

UNIVERSITÄT HAMBURG

**Hybride Kern-Schale Nano- und
Submikropartikel mit multifunktionalen
Eigenschaften**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie

vorgelegt von

ALEXEY PETROV
AUS ST.-PETERSBURG

Hamburg

21. Juli 2016

Die Disputation fand am 23.09.2016 um 17 Uhr im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg statt. Die Druckfreigabe für diese Arbeit wurde am 26.09.2016 durch das Studienbüro der Universität Hamburg erteilt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Klinke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2011 bis Januar 2016 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg erstellt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	6
3 Theorie	7
3.1 Optische Eigenschaften isolierter metallischer Partikel	7
3.1.1 Oberflächenplasmonenresonanz von Edelmetallnanopartikeln	7
3.1.2 Mie-Theorie	9
3.1.3 Quasistatische Näherung	9
3.1.4 Dämpfung der Plasmonenresonanz	12
3.1.5 Hybridisierungsmodell: plasmonische Antwort komplexer Nanostrukturen	14
3.2 Optische Eigenschaften von Metamaterialien	18
3.2.1 Totalabsorption an Meta-Oberflächen	18
3.2.2 Thermophotovoltaik	23
3.3 Synthese metallodielektrischer SiO ₂ @Metall Kern-Schale-Partikel	29
3.3.1 SiO ₂ -Kernpartikel	29
3.3.2 Metallische Nanoschalen	32

4	Ergebnisse und Diskussion	36
4.1	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikel	36
4.1.1	Synthese-Konzept zur Darstellung von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln	36
4.1.2	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Kern-Schale-Nanopartikel	37
4.1.3	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikel	43
4.2	Au@SiO ₂ Kern-Schale-Partikel	49
4.2.1	Synthese-Konzept zur Darstellung von Au@SiO ₂ Kern-Schale-Nanopartikeln	49
4.2.2	Goldnanopartikel	50
4.2.3	Au@SiO ₂ Kern-Schale-Nanopartikel	51
4.3	SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Submikropartikel	55
4.3.1	Synthese-Konzept zur Darstellung von SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikeln	55
4.3.2	SiO ₂ -Partikel	57
4.3.3	SiO ₂ @Au Kern-Schale-Partikel	63
4.3.4	SiO ₂ @Pt Kern-Schale-Partikel	65
4.3.5	SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikel	72
4.3.6	Ladungstransportmessungen an SiO ₂ @Pt Kern-Schale- und SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikeln	78
4.3.7	Selbstassemblierung der SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikel auf metallischen Oberflächen	85
4.4	ZrO ₂ @SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Schale-Partikel	90
5	Zusammenfassung	93
6	Summary	96
7	Experimenteller Teil	99
7.1	Materialien	99
7.2	Partikelsynthesen	99
7.2.1	Fe ₃ O ₄ -Nanopartikel Ø 17 nm	99
7.2.2	Goldnanopartikel Ø 2 nm	100
7.2.3	Platinnanopartikel Ø 2 nm	100
7.2.4	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ Nanopartikel	101
7.2.5	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -X (X = Au, Pt, CdSe/CdS <i>Quantum Dots</i> , CdSe/CdS <i>Quantum Dot/Rods</i>) Kern-Schale-Satellit-Nanopartikel	102
7.2.6	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikel	102

7.2.7	Goldnanopartikel Ø 17 nm	103
7.2.8	Au@SiO ₂ Kern-Schale-Nanopartikel	103
7.2.9	SiO ₂ -Partikel nach Stöber	104
7.2.10	SiO ₂ -Partikel <i>Seeded Growth</i>	105
7.2.11	SiO ₂ -Partikel nach der inverse Mizellen-Methode	105
7.2.12	SiO ₂ -NH ₂ Partikel	106
7.2.13	SiO ₂ @Au Kern-Saat-Partikel	106
7.2.14	SiO ₂ @Pt Kern-Schale-Partikel	107
7.2.15	SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikel	108
7.2.16	ZrO ₂ @SiO ₂ -NH ₂ Kern-Schale-Partikel	109
7.2.17	ZrO ₂ @SiO ₂ @Au Kern-Schale-Saat-Partikel	109
7.2.18	ZrO ₂ @SiO ₂ @Pt Kern-Schale-Schale-Partikel	110
7.2.19	ZrO ₂ @SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Schale-Partikel	110
7.3	Ladungstransportmessungen an SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikeln . .	111
7.3.1	Tiefemperatur Messungen	111
7.3.2	Heizexperimente	112
7.4	Selbstassemblierung der SiO ₂ @Pt@SiO ₂ Kern-Schale-Schale-Partikel auf metalli- sche Substrate	112
7.4.1	<i>Drop-Casting</i>	112
7.4.2	Assemblierung an der Luft/Flüssig-Grenzfläche: Langmuir-Blodgett . . .	113
7.5	Charakterisierungsmethoden	113
7.5.1	UV/Vis-Spektroskopie	113
7.5.2	IR Spektroskopie	113
7.5.3	Dynamische Lichtstreuung	114
7.5.4	Transmissionselektronenmikroskopie	114
7.5.5	Rasterelektronenmikroskopie	114
7.5.6	Rasterkraftmikroskopie	114
7.5.7	Röntgendiffraktometrie	114
8	Literaturverzeichnis	115

9 Anhang	126
9.1 Sicherheits- und Gefahrenhinweise der verwendeten Substanzen gemäß GHS . . .	126
9.2 GHS Piktogramme	128
9.3 Gefahrenhinweise (H-Sätze)	129
9.4 Ergänzende Gefahrenhinweise (EUH-Sätze)	131
9.5 Sicherheitshinweise (P-Sätze)	132
9.6 Liste der verwendeten KMR-Stoffe	138

Abbildungsverzeichnis

1	Aufnahme des im British Museum ausgestellten Lycurgus-Pokals.	7
2	Schematische Darstellung der Verschiebung der Elektronenwolke eines Nanopartikels unter der Einwirkung einer elektromagnetischen Welle.	8
3	Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit metallischen Partikeln im quasistatischen und allgemeinen Fall.	10
4	Normalisierte UV/Vis-Spektren von Gold- und Platinnanopartikeln.	11
5	Schematische Darstellung eines strahlenden bzw. eines strahlungslosen Zerfalls eines Oberflächenplasmons in einem Metallnanopartikel.	13
6	Schematische Darstellung eines Energieniveaudiagramms, welches die Plasmonenhybridisierung in metallischen Nanoschalen verdeutlicht.	15
7	Theoretisch berechnete Extinktionsspektren von $\text{SiO}_2\text{@Au}$ KS-Partikeln mit einem SiO_2 -Kerndurchmesser von 60 nm und einer variablen Goldschalendicke im Bereich von 5-20 nm (a). Berechnete Positionen der Maxima der dipolaren Plasmonenbanden von Goldnanoschalen, aufgetragen gegen das Kerndurchmesser-zu-Schalendicke-Verhältnis (b).	17
8	Schematische Darstellung der Entstehung magnetischer Moden.	19
9	Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle, welche auf eine leitende Oberfläche trifft und absorbiert wird.	20
10	<i>Finite Difference Time Domain</i> (FDTD) Berechnungen der magnetischen und elektrischen Feldstärkenverteilung für isolierte und dicht gepackte Silbernanowürfel auf einer Goldoberfläche.	21
11	Schematische Darstellung sphärischer Metall@Dielektrikum KS-Nanopartikel, welche auf einem metallischen Substrat zu einer Monolage angeordnet sind. . .	22
12	Berechnete Absorption der Meta-Oberflächen, bestehend aus Au@SiO_2 KS-Partikeln unterschiedlicher Goldnanopartikeldurchmesser (250-450 nm) und SiO_2 -Schalendicken (475-575 nm) auf einem Goldsubstrat.	23
13	Schematische Darstellung eines Thermophotovoltaik-Systems.	24
14	Theoretische Betrachtung des maximalen Wirkungsgrades einer TPV-Zelle. . . .	26
15	Spektrale Leistungsdichte, welche von schwarzen Körpern unterschiedlicher Temperatur emittiert wird.	27
16	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Kanten- bzw. eines Schmalbandfilters, welcher mittels einer Meta-Oberfläche realisiert werden kann.	29

17	Mechanismus der simultan ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Alkoxysilanen.	30
18	Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung hybrider plasmomagnetischer und magnetisch-fluoreszenter Nanopartikelsysteme.	37
19	TEM-Aufnahmen von Fe ₃ O ₄ Magnetit-Nanopartikeln.	38
20	Schematische Darstellung der Bildung der SiO ₂ -Schale auf der Fe ₃ O ₄ -Nanopartikeloberfläche in einer inversen Mizelle.	39
21	TEM-Aufnahmen einer Zeitstudie zur Verdeutlichung der SiO ₂ -Schalenbildung um Fe ₃ O ₄ -Nanopartikel.	40
22	TEM-Aufnahmen magnetisch gereinigter Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ KS-Nanopartikel.	41
23	TEM-Aufnahmen sowie DLS-Messungen von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ KS-Nanopartikeln mit unterschiedlichen SiO ₂ -Schalendicken.	42
24	Magnetisierungskurven von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ KS-Nanopartikeln.	43
25	TEM-Aufnahmen von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Au Kern-Schale-Saat-Nanopartikeln.	44
26	TEM-Aufnahmen von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Au KSS-Nanopartikeln.	46
27	UV/Vis-Spektren von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Au KSS-Nanopartikeln.	47
28	TEM-Aufnahmen von Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -CdSe/CdS (<i>Quantum Dots</i>), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -CdSe/CdS (<i>Quantum Dot/Rods</i>) und Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Pt Kern-Schale-Satellit-Nanopartikeln.	48
29	Schematische Darstellung der synthetischen Prozedur zur Herstellung der Au@SiO ₂ KS-Nanopartikel.	49
30	TEM-Aufnahmen von Goldnanopartikeln.	50
31	TEM-Aufnahmen von Au@SiO ₂ KS-Nanopartikeln mit einzelnen und mehreren verkapselten Goldnanopartikel Kernen.	52
32	TEM-Aufnahmen von Au@SiO ₂ KS-Nanopartikeln mit unterschiedlich dicken SiO ₂ -Schalen.	53
33	Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme von einem Partikelfilm bestehend aus Au@SiO ₂ KS-Partikeln sowie ein Linienprofil über drei Au@SiO ₂ Partikel.	54
34	DLS- sowie UV/Vis-Spektren von Au@SiO ₂ KS-Nanopartikeln	55
35	Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikel.	56
36	TEM-Aufnahmen unterschiedlich großer mittels der Stöber-Synthese hergestellten SiO ₂ Partikel.	57
37	TEM-Aufnahmen der mittels <i>Seeded Growth</i> Methode hergestellten SiO ₂ -Partikel.	59
38	DLS-Messungen der Tenside <i>t</i> -Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100) und Polyoxyethylensorbitan Monooleat (Tween 80) in Cyclohexan.	60
39	TEM-Aufnahmen der mittels der inversen Mizellen-Methode hergestellten SiO ₂ -Partikel.	61

40	TEM-Aufnahmen sowie Einzelpartikel Raman Spektren von NH ₂ -funktionalisierten SiO ₂ -Partikeln.	62
41	DLS-Messungen von unter Rühren bzw. unter Ultraschallbehandlung hergestellten SiO ₂ @Au Kern-Saat-Partikeln.	63
42	TEM-Aufnahmen, sowie UV/Vis-Spektren von frisch präparierten bzw. bis hin zu vier Monaten gelagerten SiO ₂ @Au Kern-Saat-Partikeln.	64
43	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit durch die Verwendung unterschiedlich gealterter SiO ₂ @Au Kern-Saat-Partikeln bedingter Oberflächenrauigkeit.	66
44	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit unterschiedlich dicken Platinschalen.	67
45	SEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit unterschiedlich dicken Platinschalen.	68
46	HRSEM- und TEM-Aufnahmen von einzelnen SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit einer Platinschalendicke von ~3 nm.	69
47	HRTEM-Aufnahme des Randbereichs eines SiO ₂ @Pt KS-Partikels sowie ein Elektronenbeugungsdiffraktogramm eines SiO ₂ @Pt KS-Partikels und Röntgendiffraktogramme von SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit unterschiedlichen Platinschalendicken.	70
48	UV/Vis-Spektren der wässrigen Goldnanopartikel-, der SiO ₂ @Au Kern-Saat-Partikel- sowie der SiO ₂ @Pt KS-Partikelsuspensionen mit unterschiedlichen Platinschalendicken.	71
49	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln zur Verdeutlichung der Auswirkung der NH ₄ OH Konzentration in der Reaktionssuspension auf die SiO ₂ Schalenbildung.	73
50	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln zur Verdeutlichung der Auswirkung der H ₂ O Konzentration in der Reaktionssuspension auf die SiO ₂ -Schalenbildung.	74
51	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln mit unterschiedlich dicken SiO ₂ -Schalen.	75
52	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln ($d_{SiO_2-Kern} = 92$ nm) mit unterschiedlich dicken SiO ₂ -Schalen.	76
53	DLS-Messungen von frisch präparierten und 14 Monate bei Raumtemperatur gelagerten SiO ₂ @Pt KS- und SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln in Wasser (KS) bzw. Ethanol (KSS).	77
54	TEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln direkt nach dem Fokussieren des Elektronenstrahls, nach 5 Sekunden sowie nach 30 Sekunden Elektronenbestrahlung.	77
55	SEM-Aufnahmen von auf interdigitierte Elektrodenstrukturen abgeschiedenen Filmen, bestehend aus SiO ₂ @Pt KS- und SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln.	78
56	SEM-Aufnahmen von Filmen, bestehend aus SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit unterschiedlichen Platinschalendicken.	79
57	Widerstandsmessungen von SiO ₂ @Pt KS-Partikeln in einem Temperaturbereich von 80 - 280 K.	79

58	SEM-Querschnittaufnahmen von Filmen, aufgebaut aus SiO ₂ @Pt KS-Partikeln mit unterschiedlich dicken Platinschalen sowie die Auftragung des Widerstandes der jeweiligen Partikelfilme gegen die reziproke Schalendicke der jeweiligen Platinschalen.	80
59	Arrheniusplot des Widerstandes in einem Temperaturbereich von 250-290 K für einen Film aus SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln.	82
60	SEM-Aufnahmen von SiO ₂ @Pt KS- und SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln vor und nach den Heizexperimenten bis auf 548 K.	84
61	Widerstandsmessungen von SiO ₂ @Pt KS-Partikeln sowie SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln in einem Temperaturbereich von von 303-550 K.	85
62	Photographische Aufnahmen von in Wasser suspendierten SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln direkt nach einer fünf minütigen Ultraschallbehandlung sowie nach einer anschließenden 30 minütigen Lagerung der Suspensionen bei Raumtemperatur.	86
63	SEM-Aufnahmen von mittels <i>Drop-Casting</i> hergestellten Meta-Oberflächen sowie die entsprechenden IR-Spektren der Proben.	87
64	Schematische Darstellung des Assemblierungsprozesses zur Herstellung der Meta-Oberflächen mittels einer Langmuir-Blodgett-Methode nach Moon <i>et al.</i>	89
65	SEM-Aufnahmen von dicht gepackten, zu geordneten Monolagen assemblierten SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSS-Partikeln.	90
66	SEM-Aufnahmen von ZrO ₂ -Kern, ZrO ₂ @SiO ₂ -NH ₂ KS- und ZrO ₂ @SiO ₂ @Au Kern-Schale-Saat-Partikeln.	91
67	SEM-Aufnahmen von ZrO ₂ @SiO ₂ @Pt KSS- und ZrO ₂ @SiO ₂ @Pt@SiO ₂ KSSS-Partikeln sowie ein EDX Spektrum der ZrO ₂ @SiO ₂ @Pt KSS-Partikel.	92
68	GHS Piktogramme	128

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	LSPR	<i>Local Surface Plasmon Resonance</i>
AEAPTS	N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropytrimethoxysilan	MM	Magnetische Mode
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>	MPS	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
APS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan	MRT	Magnetresonanztomographie
AuNP	Goldnanopartikel	PtNP	Platinnanopartikel
CT	Computertomographie	PV	Photovoltaik
CTABr	Cetyltrimethylammoniumbromid	PVP	Polyvinylpyrrolidon
DLS	Dynamische Lichtstreuung	PVP40	Polyvinylpyrrolidon mit $M_r = 40000$ g/mol
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>	SERS	<i>Surface-enhanced Raman Spectroscopy</i>
EM	Elektrische Mode	TDLDA	<i>ab initio Time-Dependent Local Density Approximation</i>
FDTD	<i>Finite Difference Time Domain</i>	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie	TEOS	Tetraethylorthosilikat
HRSEM	<i>High-Resolution Scanning Electron Microscopy</i>	THF	Tetrahydrofuran
KS	Kern-Schale	THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid
KSS	Kern-Schale-Schale	TPV	Thermophotovoltaik
KSSS	Kern-Schale-Schale-Schale	XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

1 Einleitung

Nanomaterialien sind keine Erfindung der Neuzeit. Bereits fünf Jahrhunderte v. Chr. wurde kolloidales Gold als Pigment verwendet.^[1] Goldnanopartikel als solche wurden jedoch erst gegen Ende des 19.ten Jahrhunderts von Michael Faraday wissentlich hergestellt und analysiert.^[2] Diese und weitere Entdeckungen auf dem Gebiet der Nanomaterialien hat die Materialwissenschaft grundlegend revolutioniert, da die Nanokristalle in Relation zu den entsprechenden makroskopischen Festkörpern veränderte Materialeigenschaften aufwiesen. Diese signifikante Andersartigkeit beruht auf Charakteristika und Effekten, wie beispielsweise dem hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnis, dem Größenquantisierungseffekt^[3] und der elektrodynamischen Interaktion nanostrukturierter Materie mit Strahlung.^[4] Im Folgenden wird auf die Struktur, Herstellung und Eigenschaften unterschiedlicher, für die vorliegende Arbeit relevanter, hybrider Nano- und Submikropartikel eingegangen.

