 1177.
- (116) Dai, L.; Lesyuk, R.; Karpulevich, A.; Torche, A.; Bester, G.; Klinke, C. From Wurtzite Nanoplatelets to Zinc Blende Nanorods: Simultaneous Control of Shape and Phase in Ultrathin ZnS Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (14), 3828–3835.
- (117) Zhang, Q.; Liu, S.-J.; Yu, S.-H. Recent Advances in Oriented Attachment Growth and Synthesis of Functional Materials: Concept, Evidence, Mechanism, and Future. *J Mater Chem* **2009**, *19* (2), 191–207.
- (118) Salzman, B. B. V.; van der Sluijs, M. M.; Soligno, G.; Vanmaekelbergh, D. Oriented Attachment: From Natural Crystal Growth to a Materials Engineering Tool. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54* (4), 787–797.
- (119) Schliehe, C.; Juarez, B. H.; Pelletier, M.; Jander, S.; Greshnykh, D.; Nagel, M.; Meyer, A.; Foerster, S.; Kornowski, A.; Klinke, C.; Weller, H. Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment. *Science* **2010**, *329* (5991), 550–553.
- (120) Costi, R.; Saunders, A. E.; Banin, U. Kolloidale Hybridnanostrukturen: Ein Neuer Typ von Funktionsmaterialien. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (29), 4996–5016.
- (121) Gao, J.; Liang, G.; Zhang, B.; Kuang, Y.; Zhang, X.; Xu, B. FePt@CoS<sub>2</sub> Yolk–Shell Nanocrystals as a Potent Agent to Kill HeLa Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (5), 1428–1433.
- (122) Kim, S. M.; Lee, S. J.; Kim, S. H.; Kwon, S.; Yee, K. J.; Song, H.; Somorjai, G. A.; Park, J. Y. Hot Carrier-Driven Catalytic Reactions on Pt–CdSe–Pt Nanodumbbells and Pt/GaN under Light Irradiation. *Nano Lett.* **2013**, *13* (3), 1352–1358.
- (123) Amirav, L.; Alivisatos, A. P. Photocatalytic Hydrogen Production with Tunable Nanorod Heterostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (7), 1051–1054.

- (124) Jiang, R.; Li, B.; Fang, C.; Wang, J. Metal/Semiconductor Hybrid Nanostructures for Plasmon-Enhanced Applications. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (31), 5274–5309.
- (125) Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (48), 18737–18753.
- (126) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (15), 4943–4950.
- (127) Jose, D.; Sorensen, C. M.; Rayalu, S. S.; Shrestha, K. M.; Klabunde, K. J. Au-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites and Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under UV-Visible and Visible Light Illuminations: A Comparison of Different Crystalline Forms of TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*, 1–10.
- (128) Basu, M.; Nazir, R.; Fageria, P.; Pande, S. Construction of CuS/Au Heterostructure through a Simple Photoreduction Route for Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution and Photocatalysis. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 34738.
- (129) Tanaka, A.; Nakanishi, K.; Hamada, R.; Hashimoto, K.; Kominami, H. Simultaneous and Stoichiometric Water Oxidation and Cr(VI) Reduction in Aqueous Suspensions of Functionalized Plasmonic Photocatalyst Au/TiO<sub>2</sub>-Pt under Irradiation of Green Light. *ACS Catal.* **2013**, *3* (8), 1886–1891.
- (130) Ma, L.; Yang, D.-J.; Song, X.-P.; Li, H.-X.; Ding, S.-J.; Xiong, L.; Qin, P.-L.; Chen, X.-B. Pt Decorated (Au Nanosphere)/(CuSe Ultrathin Nanoplate) Tangential Hybrids for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation via Dual-Plasmon-Induced Strong VIS–NIR Light Absorption and Interfacial Electric Field Coupling. *Sol. RRL* **2020**, *4* (1), 1900376.
- (131) Lakshmanan, S. B.; Zou, X.; Hossu, M.; Ma, L.; Yang, C.; Chen, W. Local Field Enhanced Au/CuS Nanocomposites as Efficient Photothermal Transducer Agents for Cancer Treatment. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2012**, *8* (6), 883–890.
- (132) Li, X.; Cheng, Y.; Xu, J.; Lin, H.; Wang, Y. Utilizing Au–CuS Heterodimer to Intensify Upconversion Emission of NaGdF<sub>4</sub>:Yb/Er Nanocrystals. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (16), 6891–6902.
- (133) Rajakumari, R.; Tharayil, A.; Thomas, S.; Kalarikkal, N. Hybrid Nanostructures for Biomedical Applications. In *Hybrid Phosphor Materials*; Upadhyay, K., Thomas, S., Tamrakar, R. K., Eds.; Engineering Materials; Springer International Publishing: Cham, 2022; pp 275–301.
- (134) Sun, C.; Liu, M.; Zou, Y.; Wei, J.; Jiang, J. Synthesis of Plasmonic Au–CuS Hybrid Nanocrystals for Photothermal Transduction and Chemical Transformations. *RSC Adv.* **2016**, *6* (31), 26374–26379.

- (135) Naskar, S.; Lübke, F.; Hamid, S.; Freytag, A.; Wolf, A.; Koch, J.; Ivanova, I.; Pfnür, H.; Dorfs, D.; Bahnemann, D. W.; Bigall, N. C. Synthesis of Ternary and Quaternary Au and Pt Decorated CdSe/CdS Heteronanostructures with Controllable Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (8), 1604685.
- (136) Gu, H.; Zheng, R.; Zhang, X.; Xu, B. Facile One-Pot Synthesis of Bifunctional Heterodimers of Nanoparticles: A Conjugate of Quantum Dot and Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (18), 5664–5665.
- (137) Carbone, L.; Cozzoli, P. D. Colloidal Heterostructured Nanocrystals: Synthesis and Growth Mechanisms. *Nano Today* **2010**, *5* (5), 449–493.
- (138) Casavola, M.; Buonsanti, R.; Caputo, G.; Cozzoli, P. D. Colloidal Strategies for Preparing Oxide-Based Hybrid Nanocrystals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (6), 837–854.
- (139) Simon, T.; Carlson, M. T.; Stolarczyk, J. K.; Feldmann, J. Electron Transfer Rate vs Recombination Losses in Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation on Pt-Decorated CdS Nanorods. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (6), 1137–1142.
- (140) Mokari, T.; Rothenberg, E.; Popov, I.; Costi, R.; Banin, U. Selective Growth of Metal Tips onto Semiconductor Quantum Rods and Tetrapods. *Science* **2004**, *304* (5678), 1787–1790.
- (141) Saunders, A. E.; Popov, I.; Banin, U. Synthesis of Hybrid CdS–Au Colloidal Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (50), 25421–25429.
- (142) Menagen, G.; Macdonald, J. E.; Shemesh, Y.; Popov, I.; Banin, U. Au Growth on Semiconductor Nanorods: Photoinduced versus Thermal Growth Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (47), 17406–17411.
- (143) Yang, J.; Levina, L.; Sargent, E. H.; Kelley, S. O. Heterogeneous Deposition of Noble Metals on Semiconductor Nanoparticles in Organic or Aqueous Solvents. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (41), 4025.
- (144) Shi, W.; Zeng, H.; Sahoo, Y.; Ohulchanskyy, T. Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Swihart, M.; Prasad, P. N. A General Approach to Binary and Ternary Hybrid Nanocrystals. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 875–881.
- (145) Aleksandrak, M.; Baca, M.; Pacia, M.; Wenelska, K.; Zielinska, B.; Kalenczuk, R. J.; Mijowska, E. 0D, 1D, 2D Molybdenum Disulfide Functionalized by 2D Polymeric Carbon Nitride for Photocatalytic Water Splitting. *Nanotechnology* **2021**, *32* (35), 355703.
- (146) Liu, G.; Kong, F.; Xu, J.; Li, R. Novel Synthesis of 0D, 1D and 2D Nano-Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> and Their Tunable Optical-Thermal Response Performance. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (30), 10342–10351.
- (147) Low, J.; Cao, S.; Yu, J.; Wageh, S. Two-Dimensional Layered Composite Photocatalysts. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (74), 10768.

- (148) Lesyuk, R.; Klein, E.; Yaremchuk, I.; Klinke, C. Copper Sulfide Nanosheets with Shape-Tunable Plasmonic Properties in the NIR Region. *Nanoscale* **2018**, *10* (44), 20640–20651.
- (149) Wang, Z.; Yu, N.; Li, X.; Yu, W.; Han, S.; Ren, X.; Yin, S.; Li, M.; Chen, Z. Galvanic Exchange-Induced Growth of Au Nanocrystals on CuS Nanoplates for Imaging Guided Photothermal Ablation of Tumors. *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122613.
- (150) Hu, C.; Chen, W.; Xie, Y.; Verma, S. K.; Destro, P.; Zhan, G.; Chen, X.; Zhao, X.; Schuck, P. J.; Kriegel, I.; Manna, L. Generating Plasmonic Heterostructures by Cation Exchange and Redox Reactions of Covellite CuS Nanocrystals with Au<sup>3+</sup> Ions. *Nanoscale* **2018**, *10* (6), 2781–2789.
- (151) Davey, W. P. Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.* **1925**, *25* (6), 753–761.
- (152) Shah, M. Gold Nanoparticles: Various Methods of Synthesis and Antibacterial Applications. *Front. Biosci.* **2014**, *19* (8), 1320.
- (153) Pyykkö, P. Theoretische Chemie des Golds. *Angew. Chem.* **2004**, *116* (34), 4512–4557.
- (154) Bartlett, N. Relativistic Effects and the Chemistry of Gold. *Gold Bull.* **1998**, *31* (1), 22–25.
- (155) Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1857**, *14* (95), 401–417.
- (156) Hu, X.; Zhang, Y.; Ding, T.; Liu, J.; Zhao, H. Multifunctional Gold Nanoparticles: A Novel Nanomaterial for Various Medical Applications and Biological Activities. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 990.
- (157) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- (158) Bharadwaj, K. K.; Rabha, B.; Pati, S.; Sarkar, T.; Choudhury, B. K.; Barman, A.; Bhattacharjya, D.; Srivastava, A.; Baishya, D.; Edinur, H. A.; Abdul Kari, Z.; Mohd Noor, N. H. Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Plant Extracts as Beneficial Prospect for Cancer Theranostics. *Molecules* **2021**, *26* (21), 6389.
- (159) Tehrani, M. Advanced Electrical Conductors: An Overview and Prospects of Metal Nanocomposite and Nanocarbon Based Conductors. *Phys. Status Solidi A* **2021**, *218* (8), 2000704.
- (160) Slater, J. C.; Koster, G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Phys. Rev.* **1954**, *94* (6), 1498–1524.
- (161) Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie: mit DVD*, 7. Aufl.; de Gruyter: Berlin, 2007.
- (162) *Physikalische Chemie. Hauptbd.*, 5. Aufl.; Atkins, P. W., De Paula, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.

- (163) Klar, T.; Perner, M.; Grosse, S.; von Plessen, G.; Spirkl, W.; Feldmann, J. Surface Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (19), 4249–4252.
- (164) Louis, C.; Pluchery, O. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*; Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub. Co: London : Singapore ; Hackensack, NJ, 2012.
- (165) Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M.; Iatì, M. A. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29* (20), 203002.
- (166) Bansal, S. A.; Kumar, V.; Karimi, J.; Singh, A. P.; Kumar, S. Role of Gold Nanoparticles in Advanced Biomedical Applications. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (9), 3764–3787.
- (167) Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, *330* (3), 377–445.
- (168) Kosuda, K. M.; Bingham, J. M.; Wustholz, K. L.; Van Duyne, R. P.; Groarke, R. J. Nanostructures and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*; Elsevier, 2016; pp 117–152.
- (169) Chateau, D.; Liotta, A.; Gregori, D.; Lerouge, F.; Chaput, F.; Desert, A.; Parola, S. Controlled Surface Modification of Gold Nanostructures with Functionalized Silicon Polymers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2017**, *81* (1), 147–153.
- (170) Lin, Z.; Wang, X.; Liu, J.; Tian, Z.; Dai, L.; He, B.; Han, C.; Wu, Y.; Zeng, Z.; Hu, Z. On the Role of Localized Surface Plasmon Resonance in UV-Vis Light Irradiated Au/TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Systems: Pros and Cons. *Nanoscale* **2015**, *7* (9), 4114–4123.
- (171) Zhang, W.; Li, Q.; Qiu, M. A Plasmon Ruler Based on Nanoscale Photothermal Effect. *Opt. Express* **2013**, *21* (1), 172.
- (172) Scotognella, F.; Della Valle, G.; Srimath Kandada, A. R.; Zavelani-Rossi, M.; Longhi, S.; Lanzani, G.; Tassone, F. Plasmonics in Heavily-Doped Semiconductor Nanocrystals. *Eur. Phys. J. B* **2013**, *86* (4), 154.
- (173) Liu, X.; Swihart, M. T. Heavily-Doped Colloidal Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals: An Emerging New Class of Plasmonic Nanomaterials. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (11), 3908–3920.
- (174) Chen, L.; Hu, H.; Chen, Y.; Gao, J.; Li, G. Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanoparticles: A Brief Introduction of Optical Properties and Applications. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (3), 907–926.
- (175) Niezgoda, J. S.; Rosenthal, S. J. Synthetic Strategies for Semiconductor Nanocrystals Expressing Localized Surface Plasmon Resonance. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (5), 645–653.