Hybride $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2)_x$ ($X = \text{Au, Pt, CdSe/CdS Quantum Dots, CdSe/CdS Quantum Dot/Rods}$) Nanopartikel

Nanohybride bestehen aus mindestens zwei auf der Nanoskala verknüpften unterschiedlichen Materialien. Die kovalente Kopplung unterschiedlicher Stoffe ermöglicht die Herstellung vollkommen neuartiger, bislang nicht dagewesener nanostrukturierter Materialsysteme mit multifunktionalen Eigenschaften. Prominente Vertreter dieser Materialklasse sind beispielsweise plasmomagnetische^[5-8] und magnetisch-fluoreszente Partikelsysteme.^[9] Diese weisen aufgrund einer Edelmetall-Komponente plasmonische sowie wegen der metalloxidischen Komponente superparamagnetische Eigenschaften auf. Die Synthese solcher Hybride stellt die Materialwissenschaft immer wieder vor Herausforderungen, da sie ein ausgeprägtes Verständnis der strukturellen Eigenschaften der jeweiligen Komponenten und der resultierenden hybriden Nanostrukturen erfordert. SiO_2 nimmt bei der Herstellung solcher Multikomponentenwerkstoffe in vielerlei Hinsicht eine entscheidende Rolle ein. Es kann als Kernmaterial verwendet werden, auf dessen Oberfläche die unterschiedlichsten Nanomaterialien abgeschieden werden.^[10] Bei anderen Partikelsystemen wirkt SiO_2 als eine Art Haftvermittler, um unterschiedliche Materialien, wie z.B. Eisenoxid und Gold, die sich aufgrund unterschiedlicher Kristallgitterparameter nicht epitaktisch aufeinander abscheiden lassen, miteinander kovalent zu verknüpfen.^[11] SiO_2 wird bei weiteren hybriden Nanopartikelsystemen auch als Schalenmaterial eingesetzt. Die SiO_2 -Schalen weisen außerordentliche isolierende Eigenschaften auf und fungieren als rigide

und konstante Abstandshalter. So können unter anderem mögliche unerwünschte Wechselwirkungen der jeweiligen Materialien unterbunden werden, wobei gleichzeitig die erwünschten Eigenschaften der einzelnen Komponenten sich sogar gegenseitig verstärken können, wie es für plasmonisch-fluoreszente hybride Nanokomposite bereits gezeigt werden konnte.^[12]

Die Einsatzgebiete solcher Nanohybride sind vielfältig. Die plasmomagnetischen sowie die magnetisch-fluoreszenten Komposite eignen sich als Theranostika (**Therapie** und **Diagnostik**).^[8] Sie können einerseits in der medizinischen Diagnostik eingesetzt werden, wobei die multifunktionalen Eigenschaften der Komposite die Kombination unterschiedlichster bildgebender Verfahren, wie z.B. die Magnetresonanztomographie^[13] und die Computertomographie,^[14] und damit einen verbesserten Kontrast bei der Bildgebung des zu untersuchenden Gewebes ermöglichen. Andererseits finden die selben Nanostrukturen auch in der Therapie Verwendung. Die Komposite eignen sich sowohl für magnetische als auch mittels eines IR-Lasers induzierte Hyperthermie, sodass krankhaftes Gewebe fokussiert und ohne Nebenwirkungen für den gesamten Organismus behandelt werden kann.^[15,16] Aufgrund der Oberflächeneigenschaften (Gold) können die Hybride, welche in diesem Zusammenhang als Nanocontainer bezeichnet werden, auch zum gezielten Wirkstofftransport und zur Wirkstofffreigabe verwendet werden.^[17]

Metalloelektrische Au@SiO₂ Nanopartikel

Goldnanopartikel gehören aufgrund ihrer speziellen optischen Eigenschaften zu den wohl am meisten untersuchten Nanostrukturen. Die Entwicklung neuer synthetischer Verfahren sowie ein besseres Verständnis der Bildung von Nanostrukturen ermöglichen die Herstellung von Goldnanopartikeln mit den unterschiedlichsten Formen und Größen.^[18–20] Eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Herstellung von kolloidalem Gold wurde von Enüstün und Turkevich 1963 vorgestellt.^[21] Bei diesem Verfahren bilden sich Nanokristalle aus Gold in einem wässrigen Medium, wobei Natriumcitrat simultan als Reduktionsmittel und Stabilisator fungiert. Die resultierenden Goldnanopartikel sind elektrostatisch stabilisiert. Bei anderen Verfahren werden stärkere Reduktionsmittel kombiniert mit organischen Stabilisatoren, wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr) oder aliphatischen primäre Amine, verwendet.^[22,23] Für die zahlreichen biomedizinischen Anwendungen sind diese jedoch aufgrund ihrer Löslichkeit in ausschließlich organischen Medien weniger interessant. So gut wie alle Goldnanopartikelsynthesen haben folgendes gemeinsam: (I) Die Stabilisierung der Nanokristalle durch die Liganden ist nur unter bestimmten Bedingungen gegeben und (II) die Ligandenhülle eignet sich nur in Ausnahmefällen zur terminalen Funktionalisierung. Diese Defizite können durch eine Beschichtung der Partikel mit polymeren^[24,25] oder keramischen Hüllen^[26,27] behoben werden. Die Abscheidung von keramischen Hüllen, bestehend aus SiO₂, ist dabei von besonderem Interesse. Diese lassen sich vergleichsweise einfach über einen modifizierten Stöber-Prozess realisieren und ermöglichen die Synthese von Au@SiO₂ Kern-Schale-Partikeln. Die SiO₂-Schalen sorgen für eine verbesserte Biokompatibilität, sind optisch transparent, mechanisch robust, chemisch inert und eröffnen zahlreiche Möglichkeiten zur Oberflächenfunktionalisierung, wo-

durch z.B. die Löslichkeit der Partikel in den unterschiedlichsten Medien gewährleistet werden kann.^[28,29]

Im Gegensatz zu der SiO₂-Abscheidung auf Metalloxidnanopartikeln ist das direkte Beschichten von Edelmetallnanostrukturen nicht ohne Weiteres möglich. Dies hängt mit der nicht vorhandenen Affinität der oxidfreien Edelmetalloberfläche zu den SiO₂-Präkursoren zusammen. Außerdem ist die Oberfläche der Edelmetallnanopartikel, begründet durch die sich darauf befindenden organischen Liganden, vitreophob.^[30] Die Partikeloberfläche muss daher für eine SiO₂-Beschichtung im Vorfeld modifiziert werden. Die hierfür zur Metalloberflächenfunktionalisierung verwendeten Liganden sind außerdem unerlässlich, um die Stabilität der metallischen Nanostrukturen während des Beschichtungsvorganges unter Stöber-Bedingungen zu gewährleisten. Die ersten Ansätze hierfür wurden von Liz-Marzan *et al.* 1996 vorgestellt. Dabei behandelten sie die Goldnanopartikeloberfläche mit Aminosilanen, was eine nachfolgende Abscheidung von TEOS unter normalen Stöber-Bedingungen ermöglichte.^[26] Dieser Prozess ist jedoch vergleichsweise kompliziert und die Reproduzierbarkeit nur bedingt gegeben. Alternativ eignet sich CTABr als Ligand, welcher eine SiO₂-Beschichtung der Edelmetalloberfläche begünstigt. Dieser wird bereits zur Herstellung von z.B. anisotropen Goldnanostrukturen als Stabilisator verwendet und macht in diesen Fällen eine Oberflächenfunktionalisierung der metallischen Partikel unnötig. Während der SiO₂-Beschichtung dient das CTABr als eine Art Gerüst und ermöglicht die Herstellung anisotroper SiO₂-Schalen mit Schalendicken von 5-20 nm. So hergestellte SiO₂-Schalen weisen jedoch eine raue und inhomogene Oberfläche auf. Der Vorteil des CTABr besteht darin, dass dieses nach der Beschichtung vergleichsweise einfach durch Kalzinieren entfernt werden kann, wodurch sich hochgradig poröse Strukturen mit spezifischen Oberflächen von bis zu 1000 m²/g bilden. Dies prädestiniert solche metallodielektrischen Partikel als herausragende Kandidaten für medizinische und katalytische Anwendungsbereiche.^[31-33] Das Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) kann ebenfalls zur Funktionalisierung von unterschiedlichen metallischer Strukturen eingesetzt werden, um eine anschließende SiO₂-Beschichtung zu ermöglichen. Die entscheidenden Parameter stellen dabei sowohl die Konzentration als auch die molare Masse des verwendeten Polymers dar, wobei homogene SiO₂-Schalen mit Schalendicken von 2-100 nm realisiert werden können.^[34-37] Unabhängig von der verwendeten Beschichtungsmethode stellt eine reproduzierbare, homogene und glatte SiO₂-Beschichtung von metallischen Nanostrukturen mit Schalendicken <10 nm immer noch eine große Herausforderung dar.

Die mit einem Dielektrikum beschichteten metallischen Nanopartikel können unter anderem zur Herstellung von photonischen Kristallen und Wellenleitern eingesetzt werden. Die SiO₂-Schale ist dabei unerlässlich, da sie sowohl den Abstand zwischen den plasmonischen Elementen in einem solchen geordnetem System bestimmt als auch den Kontakt der einzelnen Metallnanopartikel unterbindet.^[38-40] Auch der Einsatz der Au@SiO₂ KS-Partikel zur plasmonischen Fluoreszenzverstärkung ist denkbar. Die SiO₂-Schale verhindert den direkten Kontakt zwischen dem Edelmetall und dem Fluorophor, welcher ansonsten die Fluoreszenzlöschung zur Folge hätte.^[41]

Metalldielektrische SiO₂@Pt@SiO₂ Submikropartikel

Die ausgeprägte optische Absorption von kolloidalen Metallpartikeln leitet sich von einer kollektiven elektronischen Schwingung der Leitungselektronen ab, welche eine Plasmonenresonanz zur Folge hat. Die Lage und Anzahl der Plasmonenresonanzfrequenzen hängt einerseits von dem verwendeten Metall, andererseits von der Form des metallischen Nanokristalls ab. Sphärische Goldnanopartikel weisen beispielsweise eine Plasmonenbande bei ~ 520 nm auf.^[42] Die spektrale Lage der Plasmonenbande dieser Partikel ist nahezu unabhängig von der Partikelgröße. Um eine signifikante Variation der optischen Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen zu erlangen ist eine Änderung der Partikelform unabdingbar. Eine nanoskalige Geometrie, welche sich als besonders geeignet zur strukturellen Manipulation ihrer optischen Eigenschaften erwiesen hat, ist die eines sphärischen, dielektrischen Kerns, umgeben von einem dünnen, gleichförmigen, metallischen Mantel.^[19] Die erste theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften solcher metallischer Nanoschalen wurde bereits 1951 von Aden *et al.* vorgestellt.^[43] Diese Studien wiesen auf eine Struktur hin, welche eine schmalbandige Absorption ermöglichen. Weiterführende Arbeiten zeigten, dass die spektrale Position der Absorptionsbande durch die Variation des Partikeldurchmesser und der Schalendicke der metallischen Schale vom sichtbaren bis hin zu infrarotem Licht verschoben werden konnte.^[19,44,45] Das Einsatzspektrum solcher Edelmetallnanoschalen erstreckt sich über die verschiedensten Anwendungsgebiete, wie Katalyse,^[31,46,47] Brennstoffzellen,^[48] SERS Anwendungen,^[49,50] photonische Kristalle^[51] und Metamaterialien.^[37]

Die Präparation der ersten Edelmetallnanoschalen wurde von Oldenburg *et al.* 1998 vorgestellt.^[19] Die Forschungsarbeit beschäftigte sich mit der Beschichtung von SiO₂-Partikel mit einer metallischen Goldnanoschale. Hierfür wurden zunächst Gold-Saat-Partikel auf die SiO₂-Oberfläche gekoppelt und durch die Zugabe eines Gold-Präkursors bei geeigneten Reaktionsbedingungen wachsen gelassen, bis diese kollidierten und sich dadurch eine kontinuierliche Goldschale ausbildete. Es folgten zahlreiche weiterführende Arbeiten, wobei die Syntheseprozedur modifiziert wurde, um Nanoschalen nicht nur aus Gold,^[19,44,50,52,53] sondern auch aus Silber,^[49,54] Platin^[44,46,55–57] und Palladium^[44] herzustellen. Aufgrund unterschiedlicher, materialabhängiger Dämpfungsprozesse sind die plasmonischen Eigenschaften von Nanoschalen aus Gold und Silber ausgeprägter als die von SiO₂@Pt oder SiO₂@Pd Kern-Schale-Strukturen.^[58] Die Synthese homogener Gold- und Silbernanoschalen ist jedoch schwierig. Es bilden sich aufgrund des inselartigen Wachstumsmechanismus inhomogene, raue Strukturen. Die Verwendung von L-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel ermöglicht es hingegen, Platin sehr homogen auf SiO₂-Partikel abzuscheiden, sodass kontinuierliche, metallische Nanoschalen mit geringer Oberflächenrauigkeit entstehen.^[37] In Anbetracht der hohen Betriebstemperaturen bei bestimmten Anwendungen, wie beispielsweise Thermophotovoltaik, ist Platin außerdem, im Gegensatz zu Gold und Silber, aufgrund der höheren Schmelztemperatur bevorzugt.^[59]

Eine kontrollierte Anordnung solcher metalldielektrischer Kern-Schale-Partikel auf metallischen Oberflächen resultiert in Konstrukten, die auch als Meta-Oberflächen bezeichnet werden. Diese weisen schmalbandige, nahezu perfekte Absorptionsbanden auf. Durch die Variati-

on der geometrischen Parameter, wie den interpartikulären und den Partikel-Substrat Abständen, lassen sich die spektralen Positionen dieser Absorptionsbanden präzise über einen breiten Spektralbereich im Infraroten justieren.^[60,61] Diese extraordinären optischen Eigenschaften der Meta-Oberflächen qualifizieren sie für den Einsatz als spektrale Filter in Anwendungsbereichen, wie beispielsweise der Thermophotovoltaik (TPV), wobei die auf die Bandlücke der PV-Zellen angepassten Filtersysteme die Effizienz signifikant erhöhen können. In Zeiten der immer knapper werdenden fossilen Rohstoffe ist eine effizientere Energienutzung und -rückgewinnung essenziell, wobei solche TPV-Systeme beispielsweise zur Energierückgewinnung aus der Abwärme von Kernkraftwerken oder bei Hochofenprozessen Anwendung finden könnten.

Vielzählige Anwendungsbereiche erfordern das Beschichten der Dielektrikum@Metall Kern-Schale-Strukturen mit einer weiteren dielektrischen Schale, wobei Dielektrikum@Metall@Dielektrikum KSS-Strukturen entstehen.^[37,51] Werden hierfür SiO_2 -Schalen verwendet, so können durch die Beschichtung neue Funktionalitäten oder auch Oberflächenladungen generiert und ebenfalls die thermische Stabilität der Nanostruktur erhöht und die Dispergierbarkeit in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln verbessert werden.^[216] Die SiO_2 -Beschichtung der metallischen Nanoschalen, welche analog zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen SiO_2 -Beschichtung metallischer Nanopartikel verläuft, hat ebenfalls Auswirkungen auf die katalytische Reaktivität und die optischen Eigenschaften der sich bildenden Kern-Schale-Schale-Partikel.^[62] In Anbetracht der möglichen Anwendung solcher Partikel zur Herstellung optischer Filter (Meta-Oberflächen) ist die SiO_2 -Schale sogar unumgänglich. Sie dient einerseits zur Isolation der einzelnen Partikel, andererseits aber auch als ein konstanter und rigider Abstandhalter sowohl zwischen den Partikeln als auch zwischen den Partikeln und dem metallischen Substrat. Durch die Variation der SiO_2 -Schalendicke der Dielektrikum@Metall@Dielektrikum Kern-Schale-Schale-Partikel können so die Abstände zwischen den einzelnen metallischen Nanoschalen und diejenigen zwischen Metallnanoschale und Substrat präzise variiert und damit die spektrale Position der kollektiven Absorptionsbande justiert werden.^[61]

2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Methodenentwicklung zur Herstellung und Charakterisierung unterschiedlicher hybrider Nanomaterialien. Im Vordergrund standen die Synthesen plasmomagnetischer $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ Kern-Schale-Schale- (KSS-) und plasmonischer $\text{Au}@\text{SiO}_2$ Kern-Schale- (KS-) Nanopartikel sowie von metallodielektrischen $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS- und $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ Kern-Schale-Schale-Schale- (KSSS-) Submikropartikeln. Die wesentlichen Herausforderungen bestanden in der reproduzierbaren Synthese monodisperser, stabiler Partikelsysteme mit ausgeprägten magnetischen und/oder optischen Eigenschaften. Die plasmonischen Eigenschaften der metallischen Nanoschalen wurden über eine präzise Größenkontrolle der Kerndurchmesser sowie der metallischen Schalendicken variiert. Insbesondere die Abscheidung homogener metallischer Platinnanoschalen sowie isolierender SiO_2 -Schalen mit variablen Schalendicken im Nanometerbereich mit einer sehr glatten Oberflächenmorphologie stellten einen speziellen Anreiz dar, da beides in der vorliegenden Literatur bislang nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte. Die resultierenden monodispersen, metallodielektrischen KSS-Strukturen eigneten sich als elementare Einheiten zum Aufbau spezieller Substrate mit außerordentlichen optischen Eigenschaften. Die strukturelle Analyse der kompositen Partikelsysteme erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie, Röntgendiffraktometrie, Elektronenbeugung und dynamischer Lichtstreuung. Die Detektion der metallischen bzw. der isolierenden Eigenschaften der Platin- und der SiO_2 -Nanoschalen sollte erstmals mittels Ladungstransportmessungen bei variablen Temperaturen durchgeführt werden. Zuletzt erforderte der Aufbau von makroskopischen Proben, welche als potentielle Filtersysteme in der TPV fungieren könnten, die Methodenentwicklung zur Selbstassemblierung von $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikeln auf metallischen Oberflächen.

3 Theorie

In diesem Abschnitt soll ein Einblick in den bisherigen Kenntnisstand über die optischen Eigenschaften von sphärischen Nano- und Submikropartikeln gewährt werden. Dabei wird im Besonderen sowohl auf massive als auch auf hohle metallische Partikel eingegangen. Die unterschiedlichen Partikelsysteme werden dabei zunächst isoliert und zuletzt als Bausteine zur Herstellung von Metamaterialien mit Bezug auf mögliche Anwendungen, wie z.B. in der Thermophotovoltaik, betrachtet.

3.1 Optische Eigenschaften isolierter metallischer Partikel

3.1.1 Oberflächenplasmonenresonanz von Edelmetallnanopartikeln

Anders als makroskopische Festkörper zeigen Nanopartikel, welche aus bestimmten Halbedel- bzw. Edelmetallen wie Kupfer,^[63] Silber^[64] und Gold^[21] hergestellt werden, abhängig von ihrer Größe und Form^[19,65,66] sowie des umgebenden Mediums, eine intensive Färbung. Dieser Effekt wurde bereits im antiken China und Ägypten genutzt, um intensiv gefärbte Gläser herzustellen. Eines der herausragenden, noch erhaltenen Beispiele hierfür ist der in Abbildung 1 dargestellte Lycurgus-Pokal.^[67] Die grüne (Reflexion) bzw. die leuchtend-dunkelrote Färbung (Transmission) wird durch die im Herstellungsprozess eingearbeiteten Goldnanopartikel mit Durchmessern von ~ 15 nm verursacht.



Abbildung 1: Aufnahme des im British Museum ausgestellten Lycurgus-Pokals.^[67]

Die optischen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln werden hauptsächlich von der kollektiven Anregung der Leitungsbandelektronen bestimmt. Diese verhalten sich bei metallischen Partikeln nach dem Drude-Sommerfeld-Modell analog zu einem Gas (freie Elektronenwolke) und sind in der Lage Ladungsdichteoszillationen auszuführen.^[4] Durch das elektrische Wechselfeld einer elektromagnetischen Welle der passenden Frequenz lassen sich solche Oszillationen optisch anregen. Das Grundprinzip, welchem die Farberscheinung zugrunde liegt, ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine einfallende elektromagnetische Welle kann ein Nanopartikel aufgrund dessen geringer Größe vollständig durchdringen, da die Eindringtiefe im Spektralbereich in der gleichen Größenordnung wie der Partikeldurchmesser liegt. So können die gesamten Leitungselektronen phasengleich gegenüber dem Gitter der positiv geladenen, als stationär betrachteten Atomrümpfe ausgelenkt werden, wodurch sich wiederum eine Nettoladungsdifferenz an der Nanopartikeloberfläche ergibt. Diese Polarisierung des Nanopartikels bewirkt eine rückstellende Coulomb-Kraft, sodass sich das gesamte Nanopartikel wie ein durch die elektromagnetische Welle getriebener Oszillator verhält. Die Eigenfrequenz und Oszillatorstärke hängen dabei neben dem Material auch von Form und Größe des Partikels sowie von seiner dielektrischen Umgebung ab. Die bei der Eigenfrequenz eines solchen Nanopartikel-Oszillators in den optischen Spektren auftretende Resonanz wird als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl.: *Local Surface Plasmon Resonance* (LSPR)) bezeichnet.^[68] Dieser Plasmonenschwingung der Leitungselektronen wird ein bosonisches Quasiteilchen zugeordnet, das Oberflächen- bzw. Partikelplasmon.

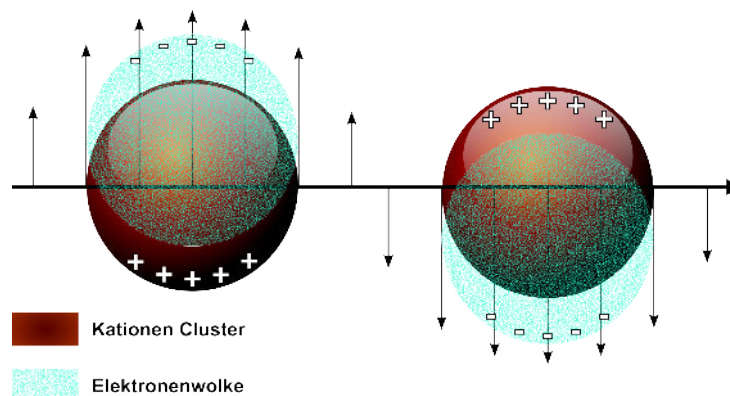


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Verschiebung der Elektronenwolke eines Nanopartikels unter der Einwirkung einer elektromagnetischen Welle. Es wird ein Dipol induziert, der in Phase mit der einfallenden Strahlung oszilliert.^[69]

Das Auftreten von Oberflächenplasmonen ist nicht ausschließlich auf wenige Nanometer große Partikel beschränkt, sondern lässt sich auch bei makroskopischen Festkörpern beobachten.^[70] Jedoch können diese aufgrund der Diskrepanz zwischen der Plasmonen- und der Photonendispersionsrelation nicht durch „gewöhnliches“ planwelliges Licht angeregt werden. Im Gegensatz zu planaren Oberflächen weisen Nanopartikel extrem gekrümmte Oberflächen auf, sodass der Wellenvektor der einfallenden Strahlung in Komponenten zerlegt werden kann, die unter Impulserhaltung an Plasmonenmoden koppeln können.

3.1.2 Mie-Theorie

Die mathematische Lösung für die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an sphärischen Partikeln in einer stark verdünnten Suspension wurde 1908 von Gustav Mie vorgestellt.^[71] Hierfür wandte er Maxwell-Gleichungen mit geeigneten Randbedingungen zur Berechnung der Interaktion von Licht mit kleinen sphärischen Partikeln an. Die Theorie beschreibt generelle analytische Lösungen für den Extinktions- σ_{ext} und den Streukoeffizienten σ_{sca} von sphärischen Partikeln im Rahmen der klassischen Elektrodynamik, deren Differenz den Absorptionskoeffizienten σ_{abs} liefert:^[4]

$$\sigma_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) [Re(a_l + b_l)] \quad (1)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (3)$$

wobei der Größenparameter x gegeben ist durch:

$$x = \frac{2\pi R n_m}{\omega} \quad (4)$$

mit R als den Partikelradius, ω als der Kreisfrequenz des anregenden Lichts sowie a_l und b_l als Mie-Koeffizienten, welche sich aus den zylindrischen Riccati-Bessel-Funktionen ableiten lassen. Der Summationsindex l (Gl. 1 u. 2) gibt die Ordnung der Partialwellen und somit die Ordnung der sphärischen Multipolanregung an. Ein Dipolfeld wird so durch $l = 1$, ein Quadrupolfeld durch $l = 2$ usw. gekennzeichnet. Der Beitrag der verschiedenen Multipol-Ordnungen wird durch die Mie-Koeffizienten bestimmt. So ist bei sehr kleinen Partikeln einzig der Beitrag der ersten Multipol-Ordnung, also der Dipolanregung maßgeblich.

3.1.3 Quasistatische Näherung

Eine der Rahmenbedingungen der Mie-Theorie ist die Homogenität der Partikel und des umgebenden Mediums. Diese lassen sich durch die optischen dielektrischen Funktionen des jeweiligen makroskopischen Materials beschreiben. Die Grenzen des Partikels sind über die Elektromendichte definiert, welche einen scharfen Abbruch auf der Partikeloberfläche bei dem Radius R aufweist. Um die dipolare Plasmonenfrequenz des metallischen Nanopartikels mit der dielektrischen Konstante in Zusammenhang zu bringen, wird seine Interaktion mit Licht der Wellenlänge λ , welche viel größer als der Partikeldurchmesser ($2R \ll \lambda$) ist, betrachtet. Unter diesem Umstand kann das elektrische Feld des Lichts als konstant betrachtet werden, wobei diese Konstellation als der quasistationäre Fall bezeichnet wird (Abbildung 3a). In diesem Fall

ist die Phasenverschiebung im Nanopartikel, die durch Retardierungseffekte des elektrodynamischen Feldes über den Nanopartikel-Durchmesser zustande kommt, vernachlässigbar. Mit zunehmender Größe der Partikel spielt die Phasenverschiebung der antreibenden Welle eine zunehmend größere Rolle, da das elektrische Feld nicht mehr homogen über das gesamte Partikel verteilt ist (Abbildung 3b). Die Elektronen des Partikels schwingen demnach an der Einfallseite des Lichts mit einer anderen Phase als die Elektronen auf der Ausfallseite. Dieser Retardierungseffekt führt sowohl zu einer Rotverschiebung als auch zu einer Verbreiterung der Plasmonenbande.^[42]

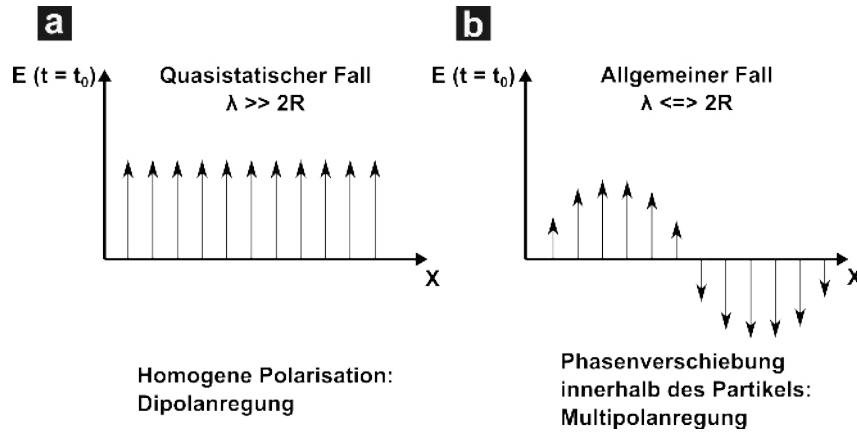


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Licht mit metallischen Partikeln im quasistatischen (a) und allgemeinen Fall (b).^[4]

Unter Vorgabe der Randbedingungen für die Oberfläche eines sphärischen Partikels können das interne elektrische Feld E_i sowie die Polarisation p der Kugel berechnet werden:^[4]

$$E_i = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (5)$$

$$p = \epsilon_m \alpha E_0 \quad (6)$$

mit E_0 als dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung. Aus der Polarisation ergibt sich die Polarisierbarkeit der Sphäre α :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (7)$$

wobei R den Partikelradius und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums darstellen. Diese Lösung lässt sich direkt auf metallische Nanopartikel, deren Leitungsband Elektronen in einem elektromagnetischen Feld oszillieren, übertragen. Hierfür müssen lediglich die dielektrischen Konstanten der Matrix ϵ und der des Metalls ϵ_m durch die frequenzabhängigen Funktionen $\epsilon(\omega)$ und $\epsilon_m(\omega)$ ersetzt werden. Sowohl das innere elektrische Feld als auch die Polarisierbarkeit zeigen Resonanzverhalten.

Dieses zeigt ein Maximum, wenn die Bedingung:

$$[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 = \text{Minimum} \quad (8)$$

erfüllt ist. Hierbei beschreibt ϵ_1 den Real- und ϵ_2 den Imaginärteil der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion des Partikelmaterials, ϵ_m stellt die dielektrische Funktion des umgebenden Mediums dar. Bei Partikeln im quasistationären Rahmen trägt nur der elektrische dipolare Term signifikant zum Extinktionsquerschnitt bei. Hierdurch reduziert sich die Mie-Gleichung zur Beschreibung des frequenzabhängigen Extinktionsquerschnittes auf die folgende Beziehung:^[4]

$$\sigma_{ext} = \frac{9\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \quad (9)$$

mit $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ als Volumen des Partikels, ω als Kreisfrequenz des anregenden Lichts, c als Lichtgeschwindigkeit und ϵ_m sowie $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ als dielektrische Funktionen des umgebenden Mediums bzw. der komplexen dielektrischen Funktion des Partikelmaterials. Aus Gleichung 9 wird deutlich, dass im Fall der Resonanzbedingung (Gl. 8) die Lage und die Breite der Plasmonenbande von der komplexen dielektrischen Funktion des Partikelmaterials sowie der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums abhängen. Die Partikelgröße trägt dabei mit $\propto R^3$ zu der Intensität der Plasmonabsorption bei, hat bei dieser Betrachtung jedoch keinen Einfluss auf die spektrale Lage des Plasmonenpeaks. Die tatsächlich aufgenommenen Spektren unterschiedlich großer Partikel zeigen hinsichtlich ihrer spektralen Lage jedoch eine Größenabhängigkeit, was durch die oben erwähnten Retardierungseffekte erklärt werden kann.

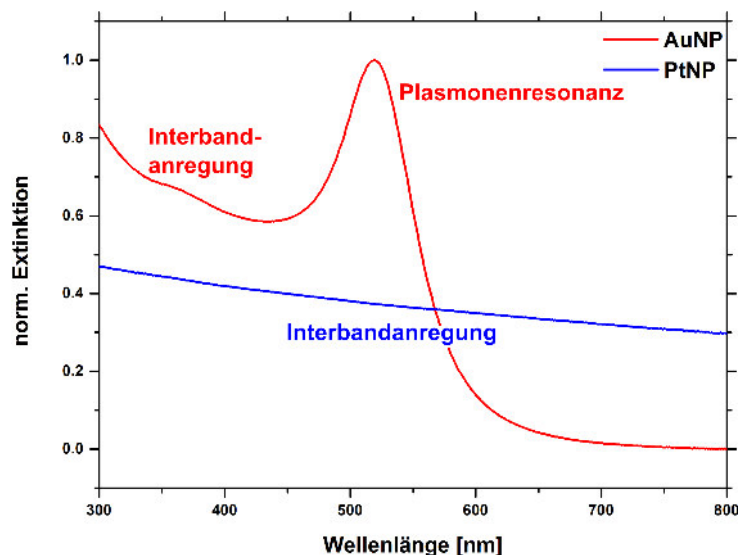


Abbildung 4: Normalisierte UV/Vis-Spektren von Gold- (rote Linie) und Platinnanopartikeln (blaue Linie) mit den jeweiligen mittleren Durchmessern von 17 nm und 5 nm.

Die Extinktionsspektren von Edelmetallnanopartikeln lassen sich nicht ausschließlich über ihre plasmonischen Eigenschaften erklären. So weisen UV/Vis-Spektren von Goldnanopartikel-

suspensionen im niederwelligen Spektralbereich von <500 nm eine erhöhte Extinktion (Abbildung 4, rote Linie) auf. Diese ist auf Interbandanregungen zurückzuführen, wobei Elektronen aus dem voll besetzten 5d-Band von Gold in freie Zustände des 6sp-Bandes angeregt werden. Bei Platinnanopartikeln ist im sichtbaren Spektralbereich keine Plasmonenbande zu beobachten (Abbildung 4, blaue Linie). Johnson *et al.* konnten zeigen, dass Platinnanopartikel mit einem Durchmesser von 20 nm über eine Plasmonenresonanz bei ~ 215 nm verfügen. Diese ist jedoch durch eine sehr breite, wenig intensive Plasmonenbande gekennzeichnet.^[72] Dies hängt unter anderem mit der elektronischen Struktur des Materials zusammen. Das 4d-Band überschneidet sich bei Platin mit dem Fermi-Niveau, wodurch das Extinktionsspektrum hauptsächlich von Interbandanregungen dominiert wird.

3.1.4 Dämpfung der Plasmonenresonanz

Die spektrale Lage der Plasmonenbande ist abhängig von der Nanopartikelgröße und dem Material (über die dielektrische Funktion), aus welchem das Partikel besteht. Die maßgeblichen Parameter stellen dabei die *bulk*-Elektronendichte ω_p und die größenabhängigen Retardierungseffekte, die auch als dynamische Depolarisationseffekte bezeichnet werden, dar.^[73] Bei Nanopartikeln mit Durchmessern von <50 nm können, wie zuvor bereits beschrieben (quasistatische Näherung), die dynamischen Depolarisationseffekte vernachlässigt werden, womit die Position der Plasmonenbande hauptsächlich materialabhängig ist. Diese liegt für Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 50 nm bei ~ 540 nm.^[42] Für vergleichbar große Platinnanopartikel ist der plasmonische Absorptionsspeak blau-verschoben und befindet sich mit ~ 275 nm im UV-Bereich des Lichtspektrums.^[58] Diese Beobachtung hängt mit den unterschiedlichen Elektronendichten der beiden Materialien zusammen, welche für Platin höher ist (Gold: $5.9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, Platin: $7.0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$). Werden jedoch größere Nanopartikel, mit Durchmessern, welche der Wellenlänge der anregenden Strahlung entsprechen (allgemeiner Fall) betrachtet, so wird deutlich, dass die Lage der Plasmonenbanden sowohl für Gold- als auch für Platinpartikel deutlich rot-verschoben ist.^[58] Diese ist für große sphärische Partikel nicht länger von dem Partikelmaterial abhängig. Die optischen Eigenschaften von metallischen Partikeln mit Durchmessern >100 nm werden somit von den dynamischen Depolarisationseffekten dominiert, woraus eine Rotverschiebung der Plasmonenbande mit zunehmender Partikelgröße resultiert.^[42]

Abgesehen von den spektralen Lagen sind auch die Linienbreiten der Plasmonenbanden von metallischen Partikeln ein entscheidender Qualitätsfaktor. Diese werden, solange die Größenverteilung der beobachteten Partikel klein ist und somit vernachlässigt werden kann, hauptsächlich von den ablaufenden Dämpfungsprozessen der plasmonischen Schwingungen bestimmt. Die Zerfallsprozesse von Plasmonen entscheiden über die kohärente Lebenszeit und die lokalen Feldverstärkungen der Plasmonenschwingungen und stellen daher einen entscheidenden Faktor dar, welcher eine wichtige Rolle in zahlreichen Anwendungen wie SERS,^[74] Sensorik,^[75] Photovoltaik^[76] und Hyperthermie^[77] spielt.

Die Dämpfung der Plasmonenschwingung kann über verschiedene Kanäle ablaufen. Dabei

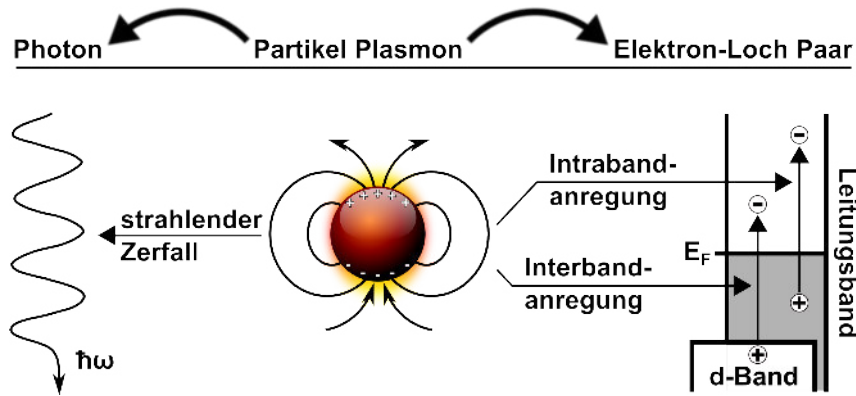


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines strahlenden (*li.*) bzw. eines strahlungslosen (*re.*) Zerfalls eines Oberflächenplasmons in einem Metallnanopartikel. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Sönnichsen *et al. Physical Review Letters* **2002**, *88*, 077402-1–077402-4; Copyright (2002) American Physical Society.^[78]

wird zwischen einem strahlenden und einem nicht-strahlenden Zerfall eines Plasmons unterschieden. Beim Ersteren wird ein neues Photon generiert. Die nicht-strahlende Alternative hat die Entstehung eines Elektron-Loch-Paares zur Folge (Abbildung 5). Dieser nicht-strahlende Zerfallsprozess kann wiederum in zwei Arten unterteilt werden: eine Intrabandanregung, bei welcher ein Elektron-Loch-Paar im Leitungsband generiert wird und eine Interbandanregung, die die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares zwischen dem d-Band und dem Leitungsband zur Folge hat.^[79] Prinzipiell haben sowohl strahlende als auch nicht-strahlende Zerfallsprozesse, welche meist simultan in metallischen Nanopartikeln ablaufen, einen Einfluss auf die Linienbreite der Plasmonenbande. Der Anteil dieser beiden Prozesse in Relation zueinander ist größen- und für kleine Partikel ebenfalls materialabhängig. Der Zusammenhang zwischen der Linienbreite der Plasmonenbande Γ , der Elektronendichte ω_p und dem Durchmesser der Partikel D lässt sich für kleine metallische Partikel beschreiben als:^[58]

$$\Gamma = \omega_p^4 \frac{D}{2} \quad (10)$$

Für große metallische Partikel ist die Linienbreite der Plasmonenbande hauptsächlich von der Größe der Partikel und nicht mehr von dem Partikelmaterial abhängig:

$$\Gamma \propto \frac{1}{D} \quad (11)$$

Dieser Umstand hängt damit zusammen, dass der Anteil an strahlender Dämpfung eines Plasmons mit steigender Größe eines Partikels ansteigt und zuletzt zum dominierenden Zerfallskanal wird.^[80] Der Anteil an nicht-strahlendem Zerfall eines Plasmons ist hingegen für kleine metallische Partikel entscheidend. Dieser findet, wie oben erläutert, über Elektron-Loch Paar Erzeugung innerhalb des Partikels durch Intrabanddämpfung oder Interbanddämpfung statt und wird daher vor allem durch die dielektrische Funktion bzw. die Elektronendichte des Materials bestimmt. In diesem Fall besteht lediglich eine geringe Abhängigkeit von der Partikelgröße. Als Konsequenz lässt sich daraus ableiten, dass bei kleinen Platinnanopartikeln, im

Vergleich zu ähnlich großen Goldnanopartikeln, Plasmonenbanden mit einer höheren Linienbreite beobachtet werden. Steigt die Größe der Partikel an, so sollte die Linienbreite lediglich von dem Durchmesser und nicht mehr von dem Partikel-Material abhängig sein, sodass die Linienbreiten der unterschiedlichen metallischen Partikel ähnliche Werte annehmen müssten. Jedoch muss, abgesehen von den oben aufgeführten Faktoren, zusätzlich die elektronische Bandstruktur der Materialien berücksichtigt werden. Die Linienbreiten der Absorptionsbanden von Goldnanopartikeln nehmen wie erwartet mit steigendem Durchmesser zu, jedoch kommt es bei dem sonst linearen Zusammenhang bei Partikeldurchmessern von <50 nm mit Absorptionsmaxima von <540 nm zu einer Erhöhung der Linienbreite, was mit der elektronischen Bandstruktur von Gold erklärt werden kann. Das 5d-Band von Gold liegt 2.3 eV (entspricht 540 nm) unterhalb des Fermi-Niveaus, weshalb es bei Plasmonenschwingungen mit Energien oberhalb von 2.3 eV verstärkt zu nicht strahlenden Dämpfungsprozessen (Interbandanregungen) kommt. Dies hat wiederum eine Peakverbreiterung zur Folge.^[80] Für Platinpartikel stellt sich die Linienverbreiterung der Plasmonenbanden mit steigendem Partikeldurchmesser nahezu linear dar: je größer das Partikel, desto breiter ist die Absorptionsbande. Der Einfluss der elektronischen Bandstruktur ist bei diesem Material besonders deutlich ausgeprägt, so sind die Linienbreiten für alle Größen der Platinpartikel um den Faktor ~ 10 größer als bei den entsprechenden Goldpartikeln. Die, vor allem bei großen Partikeln, zunächst unerwartete Abweichung hängt damit zusammen, dass das 4d-Band von Platin sich mit dem Fermi-Niveau überschneidet, sodass Interbandübergänge bei allen Plasmonen-Energien möglich sind und somit der Zerfall der Plasmonenschwingung nahezu ausschließlich nicht-strahlend verläuft.^[81]

3.1.5 Hybridisierungsmodell: plasmonische Antwort komplexer Nanostrukturen

Die jüngsten Fortschritte in der chemischen Synthese von metallischen Nanostrukturen haben zu einer immensen Bandbreite neuartig geformter Nanopartikel geführt. Dazu gehören unter anderem Nanostäbchen,^[82,83] Nanoschalen,^[19,44,53] Nano-Halbschalen,^[84,85] Nanoringe,^[86] Nanoscheiben^[87] und Nanowürfel.^[60,65] Diese Entwicklung neuer Synthesemethoden, ebenso wie neuartiger lithographischer Verfahren mit Formgestaltung im unteren Submikrometer Bereich zur Fertigung nanostrukturierter Gitter und Arrays haben Werkzeuge zur Realisierung experimenteller Studien bezogen auf die optischen Eigenschaften von Metallnanostrukturen beliebiger Geometrien bereitgestellt. Um diese Vielfalt an neuartigen metallischen Nanostrukturen voll ausschöpfen zu können, sind numerische Verfahren^[88,89] für die Berechnung der elektromagnetischen Eigenschaften essenziell, um in dem Bereich der Plasmonik ein Verständnis dafür aufzubauen, wie Licht auf der Nanometerskala mit metallischen Nanostrukturen manipuliert und diese als neuartige nano-optische Komponenten eingesetzt werden können.