- (176) Xie, Y.; Riedinger, A.; Prato, M.; Casu, A.; Genovese, A.; Guardia, P.; Sottini, S.; Sangregorio, C.; Miszta, K.; Ghosh, S.; Pellegrino, T.; Manna, L. Copper Sulfide Nanocrystals with Tunable Composition by Reduction of Covellite Nanocrystals with  $\text{Cu}^+$  Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (46), 17630–17637.
- (177) Agrawal, A.; Cho, S. H.; Zandi, O.; Ghosh, S.; Johns, R. W.; Milliron, D. J. Localized Surface Plasmon Resonance in Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (6), 3121–3207.
- (178) Chakrabarti, D. J.; Laughlin, D. E. The Cu-S (Copper-Sulfur) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1983**, *4* (3), 254–271.
- (179) Goble, R. The Relationship between Crystal Structure, Bonding and Cell Dimensions in the Copper Sulfides. *Can Miner.* **1985**, *23*, 61–76.
- (180) Li, S.-L.; Jiang, P.; Hua, S.; Jiang, F.-L.; Liu, Y. Near-Infrared Zn-Doped  $\text{Cu}_2\text{S}$  Quantum Dots: An Ultrasmall Theranostic Agent for Tumor Cell Imaging and Chemodynamic Therapy. *Nanoscale* **2021**, *13* (6), 3673–3685.
- (181) Li, N.; Yin, D.; Xu, L.; Zhao, H.; Liu, Z.; Du, Y. High-Quality Ultralong Copper Sulphide Nanowires for Promising Applications in High Efficiency Solar Water Evaporation. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3* (3), 394–398.
- (182) Chen, L.; Hu, H.; Chen, Y.; Li, Y.; Gao, J.; Li, G. Sulfur Precursor Reactivity Affecting the Crystal Phase and Morphology of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  Nanoparticles. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (3), 1057–1065.
- (183) Chen, L.; Hu, H.; Chen, Y.; Gao, J.; Li, G. Metal Cation Valency Dependence in Morphology Evolution of  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  Nanodisk Seeds and Their Pseudomorphic Cation Exchanges. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (26), 7444–7452.
- (184) *Handbook of Mineralogy*, 1st ed.; Anthony, J. W., Ed.; Mineral Data Pub: Tucson, Arizona, 2004; Vol. 68.
- (185) Xu, Q.; Huang, B.; Zhao, Y.; Yan, Y.; Noufi, R.; Wei, S.-H. Crystal and Electronic Structures of  $\text{Cu}_x\text{S}$  Solar Cell Absorbers. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (6), 061906.
- (186) Barman, S. K.; Huda, M. N. Stability Enhancement of  $\text{Cu}_2\text{S}$  against Cu Vacancy Formation by Ag Alloying. *J. Phys. Condens. Matter* **2018**, *30* (16), 165701.
- (187) Zheng, H.; Rivest, J. B.; Miller, T. A.; Sadtler, B.; Lindenberg, A.; Toney, M. F.; Wang, L.-W.; Kisielowski, C.; Alivisatos, A. P. Observation of Transient Structural-Transformation Dynamics in a  $\text{Cu}_2\text{S}$  Nanorod. *Science* **2011**, *333* (6039), 206–209.
- (188) Wang, L.-W. High Chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$ : A Solid-Liquid Hybrid Phase. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (8), 085703.
- (189) Machani, T.; Rossi, D. P.; Golden, B. J.; Jones, E. C.; Lotfipour, M.; Plass, K. E. Synthesis of Monoclinic and Tetragonal Chalcocite Nanoparticles by Iron-Induced Stabilization. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (24), 5491–5495.



- (190) Chen, L.; Li, G. Functions of 1-Dodecanethiol in the Synthesis and Post-Treatment of Copper Sulfide Nanoparticles Relevant to Their Photocatalytic Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (9), 4587–4593.
- (191) Evans, H. T. Djurleite ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ) and Low Chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ): New Crystal Structure Studies. *Science* **1979**, *203* (4378), 356–358.
- (192) Morales-García, A.; Soares, A. L.; Dos Santos, E. C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite ( $\text{CuS}$ ). *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (31), 5823–5831.
- (193) Liu, Y.; Liu, M.; Swihart, M. T. Reversible Crystal Phase Interconversion between Covellite  $\text{CuS}$  and High Chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$  Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (11), 4783–4791.
- (194) Jiang, K.; Chen, Z.; Meng, X.  $\text{CuS}$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$  as Cathode Materials for Lithium Batteries: A Review. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (11), 2825–2840.
- (195) Milekhin, A. G.; Yeryukov, N. A.; Sveshnikova, L. L.; Duda, T. A.; Rodyakina, E. E.; Gridchin, V. A.; Sheremet, E. S.; Zahn, D. R. T. Combination of Surface- and Interference-Enhanced Raman Scattering by  $\text{CuS}$  Nanocrystals on Nanopatterned Au Structures. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 749–754.
- (196) Liu, Y.; Yin, D.; Swihart, M. T.  $\text{Ag}^+$ -Induced Shape and Composition Evolution of Covellite  $\text{CuS}$  Nanoplatelets To Produce Plate–Satellite and Biconcave–Particle Heterostructures. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (21), 8089–8098.
- (197) Zeng, Y.; Joo, P. H.; Yang, K.; Tao, A. R. Computation-Motivated Design of Ternary Plasmonic Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (1), 117–125.
- (198) Tarachand, T.; Hussain, S.; Lalla, N. P.; Kuo, Y.-K.; Lakhani, A.; Sathe, V. G.; Deshpande, U.; Okram, G. S. Thermoelectric Properties of Ag-Doped  $\text{CuS}$  Nanocomposites Synthesized by a Facile Polyol Method. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (8), 5926–5935.
- (199) Li, Z.; Mi, L.; Chen, W.; Hou, H.; Liu, C.; Wang, H.; Zheng, Z.; Shen, C. Three-Dimensional  $\text{CuS}$  Hierarchical Architectures as Recyclable Catalysts for Dye Decolorization. *CrystEngComm* **2012**, *14* (11), 3965.
- (200) Fjellvåg, H.; Grenvold, F.; Stølen, S.; Andresen, A. F.; Müller-Käfer, R.; Simon, A. Low-Temperature Structural Distortion in  $\text{CuS}$ . *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1988**, *184* (1–4), 111–122.
- (201) Liang, W.; Whangbo, M.-H. Conductivity Anisotropy and Structural Phase Transition in Covellite  $\text{CuS}$ . *Solid State Commun.* **1993**, *85* (5), 405–408.
- (202) Huang, M.; Wang, X.; Xing, G.; Meng, C.; Li, Y.; Li, X.; Fan, L.; Wan, Y.; Yang, S. Plasmonic Hot Hole Extraction from  $\text{CuS}$  Nanodisks Enables Significant Acceleration of Oxygen Evolution Reactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (33), 7988–7996.

- (203) Kriegel, I.; Scotognella, F.; Manna, L. Plasmonic Doped Semiconductor Nanocrystals: Properties, Fabrication, Applications and Perspectives. *Phys. Rep.* **2017**, *674*, 1–52.
- (204) Liu, Y.; Liu, M.; Swihart, M. T. Plasmonic Copper Sulfide-Based Materials: A Brief Introduction to Their Synthesis, Doping, Alloying, and Applications. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (25), 13435–13447.
- (205) Liu, M.; Xue, X.; Ghosh, C.; Liu, X.; Liu, Y.; Furlani, E. P.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N. Room-Temperature Synthesis of Covellite Nanoplatelets with Broadly Tunable Localized Surface Plasmon Resonance. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2584–2590.
- (206) Xie, Y.; Carbone, L.; Nobile, C.; Grillo, V.; D’Agostino, S.; Della Sala, F.; Giannini, C.; Altamura, D.; Oelsner, C.; Kryschi, C.; Cozzoli, P. D. Metallic-like Stoichiometric Copper Sulfide Nanocrystals: Phase- and Shape-Selective Synthesis, Near-Infrared Surface Plasmon Resonance Properties, and Their Modeling. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7352–7369.
- (207) Wei, T.; Liu, Y.; Dong, W.; Zhang, Y.; Huang, C.; Sun, Y.; Chen, X.; Dai, N. Surface-Dependent Localized Surface Plasmon Resonances in CuS Nanodisks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (21), 10473–10477.
- (208) Huang, H.; Li, F.; Wang, H.; Zheng, X. The Size Controlled Synthesis of Cu<sub>2</sub>S/P25 Hetero Junction Solar-Energy-Materials and Their Applications in Photocatalytic Degradation of Dyes. *RSC Adv* **2017**, *7* (79), 50056–50063.
- (209) Balayeva, N. O.; Askerova, O. O.; Azizov, A. A.; Alosmanov, R. M.; Eyvazova, G. M.; Muradov, M. B. Synthesis of CuS and PbS Nanocrystals on the Basis of PE/NBR Polymer/Elastomeric Composites for Their Applications. *Compos. Part B Eng.* **2013**, *53*, 391–394.
- (210) Bauch, J.; Rosenkranz, R. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*; Springer Vieweg: Berlin, 2017.
- (211) Shindo, D.; Oikawa, T. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, 2002.
- (212) *Handbook of Spectroscopy*; Vo-Dinh, T., Gauglitz, G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim; [Cambridge], 2003.
- (213) Lambert, J. B.; Gronert, S., Lightner, David A.; Shurvell, H. F.; Biele, C., Marsmann, Heinrich, Kuck, Dietmar. *Spektroskopie Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, 2012.
- (214) Houk, R. S.; Fassel, V. A.; Flesch, G. D.; Svec, H. J.; Gray, A. L.; Taylor, C. E. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements. *Anal. Chem.* **1980**, *52* (14), 2283–2289.
- (215) Wilschefski, S.; Baxter, M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin. Biochem. Rev.* **2019**, *40* (3), 115–133.

- 
- (216) Kumar, C. S. S. R. *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*; Springer: Berlin New York, 2012.
- (217) Chen, W.; Wang, J.; Wan, F.; Wang, P. Review of Optical Fibre Sensors for Electrical Equipment Characteristic State Parameters Detection. *High Volt.* **2019**, *4* (4), 271–281.
- (218) Baker, M. J.; Hughes, C. S.; Hollywood, K. A. Raman Spectroscopy. In *Biophotonics: Vibrational Spectroscopic Diagnostics*; Morgan & Claypool Publishers, 2016; pp 3–1.
- (219) Hoffmann, F. *Faszination Kristalle und Symmetrie: Einführung in die Kristallographie*; Studienbücher Chemie; Springer Spektrum: Wiesbaden, 2016.
- (220) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*; Springer: Heidelberg [Germany]; New York, 2011.
- (221) Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; Springer-Verlag: New York, 2005.
- (222) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1913**, *88* (605), 428–438.
- (223) Fultz, B.; Howe, J. M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 4th ed.; Graduate texts in physics; Springer: Heidelberg ; New York, 2013.
- (224) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Second edition.; Wiley: Hoboken, 2019.
- (225) Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd ed.; Advanced texts in physics; Springer: Berlin ; New York, 2003.
- (226) Hofmann, S. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*; Springer series in surface sciences; Springer: Heidelberg ; New York, 2013.
- (227) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Update.; Moulder, J. F., Chastain, J., Eds.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, Minn, 1992.
- (228) Lenz, S.; Thaler, M. *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*; Linnemann, A., Kühl, S., Eds.; UTB Biologie Medizin Molekularbiologie Ernährungs-/Lebensmittelwissenschaften; UTB: Stuttgart, 2018.
- (229) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*; Plenum Press: New York, 1996.
- (230) Thomas, J.; Gemming, T. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker*; Springer Vienna Imprint Springer: Vienna, 2013.
- (231) Perkampus, H.-H. *Lexikon Spektroskopie*; Parat; VCH: Weinheim, 1993.

- (232) Perkampus, H.-H. *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*; Fresenius, W., Huber, J. F. K., Pungor, E., Rechnitz, G. A., Simon, W., Tölg, G., West, T. S., Series Eds.; Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986; Vol. 21.
- (233) Yoon, D.; Jin, H.; Ryu, S.; Park, S.; Baik, H.; Oh, S. J.; Haam, S.; Joo, C.; Lee, K. Scalable Synthesis of Djurleite Copper Sulphide ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ) Hexagonal Nanoplates from a Single Precursor Copper Thiocyanate and Their Photothermal Properties. *CrystEngComm* **2015**, *17* (25), 4627–4631.
- (234) Liu, Y.; Liu, M.; Swihart, M. T. Shape Evolution of Biconcave Djurleite  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  Nanoplatelets Produced from  $\text{CuInS}_2$  Nanoplatelets by Cation Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (51), 18598–18606.
- (235) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (9), 1465–1476.
- (236) Jang, J.; Jeong, S.; Seo, J.; Kim, M.-C.; Sim, E.; Oh, Y.; Nam, S.; Park, B.; Cheon, J. Ultrathin Zirconium Disulfide Nanodiscs. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (20), 7636–7639.
- (237) Ishii, M.; Shibata, K.; Nozaki, H. Anion Distributions and Phase Transitions in  $\text{CuS}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x = 0-1$ ) Studied by Raman Spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **1993**, *105* (2), 504–511.
- (238) Xie, Y.; Chen, W.; Bertoni, G.; Kriegel, I.; Xiong, M.; Li, N.; Prato, M.; Riedinger, A.; Sathya, A.; Manna, L. Tuning and Locking the Localized Surface Plasmon Resonances of CuS (Covellite) Nanocrystals by an Amorphous  $\text{CuPd}_x\text{S}$  Shell. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (4), 1716–1723.
- (239) Zhao, Y.; Pan, H.; Lou, Y.; Qiu, X.; Zhu, J.; Burda, C. Plasmonic  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4253–4261.
- (240) Wang, X.; Ke, Y.; Pan, H.; Ma, K.; Xiao, Q.; Yin, D.; Wu, G.; Swihart, M. T. Cu-Deficient Plasmonic  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  Nanoplate Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *ACS Catal.* **2015**, *5* (4), 2534–2540.
- (241) Morales-García, Á.; He, J.; Soares, A. L.; Duarte, H. A. Surfaces and Morphologies of Covellite ( $\text{CuS}$ ) Nanoparticles by Means of Ab Initio Atomistic Thermodynamics. *CrystEngComm* **2017**, *19* (22), 3078–3084.
- (242) Du, W.; Qian, X.; Ma, X.; Gong, Q.; Cao, H.; Yin, J. Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite ( $\text{CuS}$ ) Nanoplatelets. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (11), 3241–3247.
- (243) Kalanur, S. S.; Seo, H. Tuning Plasmonic Properties of CuS Thin Films via Valence Band Filling. *RSC Adv.* **2017**, *7* (18), 11118–11122.

- (244) Zhu, D.; Tang, A.; Peng, L.; Liu, Z.; Yang, C.; Teng, F. Tuning the Plasmonic Resonance of Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals: Effects of the Crystal Phase, Morphology and Surface Ligands. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (22), 4880–4888.
- (245) Potter, R. W. An Electrochemical Investigation of the System Copper-Sulfur. *Econ. Geol.* **1977**, *72* (8), 1524–1542.
- (246) Hussain, M. H.; Abu Bakar, N. F.; Mustapa, A. N.; Low, K.-F.; Othman, N. H.; Adam, F. Synthesis of Various Size Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method with Different Solvent Polarity. *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, *15* (1), 140.
- (247) Su, F.; Wang, T.; Lv, R.; Zhang, J.; Zhang, P.; Lu, J.; Gong, J. Dendritic Au/TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays for Visible-Light Driven Photoelectrochemical Water Splitting. *Nanoscale* **2013**, *5* (19), 9001.
- (248) Wang, W.; Aldeek, F.; Ji, X.; Zeng, B.; Mattoussi, H. A Multifunctional Amphiphilic Polymer as a Platform for Surface-Functionalizing Metallic and Other Inorganic Nanostructures. *Faraday Discuss* **2014**, *175*, 137–151.
- (249) Yoon, J. H.; Selbach, F.; Schumacher, L.; Jose, J.; Schlücker, S. Surface Plasmon Coupling in Dimers of Gold Nanoparticles: Experiment and Theory for Ideal (Spherical) and Nonideal (Faceted) Building Blocks. *ACS Photonics* **2019**, *6* (3), 642–648.
- (250) Roy Chowdhury, N.; Cowin, A.; Zilm, P.; Vasilev, K. “Chocolate” Gold Nanoparticles—One Pot Synthesis and Biocompatibility. *Nanomaterials* **2018**, *8* (7), 496.
- (251) Praneeth, N. V. S.; Paria, S. Microwave-Assisted One-Pot Synthesis of Anisotropic Gold Nanoparticles with Active High-Energy Facets for Enhanced Catalytic and Metal Enhanced Fluorescence Activities. *CrystEngComm* **2018**, *20* (30), 4297–4304.
- (252) Hintze, C. *Handbuch der Mineralogie. Erg.-Band.[1], Neue Mineralien*, Reprint 2019.; De Gruyter: Berlin, 2020.
- (253) Carenco, S.; Boissière, C.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Le Floch, P.; Mézailles, N. Controlled Design of Size-Tunable Monodisperse Nickel Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (4), 1340–1349.
- (254) Ríos-Corripio, M. A.; García-Pérez, B. E.; Jaramillo-Flores, M. E.; Gayou, V. L.; Rojas-López, M. UV–Visible Intensity Ratio (Aggregates/Single Particles) as a Measure to Obtain Stability of Gold Nanoparticles Conjugated with Protein A. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (5), 1624.
- (255) Hans, E. A. D. R.; Regulacio, M. D. Dual Plasmonic Au–Cu<sub>2-x</sub>S Nanocomposites: Design Strategies and Photothermal Properties. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (43), 11030–11040.
- (256) Liu, K.; Zheng, Y.; Lu, X.; Thai, T.; Lee, N. A.; Bach, U.; Gooding, J. J. Biocompatible Gold Nanorods: One-Step Surface Functionalization, Highly Colloidal Stability, and Low Cytotoxicity. *Langmuir* **2015**, *31* (17), 4973–4980.

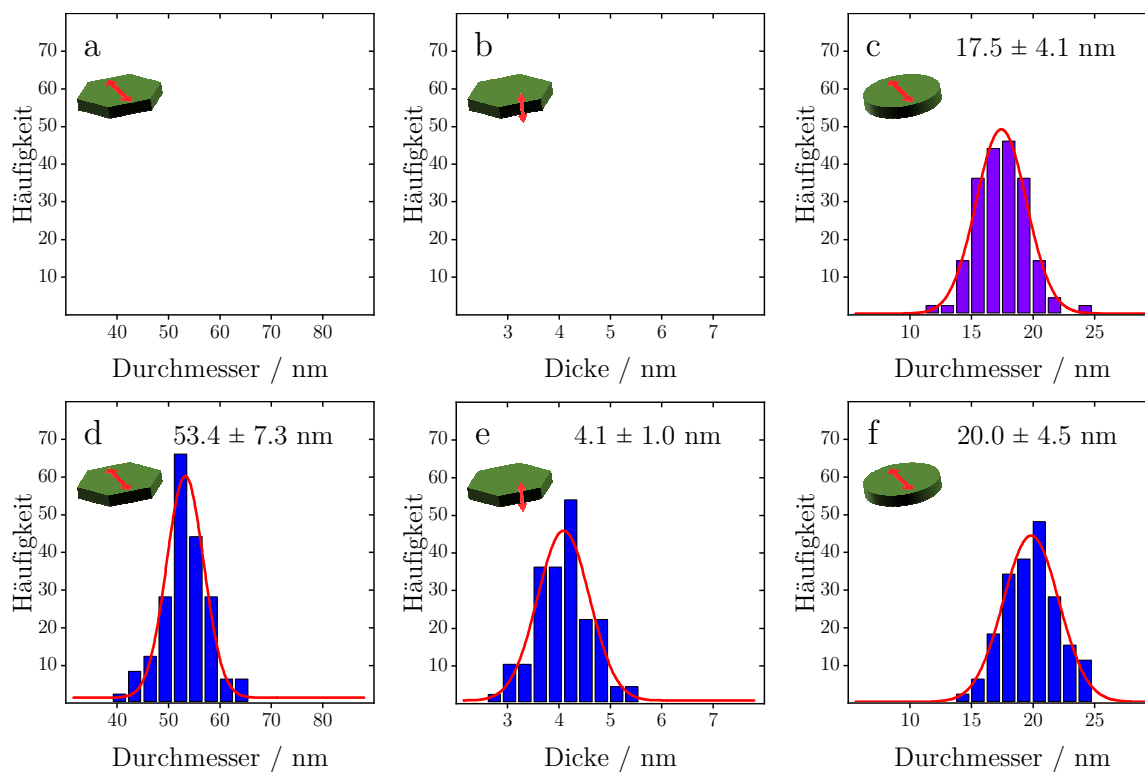
- (257) Al-Johani, H.; Abou-Hamad, E.; Jedidi, A.; Widdifield, C. M.; Viger-Gravel, J.; Sangaru, S. S.; Gajan, D.; Anjum, D. H.; Ould-Chikh, S.; Hedhili, M. N.; Gurinov, A.; Kelly, M. J.; El Eter, M.; Cavallo, L.; Emsley, L.; Basset, J.-M. The Structure and Binding Mode of Citrate in the Stabilization of Gold Nanoparticles. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (9), 890–895.
- (258) Xie, Y.; Bertoni, G.; Riedinger, A.; Sathya, A.; Prato, M.; Marras, S.; Tu, R.; Pellegrino, T.; Manna, L. Nanoscale Transformations in Covellite (CuS) Nanocrystals in the Presence of Divalent Metal Cations in a Mild Reducing Environment. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (21), 7531–7537.
- (259) Riedinger, A.; Avellini, T.; Curcio, A.; Asti, M.; Xie, Y.; Tu, R.; Marras, S.; Lorenzoni, A.; Rubagotti, S.; Iori, M.; Capponi, P. C.; Versari, A.; Manna, L.; Seregini, E.; Pellegrino, T. Post-Synthesis Incorporation of  $^{64}\text{Cu}$  in CuS Nanocrystals to Radiolabel Photothermal Probes: A Feasible Approach for Clinics. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (48), 15145–15151.
- (260) Liu, Y.; Liu, M.; Yin, D.; Wei, W.; Prasad, P. N.; Swihart, M. T. Kuramite  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  and Mohite  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  Nanoplatelet Synthesis Using Covellite CuS Templates with Sn(II) and Sn(IV) Sources. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (8), 3555–3562.
- (261) Shin, D.; Lee, S.; Kim, D. R.; Park, J. H.; Kim, Y.; Choi, W.-J.; Son, C. S.; Son, Y. G.; Hwang, D. Effect of RF Power on the Properties of Sputtered-CuS Thin Films for Photovoltaic Applications. *Energies* **2020**, *13* (3), 688.
- (262) Folmer, J. C. W.; Jellinek, F. The Valence of Copper in Sulphides and Selenides: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Common Met.* **1980**, *76* (1–2), 153–162.
- (263) Fritz, M. C.; Hähner, G.; Spencer, N. D.; Bürli, R.; Vasella, A. Self-Assembled Hexasaccharides: Surface Characterization of Thiol-Terminated Sugars Adsorbed on a Gold Surface. *Langmuir* **1996**, *12* (25), 6074–6082.
- (264) Li, B.; Xie, Y.; Xue, Y. Controllable Synthesis of CuS Nanostructures from Self-Assembled Precursors with Biomolecule Assistance. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (33), 12181–12187.
- (265) Kundu, M.; Hasegawa, T.; Terabe, K.; Aono, M. Effect of Sulfurization Conditions on Structural and Electrical Properties of Copper Sulfide Films. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (7), 073523.
- (266) Schlicke, H.; Kunze, S.; Finsel, M.; Leib, E. W.; Schröter, C. J.; Blankenburg, M.; Noei, H.; Vossmeier, T. Tuning the Elasticity of Cross-Linked Gold Nanoparticle Assemblies. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (31), 19165–19174.
- (267) Sylvestre, J.-P.; Poulin, S.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H. T. Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (43), 16864–16869.