Die Resonanzfrequenz der plasmonischen Schwingung ist, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, von der Elektronendichte im Leitungsband des Metalls, von der Größe, aber auch von der Form des Nanopartikels abhängig. Wenn die dielektrische Funktion der metallischen Phase bekannt ist, kann die optische Antwort des Partikels unter Verwendung der Gleichungen für klassischen Elektromagnetismus berechnet werden.^[90] Typischerweise wird dabei festgestellt, dass abhängig von dem Absorptionsquerschnitt, eine oder auch

mehrere Plasmonenmoden, abhängig von der Komplexität des Teilchens, beobachtet werden können. Selbst für relativ einfache Teilchen kann der Absorptionsquerschnitt sich vergleichsweise kompliziert gestalten, sodass sich kein intuitiver Zusammenhang zwischen dem Design und der optischen Antwort des metallischen Nanopartikels erschließt. Prodan *et al.* konnten zeigen, dass die Berechnung der Energien der Plasmonenmoden von komplexen metallischen Nanostrukturen äquivalent zu der Berechnung der elektromagnetischen Wechselwirkung von Plasmonenmoden von Nanostrukturen einer einfacheren, elementaren Geometrie ist.^[91]

Diese vereinfachte Betrachtungsweise, welche eine ausgeprägte Analogie zu der seit mehreren Dekaden etablierten Molekülorbitaltheorie aufweist, ermöglicht es, die plasmonische Antwort komplexer metallischer Nanostrukturen als eine Interaktion bzw. „Hybridisierung“ von Plasmonenmoden der Elementarformen, aus welchen die Struktur besteht, zu verstehen. Dieser Ansatz der Plasmonenhybridisierung ermöglicht es unter anderem, die stark struktursensitive Durchstimmpbarkeit der Plasmonenmoden von hohlen Nanosphären durch die Wechselwirkung der Plasmonenmoden einer Nanosphäre und der eines Hohlraums zu beschreiben.^[92]

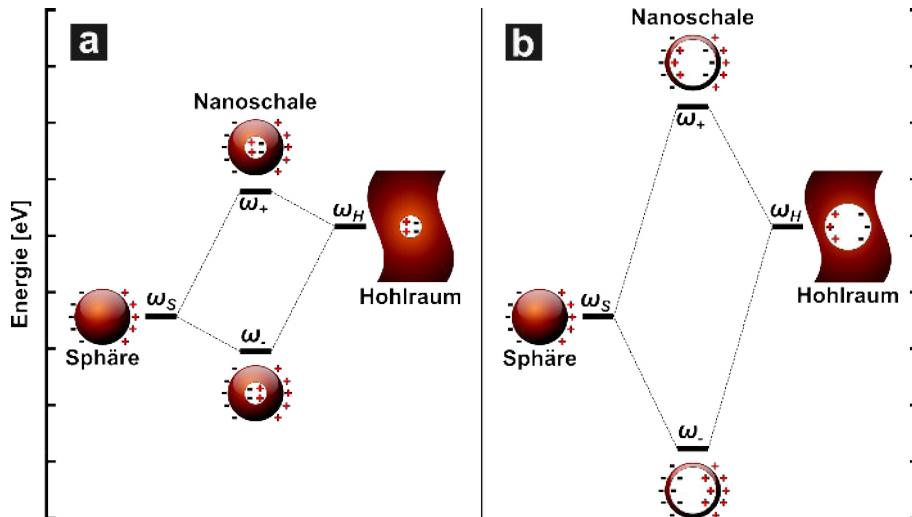


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Energieniveaudiagramms, welches die Plasmonen-Hybridisierung in metallischen Nanoschalen mit unterschiedlichen Schalendicken verdeutlicht. Die mit ω_S und ω_H gekennzeichneten Energieniveaus stellen die Plasmonenmoden einer Sphäre bzw. eines Hohlraums dar. Mit ω_+ und ω_- werden die dementsprechend symmetrischen bzw. antisymmetrischen hybriden Plasmonenmoden bezeichnet. Die energetische Aufspaltung ist abhängig von der Schalendicke und ist bei dicken Schalen (a) schwach, bei dünnen Schalen (b) stark ausgeprägt. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Prodan *et al.* *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5444–5454; Copyright (2004) AIP Publishing.^[93]

Eine hohle metallische Nanosphäre, die auch als Nanoschale bezeichnet wird, unterstützt Plasmonenmoden mit Frequenzen, welche stark von den Dimensionen (innerer und äußerer Schalendicke) der metallischen Schale abhängen. Für diesen speziellen Fall kann die stark geometrieabhängige plasmonische Antwort der Struktur als Interaktion der Plasmonenmoden einer Nanosphäre $\omega_{S,l}$ und der eines Hohlraums $\omega_{H,l}$ betrachtet werden, wobei diese laut der klassischen Mie-Theorie als:^[93]

$$\omega_{S,l} = \omega_B \sqrt{\frac{l}{2l+1}} \quad (12)$$

und

$$\omega_{H,l} = \omega_B \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} \quad (13)$$

ausgedrückt werden können mit l als der Ordnung der Multipolanregung und ω_B als der Plasmonenfrequenz des makroskopischen Festkörpers:

$$\omega_B = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m_e}} \quad (14)$$

Die Plasmonenfrequenz ist wiederum über die Elementarladung e , die Elektronendichte n_0 und die Masse eines Elektrons m_e definiert.

Die Plasmonenmoden der Sphäre und die des Hohlraums entsprechen dabei der elektromagnetischen Anregung von Oberflächenladungsozillationen an den äußeren und inneren Grenzflächen der Nanoschale. Aufgrund der niedrigen Schalendicke, welche bis hin zu wenigen Nanometern betragen kann, interagieren die Plasmonen der Sphäre und des Hohlraums miteinander. Die Wechselwirkung der Plasmonen findet dabei durch das Coulomb-Potential statt. Die Plasmonenmoden der Elementarformen sind dann nicht mehr Eigenmoden des Systems. Die gekoppelten Moden ergeben sich aus einer Superposition der „primitiven“ Moden. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsdichteoszillationen in den einzelnen Elementarstrukturen (Sphäre und Hohlraum) macht es einen Unterschied, ob die Elektronen in den beiden Strukturen gleichphasig oder gegenphasig zueinander schwingen. Je nach Ladungsverteilung während des Oszillationsvorgangs entstehen daher durch die Kopplung der jeweiligen Oszillationen zwei hybride Moden mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Sie werden analog zur Hybridisierung von Molekülorbitalen als „bindend“ ω_- für die gleichphasige bzw. „antibindend“ ω_+ für die gegenphasige Oszillation bezeichnet (Abbildung 6). Bei der gleichphasigen Schwingung bildet sich ein effektiver Dipol aus. Die Mode kann an elektromagnetische Strahlung koppeln und radiativ sowohl angeregt werden als auch zerfallen. Die antibindende Mode weist nur ein geringes Netto-Dipolmoment auf und koppelt daher nur schwach an elektromagnetische Strahlung. Diese Mode wird als Dunkelmode bezeichnet. Die Stärke der Kopplung der „primitiven“ Plasmonenmoden und damit die energetische Lage der hybriden Moden wird hauptsächlich von der Schalendicke der Nanoschale bestimmt und ist proportional zu $(a/b)^{l+\frac{1}{2}}$ mit a und b als den inneren und den äußeren Radius der Nanoschale. Die energetischen Lagen der hybriden Moden lassen sich vergleichsweise einfach über die folgende Gleichung bestimmen.^[91]

$$\omega_{l\pm}^2 = \frac{\omega_B^2}{2} \left[1 \pm \frac{1}{2l+1} \sqrt{1 + 4l(l+1) \left(\frac{a}{b}\right)^{2l+1}} \right] \quad (15)$$

Die optisch aktive, „bindende“ hybride Plasmonenmode ist in Relation zu den „primitiven“ Moden der Sphäre bzw. der des Hohlraums rot-verschoben, wobei ihre genaue spektrale Lage

stark von der Interaktion der elementaren Plasmonenmoden und damit von der Schalendicke der Nanoschale abhängt. Praktisch konnte die Rotverschiebung von Oldenburg *et al.* in einer der ersten Arbeiten, welche die Herstellung und Charakterisierung von Goldnanoschalen thematisiert haben, gezeigt werden (Abbildung 7).^[19] Im Ergebnisse und Diskussion Abschnitt der vorliegenden Arbeit (Kap. 4.3.4) wird auf die optischen Eigenschaften der Metallnanoschalen (SiO₂@Pt KS-Partikel) eingegangen.

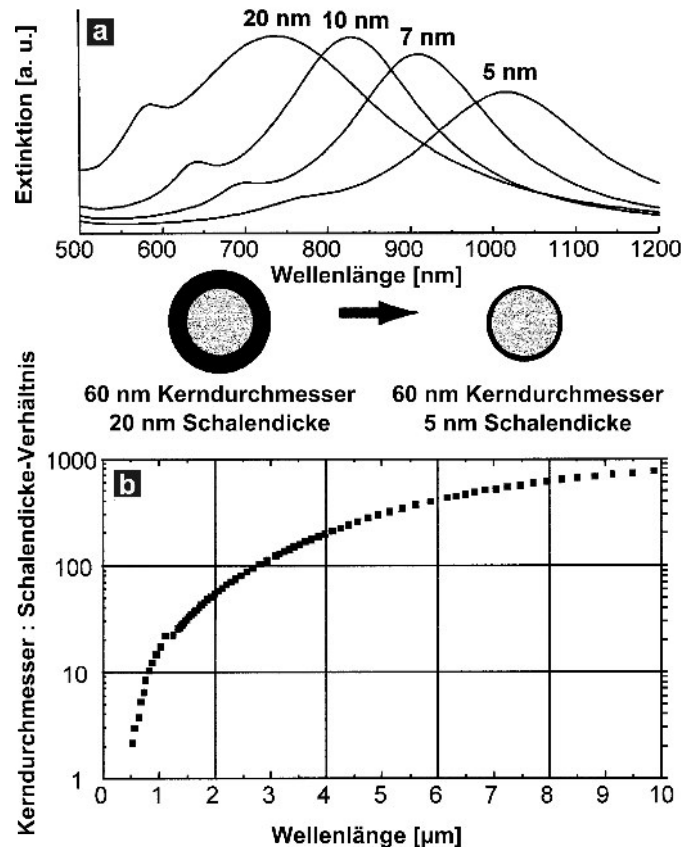


Abbildung 7: Theoretisch berechnete Extinktionsspektren von SiO₂@Au KS-Partikeln mit einem SiO₂-Kerndurchmesser von 60 nm und einer variablen Goldschalendicke im Bereich von 5-20 nm (a). Berechnete Positionen der Maxima der dipolaren Plasmonenbanden von Goldnanoschalen, aufgetragen gegen das Kerndurchmesser-zu-Schalendicke-Verhältnis (b). Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Oldenburg *et al.* *Chemical Physics Letters* **1998**, 288, 243–247; Copyright (1998) Elsevier.^[19]

Dieser Ansatz der Plasmonen-Hybridisierung ermöglicht es, auf eine einfache Weise, die praktisch beobachteten optischen Spektren komplex geformter Nanopartikel theoretisch zu beschreiben, wobei die Ergebnisse mit weitaus komplizierteren Berechnungsmethoden, wie z.B. den quantenmechanischen *ab initio* Time-Dependent Local Density Approximation (TDLDA) Berechnungen, übereinstimmen.^[94]

3.2 Optische Eigenschaften von Metamaterialien

3.2.1 Totalabsorption an Meta-Oberflächen

Metamaterialien sind künstlich hergestellte Konstrukte, deren Durchlässigkeit für elektrische und magnetische Felder, also die Permittivität und Permeabilität, von denen in der Natur üblichen abweicht. Diese können sowohl drei-^[95,96] als auch zweidimensional^[97-101] aufgebaut sein, wobei letztere als Meta-Oberflächen bezeichnet werden. Meta-Oberflächen sind optisch funktionelle, auf regelmäßigen Mustern aus sich wiederholenden Einzelementen basierende Grenzflächen. Um die gewünschten optischen Eigenschaften erreichen zu können, müssen die Dimensionen der Einzelemente (Meta-Atome), aus welchen diese Meta-Oberflächen aufgebaut sind, kleiner als die Wellenlänge der anregenden elektromagnetischen Strahlung sein. Eine kontrollierte Anordnung dieser Meta-Atome auf metallischen Oberflächen ermöglicht die Konstruktion neuartiger optischer Komponenten mit kontrollierbarer Reflexion und Absorption,^[102,103] Lichtwellenleitung,^[104] effizientem Energietransport^[105] und optischem Magnetismus.^[106]

Die Wechselwirkung von Licht mit konventionellen Materialien ist einseitig, d.h. nur der elektrische Part der elektromagnetischen Strahlung interagiert mit der Materie, während die Kopplung des magnetischen Feldes der Strahlung an das Material nur schwach ausgeprägt ist.^[107] Metamaterialien hingegen ermöglichen durch ein speziell strukturiertes Design eine Kopplung der Meta-Atome an beide Feldkomponenten der elektromagnetischen Strahlung.^[108] Dieses besondere Verhalten der Metamaterialien wurde 1999 zum ersten mal von Pendry *et al.* vorgestellt. Es kamen dabei sogenannte *Split-Ring* Resonatoren zum Einsatz, welche trotz Verwendung nicht-magnetischer Materialien eine effektive magnetische Permeabilität aufwiesen.^[109]

Die optische Funktion der Meta-Oberflächen beruht darauf, dass die einfallende elektromagnetische Welle oszillierende Ladungsträger innerhalb des Meta-Atoms induziert, wodurch in Kombination mit einer metallischen Oberfläche ein effektives magnetisches Moment entsteht. Dieses wird üblicherweise als magnetische Resonanz bezeichnet. Um dieses Prinzip zu ermöglichen, müssen die strukturierten Meta-Oberflächen mit einer Präzision auf der Nanometerskala erzeugt werden. Die hierfür gebräuchlichen Herstellungstechniken basieren heutzutage auf lithographischen Methoden, wie z.B. Elektronenstrahlolithographie und Ionenstrahlfräsen.^[110-113] Diese *top-down* Methoden weisen mehrere Nachteile auf. Sie sind nur bedingt anwendbar für große Flächen und haben nur ein beschränktes Auflösungsvermögen. Im Gegensatz dazu bietet die auf *bottom-up* basierende Kolloidchemie etliche Vorteile. Unter anderem können die Meta-Atome in großen Mengen monodispers in den verschiedensten Größen und Formen hergestellt und mittels einfach skalierbarer Selbst-Assemblierungsverfahren zu geordneten Monolagen organisiert werden.^[60]

Eine entscheidende Voraussetzung zur Generierung von magnetischen Resonanzen ist die Induktion eines kreisförmig oszillierenden Stromflusses innerhalb einer Elementarzelle (Partikel + Substrat). Metallische Nanopartikel erfüllen die Voraussetzungen, um dieses Phänomen

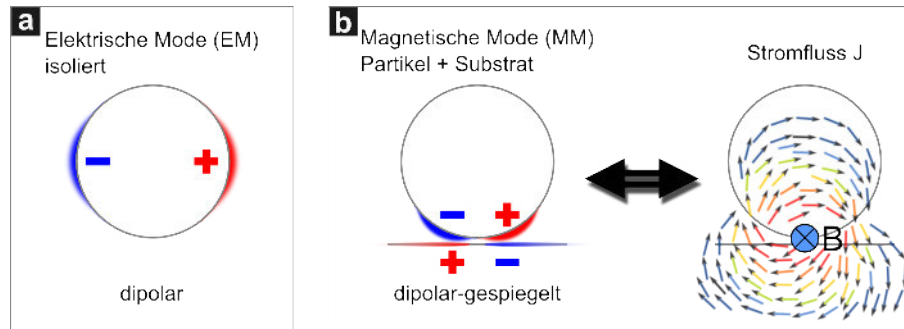


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Entstehung magnetischer Moden. Dipolare elektrische Oberflächenladungsverteilung des Meta-Atoms (EM) (a) induziert ein gespiegeltes Ladungsmuster auf einem metallischen Substrat (b), wodurch sich aufgrund einer entstehenden elektrischen Stromschleife ein magnetisches Moment und damit die magnetische Mode (MM) in der Lücke zwischen Partikel und Substrat ausbildet. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Mayer *et al. Faraday Discussions* **2016**, 1–24; Copyright (2016) Royal Society of Chemistry.^[114]

sichtbar zu machen. Sie sind in der Lage mit der elektrischen Feldkomponente der elektromagnetischen Strahlung unter Ausbildung von Oberflächenplasmonenresonanzen zu koppeln. Im Falle von sphärischen Partikeln bildet sich dabei ein Dipol (EM) aus (Abbildung 8a). Wird das Nanopartikel an eine metallische Oberfläche angenähert, so wird ein gespiegeltes Ladungsmuster auf der Substratoberfläche induziert (Abbildung 8b). Die oszillierenden Oberflächenladungen des Partikels und des Substrats bewirken die Bildung einer elektrischen Stromschleife. Aufgrund des dabei entstehenden Wirbelstromes kommt es nach dem Ampèreschen Gesetz zur Ausbildung eines magnetischen Moments (Abbildung 8b).^[103] Damit sich der oben beschriebene Stromfluss und damit das magnetische Moment ausbilden können ist eine elektrische Isolierung zwischen dem Partikel und dem Substrat unabdingbar, um Kurzschlüsse zu vermeiden.

Das Zustandekommen der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch eine Meta-Oberfläche ist vereinfacht in Abbildung 9 dargestellt. Einfallende Strahlung wird unter Ausbildung elektrischer und magnetischer Moden gestreut, wodurch auf der Meta-Oberfläche elektrische und magnetische Oberflächenstromdichten K_E und K_M entstehen. Diese generieren ihrerseits von der Meta-Oberfläche reflektierte elektromagnetische Wellen. Sind die Oberflächenstromdichten gleich ($K_E = K_M$), so entspricht die Summe der beiden reflektierten Wellen 0, da die jeweiligen Phasen ihrer Feldkomponenten genau entgegengesetzt sind. Es kommt zu destruktiver Interferenz. Wird weiterhin von einer opaken Oberfläche ausgegangen, so ist nicht nur die Reflexion, sondern auch die Transmission ausgeschlossen. Folglich muss die elektromagnetische Welle absorbiert werden.^[115]

Die sich auf einer Meta-Oberfläche bildenden elektrischen und magnetischen Moden und damit auch ihre optischen Eigenschaften lassen sich hauptsächlich über fünf Parameter beeinflussen: (I) Größe und Form der plasmonischen Meta-Atome; (II) Brechungsindex des dielektrischen Abstandshalters zwischen den Meta-Atomen; (III) Material, aus welchem die plasmonischen Meta-Atome bestehen; (IV) Belegungsdichte des Substrats mit den Meta-Atomen und (V) Abstand der Partikel zu dem metallischen Substrat. Die Variation der ersten drei Parameter ist

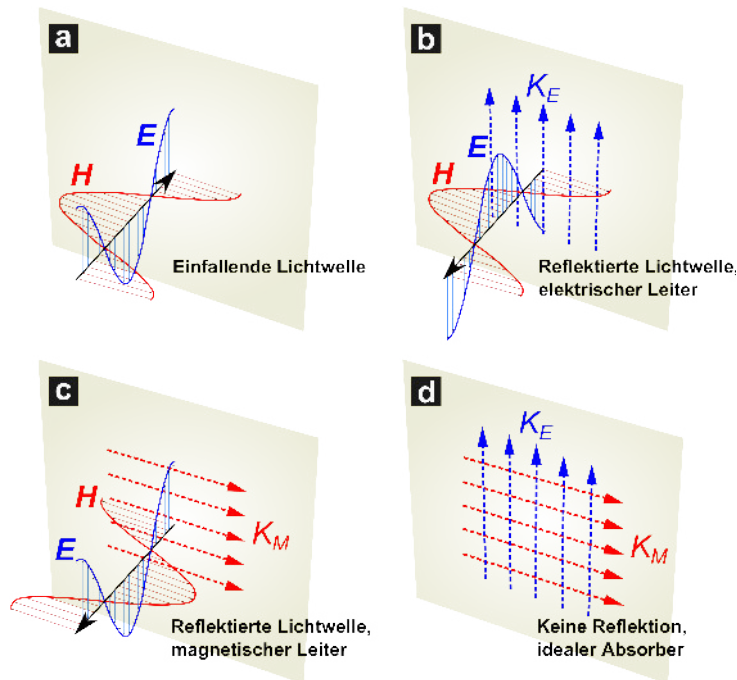


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle, welche auf eine leitende Oberfläche trifft (a) und entweder unter Anregung von elektrischen (b) oder magnetischen (c) Oberflächenstromdichten K_E und K_M reflektiert wird. Wenn sowohl die elektrische als auch die magnetische Anregung simultan an einem Punkt stattfinden, entspricht die reflektierte Welle der Summe der Wellen aus (b) und (c), wobei die beiden Wellen sich gegenseitig auslöschen (d), sodass die einfallende Welle folglich absorbiert werden muss. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Moreau *et al.* *Nature* **2012**, 492, 86–90; Copyright (2012) Nature Publishing Group.^[115]

eingeschränkt. Die Größe und die Form der Meta-Atome können nicht beliebig variiert werden. So sind z.B. sphärische, metallische Nanopartikel mit Durchmessern von >50 nm synthetisch in adequaten Mengen nur schwer zugänglich.^[42] Auch eine, für schmalbandige Absorptionsbanden der Meta-Oberflächen unabdingbare enge Größenverteilung der Meta-Atome, kann synthetisch nicht immer gewährleistet werden. Ein vielversprechender Ansatz zur Problemlösung stellt z.B. die Verwendung von komplizierteren, hybriden Strukturen, wie den metallodielektrischen KSS-Partikeln dar.^[37] Als isolierende Abstandshalter zwischen den Meta-Atomen und der metallischen Oberfläche werden üblicherweise Polymere,^[60] bifunktionelle Moleküle^[116] oder keramische Beschichtungen^[37] verwendet, wobei der Brechungsindex für diese Materialien im Bereich von 1.4-1.5 liegt. Zuletzt ist die Wahl des Metalls zur Herstellung der plasmonischen Partikel auf die Edelm- bzw. Halbmetalle wie Kupfer, Silber, Gold und Platin beschränkt. Die dielektrische Funktion und die elektronische Konfiguration der verwendeten Materialien entscheiden über die plasmonischen Eigenschaften der einzelnen Nanopartikel und damit auch über die optischen Eigenschaften der aus den jeweiligen Meta-Atomen hergestellten Meta-Oberflächen. Die jüngsten Arbeiten konzentrieren sich auf die Verwendung von Silber- und Goldnanopartikeln unterschiedlicher Formen (Sphären, Stäbchen und Würfel), welche bereits isoliert im sichtbaren Bereich des Spektrums stark ausgeprägte Plasmonenbanden aufweisen.^[60,61,114]