- (268) Bourg, M.-C.; Badia, A.; Lennox, R. B. Gold–Sulfur Bonding in 2D and 3D Self-Assembled Monolayers: XPS Characterization. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (28), 6562–6567.

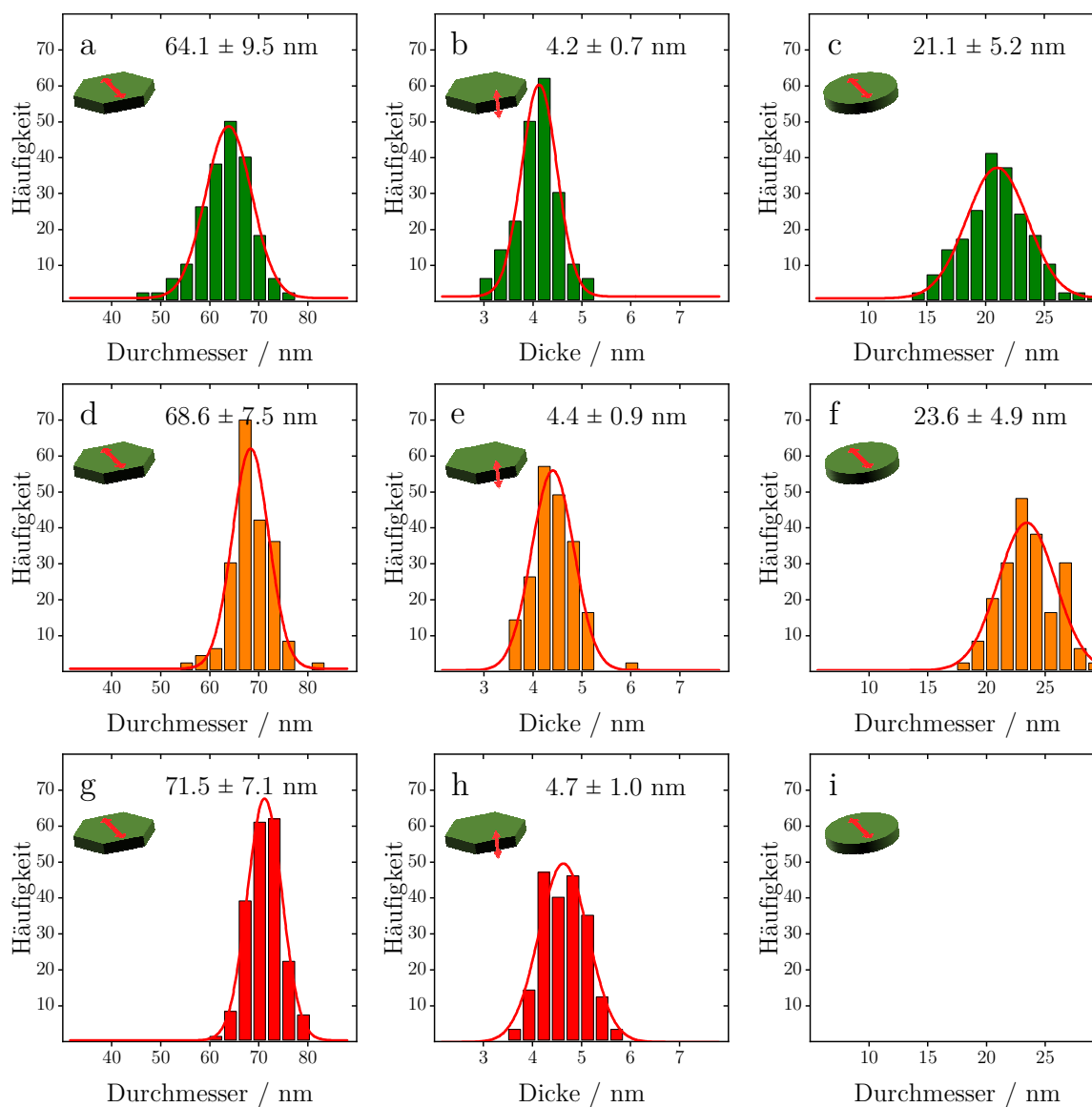




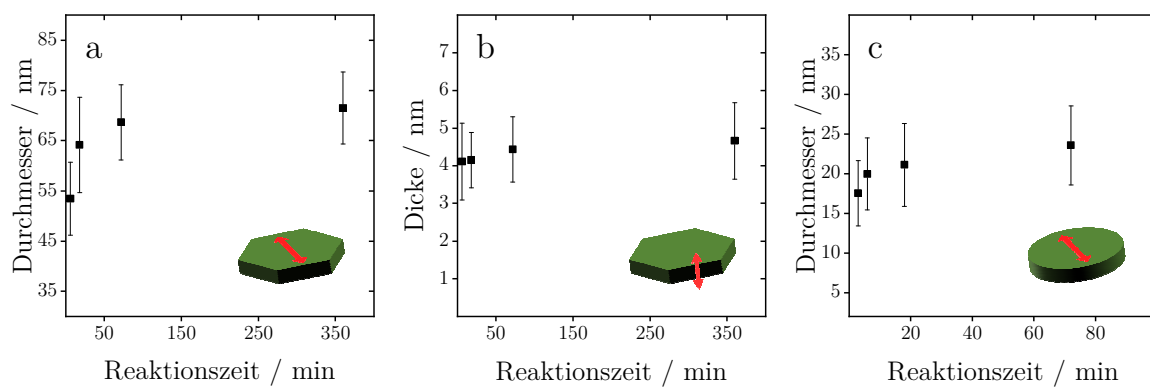
## Anhang



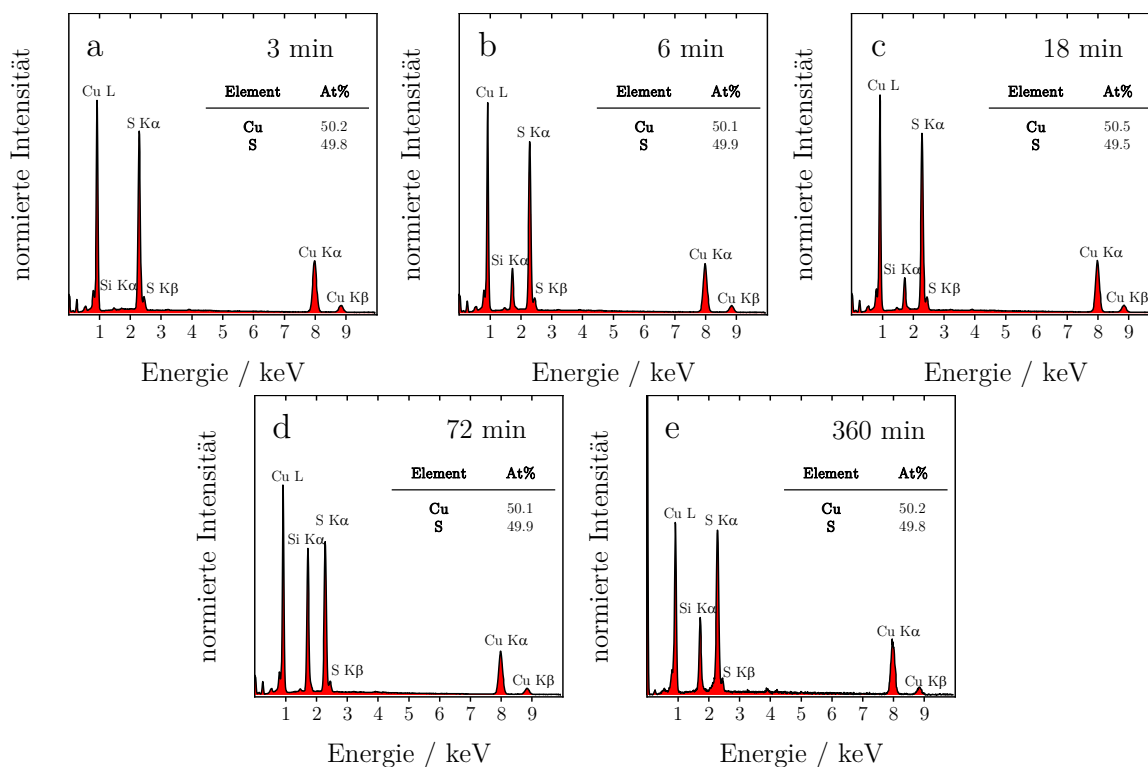
**Anhang A1:** Größenverteilungen des (a und d) Durchmessers und der (b und e) Dicke der hexagonalen Covellit-Nanoplättchen und (c und f) des Durchmessers der kreisförmigen Covellit-Nanoplättchen zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese: (a - c) 3 Minuten und (d - f) 6 Minuten.



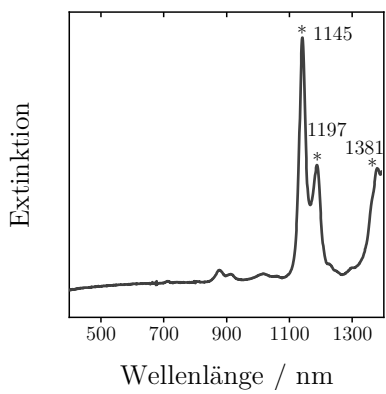
**Anhang A2:** Größenverteilungen des (a, d, g) Durchmessers und der (b, e, h) Dicke der hexagonalen Covellit-Nanoplättchen und des (c, f, i) Durchmessers der kreisförmigen Covellit-Nanoplättchen zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese: (a - c) 18 Minuten (d - f) 72 Minuten und (g - i) 360 Minuten.



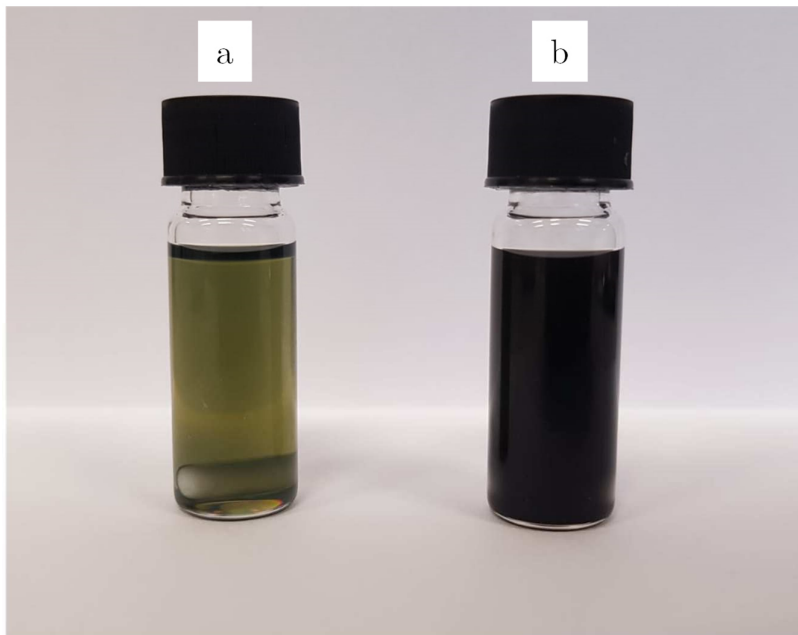
**Anhang A3:** Zeitliche Veränderung (a) des durchschnittlichen Durchmessers und (b) der Dicke der hexagonal geformten Covellit-Nanoplättchen sowie (c) des durchschnittlichen Durchmessers der kreisförmigen Covellit-Nanoplättchen während der Synthese.