Sowohl die Belegungsdichte der Meta-Atome auf einem metallischen Substrat (IV), welche

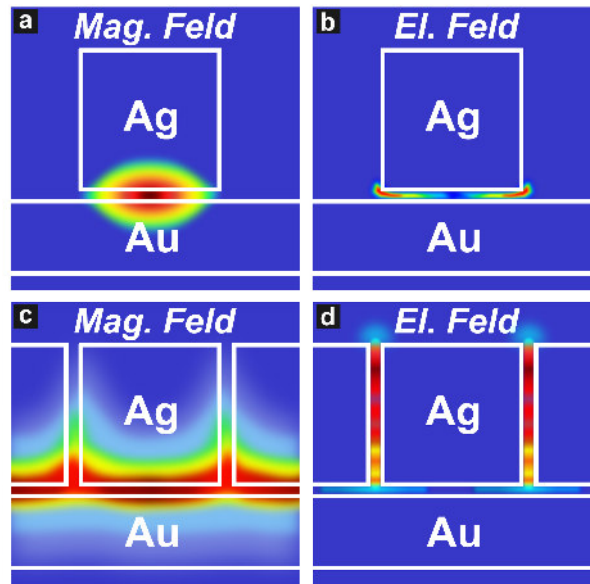


Abbildung 10: *Finite Difference Time Domain* (FDTD) Berechnungen der magnetischen und elektrischen Feldstärkenverteilung für isolierte (a, b) bzw. dicht gepackte (c, d) Silbernanowürfel (Kantenlänge = 92 nm) auf einer Goldoberfläche. Der interpartikuläre Abstand (a, b) der Partikel untereinander sowie der Partikelabstand zu der Oberfläche (a, b, c und d) betragen 4 nm. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Rozin *et al. Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–7; Copyright (2015) Macmillan Publishers Limited.^[60]

den interpartikulären Abstand bestimmt als auch der Partikel-Substrat Abstand (V) haben einen entscheidenden und im Gegensatz zu den oben genannten ersten drei Parametern (I-III) vergleichsweise einfach zu variierenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Meta-Oberfläche. Die beiden Faktoren beeinflussen maßgeblich die magnetischen und elektrischen Resonanzen und damit die magnetische und elektrische Feldstärkenverteilung auf der Meta-Oberfläche. Ist der interpartikuläre Abstand der Partikel größer als der dreifache Durchmesser eines Partikels, so können diese als isoliert betrachtet werden. Wie oben bereits geschildert, kommt es in diesem Fall zur Ausbildung eines magnetischen Feldes mit einem Knotenpunkt in dem Freiraum zwischen Partikel und Substrat. Hierfür verantwortlich ist eine *out-of-plane* Kopplung, welche zwischen dem Partikel und dem Substrat stattfindet (Abbildung 10a). In einem solchen Fall ist die Resonanzwellenlänge der Meta-Oberfläche hauptsächlich von dem Abstand zwischen Substrat und Partikel abhängig und lässt sich für z.B. kubische Silbernanopartikel bereits über einen Wellenlängenbereich von $\sim 1.5\text{-}2.3\ \mu\text{m}$ variieren.^[60] Die Partikel-Substrat Abstände liegen dabei im Bereich von 4-100 nm, was einfach durch Substratbeschichtungen mit Polymeren oder funktionellen Molekülen, aber auch keramischen Beschichtungen realisiert werden kann. Der Zusammenhang zwischen Partikel-Substrat Abstand und Resonanzwellenlänge stellt sich einfach ausgedrückt folgender Weise dar: je kleiner der Abstand, desto ausgeprägter die *out-of-plane* Kopplung, desto stärker rot-verschoben ist die Resonanzwellenlänge der Meta-Oberfläche.

Wird die Belegungsichte der Meta-Atome auf der Meta-Oberfläche erhöht, wobei interpartikuläre Abstände von $<100\ \text{nm}$ erreicht werden, so kommt es zur einer *in-plane* Kopplung zwischen den einzelnen Partikeln. Von Rozin *et al.* durchgeführte *Finite Difference Time Domain* (FDTD) Simulationen zeigten dabei eine Zunahme der Magnetfeldintensität, wobei das ma-

netische Feld bei kleinen Abständen (4 nm) zwischen den verwendeten kubischen Silbernanopartikeln sogar über die gesamte Fläche der Meta-Oberfläche verteilt ist (Abbildung 10c).^[60] Über eine einfache, auf Polymeren basierende Kontrolle der interpartikulären Abstände konnte die Resonanzwellenlänge so über einen vergleichsweise großen Wellenlängenbereich von $\sim 1.2\text{--}2.9\ \mu\text{m}$ variiert werden.

Ein ähnlicher Ansatz wurde zuvor von Wang *et al.* bereits für sphärische Goldnanopartikel vorgestellt.^[103] Dieser konnte demonstrieren, dass an eine metallische Oberfläche gekoppelte sphärische, metallische Nanopartikel mittels eines L-C Modells beschrieben werden können. Als Grundlage für die Simulationen wurden Goldnanopartikel unterschiedlicher Durchmesser auf einer SiO_2 beschichteten Goldoberfläche verwendet. Dabei stellten die beiden metallischen Komponenten die Induktivitäten der metallischen Partikel L_P und des metallischen Substrates L_S dar. Der isolierende Abstandshalter zwischen den beiden Komponenten fungierte als Kondensator C_A . Mit diesem einfachen Modell konnte die Resonanzwellenlänge der magnetischen Mode λ_{MM} empirisch bestimmt werden:^[103]

$$\lambda_{MM} = 2\pi c \sqrt{\frac{L_P + L_S}{1/C_A}} \quad (16)$$

Dyachenko *et al.* verfolgten eine leicht abgeänderte Strategie zur theoretischen Betrachtung von auf Goldnanopartikeln basierenden Meta-Oberflächen.^[61] Anstatt das Substrat mit einem Dielektrikum zu beschichten, wurde eine isolierende Schicht auf die Meta-Atome aufgebracht (Abbildung 11), wodurch nicht nur der Partikel-Substrat, sondern auch der interpartikuläre Abstand simpel justiert werden konnten.

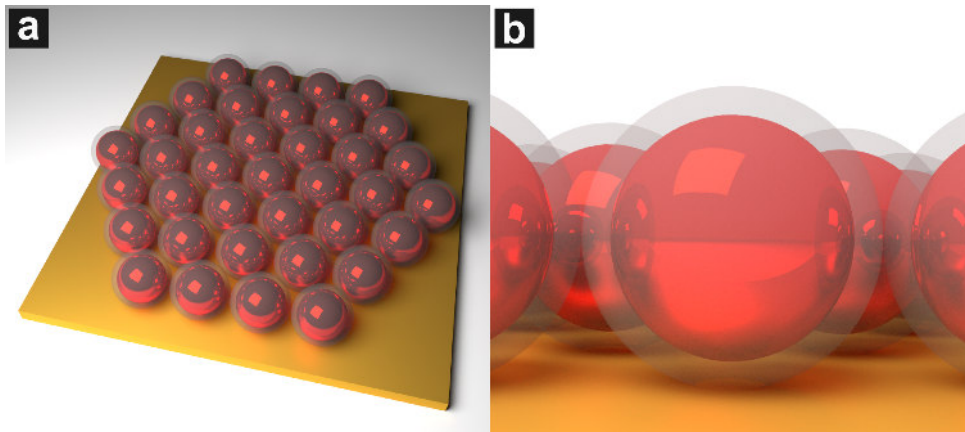


Abbildung 11: Schematische Darstellung sphärischer Metall@Dielektrikum KS-Nanopartikel, welche auf einem metallischen Substrat zu einer Monolage angeordnet sind (a). Die Seitenansicht (b) verdeutlicht die Isolierung der Partikel sowohl untereinander als auch gegenüber dem Substrat, wobei der interpartikuläre Abstand $2 \times d_{\text{Schale}}$ und der Abstand zu dem Substrat d_{Schale} entspricht.^[61]

Diese Herangehensweise ermöglichte eine Kontrolle sowohl der *in-plane* als auch der *out-of-plane* Kopplungen und damit auch der Lage der Absorptionsbande über einen ausgedehnten Spektralbereich von $1.2\text{--}2.6\ \mu\text{m}$. Ausgewählte Absorptionsspektren der Au@SiO_2 KS-Partikel sind in Abbildung 12 dargestellt.

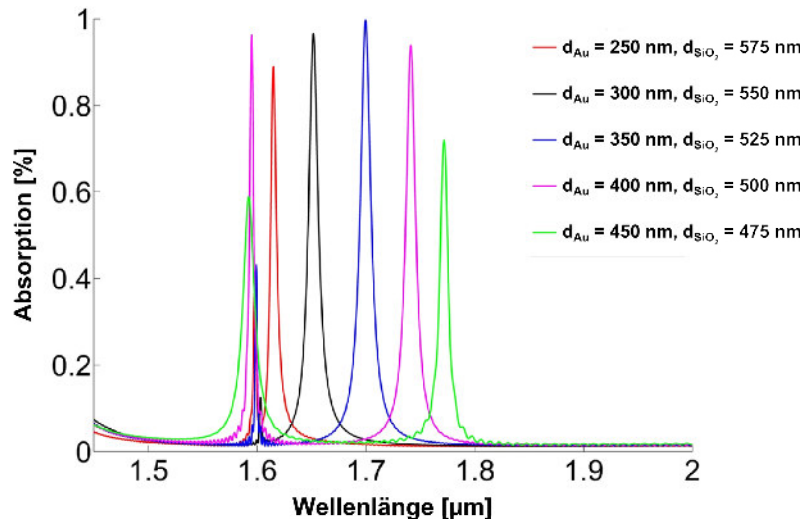


Abbildung 12: Berechnete Absorption der Meta-Oberflächen, bestehend aus Au@SiO₂ KS-Partikeln unterschiedlicher Goldnanopartikeldurchmesser (250-450 nm) und SiO₂-Schalendicken (475-575 nm) auf einem Goldsubstrat. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Dyachenko *et al. Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 211105-1–211105-4; Copyright (2013) AIP Publishing.

Die Grundvoraussetzungen für die Übertragung des bislang rein theoretischen Konzeptes von Dyachenko *et al.* in die Praxis beinhalten jedoch die Synthese plasmonischer Partikel mit Durchmessern von >100 nm sowie deren Beschichtung mit einer isolierenden Schale mit einer Schichtdicke von <15 nm. Außerdem ist eine Assemblierungsmethode notwendig, die die Herstellung von perfekt geordneten Monolagen aus den Meta-Atomen ermöglicht. Diese strukturelle Ordnung ist unabdingbar, um den interpartikulären Abstand konstant einzustellen. Jegliche Varianz in der Größe der Partikel oder der interpartikulären Abstände der plasmonischen Meta-Atome führt zur Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionsbande der Meta-Oberfläche.^[60] Sowohl die Herstellung der in diesem Zusammenhang interessanter metallodielektrischer Partikel (Kap. 4.3.5), als auch deren Assemblierung zu geordneten Monolagen auf metallischen Substraten und die resultierenden optischen Eigenschaften der Meta-Oberflächen (Kap. 4.3.7) werden im Folgenden diskutiert.

3.2.2 Thermophotovoltaik

Photovoltaik ist die allgemeine Bezeichnung der Konversion von elektromagnetischer Strahlung in elektrische Energie unter Ausnutzung photovoltaischer Effekte. Die Thermophotovoltaik- (TPV-) Zelle ist ein Spezialfall, bei welchem, im Gegensatz zu herkömmlichen Solarzellen nicht der sichtbare, sondern der infrarote Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung genutzt wird. Dieses Konzept ermöglicht es, die Wahl der emittierenden Wärmequelle freier zu gestalten. TPV-Zellen können einerseits in Stapelzellen zur besseren Ausnutzung des solaren Spektrums, aber auch zur Energierückgewinnung durch Umwandlung der Strahlung von unterschiedlichsten Wärmequellen in Strom genutzt werden. Jedoch lässt sich nicht jede beliebige Wärmequelle nutzen. Es müssen Bedingungen wie z.B. dauerhaft hohe Temperaturen von >1000 °C gegeben sein, weiterhin sollten die Wärmequellen einen großen Anteil ihrer

Energie in Form von Strahlung abgeben, also gute Radiatoren sein. Diese Bedingungen wären z.B. bei Hochtemperaturöfen in der Glas- oder Stahlerzeugung, bei Hochtemperaturgasbrennern, aber auch bei Kernkraftwerken, erfüllt.

Die ersten Arbeiten zur Thermophotovoltaik wurden bereits 1961 von White *et al.* veröffentlicht.^[117] In den darauf folgenden Jahren gab es unterschiedliche Ansätze, dieses im Grunde einfache Prinzip der Energiegewinnung mit einem enormen Potential für hohe Wirkungsgrade in Form eines konkurrenzfähigen Generators umzusetzen. Dies scheiterte jedoch zunächst aufgrund der enormen, mit Betriebstemperaturen von $>1000\text{ °C}$ zusammenhängenden, essenziellen Materialanforderungen. Mit dem Fortschritt in der Materialforschung ist die Realisierung von effizienten TPV-Systemen heutzutage möglich, erste kommerzielle Geräte stehen bereits zur Verfügung.

Ein übliches Thermophotovoltaik-System besteht aus den folgenden Komponenten: Einer Wärmequelle, einem Emitter, einer Vorrichtung zur spektralen Anpassung der emittierten Strahlung an die optischen Eigenschaften der PV-Zelle und der Zelle selbst (Abbildung 13). Der aufgrund der Zufuhr von Wärmeenergie erhitzte Emitter emittiert ein temperaturabhängiges Strahlungsspektrum, welches nach einer spektralen Anpassung durch z.B. optische Filtersysteme von den PV-Zellen absorbiert und dort teilweise in elektrische Energie konvertiert wird. Das für die TPV wichtigste Element stellt hierbei die spektrale Anpassung dar. Diese beeinflusst die vom Emitter ausgehende Strahlung, sodass diese in den PV-Zellen mit größtmöglicher Effizienz konvertiert werden kann. Auf diese Anpassung wird im Folgenden eingegangen.

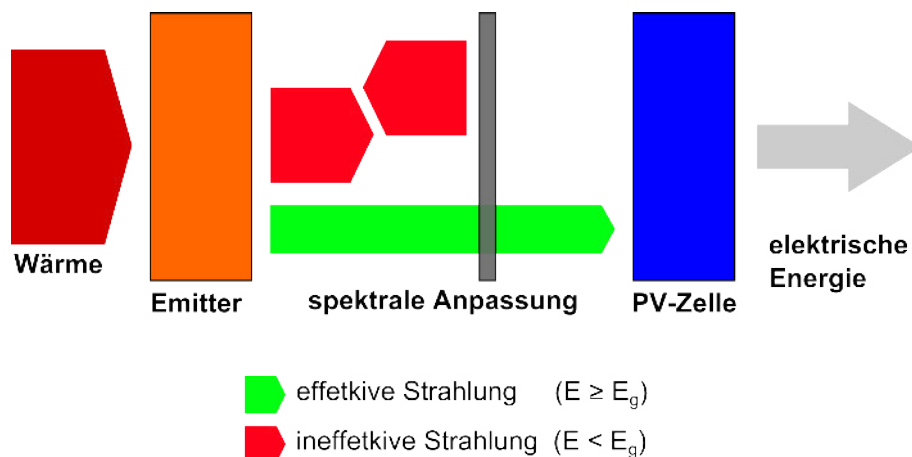


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Thermophotovoltaik-Systems. Wärme versorgt den Emitter mit Energie, welche in Form von Strahlung an die Umgebung abgegeben wird. Die Strahlung durchläuft eine spektrale Anpassung, sodass lediglich der in elektrische Energie konvertierbare Strahlungsanteil mit einer Photonenenergie E , welche größer als die Bandlückenenergie der PV-Zelle E_g ist, an diese weitergeleitet und letztendlich in elektrische Energie umgewandelt wird.^[118]

Der Systemwirkungsgrad einer solchen TPV-Zelle lässt sich definieren als:

$$\eta_{TPV} = \frac{\text{elektrische Leistung der PV - Zelle}}{\text{Primärleistung}} \quad (17)$$

Dieser kann in die einzelnen Wirkungsgrade der TPV-Komponenten zerlegt werden: Wärmequelle (η_{WQ}), Filter (η_F) und die PV-Zelle (η_{PV}):

$$\eta_{TPV} = \eta_{WQ} \cdot \eta_F \cdot \eta_{PV} \quad (18)$$

$$\eta_{WQ} = \frac{\text{netto - emmitierte Leistung des Emitters}}{\text{Primärleistung}} \quad (19)$$

$$\eta_F = \frac{\text{in PV - Zelle absorbierte Strahlungsleistung}}{\text{netto - emmitierte Leistung des Emitters}} \quad (20)$$

$$\eta_{PV} = \frac{\text{elektrische Leistung der PV Zelle}}{\text{in PV - Zelle absorbierte Strahlungsleistung}} \quad (21)$$

Die Primärleistung ist die eingesetzte Primärenergie pro Zeiteinheit. Die netto-emittierte Leistung eines Emitters ist die Differenz aus der gesamten emittierten Leistung der Wärmestrahlung und der vom Emitter wieder absorbierten Strahlung. Diese kann vom Filter reflektiert oder emittiert werden oder bei verlustfreien Filtersystemen bzw. bei Verzicht auf die Verwendung eines Filters (d.h. $\eta_F = 1$) von der PV-Zelle selbst reflektiert werden. Der Wirkungsgrad der PV-Zelle hängt nicht nur von ihren Eigenschaften als Halbleiter, sondern zum großen Teil auch von der spektralen Verteilung der in ihr absorbierten Strahlung ab. Hierbei spielen die Anteile an effektiver und ineffektiver Strahlung und damit die optische Anpassung eine entscheidende Rolle.

Für die einzelnen oben beschriebenen Wirkungsgrade (η_{WQ} , η_F und η_{PV}) existieren fundamentale, durch thermodynamische Gesetzmäßigkeiten vorgegebene Obergrenzen. Für die Wärmequelle hängt dieser von der Wahl der Primärenergie ab. Wird z.B. die Sonne als Energiequelle verwendet, so wird deutlich, dass der Wirkungsgrad kleiner als 100% sein muss, da der Emitter die solare Strahlung nicht nur absorbiert, sondern ein Teil dieser auch wieder Richtung Sonne emittiert. Der maximal mögliche Wirkungsgrad wird bestimmt durch:

$$\eta_{WQ} = 1 - \left(\frac{T_E}{T_S} \right)^4 \quad (22)$$

mit T_E als der Temperatur des Emitters und T_S der der Sonne.^[119] Bei Verwendung von idealen, verlustfreien Filtern bzw. bei dem Verzicht auf diese liegt die theoretische Obergrenze von η_F bei 100% und muss daher nicht berücksichtigt werden. Der Wirkungsgrad der PV-Zelle kann wiederum vereinfacht als der Carnot-Wirkungsgrad beschrieben werden:

$$\eta_{PV} = \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_U}{T_E} \quad (23)$$

mit T_U als Umgebungstemperatur bzw. Temperatur der PV-Zelle. Diese sollte idealerweise bei Raumtemperatur betrieben werden, weshalb für die folgenden Berechnungen ein Wert von 300 K angenommen wurde.

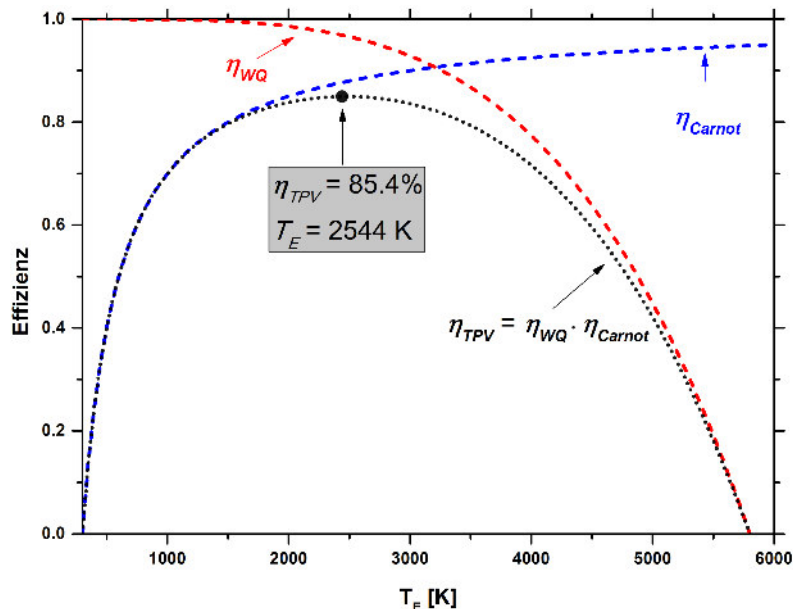


Abbildung 14: Theoretische Betrachtung des maximalen Wirkungsgrades einer TPV-Zelle unter Berücksichtigung der Wirkungsgrade für die Wärmequelle (rote Linie) und die PV-Zelle (blaue Linie) Zelle. Das Produkt der beiden Wirkungsgrade (schwarze Linie) führt zu einer optimalen Emitter-Temperatur von 2544 K mit einem theoretisch möglichem Wirkungsgrad von 85,4%.^[120]

Werden die beiden Wirkungsgrade (η_{WQ} und η_{PV}) sowie deren Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur des Emitters (T_E) (Abbildung 14) aufgetragen, so lässt sich eine optimale Betriebstemperatur von 2544 K ermitteln, bei welcher der theoretische Systemwirkungsgrad der TPV-Zelle bei 85,4% liegt. Hier sei zu erwähnen, dass diese Werte für die Nutzung der solaren Energie als Wärmequellen bestimmt wurden und sich für andere Arten von Primärenergie anders darstellen.

Die tatsächlichen Systemwirkungsgrade von TPV-Zellen hängen jedoch von vielen weiteren Faktoren ab und sind daher deutlich niedriger als der theoretisch mögliche. Entscheidend für reale TPV-Systeme sind unter anderem der Emissionsgrad des Emitters, die Zellspannung, die Lage der Bandlücke der PV-Zelle, die Betriebstemperatur der PV-Zelle und der bereits oben beschriebener Anteil an effektiver, in elektrische Energie umsetzbarer Strahlung.

Der erste, für den Systemwirkungsgrad der TPV-Zelle zu berücksichtigende Faktor ist das Emissionsspektrum des Emitters, welcher vereinfacht als schwarzer Körper (planckscher Strahler) beschrieben werden kann. Bei einem solchen Körper handelt es sich um eine idealisierte thermische Strahlungsquelle. Alle auftreffende elektromagnetische Strahlung wird vollständig absorbiert, wobei gleichzeitig ein Spektrum elektromagnetischer Strahlung emittiert wird,

welches lediglich von der Temperatur des Emitters abhängt. Die temperaturabhängigen Emissionsspektren lassen sich über das plancksche Strahlungsgesetz bestimmen:

$$I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (24)$$

Wobei $I(\lambda, T)$ die spektrale Leistungsdichte pro Raumwinkelelement, h das plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, k die Boltzmann-Konstante, λ die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung und T die Temperatur des schwarzen Körpers darstellen.

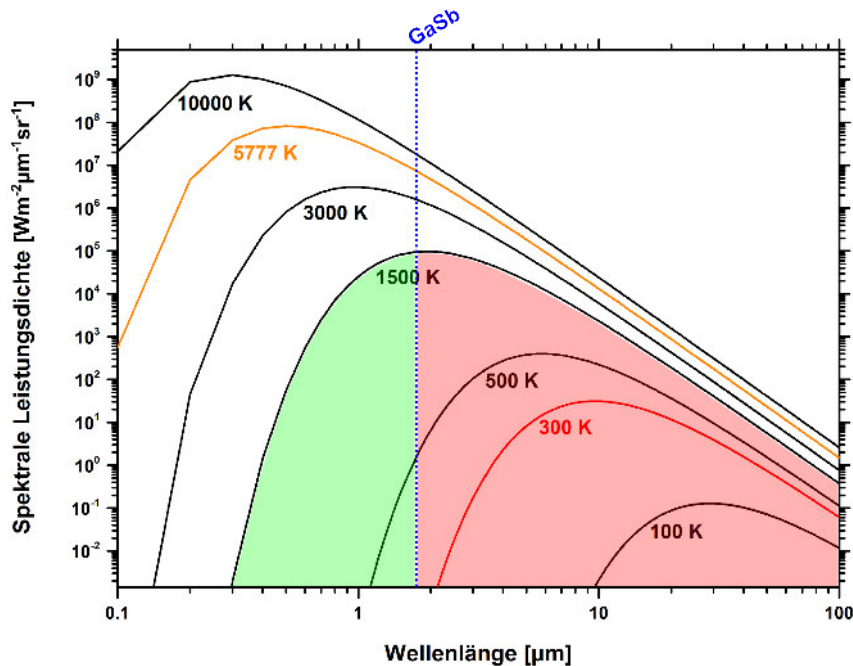


Abbildung 15: Spektrale Leistungsdichte pro Raumwinkelelement, welche von schwarzen Körpern unterschiedlicher Temperatur emittiert wird. Die Spektren von Körpern bei Raum- (rote Linie) bzw. bei Sonnentemperatur (orange Linie) sind farblich hervorgehoben. Die Lage der Bandlücke einer GaSb-Photovoltaikzelle ist blau dargestellt. Die grüne Fläche gibt den Strahlungsanteil eines Schwarzkörperstrahlers bei 1500 K, welcher durch die GaSb-Photovoltaikzelle in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Der rot markierte Strahlungsanteil ist ineffektiv.

Die Emissionsspektren von schwarzen Körpern sind in Abbildung 15 für ausgewählte Temperaturen von 100-10000 K dargestellt, wobei die Sonnen- und die Raumtemperatur farblich hervorgehoben sind. Da für niedrigere Temperaturen, gemäß des Wienschen Verschiebungsgesetzes, das Maximum des Spektrums eines Schwarzkörperstrahlers zu immer höheren Wellenlängen wandert, muss bei sinkender Emittiertemperatur eine für das Emissionsspektrum des Emitters geeignete PV-Zelle mit immer kleinerer Bandlücke verwendet werden. Die Wahl des für die PV-Zellen verwendeten Halbleiters hängt somit im Wesentlichen von der Emittiertemperatur ab. Die grüne Fläche der spektralen Leistungsdichte eines Schwarzkörperstrahlers bei 1500 K in Abbildung 15 gibt den Anteil an, den z.B. eine GaSb PV-Zelle in elektrische Energie umwandeln kann. Der längerwellige Strahlungsanteil (Abbildung 15, rote Fläche) ist für die Stromerzeugung verloren: Der Verlustanteil der Strahlung mit einer Energie, die kleiner ist als

die Bandlücke von GaSb, ist grundsätzlicher Natur. Ein in der PV-Zelle absorbiertes Photon mit $E_{ph} > E_g$ gibt seine gesamte Energie an ein Elektron ab. Dieses relaxiert thermisch bis zur Leitungsbandkante und gibt dadurch die überschüssige Energie von $E_{ph} - E_g$ an das Gitter des Halbleiters ab. Photonen mit $E_{ph} < E_g$ hingegen können nicht zum Photostrom beitragen.

Um die Effizienz des Systems zu erhöhen gilt es, diese Absorptionsverluste zu minimieren, was auf zwei verschiedene Arten realisiert werden kann. Zum einen kann der ineffektive Anteil der Strahlung durch die Verwendung eines Filters (Abbildung 13) wieder Richtung Emitter reflektiert und somit durch thermische Equilibrierung wiederverwertet werden. Zum anderen ist die Verwendung von selektiven Emittern, welche z.B. durch Oberflächenstrukturierung eine veränderte Emissivität aufweisen und dadurch ein schmalbandiges Spektrum emittieren, möglich. In diesem Fall ist das Emissionsspektrum idealerweise auf die Bandlücke der PV-Zelle angepasst.^[119] Die beiden Elemente der TPV können zur Erhöhung der Systemwirkungsgrade auch simultan verwendet werden.

Die optischen Filter bestehen in der Regel aus dünnen Schichten von speziellen Materialien, die entweder aufgrund der Materialeigenschaften oder wegen ihrer Beschaffenheit spektral selektiv reflektierende bzw. transmittierende Eigenschaften aufweisen. Diese Filter lassen sich grundlegend in zwei Arten einteilen. Zum einen können diese einen sogenannten *Cutoff* verursachen, d.h. solche Kantenfilter weisen oberhalb einer Grenzwellenlänge ein hohes Reflexionsvermögen auf, unterhalb dieser sind sie transparent (Abbildung 16a). Kantenfilter, zu denen z.B. Plasmafilter^[121] gehören, haben den Vorteil, dass die gesamte Strahlung mit einer Energie von $E_{ph} > E_g$ zur Stromerzeugung genutzt wird. Der Nachteil des Systems besteht jedoch darin, dass ein großer Anteil an Photonen eine deutlich höhere Energie als die Bandlücke aufweist, wodurch es zwar zur Ladungstrennung in der PV-Zelle kommt, aber diese auch erwärmt wird, da die Photonen ihre gesamte Energie an die Elektronen des Halbleiters abgeben und diese dadurch in ein energetisch höheres Niveau angeregt werden. Es folgt eine Relaxation der Elektronen bis hin zur Leitungsbandkante, wobei thermische Energie freigesetzt wird. Das erwärmen der PV-Zelle führt schlussendlich zu einem mit der Zunahme der Zelltemperatur linear sinkendem Carnot-Wirkungsgrad.

Als Alternative können Filtersysteme verwendet werden, welche ein schmalbandiges Absorptions/Emissionsvermögen aufweisen (Abbildung 16b), wie dieses z.B. bei Meta-Oberflächen beobachtet werden kann.^[60] Diese zeigen schmalbandige, stark ausgeprägte Absorptionsbanden mit einer Absorption von nahezu 100% im spektralen Bereich von $\sim 1-10 \mu\text{m}$, wobei die genaue Lage der Bande durch das Design des Filters bestimmt werden kann. Der nicht absorbierte Anteil der Strahlung wird zum Emitter reflektiert und damit wiederverwertet. Der Emissionsgrad eines solchen Filters lässt sich über das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz $a(T) \approx \epsilon(T)$ ableiten und entspricht annähernd dem Absorptionsgrad, einfach ausgedrückt: gute Absorber sind gute Emittierer.^[122] Die schmalbandige Emission des Filters kann an die Bandlücke der PV-Zelle angepasst werden, sodass nahezu die gesamte Strahlung in elektrische Energie umgesetzt wird. In diesem Fall entspricht die Energie der Photonen annähernd der Bandlücke des Halbleiters ($E_{ph} \approx E_g$), aus welchem die PV-Zelle besteht. Aus diesem Grund wird das Erwärmen der PV-Zelle unterbunden und somit der Carnot-Wirkungsgrad dieser erhöht. Das Konzept

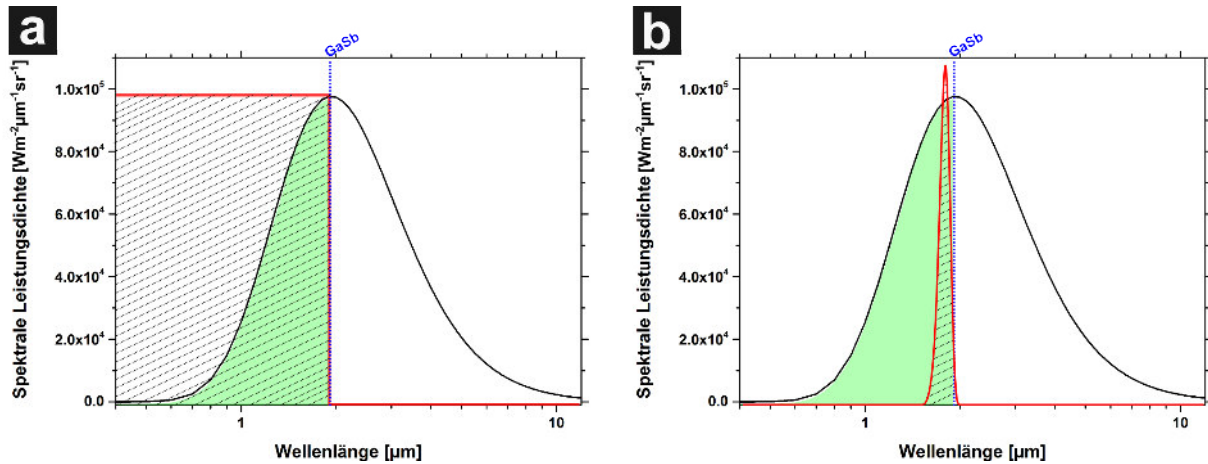


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Kanten- (a) bzw. eines Schmalbandfilters, welcher mittels einer Meta-Oberfläche realisiert werden kann (b). Die Spektren entsprechen der Leistungsdichte der emittierten Strahlung eines schwarzen Körpers bei 1500 K. Der in elektrische Energie umsetzbare Anteil der Strahlung ist grün gekennzeichnet. Der Anteil der Strahlung, welcher den Filter Richtung PV-Zelle passiert, ist schraffiert.

der Meta-Oberflächen birgt einen weiteren entscheidenden Vorteil. Die optischen Filtersysteme, welche bislang üblicherweise verwendet werden, müssen kostenaufwendig mittels unterschiedlicher lithographischer Verfahren hergestellt werden, wohingegen die Meta-Oberflächen sich durch vergleichsweise einfache Selbstassemblierungsprozesse darstellen lassen.^[60]

3.3 Synthese metallodielektrischer $SiO_2@Metall$ Kern-Schale-Partikel

Die Realisierung der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Meta-Oberflächen (Kap. 3.2.1) bedarf zunächst der Herstellung geeigneter Meta-Atome. Diese müssen etliche Voraussetzungen, wie Monodispersität, Stabilität und variable optische Eigenschaften, aufweisen. Dies ist bei $SiO_2@Metall$ Kern-Schale-Submikropartikeln gegeben. In den folgenden Kapiteln werden die mit der Synthese solcher Partikel verbundenen Herausforderungen diskutiert. Weiterhin wird ein Überblick über die auf diesem Gebiet geleisteten, relevanten Arbeiten vermittelt.

3.3.1 SiO_2 -Kernpartikel

Sphärische SiO_2 -Partikel können hervorragend als Template für die Herstellung hybrider $SiO_2@Metall$ Kern-Schale-Nanostrukturen eingesetzt werden. Dies hängt mit den einzigartigen Eigenschaften der SiO_2 -Partikel zusammen. Die sphärischen Partikel lassen sich vergleichsweise simpel und monodispers über einen breiten Größenbereich von 5 nm bis zu einigen Mikrometern mittels unterschiedlicher Synthesemethoden herstellen. Zu diesen gehören die

inverse Mizellen-,^[123,124] die Sol-Gel-^[125-127] und die Ionen-Austausch-Methode.^[128,129] Außerdem können die SiO₂-Partikel mittels direkter Oxidation^[130] oder Hydrolyse^[131] von elementarem Silizium darstellt werden. Neben den nasschemischen Methoden lassen sich die SiO₂-Partikel beispielsweise in einem Flammenaerosolreaktor^[132] oder in speziellen Sprühsystemen realisieren.^[133] Die durch die Anwendung geforderten SiO₂-Partikelgrößen können in adäquaten Mengen und einer ausreichenden Qualität mit der sogenannten Stöber-Methode (Sol-Gel) hergestellt werden. Diese eignet sich insbesondere für den gewünschten Größenbereich ($d_{\text{SiO}_2} = 350 \text{ nm}$) und die notwendigen schmalen Größenverteilungen ($\sigma < 3\%$).^[125,126] Kleinere SiO₂-Partikel mit Durchmessern von $< 100 \text{ nm}$ lassen sich hingegen mit der inversen Mizellen-Methode mit sehr engen Größenverteilungen herstellen.^[124] Diese Synthese hat weiterhin den Vorteil, dass die Oberflächenfunktionalisierung *in situ* vollzogen werden kann.

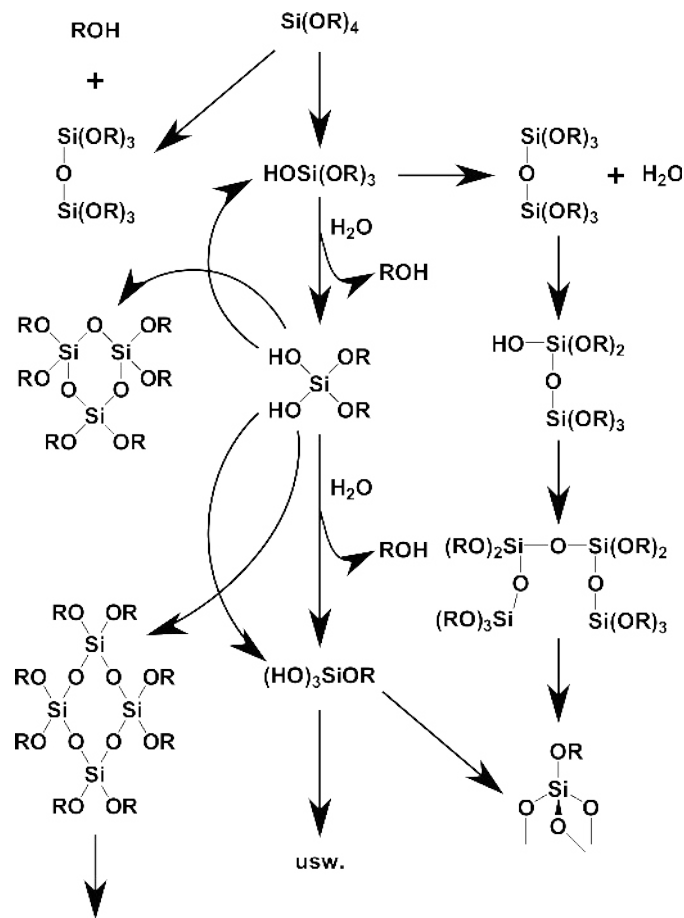
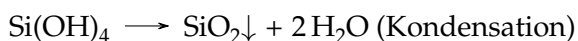
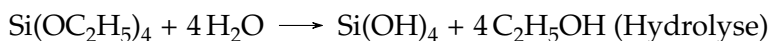


Abbildung 17: Mechanismus der simultan ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Alkoxyilanen.^[134]

Die populärste Methode zur Herstellung sphärischer SiO₂-Partikel stellt die Stöber-Methode dar. Sie ist vergleichsweise simpel, wobei zur Herstellung der SiO₂-Partikel lediglich Ethanol mit NH₄OH (Katalysator), Wasser und TEOS (Tetraethylorthosilikat) vermischt werden müssen. Während der Synthese finden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von TEOS statt:^[135]



Der Gelierungsprozess, welcher die beiden simultan ablaufenden Reaktionen umfasst, ist kompliziert und noch nicht vollständig geklärt. Die sich während der Anfangsphase der Reaktion bildenden Hydrolyse- und Kondensationsprodukte von TEOS sind in Abbildung 17 dargestellt.^[134] Die Anzahl und Komplexität der Intermediate nimmt mit voranschreitender Reaktion stetig zu. Die ablaufenden, sauer oder basisch katalysierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen werden von simultan stattfindenden Disproportionierungsreaktionen begleitet.^[134]



Dies bewirkt eine stetige Änderung der Verhältnisse von den Si-OH- zu den Si(OH)₂- und den Si(OH)₃-Intermediaten während des Reaktionsverlaufs, was das Beschreiben des Gelierungsprozesses außerordentlich kompliziert macht. Es wird angenommen, dass dieser Vorgang durch die Kondensation makromolekularer Polysiloxan-Intermediate mit freien Si-OH-Gruppen eingeleitet wird.^[134]

Ein möglicher Ansatz zur Beschreibung der Partikelbildung und des anschließenden Partikelwachstums wurde von Van Blaaderen *et al.* vorgestellt.^[136] Die Partikelbildung wird dabei maßgeblich durch das Aggregationsverhalten der Siloxan-Substrukturen beeinflusst. Entscheidende Faktoren bei dem Mechanismus stellen das Oberflächenpotential der sich bildenden SiO₂-Partikel und die Ionenstärke des Reaktionsmediums dar.