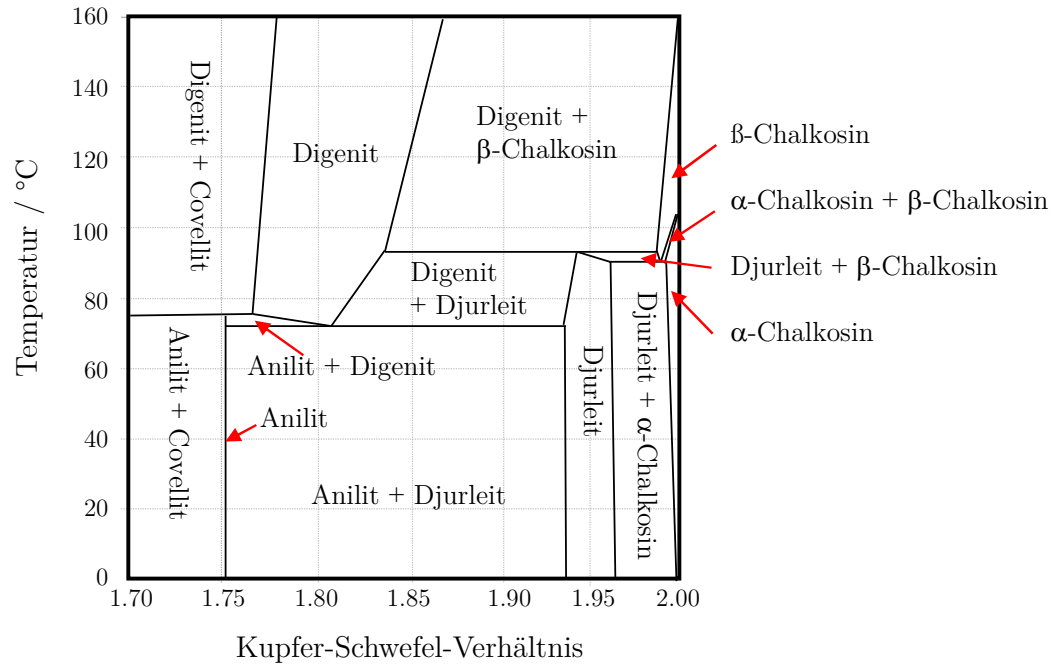
**Anhang A4:** EDX-Spektren der Proben, die während der Synthese der Covellit-Nanoplättchen zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese entnommen wurden. Zusätzlich ist in jedem Spektrum das ermittelte Kupfer-Schwefel-Verhältnis aufgeführt.



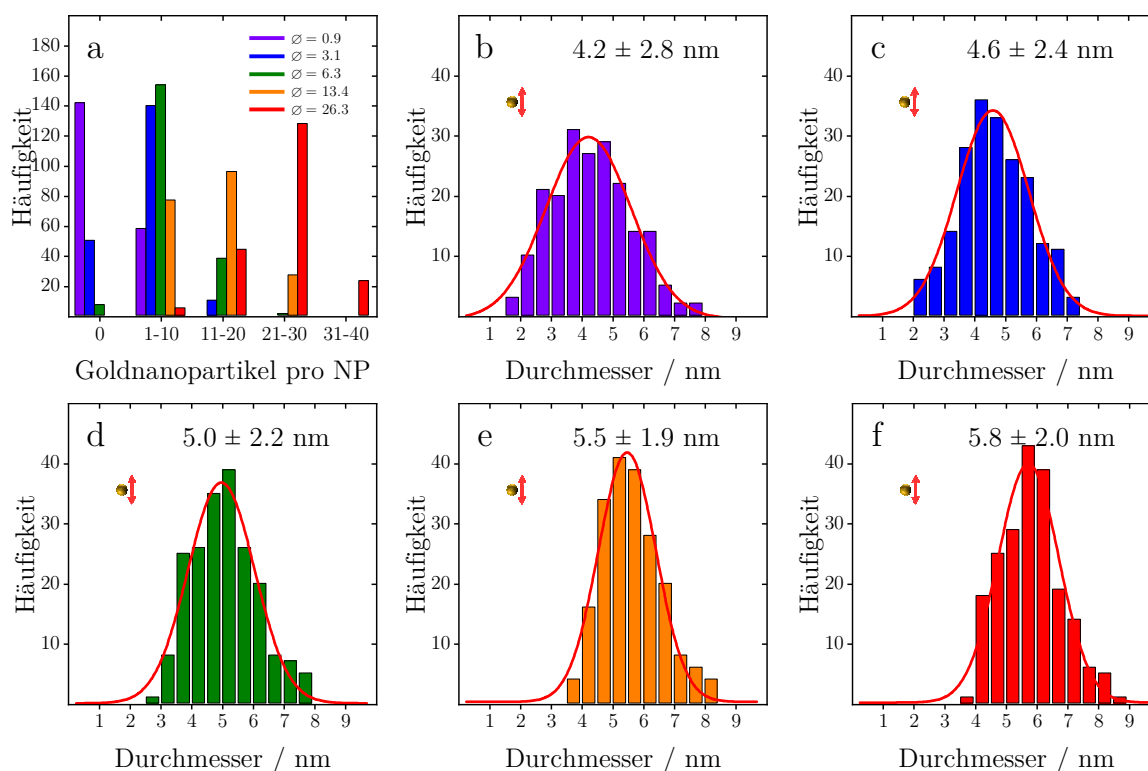
**Anhang A5:** UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum von Toluol.



**Anhang A6:** Lichtbildaufnahme von Covellit-Nanoplättchen (a) vor und (b) nach dem Goldwachstum, gelagert in Toluol.

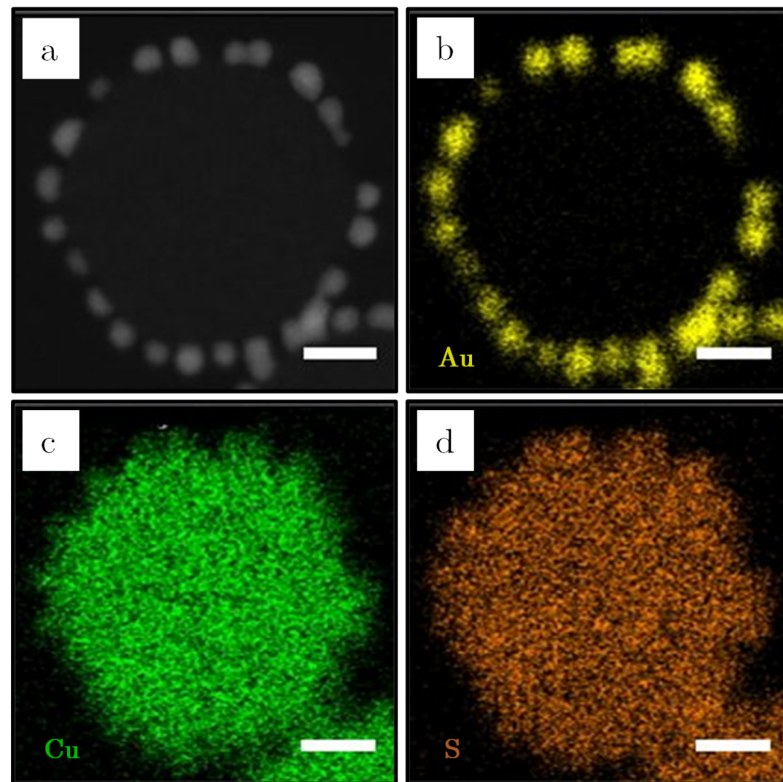


**Anhang A7:** Phasendiagramm von Kupfersulfid bei Temperaturen zwischen 0 °C und 160 °C und einem Kupfer-Schwefel-Verhältnis zwischen 1.7:1 und 2:1. In Anlehnung an <sup>178,245</sup> neu illustriert.

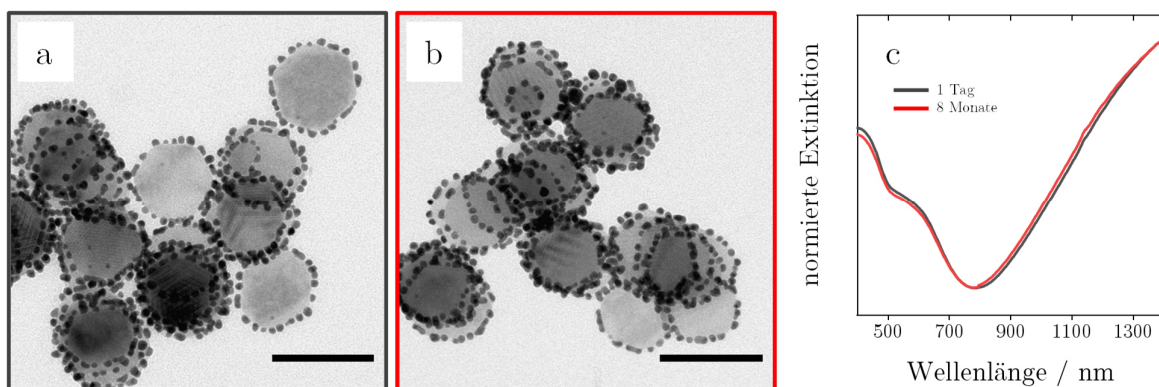


**Anhang A8:** (a) Häufigkeitsverteilung von Gold-Nanopartikeln pro Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln an den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Die Hybridstrukturen wurden mit unterschiedlichen Mengen an Goldvorläuferverbindung synthetisiert. Die Proben sind nach zunehmendem Goldgehalt sortiert.

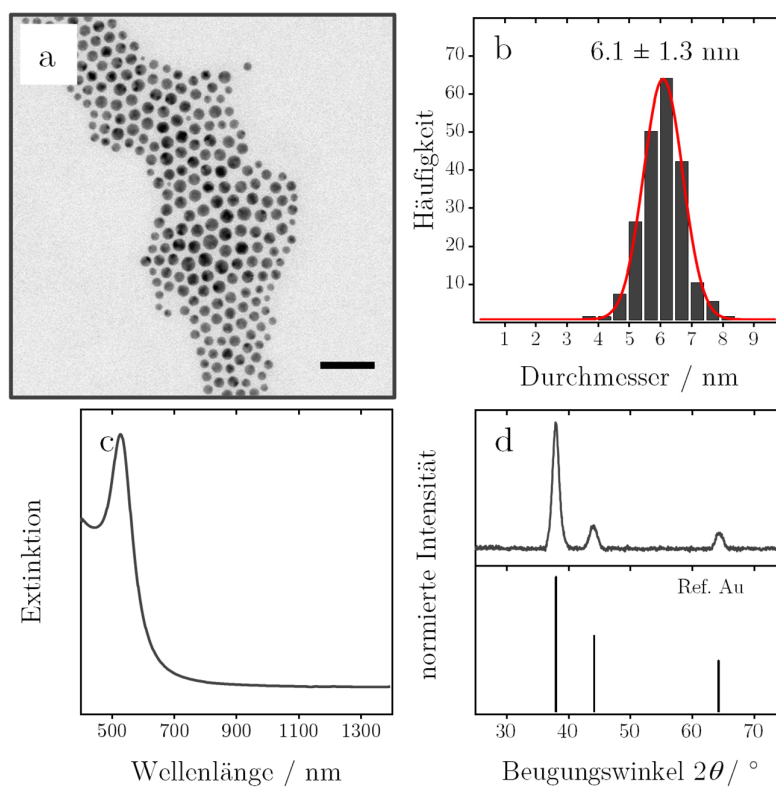




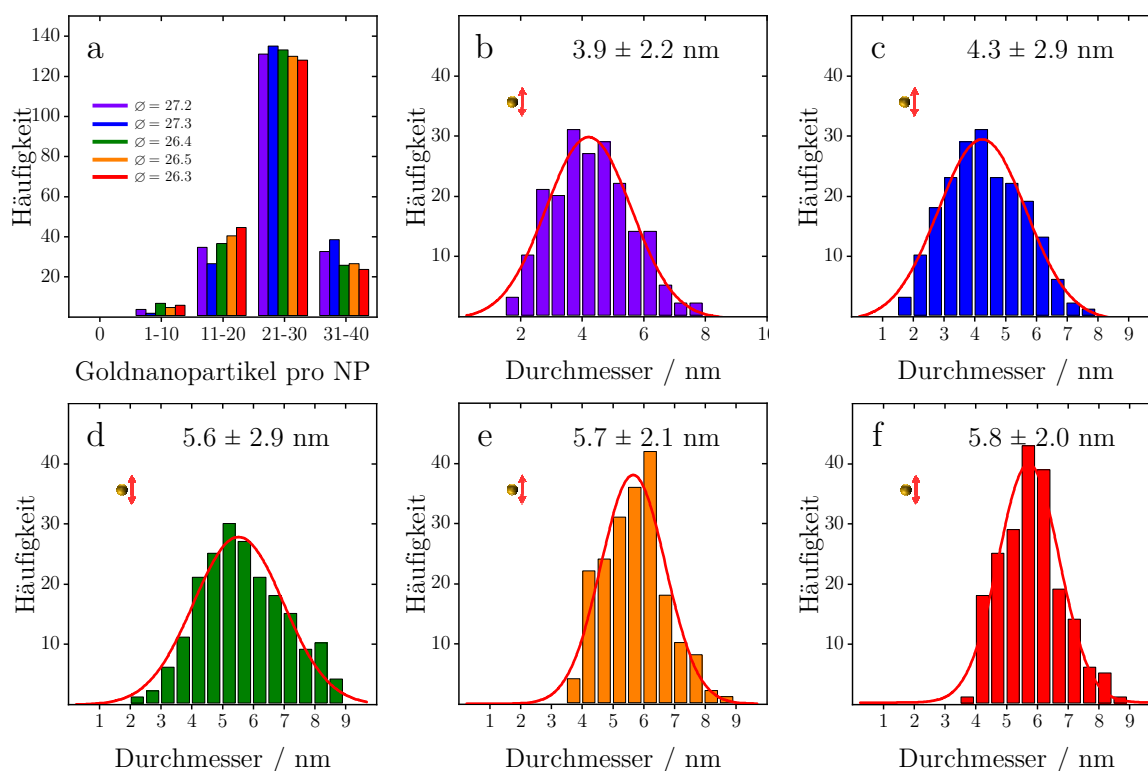
**Anhang A9:** (a) HAADF-STEM-Aufnahme und die entsprechenden EDX-Karten von (b) Gold, (c) Kupfer und (d) Schwefel einer einzelnen Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur. (Maßstabsbalken: 10 nm).



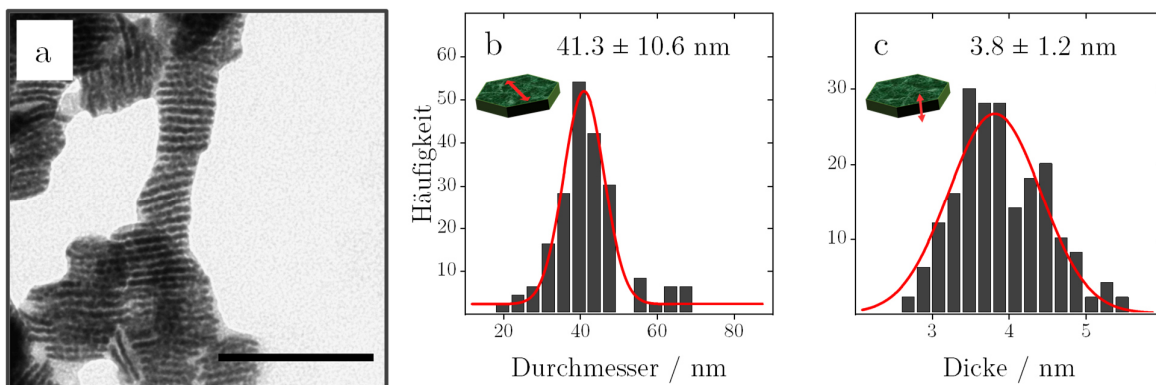
**Anhang A10:** (a) TEM-Aufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen (hergestellt mit einem Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:2:5:15 bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre und in Abwesenheit von Licht) gelagert in Toluol für (a) 1 Tag und (b) 8 Monate sowie (c) die dazugehörigen UV/Vis/NIR-Extinktionsspektren. (Maßstabsbalken: 100 nm).



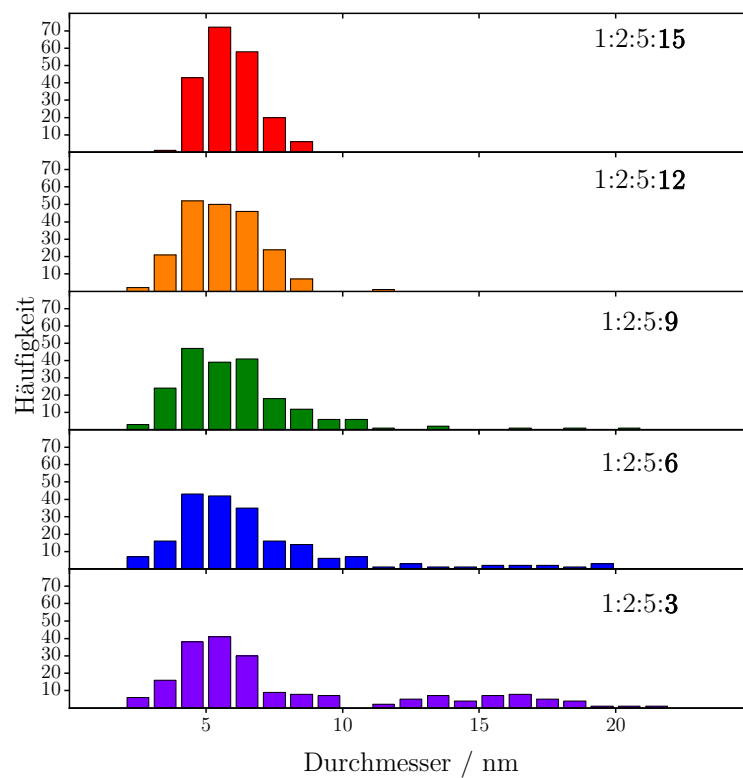
**Anhang A11:** (a) TEM-Aufnahme mit der entsprechenden (b) Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln sowie (c) UV/Vis/NIR-Extinktionsspektrum und (d) Pulverröntgendiffraktogramm mit der entsprechenden Referenzkarte von Gold (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0784). (Maßstabsbalken: 20 nm).



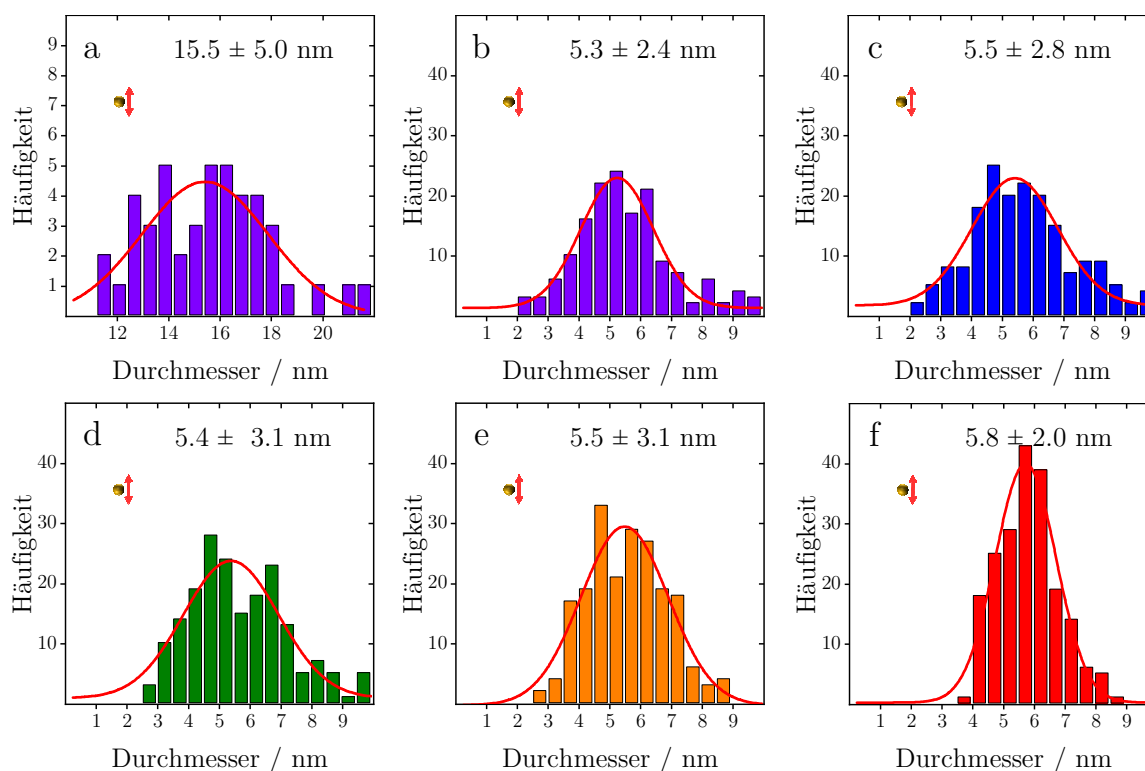
**Anhang A12:** (a) Häufigkeitsverteilung von Gold-Nanopartikeln pro Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln an den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Die Hybridstrukturen wurden mit unterschiedlichen Mengen an Oxalsäure synthetisiert. Die Proben sind nach zunehmender Oxalsäuremenge sortiert.



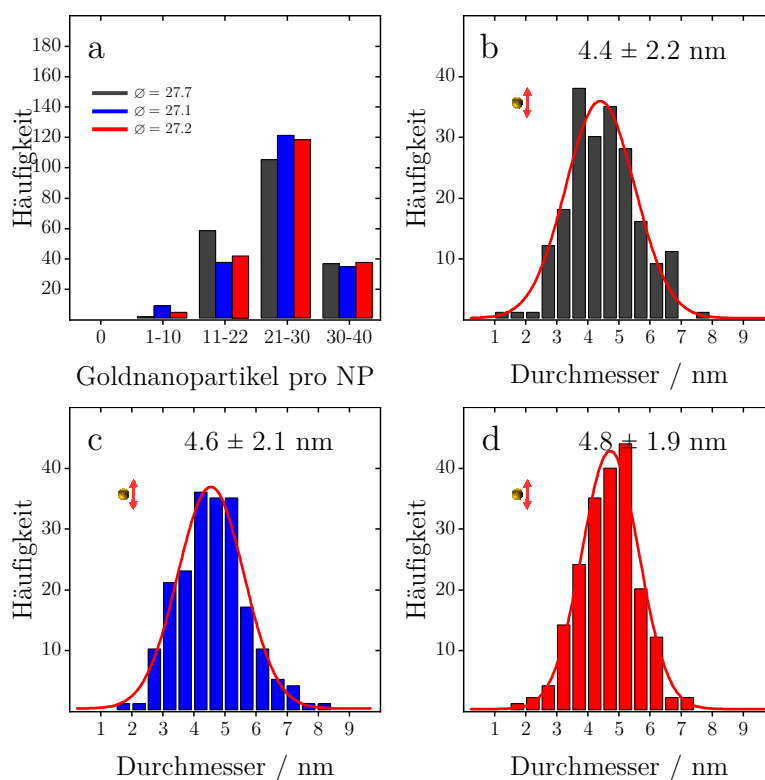
**Anhang A13:** (a) TEM-Aufnahme mit der dazugehörigen Größenverteilung des (b) Durchmessers und der (c) Dicke von Covellit-Nanoplättchen, die mit einer Goldvorläuferverbindung und Oleylamin für 60 Minuten versetzt wurden. (Maßstabsbalken: 100 nm).



**Anhang A14:** Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln an den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Die Hybridstrukturen wurden mit unterschiedlichen Mengen an Oleylamin synthetisiert. Die Proben sind in aufsteigender Reihenfolge nach zunehmendem Oleylamingehalt sortiert. Zusätzlich ist in jedem Histogramm das verwendete Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis angegeben.