Die mittels der Stöber-Methode hergestellten SiO₂-Partikel liegen amorph vor und weisen üblicherweise Standardabweichungen der mittleren Partikeldurchmesser von <5% auf. Die Porosität und Morphologie der SiO₂-Partikel wird über die Reaktionsbedingungen moduliert. Zu diesen gehören die Konzentrationen an TEOS, NH₄OH und Wasser in dem Reaktionsgemisch.^[125,126,137,138] Weiterhin stellen auch die Art und Menge an Lösungsmittel, der pH-Wert und die Temperatur des Reaktionsgemisches wichtige Aspekte dar. Den größten Einfluss auf die Größe der sich bildenden SiO₂-Partikel übt das Verhältnis von TEOS zu Wasser und NH₄OH aus. Bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen kann die Partikelgröße demnach über die TEOS Konzentration justiert werden. Chen *et al.* konnten zeigen, dass SiO₂-Partikel mit mittleren Durchmessern von 70-730 nm durch die Variation der TEOS-Konzentration im Bereich von 0.07-0.22 M hergestellt werden konnten.^[139] Durch eine Erhöhung der TEOS-Konzentration auf 1.24 M konnte der SiO₂-Partikeldurchmesser sogar auf 1 µm erhöht werden. Bei höheren Konzentrationen wurden allerdings bimodale Größenverteilungen der SiO₂-Partikel beobachtet.^[137] Beachtung sollte auch der Qualität des Präkursors TEOS gewidmet werden, welches zu Polymerisation neigt. Die so entstehenden Verunreinigungen führen schlussendlich zur einer breiten Verteilung der mittleren Durchmesser der sich bildenden SiO₂-Partikel.

Die NH₄OH-Konzentration muss sich in einem ähnlichen Bereich wie die von TEOS befinden (~0.8 faches von c_{TEOS}), um monodisperse SiO₂-Partikel zu erhalten. Niedrigere Konzentrationen führen zu verlängerten Reaktionszeiten oder zum Ausbleiben der Nukleation. Höhere Konzentrationen resultieren in Koagulation und damit in größeren SiO₂-Partikeln mit einer

meist breiteren Größenverteilung. Ähnliches Verhalten wird auch für Wasser festgestellt, wobei die optimalen Konzentrationen sich im Bereich von 1-9 M befinden.^[135]

Zusammenfassend setzt die Verwendung der Stöber-Methode für die Herstellung von SiO₂-Partikeln eine präzise Kontrolle über die oben genannten Parameter voraus, um Partikel einer gewünschten Größe und Morphologie mit einer engen Größenverteilung synthetisieren zu können. Die notwendigen Reaktionsbedingungen zur Herstellung von SiO₂-Partikeln mit Durchmessern von 100-350 nm mittels der Stöber-Methode werden weiterführend im Kap. 4.3.2 der vorliegenden Arbeit erläutert.

Mittlerweile werden etliche Abwandlungen der originalen Stöber-Methode eingesetzt, welche eine bessere Kontrolle über die sonst anfällige Reaktion und eine verbesserte Reproduzierbarkeit bestimmter SiO₂-Partikelgrößen ermöglichen. So können der Reaktion Liganden, wie z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, zugeführt werden, um eine glattere Partikeloberfläche sowie eine gesteigerte Monodispersität zu erlangen.^[140] Eine weitere Alternative stellt die inverse Mizellen-Methode dar. Hierbei findet die Reaktion in als Template wirkenden Mizellen statt (Kap. 4.3.2). Diese bilden sich durch Zugabe von amphiphilen organischen Molekülen zu einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch. Die entscheidenden Parameter stellen hierbei die Konzentrationen an organischem Liganden, NH₄OH, Wasser und TEOS sowie die Art des verwendeten organischen Lösungsmittels dar.^[138,141-143] Mit einem Größenbereich von 30-100 nm ermöglicht dieses Verfahren die Herstellung von, im Vergleich zu der Stöber-Methode, kleineren SiO₂-Partikeln, welche aufgrund der limitierenden Größe der Mizellen sehr enge Größenverteilungen (~2%) aufweisen. Der Nachteil an dieser Methode besteht in dem organischen Liganden. Diese werden in großen Überschüssen eingesetzt und müssen anschließend an die Synthese aufwendig entfernt werden.

SiO₂-Partikel mit Durchmessern oberhalb von 1 µm können mit den beiden beschriebenen Methoden nicht synthetisiert werden. In diesem Größenbereich wird auf die sogenannte *Seeded Growth*-Methode zurückgegriffen. Hierfür finden die mittels der Stöber- oder der inversen Mizellen-Methode im Vorwege hergestellten SiO₂-Partikel als Wachstumskeime Verwendung. Diese werden in einem Ethanol-Wasser-NH₄OH-Gemisch vorgelegt, woraufhin langsam TEOS zugegeben wird. Dieses hydrolysiert unter den Reaktionsbedingungen, wobei die gebildeten Polysiloxan-Intermediate sich auf den bereits in der Lösung befindenden SiO₂-Partikeln anlagern und diese dadurch wachsen lassen (Kap. 4.3.2). Um diesen Prozess kontrolliert und gleichmäßig ablaufen zu lassen, muss die Konzentration an TEOS in der Reaktionssuspension möglichst niedrig gehalten werden, weswegen eine langsame TEOS-Zugabe empfehlenswert ist. Die dadurch bedingte niedrige Konzentration an reaktiven Siloxan-Intermediaten in der Reaktionssuspension bewirkt eine bevorzugte Kondensation dieser an die SiO₂-Partikeloberfläche. Eine Sekundärnukleation wird unterdrückt.^[125,144]

3.3.2 Metallische Nanoschalen

Die Herstellung metallischer Nanoschalen auf SiO₂-Kernpartikeln kann unterschiedlich gestaltet werden. Sie können über ein einstufiges Verfahren hergestellt oder über einen mehrstufigen

Prozess generiert werden. Die Wahl der richtigen Herstellungsmethode und des Schalenmaterials hängt hauptsächlich von den gewünschten Eigenschaften der resultierenden Kern-Schale-Partikel ab. Die wesentlichen Methoden zur Herstellung von Metallnanoschalen werden im Nachfolgenden erläutert.

Die meist hergestellten Nanoschalen bestehen heutzutage aus Gold. Dies hängt einerseits mit der Stabilität des inerten Metalls, andererseits mit den resultierenden speziellen optischen Eigenschaften der metallodielektrischen $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Schale-Partikel zusammen. Solche hybriden Strukturen aus SiO_2 und Gold finden Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen, wie Katalyse, Sensorik, Optoelektronik, photonische Kristalle, plasmonische Strukturen und SERS.^[53,145–148] Die $\text{SiO}_2@Au$ KS-Partikel können mittels einer *Seeded Growth*-Methode fabriziert werden. Hierfür werden zunächst kleine Nanokristalle (Saat-Partikel) auf die SiO_2 -Partikeloberfläche gebunden, woraufhin ein Goldsalz reduktiv auf die Saat-Partikel abgeschieden wird, sodass diese wachsen und schlussendlich eine geschlossene, metallische Schale bilden.^[19,37,149–151] Weitere Methoden zur Herstellung der metallodielektrischen Partikel stellen die Fällungs-Abscheidungs-Methode,^[152] die direkte Reduktion von Gold-Ionen auf eine mit Zinn-Ionen vorbehandelte SiO_2 -Partikeloberfläche^[153] und die sonochemische Abscheidung von Gold dar.^[154]

Aufgrund der deutlich besseren Resultate wird meist die *Seeded Growth*-Methode bevorzugt zur Synthese der $\text{SiO}_2@Au$ KS-Partikel verwendet. Diese ermöglicht eine gute Kontrolle über die resultierende Metallschalendicke. Für die Qualität der sich bildenden Goldnanoschalen sind hauptsächlich die Menge und Verteilung der Gold-Saat-Partikel auf der SiO_2 -Partikeloberfläche verantwortlich. Der Grad der Oberflächenbedeckung und die Bindungsstärke der Gold-Saat-Partikel hängen von den, auf der SiO_2 -Partikeloberfläche eingeführten funktionellen Gruppen, dem pH-Wert und dem Lösungsmittel während des Abscheidungsprozesses ab.^[155]

Die Anbindung der Goldkolloide an funktionellen Gruppen der SiO_2 -Partikeloberfläche findet entweder über kovalente oder elektrostatische Wechselwirkungen statt. Amine, Phosphine und Thiole verfügen über freie Elektronenpaare, welche zu einer quasi-kovalenten Kopplung der Goldnanopartikel genutzt werden können. Zur Funktionalisierung der SiO_2 -Partikeloberfläche werden jedoch meist Alkylamine eingesetzt. Während des Abscheidungsprozesses liegen diese aufgrund der Reaktionsbedingungen (pH-Wert = 10) überwiegend als positiv geladene R-NH_3^+ -Gruppen vor. Daher sind Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen und den negativ geladenen Gold-Saat-Partikeln^[156] elektrostatischer Natur. Diese Bindung ist ausreichend stark, sodass die $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel während der Reaktion sowie den notwendigen Reinigungsschritten, wie Ultraschallbehandlung und Zentrifugation, unverändert bleiben und sich wieder resuspendieren lassen.^[155] Die Langzeitstabilität solcher $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel ist jedoch nicht gegeben. Die 1-3 nm großen Goldnanokristalle weisen auf der SiO_2 -Partikeloberfläche eine gewisse Mobilität auf und neigen bereits nach wenigen Monaten Lagerung zum Sintern.^[37] Auf dieses Verhalten wird detailliert im Kap. 4.3.3 der vorliegenden Arbeit eingegangen. Wie bereits oben geschildert, ist die Oberflächenfunktion der SiO_2 -Kernpartikel ausschlaggebend für den Bedeckungsgrad der SiO_2 -Partikeloberfläche mit

den Gold-Saat-Partikeln. Wird Aminopropyltrimethoxysilan (APS) als Funktionalisierungsreagenz der SiO₂-Partikeloberfläche verwendet, so können Bedeckungsgrade von 25-30% erreicht werden.^[52] Dieser Wert kann durch die Verwendung von Polydiallylodimethylammoniumchlorid (PDADMAC) als funktionelles Reagenz zur SiO₂-Oberflächenmodifikation auf 40% gesteigert werden. Diese Beobachtung wird mit der höheren Anzahl an positiven Ladungen der PDADMAC- im Vergleich zu der APS-funktionalisierten SiO₂-Oberfläche begründet, was durch Zeta-Potential-Messungen (APS: +46.5 mV; PDADMAC: +59.8 mV) belegt werden konnte.^[157] Auch andere Silane, wie Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPS, -SH), Propyltrimethoxysilan (PTMS, -CH₃) und 2-Diphenylphosphinoethyltriethoxysilan (DPPETES, -PPh₂) wurden bezüglich ihrer Eigenschaften zur Kopplung der Gold-Saat-Partikel untersucht, wobei die Ergebnisse nicht zufriedenstellend waren.^[155] Anscheinend ist die, durch die terminalen Ammonium-Funktionen bedingte, positive Oberflächenladung der SiO₂-Partikel notwendig, um die Gold-Saat-Partikel in einer dichten Lage auf die SiO₂-Partikeloberfläche koppeln zu können. Dies hängt damit zusammen, dass bei den meisten Arbeiten die Duff'schen Goldnanopartikel verwendet werden, welche aufgrund des stabilisierenden Liganden Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) eine negative Oberflächenladung aufweisen und daher optimal an die positiven Ammonium-Funktionen der SiO₂-Partikeloberfläche koppeln können.^[156]

Nach der Gold-Saat-Partikelabscheidung wird schlussendlich die Metallschale durch eine Reduktion von Metall-Ionen auf der Saat-Partikel-Oberfläche generiert. Im Falle von Goldnanoschalen bedient man sich üblicherweise des sogenannten K-Goldes. Dieses wird im Vorwege aus HAuCl₄ in Gegenwart von K₂CO₃ gebildet, wobei die relevante Goldspezies das Au(OH)₄⁻ ist. Die Reaktion führt zum Wachstum der Gold-Saat-Partikel, welches letztendlich in der Bildung einer kontinuierlichen Goldschale resultiert.^[19,158] Die Schalendicke wird über das Verhältnis der SiO₂@Au Gold-Saat-Partikel zu den Gold-Ionen justiert. Die Morphologie der Schalen ist von dem gewählten Reduktionsmittel abhängig. Die meist genutzten Reduktionsmittel sind Formaldehyd^[19,54,159,160] und Natriumborhydrid.^[161] Abgewandelte Synthesen greifen auch auf Reduktionsmittel wie Hydroxylaminhydrochlorid,^[53] Kohlenstoffmonoxid,^[162] Wasserstoffperoxid^[163] und Natriumcitrat^[164] zurück. Das am häufigsten eingesetzte Formaldehyd ermöglicht eine präzisere Variation der Goldschalendicken im Bereich von 25-80 nm. Die Goldschalenoberfläche weist dabei jedoch meist eine raue Struktur auf. Kohlenstoffmonoxid liefert hingegen eine homogenere Morphologie der Goldschalen und ermöglicht geringere Schalendicken.^[162] Die jüngsten Studien von Gao *et al.* zeigen die Bildung homogener Goldnanoschalen mit einer Schalendicke von ~20 nm, wobei MPS als Funktionalisierungsreagenz der SiO₂-Partikeloberfläche verwendet wurde. Die Gold-Saat-Partikel wurden *in situ* durch Reduktion von Goldsäure mit Natriumborhydrid auf der funktionellen SiO₂-Partikeloberfläche dargestellt. Für das Wachstum der Goldschalen wurde abermals K-Gold verwendet, wobei L-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel fungierte.^[165] Die Bildung von Goldnanoschalen wird im Kapitel 4.1.3 detailliert diskutiert.

Die L-Ascorbinsäure findet, vor allem zur Herstellung von Platinschalen als Reduktionsmittel Verwendung. Petrov *et al.* präsentierten eine Methode, welche besonders gleichmäßige Platinnanoschalen mit einer variablen Schalendicke im Bereich von 3-32 nm und einer Oberflächenrauigkeit der Metallschalen von ~2.5 nm ermöglichte.^[37] Ausschlaggebend waren hierbei

sowohl die Qualität der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel als auch die richtigen Verhältnisse der Reaktionspartner (Konzentrationen der Platinspezies und der L-Ascorbinsäure). Ähnliche, zuvor durchgeführte Ansätze zur Herstellung der SiO₂@Pt KS-Partikel resultierten meist in inhomogenen Metallschalen mit Schalendicken >18 nm.^[44,46,55-57] Auf den Reaktionsmechanismus und die entscheidenden Parameter zur Synthese homogener Platinschalen wird im Folgenden (Kap. 4.3.4) eingegangen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Fe₃O₄@SiO₂@Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikel

4.1.1 Synthese-Konzept zur Darstellung von Fe₃O₄@SiO₂@Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikeln

Die Synthese der Fe₃O₄@SiO₂@Au KSS-Partikel erfolgte mittels einer inversen Mizellen-Methode (Abbildung 18). Hierfür wurden zunächst Eisenoxidnanopartikel mittels Umsetzung von FeO(OH) in Gegenwart von Ölsäure hergestellt.^[166] Die Hochtemperatursynthese lieferte monodisperse, einkristalline, mit Ölsäure stabilisierte Nanokristalle mit einem Durchmesser von 17 nm, welche superparamagnetisches Verhalten aufwiesen. Die Fe₃O₄-Nanopartikel wurden im zweiten Schritt in inverse Mizellen überführt. Diese fungierten als eine Art Nanoreaktoren für die folgende Beschichtung der Fe₃O₄-Nanopartikel mit SiO₂.^[167,168] Die amorphe SiO₂-Schale der Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel wurde *in situ* durch Zugabe des Silans (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) mit primären Aminogruppen funktionalisiert.^[169] Im darauffolgenden Schritt mussten die sich als Nebenprodukt simultan bildenden SiO₂-Nanopartikel (ohne Fe₃O₄-Kern) sowie das im ~4000 fachen Überschuss vorhandene organische Mizellenmaterial entfernt werden. Dies konnte einerseits mittels Zentrifugation und Redispersion in verschiedenen Lösungsmitteln, aber auch unter der Ausnutzung der superparamagnetischen Eigenschaften der Fe₃O₄ Kerne mittels magnetischer Separation (magnetisierbare Säulen: MACS[®], 25 LS Column) erreicht werden.

Die mit primären Aminen funktionalisierte Fe₃O₄@SiO₂-Nanopartikeloberfläche eröffnete vielfältige Möglichkeiten zur Kopplung unterschiedlichster Nanokristalle. Im Wässrigen konnten durch simples Mischen der Fe₃O₄@SiO₂ mit Goldnanopartikeln^[156] im Ultraschallbad, die Letzteren dicht gepackt kovalent an die Fe₃O₄@SiO₂-Partikeloberfläche gebunden werden.^[6,7,11] Alternativ konnte der Prozess im organischen Medium durchgeführt werden, sodass eine Kopplung organisch stabilisierter Nanokristalle wie Platinnanopartikel,^[170] CdSe/CdS *Quantum Dots*^[171,172] und CdSe/CdS *Quantum Dot/Rods* möglich war. Die in Abbildung 18e dargestellten Fe₃O₄@SiO₂-Au Kern-Schale-Saat-Nanopartikel wurden verwendet, um mittels selektiver reduktiver Abscheidung eines Goldsalzes geschlossene Goldnanoschalen auf die Fe₃O₄@SiO₂ KS-Partikeln aufzuwachsen.

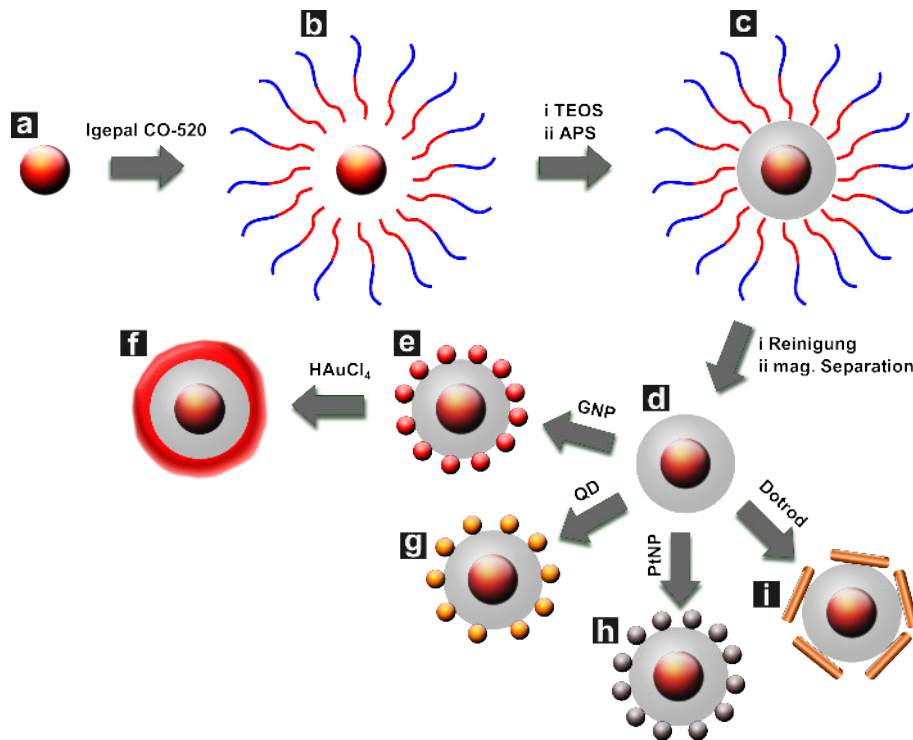


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Herstellung hybrider plasmomagnetischer und magnetisch-fluoreszenter Nanopartikelsysteme. Fe_3O_4 Magnetit-Nanopartikel (a) wurden unter Verwendung eines Emulgators in Mizellen (b) überführt, in welchen sie anschließend mit SiO_2 beschichtet und *in situ* mit APS funktionalisiert wurden (c). Nach dem Entfernen des Mizellenmaterials konnten an die Oberfläche der aminofunktionalisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ KS-Partikel (d) weitere Nanokristalle, wie Goldnanopartikel (e), CdSe/CdS Quantum Dots (g), Platinanopartikel (h) oder auch CdSe/CdS Quantum Dot/Rods (i) kovalent über die Aminofunktion gebunden werden. Im Falle der $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Partikel (e) war es möglich, mittels reduktiver Abscheidung eines Goldsalzes eine geschlossene Goldnanoschale mit einer Schalendicke von ~ 9 nm aufzubauen, wodurch $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ KSS-Partikel (f) erhalten wurden.