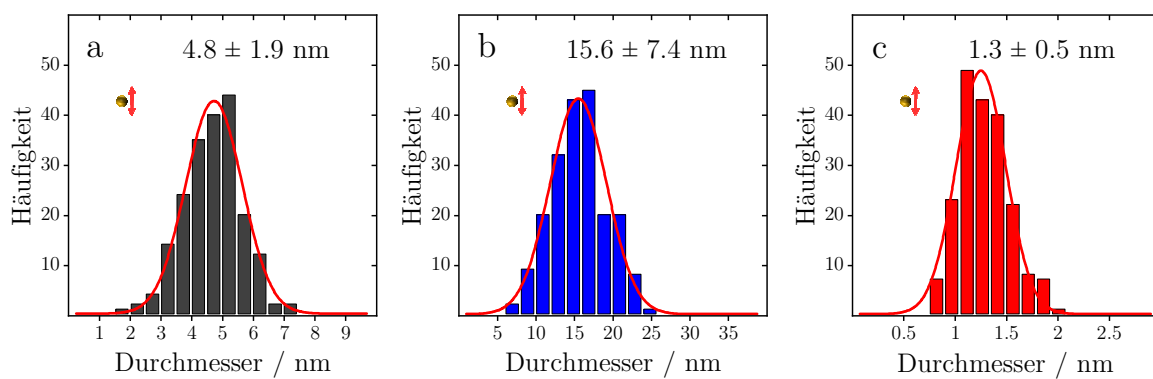


**Anhang A15:** Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln an den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Die Hybridstrukturen wurden mit unterschiedlichen Mengen an Oleylamin synthetisiert. Die Proben sind nach zunehmender Menge an Oleylamin sortiert.

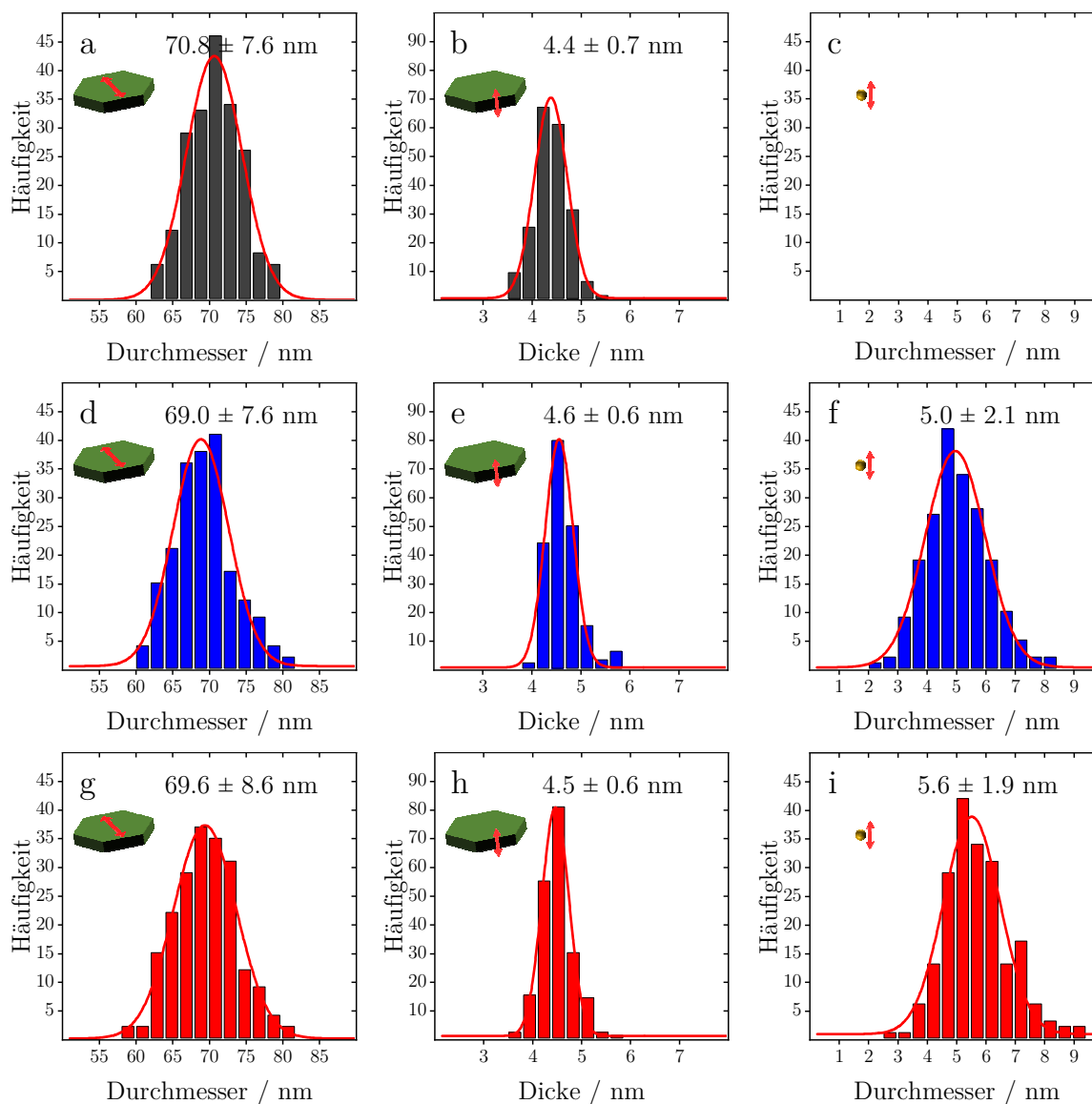


**Anhang A16:** (a) Häufigkeitsverteilung von Gold-Nanopartikeln pro Covellit-Nanoplättchen und (b - f) Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln an den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Die Hybridstrukturen wurden mit primären Alkylaminen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen synthetisiert. Die Proben sind nach zunehmender Alkylkettenlänge des verwendeten Liganden sortiert.

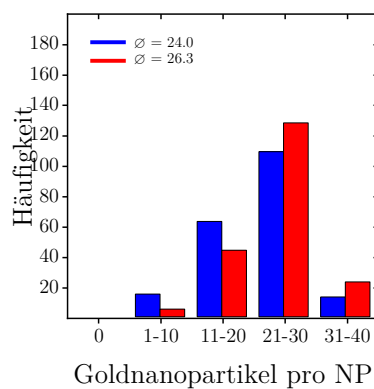




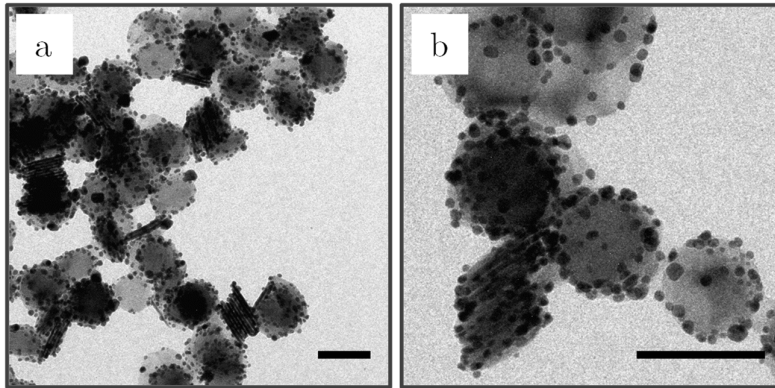
**Anhang A17:** Größenverteilung des Durchmessers von Gold-Nanopartikeln auf den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Die Hybridstrukturen wurden mit Liganden mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen synthetisiert: (a) Octadecylamin, (b) Octadecansäure und (c) Octadecanthiol.



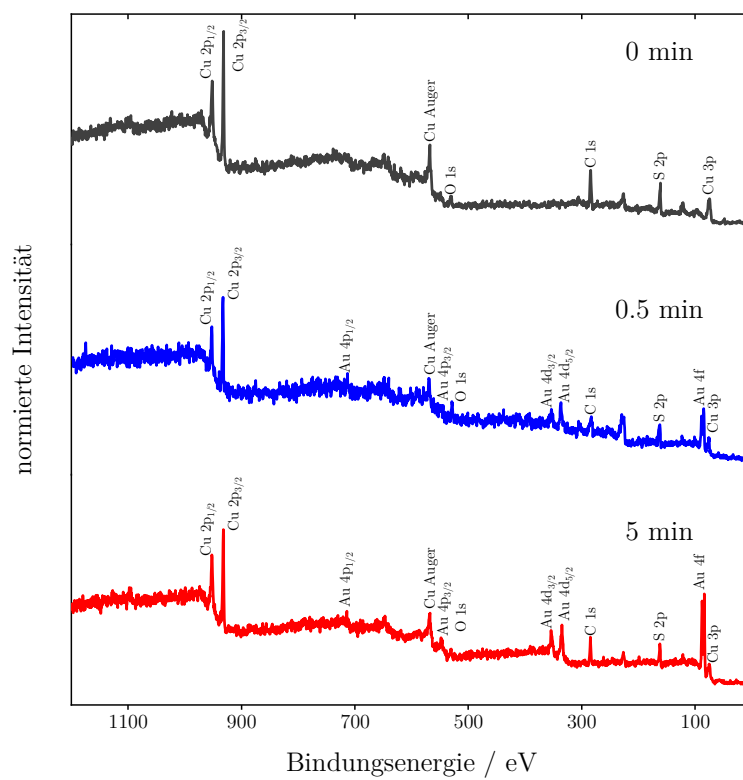
**Anhang A18:** Größenverteilungen des (a und d) Durchmessers und der (b und e) Dicke der hexagonalen Covellit-Nanoplättchen und (c und f) des Durchmessers der Gold-Nanopartikel zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese: (a - c) 0 Minuten und (d - f) 0.5 Minuten, (g - i) 5 Minuten.



**Anhang A19:** (a) Häufigkeitsverteilung von Gold-Nanopartikeln pro Covellit-Nanoplättchen an verschiedenen Zeitpunkten der Synthese: (blau) 0.5 Minuten und (rot) 5 Minuten.



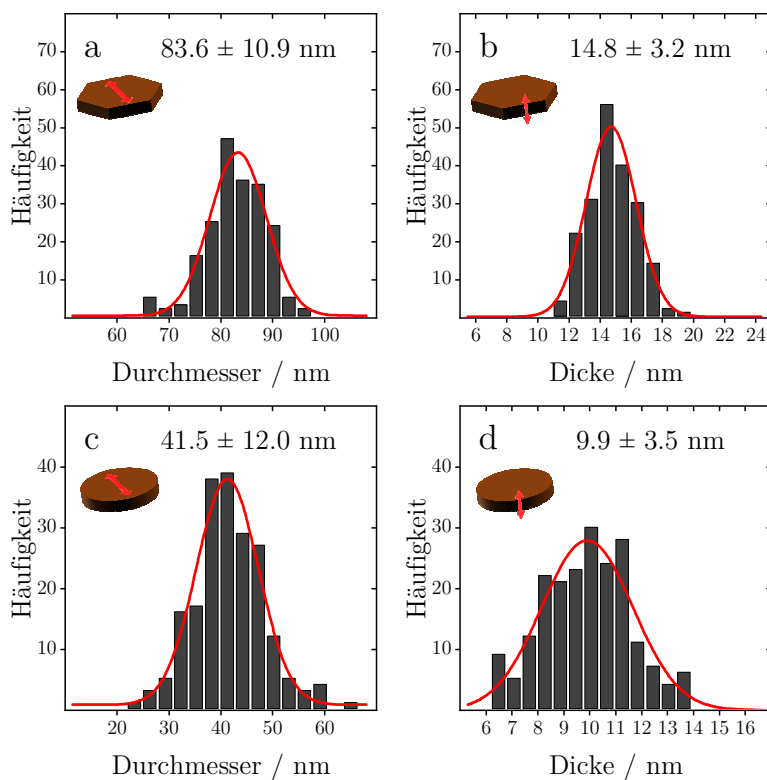
**Anhang A20:** (a) TEM-Aufnahme und (b) TEM-Nahaufnahmen von Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die unter Beleuchtung mit einem Sonnensimulator (Leistungsdichte:  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) hergestellt wurden (Kupfersulfid-Gold-Oxalsäure-Oleylamin-Verhältnis 1:2:5:15). (Maßstabsbalken: 100 nm).



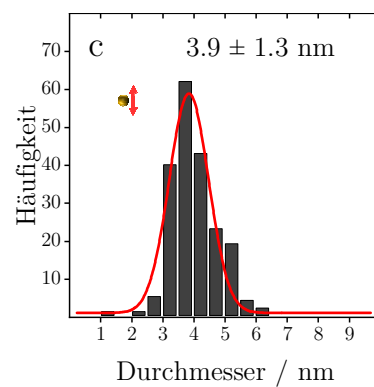
**Anhang A21:** Übersicht XP-Spektren zeitlich entnommener Proben an verschiedenen Zeitpunkten der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstruktur.

**Anhang A22:** Bindungsenergien von Gold, Kupfer und Schwefel, ermittelt aus hochauflösenden XP-Spektren aus Abbildung 5.41 von zeitlich entnommenen Proben zu verschiedenen Zeitpunkten während der Synthese der Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen.

| Reaktionszeit<br>(min) | Au 4f <sub>5/2</sub><br>(eV) | Au 4f <sub>7/2</sub><br>(eV) | Cu 2p <sub>5/2</sub><br>(eV) | Cu 2p <sub>3/2</sub><br>(eV) | S 2p<br>(eV) |
|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|
| 0                      | -                            | -                            | 951.6                        | 931.7                        | 161.7        |
| 0.5                    | 87.3                         | 83.7                         | 951.7                        | 931.8                        | 161.9        |
| 5                      | 87.3                         | 83.7                         | 952.0                        | 932.1                        | 161.9        |

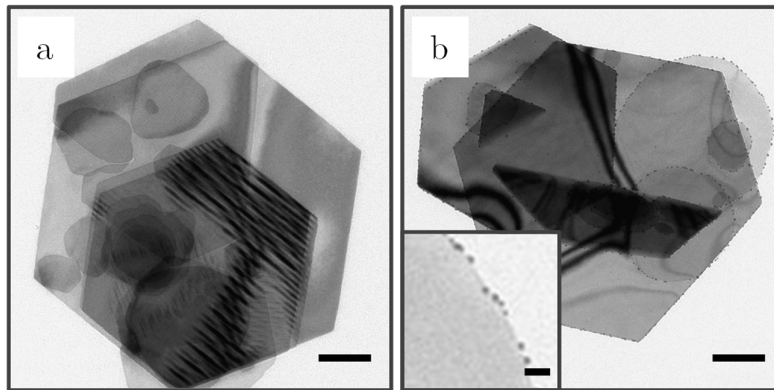


**Anhang A23:** Größenverteilungen des (a und c) Durchmessers und (b und d) der Dicke von Kupfersulfid-Nanoplättchen nach dem Goldwachstum. Für die Synthese der Hybridstrukturen wurden Kupfersulfid-Nanoplättchen mit unterschiedlicher Kristallstruktur verwendet: (a und b) Djurleit, (c und d)  $\beta$ -Chalkosin.



**Anhang A24:** Größenverteilung des Durchmessers der Gold-Nanopartikel auf den Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen. Für die Synthese der Hybridstrukturen wurden Covellit-Nanoplättchen verwendet, die über eine Kristallphasenumwandlung an Djurleit-Nanoplättchen hergestellt wurden.





**Anhang A25:** TEM-Aufnahme von (a) Covellit-Nanoblättern, die nach der Vorschrift von Lesyuk *et al.*<sup>148</sup> hergestellt wurden und (b) Kupfersulfid-Gold-Hybridstrukturen, die unter Verwendung von Covellit-Nanoblättern nach der Vorschrift von Tsangas *et al.*<sup>109</sup> synthetisiert wurden. (Maßstabsbalken: 100 nm und Maßstabsbalken Inset: 10 nm).



# Curriculum Vitae

## Persönliche Angaben

---

Name: Thomas Tsangas  
Geburtsdatum: 31.05.1994  
Geburtsort: Hamburg, Deutschland

## Bildungsweg

---

ab 06/2019 Promotion zum Dr. rer. nat  
Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie,  
Arbeitskreis Prof. Dr. Alf. Mews

04/2017 - 05/2019 M.Sc. Chemie  
Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie,  
Arbeitskreis Prof. Dr. Alf. Mews  
Titel: „Synthese und Charakterisierung von zweidimensionalen Metallchalkogenid-Nanoblättern und deren Heterostrukturen“

10/2013 - 03/2017 B.Sc. Chemie  
Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie,  
Arbeitskreis Prof. Dr. Alf. Mews  
Titel: „Synthese und Charakterisierung von kleinen biofunktionalisierten Goldnanorods“

06/2012 Abitur  
Gymnasium Allee, Hamburg

## Akademische Laufbahn

---

06/2019 - 12/2022 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Universität Hamburg, Hamburg

---

## Publikationen

---

Prisner, L.; Witthöft, P.; Nguyen, L. V. N.; Tsangas, T.; Gefken, T.; Klaus, F.; Strelow, C.; Kipp, T.; Mews, A. Monitoring the Death of Single BaF3 Cells under Plasmonic Photothermal Heating Induced by Ultrasmall Gold Nanorods. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (22), 3582–3589, doi: 10.1039/c8tb03135e.

Tsangas, T.; Ruhmlied, C.; Hentschel, S.; Noei, H.; Stierle, A.; Kipp, T.; Mews, A. Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (3), 1157–1166, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c03631.

Tsangas, T.; Hoffmann, F.; Mews, A.; CCDC 2144212: Experimental Crystal Structure Determination. *CSD Communication* **2022**, doi: 10.5517/ccdc.csd.cc29z74p.

Schulz, J.; Tsangas, T.; Wehrmeister, M.; Pham, V.; Strelow C.; Kipp T.; Mews A., Temperature-Controlled Growth of Tin(II)Sulfide on Two-Dimensional Tin(II)Selenide Nanosheets, **in Vorbereitung**.

---

## Teilnahmen an Konferenzen und Tagungen

---

- |         |  |
|---------|--|
| 04/2019 | Bunsentagung, Justus-Liebig-Universität Gießen<br>Titel: Synthesis of Two-Dimensional Metal-Chalcogenide Nanosheets and their Heterostrucutres<br>Thomas Tsangas, Charlotte Ruhmlied, Alf Mews   |
| 06/2019 | NaNax 9, Universität Hamburg<br>Titel: Synthesis and Characterization of Two-Dimensional Cadmium Sulfide Nanosheets<br>Thomas Tsangas, Charlotte Ruhmlied, Alf Mews  |
| 06/2022 | Gordon Research Conference, Les Diablerets Conference Center<br>Titel: Controlled Growth of Gold Nanoparticles on Covellite Copper Sulfide Nanoplatelets for the Formation of Plate-Satellite Hybrid Structures<br>Thomas Tsangas, Charlotte Ruhmlied, Sebastian Hentschel, Heshmat Noei, Andreas Stierle, Tobias Kipp, Alf Mews |

Lehrerfahrung

---

- 2019                      Assistent im Allgemein- und Anorganisch-Chemischen Grundpraktikum für Studierende der Biologie.
- 2019 - 2022              Assistent im Physikalisch-Chemischen Grundpraktikum für Studierende der Chemie, Lebensmittelchemie und Pharmazie.

Betreuung wissenschaftlicher Arbeiten

---

- 10/2019                  Praktikum  
Titel: Ligandenaustausch an zweidimensionalen Kupfersulfid Nanoplättchen und Nanoblättern und Charakterisierung mittels Rasterkraftmikroskopie
- 11/2019                  Praktikum  
Titel: Spektroskopische Untersuchungen an CdS-Nanoblättern und CuS@CdS-Nanoblättern
- 03/2020                  Masterarbeit  
Titel: Synthese und Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Kupfersulfid Nanoplättchen sowie Herstellung von Kupfersulfid-Gold Nanokompositen
- 12/2020                  Praktikum  
Titel: COMSOL Fluid Simulation
- 04/2022                  Masterarbeit  
Titel: Spektromikroskopische Untersuchungen an CdS-Nanoblättern vor und nach Kationenaustausch mit Kupfer(I)-Ionen
- 12/2022                  Bachelorarbeit  
Titel: Synthese und Charakterisierung von ternären und quaternären Nanoplättchen auf Kupferbasis

Referenzen

---

Prof. Dr. Alf Mews  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Hamburg  
20146 Hamburg  
Deutschland

# Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit nutzen, um den Menschen, die an mein Vorhaben und an mich geglaubt haben, meine tiefe Dankbarkeit auszudrücken. Der Erfolg dieser Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung dieser Leute nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank geht an:

- ❖ Prof. Dr. Alf Mews für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe an diesem spannenden Forschungsthema zu arbeiten und die Unterstützung während meiner Promotionszeit.
- ❖ Prof. Dr. Wolfgang Parak für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation.
- ❖ Prof. Dr. Michael Steiger und Dr. Tobias Vossmeier für die Begutachtung der Disputation.
- ❖ PD Dr. Tobias Kipp für die wissenschaftliche Betreuung sowie für die zahlreichen Korrekturen der Monthly Reports, Abstracts und Manuskripte.
- ❖ Dr. Christian Strelow und Roman Kusterer für die Einführung in die Raman-Spektroskopie sowie die Hilfe beim Aufbau und bei den Raman-Messungen.
- ❖ Dr. Charlotte Ruhmlieb, Dr. Phillip Plumeyer und Dr. Lisa Prisner für die Einführung in die faszinierende Welt der Nanochemie, insbesondere der Nanopartikelsynthese, sowie für die gemeinsamen Veröffentlichungen und die zahlreichen Brainstormings.
- ❖ Dipl.-Ing. Jan Christian Flüge für die Unterstützung bei allen technischen Problemen.
- ❖ Martina Krassa für ihre großartige Unterstützung bei allen bürokratischen Angelegenheiten der Universität.

- ❖ Sebastian Hentschel für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit, die großartige Arbeit im Labor, besonders in der Endphase der Manuskripteinreichung und die vielen Ideen und tollen Gespräche.
- ❖ Mareike Dittmar, Vincent Mittag und Jannik Rebmann für die gute Organisation des Nasslabores, für die unterhaltsamen Gespräche und für die intensiven Dartturniere.
- ❖ Dennis Bonatz, Sebastian Hentschel, Dr. Charlotte Ruhmlied, Maria Taplick und Hans Werners für die stetige Hilfsbereitschaft und die tolle und lustige Büroatmosphäre.
- ❖ Prof. Dr. Andreas Stierle und Dr. Heshmat Noei für die XPS-Messungen und die Hilfe bei der Auswertung der Daten.
- ❖ Nicklas Giese, Andrea Köppen, Andreas Kornowski, Jannik Rebmann, Dr. Charlotte Ruhmlied, Robert Schön, Maria Taplick und Stefan Werner für die elektronenmikroskopischen Messungen.
- ❖ Dr. Indranath Chakraborty und Dr. Kristian von Wuthenau für die Messung zahlreicher ICP-MS-Proben.
- ❖ Nina Schober für die interessanten Diskussionen und XRD-Messungen.
- ❖ Dennis Bonatz, Felix Bourier, Mareike Dittmar, Sebastian Hentschel, Daniel Lengele, Vincent Mittag und Dr. Charlotte Ruhmlied für das Korrekturlesen meiner Arbeit, kompetente Fachgespräche und hilfreiche Diskussionen.
- ❖ allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die unterhaltsamen und unvergesslichen Momente bei vielen Seminaren, Coffee Meetings, Gruppenabenden und Konferenzfahrten.
- ❖ allen Praktikanten, Bachelor- und Masterstudenten mit denen ich Gelegenheit hatte zusammenzuarbeiten: Fabian, Lisa, Malte, Nagma, Sebastian.
- ❖ meinen Freunden die immer viel Verständnis dafür hatten, dass ich während des Studiums und der Promotion wenig Zeit hatte und mich jederzeit unterstützt haben.



- ❖ und zu guter Letzt ein ganz besonderer Dank an meine Eltern Fotios und Despina, meine Großeltern, meinem Onkel und meiner Freundin Gloria für die bedingungslose Unterstützung, für die Motivation immer weiterzumachen und für die ganze Liebe. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen!



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 02.12.2021  
Ort, Datum

Thomas Tsangas  
Thomas Tsangas