4.1.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Kern-Schale-Nanopartikel

Die Synthese von superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln kann variabel gestaltet werden. Die Nanokristalle können mittels Copräzipitation, hydrothormaler Synthese oder auch durch thermische Zersetzung in wässrigen Medien hergestellt werden.^[173–175] Diese sind anschließend zwar direkt im Wässrigen löslich, wiesen meist jedoch eine undefinierte Form und eine breite Größenverteilung auf. Im Gegensatz dazu ermöglicht die thermische Zersetzung von Eisensalzen oder auch Eisenkomplexen in organischen Medien die Herstellung qualitativ hochwertiger Nanokristalle mit perfekt sphärischer Form und engen, leicht zu kontrollierenden Größenverteilungen.^[166,176,177] Die so hergestellten Nanokristalle lassen sich jedoch nicht direkt ins Wässrige transferieren. Diese müssen hierfür zunächst durch Ligandenaustausch, Beschichtungen mit Polymeren oder auch Keramiken mit einer hydrophilen, biokompatiblen Hülle versehen werden.^[178]

Der Fokus der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese sphärischer, monodisperse Partikel, weswegen die Herstellung der Fe_3O_4 -Nanopartikel in 1-Octadecen analog zu der Arbeit von Yu *et al.* erfolgte.^[166] Die Autoren dieser Arbeit untersuchten die Einflüsse der Reaktions-

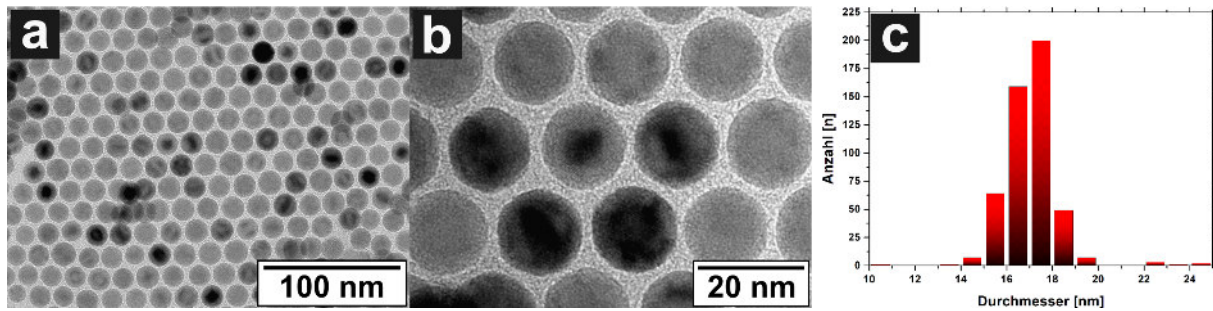


Abbildung 19: TEM-Aufnahmen von Fe₃O₄ Magnetit-Nanopartikeln bei verschiedenen Vergrößerungen (a, b). Eine Auswertung von ~600 Nanopartikeln lieferte das Histogramm (c), wobei die Fe₃O₄ Nanopartikel einen mittleren Durchmesser von 17.0 ± 1.2 nm aufwiesen. Die Standardabweichung des mittleren Durchmessers betrug 7%.

zeit sowie des molaren Verhältnisses der Ölsäure zu FeO(OH) auf den mittleren Durchmesser der resultierenden sphärischen Magnetit-Nanopartikel. Aus den Ergebnissen ging hervor, dass die Reaktionszeit auf eine Stunde begrenzt werden kann, da der Durchmesser der Nanokristalle im weiteren Reaktionsverlauf konstant blieb. Bei Reaktionszeiten oberhalb von einer Stunde war somit lediglich das Verhältnis des Stabilisators Ölsäure zu dem Eisenoxid-Präkursor FeO(OH) ausschlaggebend, um den gewünschten Partikeldurchmesser zu erreichen. Für die in der Abbildung 19 dargestellten Fe₃O₄-Nanopartikel lag dieses Verhältnis bei ~4, womit laut den Literaturangaben Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ~10 nm hätten entstehen müssen. Der mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmter mittlere Durchmesser der Nanokristalle betrug jedoch 17 nm ($\sigma = 7\%$). Die Abweichung des Durchmessers von den Literaturangaben ist auf das modifizierte Herstellungsverfahren zurückzuführen. Das Reaktionsgemisch wurde vor der Nukleation konditioniert, indem es im Ölpumpenvakuum auf 150 °C über mehrere Stunden hinweg geheizt wurde. Diese Prozedur wurde angewandt, um das Kristallwasser aus dem Eisenoxid-Präkursor (FeO(OH)) zu entfernen. Weiterhin wurde während dieses Prozesses das (FeO(OH)) zu Eisenoleat umgesetzt, was durch die Farbänderung der Reaktionssuspension von schwarz zu braun festgestellt werden konnte.^[166] Das dabei freigesetzte Wasser konnte ebenfalls aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dieses war notwendig, da Wasser in dem Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 320 °C ansonsten zu Siedeverzügen und somit zu einer ungleichmäßigen Durchmischung und Temperaturgradienten innerhalb der Reaktionssuspension führt. Beides musste möglichst unterbunden werden, um ein gleichmäßiges Wachstum der Nanokristalle und somit eine enge Größenverteilung zu garantieren. Während der Konditionierung wurde die Temperatur deutlich unterhalb der Nukleationstemperatur (220 °C) belassen, um eine vorzeitige Keimbildung zu unterbinden.^[179]

Die Stöber- und die inverse Mizellen-Methode stellen die beiden üblichen Verfahren zur SiO₂-Beschichtung unterschiedlichster Nanopartikel dar. Im Gegensatz zu der von Stöber *et al.* entwickelten Synthese^[126] eignet sich insbesondere die Methode der inversen Mizellen auch zur Beschichtung von hydrophoben Nanopartikeln in einer Mikroemulsion, wodurch die sonst hydrophoben und teilweise toxischen Nanokristalle mit einer hydrophilen, stabilen, leicht zu funktionalisierenden und biokompatiblen Hülle versehen werden können.^[168]

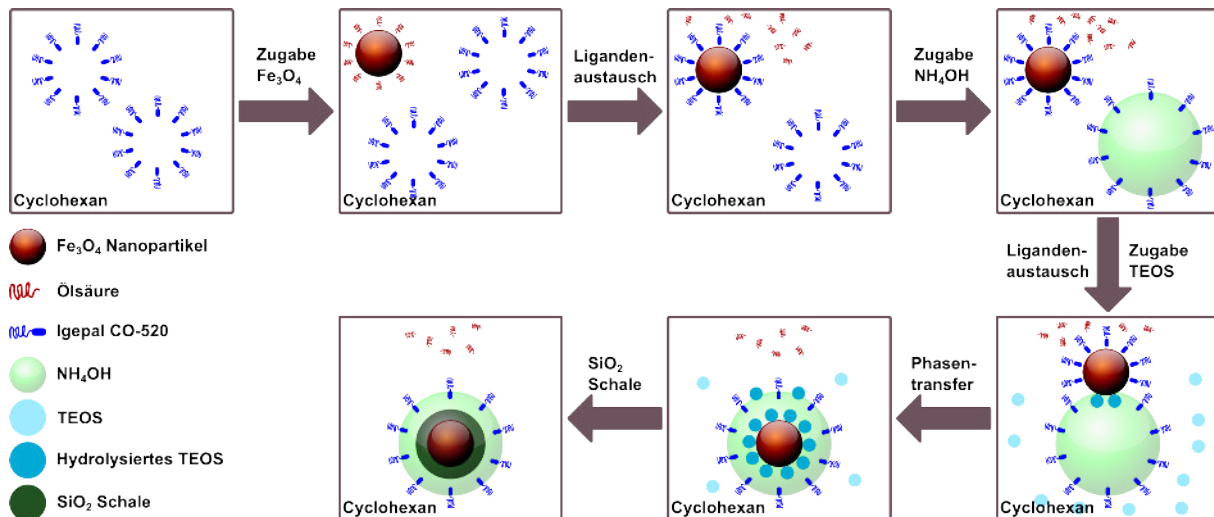


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Bildung der SiO₂-Schale auf der Fe₃O₄-Nanopartikeloberfläche in einer inversen Mizelle. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Ding *et al. Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4572–4580; Copyright (2012) American Chemical Society.^[168]

Die Synthese der Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel erfolgte in einer Mikroemulsion, wobei Cyclohexan als Lösungsmittel und Igepal CO-520 als Emulgator fungierten. Vor der eigentlichen Reaktion wurde das amphiphile Igepal CO-520 unter Ultraschallbehandlung in Cyclohexan gegeben, wodurch sich inverse Mizellen in der Lösung bildeten. Bei diesen weist der hydrophobe Part nach außen, während das Innere der Mizelle hydrophil ist. Es ist daher nicht intuitiv verständlich, wie hydrophobe Nanokristalle in das polare Innere der Mizelle eindringen und dort mit SiO₂ beschichtet werden konnten. Ding *et al.* haben einen Reaktionsmechanismus (Abbildung 20) postuliert, welcher die gleichmäßige Beschichtung hydrophober Fe₃O₄-Nanopartikel mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) darstellt. Der Reaktionsmechanismus ist durch FTIR Spektren gestützt.^[168] In ihren Studien konnte belegt werden, dass in der Emulsion nach der Zugabe der Fe₃O₄-Nanopartikel ein Ligandenaustausch von Ölsäure zu Igepal CO-520 stattfindet. Dieses kann als Alkoholat an die Nanopartikeloberfläche binden. Der Ligandenaustausch ist aufgrund des ausgeprägten Überschusses (4300 fach) an Igepal CO-520 in Relation zu den Fe₃O₄-Nanopartikeln möglich. Das im nächsten Schritt zugegebene NH₄OH reichert sich in den Mizellen an, welche dadurch an Volumen gewinnen. Das daraufhin zugegebene TEOS hydrolysiert an der Öl/Wasser-Phasengrenze, woraufhin es zu einem weiteren Ligandenaustausch von Igepal CO-520 mit hydrolysiertem TEOS kommt. Dieser neue Ligand forciert den Phasentransfer der hydrophoben Fe₃O₄-Nanopartikel in die polare Phase im Inneren der Mizelle. Das an der Phasengrenze hydrolysierende TEOS reichert sich in der Mizelle an der Nanopartikeloberfläche an, bis sich zuletzt eine SiO₂-Schale um das Fe₃O₄-Nanopartikel ausbildet.

Die Herstellung der SiO₂-Schalen auf den Fe₃O₄-Nanopartikeln verlief innerhalb von ~24 Stunden ab. Dies ermöglichte es, die Reaktion mittels Transmissionselektronenmikroskopie zu verfolgen. Hierfür wurden nach 1, 2, 4, 6, 21 und 30 Stunden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mit einem Überschuss an Methanol gequenchet, um die weitere Reaktion von TEOS zu unterbinden. Die TEM-Aufnahmen dieser Proben sind in Abbildung 21 dargestellt.

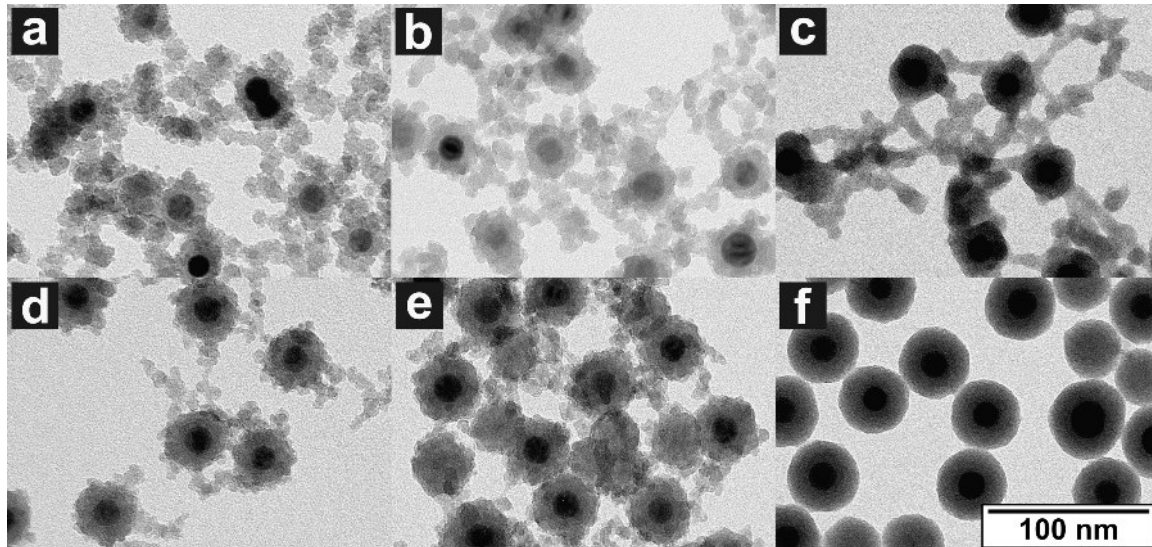


Abbildung 21: TEM-Aufnahmen einer Zeitstudie zur Verdeutlichung der SiO₂-Schalenbildung um Fe₃O₄-Nanopartikel. Hierfür wurden während des Synthesevorgangs Proben aus dem Reaktionsgemisch nach 1 (a), 2 (b), 4 (c), 6 (d), 21 (e) und 30 (f) Stunden entnommen, mit Methanol gequenchet und mittels TEM untersucht.

Bereits nach einer Stunde konnten innerhalb der Mizellen Fe₃O₄-Nanopartikel beobachtet werden. Die Oberfläche dieser Vorstufe war rau. Die dunklen sphärischen Partikel auf den TEM-Aufnahmen sind den Fe₃O₄-Nanopartikeln zuzuordnen. Die unregelmäßigen hellgrauen Partikel stellen lose Aggregate von teilweise hydrolysiertem TEOS dar. Mit voranschreitender Reaktionszeit nahm die Menge an dem anteilig hydrolysiertem TEOS außerhalb der Mizellen ab. Diese Beobachtung legte nahe, dass die partial hydrolysierten, losen TEOS Aggregate langsam durch die Mizellenwand in das Innere der Mizellen diffundierten. Begünstigt durch die hohe NH₄OH-Konzentration innerhalb der Mizellen konnte das TEOS im Inneren vollständig hydrolysieren. Dabei fungierten die gekrümmten, reaktiven Oberflächen der Fe₃O₄-Nanopartikel als eine Art Kristallisationskeim, sodass um diese eine SiO₂-Schale resultierte. Nach 30 Stunden rühren bei Raumtemperatur konnten keine TEOS-Aggregate außerhalb der Mizellen beobachtet werden, diese waren vollständig in das Innere der Mizellen diffundiert und hatten sich an die Fe₃O₄-Partikeloberfläche unter Ausbildung von Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikeln angelagert.

Wie in Abbildung 21 (e, f) gezeigt, konnte bereits während der Bildungsphase der Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel beobachtet werden, dass der Hydrolyseprozess von TEOS nicht ausschließlich in den Mizellen stattfand, in denen sich Fe₃O₄-Kerne befanden. Auch die „kernlosen“ Mizellen, deren Anzahl mit einem Verhältnis von $\sim 2:1$ in Relation zu den mit Fe₃O₄-Nanopartikeln versehenen Mizellen im Überschuss vorlag, fungierten als Nanoreaktoren für reine SiO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 36 nm. Die entsprechenden Fe₃O₄@SiO₂ KS-Partikel aus demselben Ansatz wiesen einen Durchmesser von 68 nm auf. (Abbildung 22a). Die so entstehenden SiO₂-Partikel stellten ein unerwünschtes Nebenprodukt dar, welches jedoch vergleichsweise einfach entfernt werden konnte. Hierfür wurden die superparamagnetischen Eigenschaften der Fe₃O₄-Kerne ausgenutzt. Die Partikelsuspension wurde hierfür auf eine magnetisierbare Säule, welche aus in Polymer eingekapselten superparamagnetischen Beads und

einem Permanentmagneten bestand, gegeben.

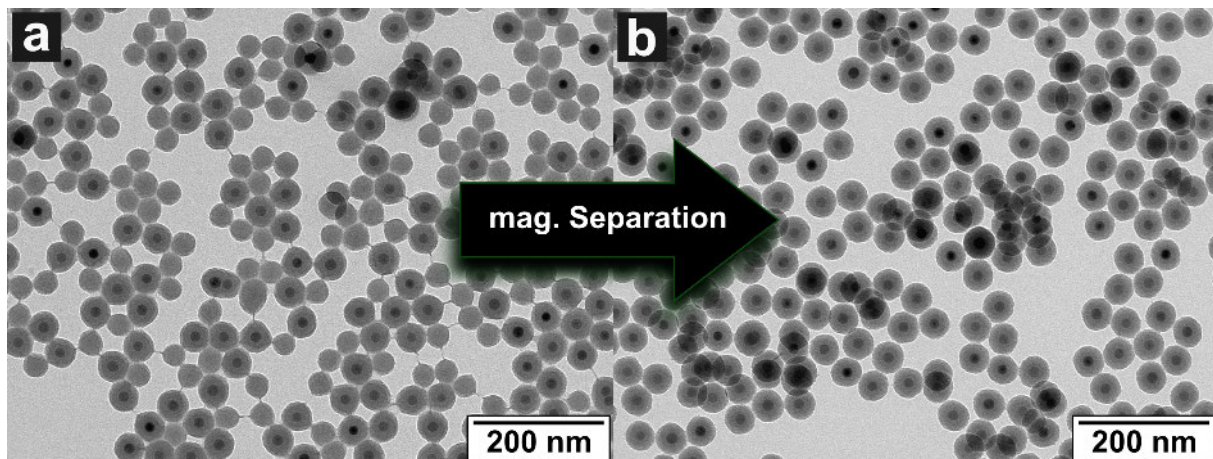


Abbildung 22: TEM-Aufnahmen von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikeln mit einem Fe_3O_4 -Kerndurchmesser von 17.0 nm und einer SiO_2 -Schalendicke von 17.6 nm vor (a) und nach (b) der Reinigung mittels einer magnetisierbaren Säule (MACS[®] Separation Columns, 25 LS).

Dabei reichert sich die superparamagnetischen $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel innerhalb der Säule an, während die nicht magnetischen SiO_2 -Partikel durch Lösungsmittelzugabe abgetrennt werden konnten. Nach dem Entfernen des Permanentmagneten wurde durch weitere Lösungsmittelzugabe eine reine $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikelsuspension gewonnen, was mittels TEM-Aufnahmen (Abbildung 22b) belegt werden konnte.

Die inverse Mizellen-Methode ermöglichte die Herstellung von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikeln mit variablen mittleren Durchmessern im Bereich von 18.8-56.6 nm mit Standardabweichungen des mittleren Durchmessers von 2-6% (Abbildung 23a-c). Die Standardabweichungen nahmen dabei linear mit steigender SiO_2 -Schalendicke ab, was für eine gleichmäßige SiO_2 -Beschichtung der Fe_3O_4 -Nanopartikel spricht. Bei einem Fe_3O_4 -Kerndurchmesser von 17 nm entstanden dementsprechend bei einem 300 fachen molaren TEOS Überschuss in Relation zu der Fe_3O_4 -Nanopartikel-Konzentration SiO_2 -Schalen mit einer Schalendicke von 1 nm. Höhere Überschüsse (1000 fach bzw. 2600 fach) führten zur Abscheidung von SiO_2 -Schalen mit Schalendicken von 9.9 bzw. 19.8 nm auf den Fe_3O_4 -Nanopartikeln. Die maximale Dicke der SiO_2 -Schalen war mit einem Wert vom 20 nm durch die Mizellengröße vorgegeben und konnte auch bei weiterer TEOS-Zugabe nicht überschritten werden. Die Bestimmung der SiO_2 -Schalendicken erfolgte mittels Subtraktion der mittleren Durchmesser der reinen Fe_3O_4 - von den $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikeln. Um verlässliche Ergebnisse garantieren zu können, wurden dabei jeweils ~ 400 Partikel pro Probe analysiert. Die Bestimmung der Schalendicke der dünnsten SiO_2 -Schalen war mittels TEM-Aufnahmen lediglich bedingt durchführbar, da diese nur einen schwach ausgeprägten Kontrast im TEM aufwiesen. Die simultan durchgeführten DLS-Messungen der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel-Suspensionen bestätigten die mittels TEM-Aufnahmen gewonnenen Daten, wobei methodenbedingt um ~ 15 -25% größere mittlere Durchmesser mit dieser Messmethode festgestellt wurden (Abbildung 23e). Nichtsdestotrotz wiesen die einzelnen $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel Suspensionen auch bei den DLS-Messungen enge und monodisperse Größenverteilungen mit einem Polydispersitätsindex von ~ 0.1 auf.

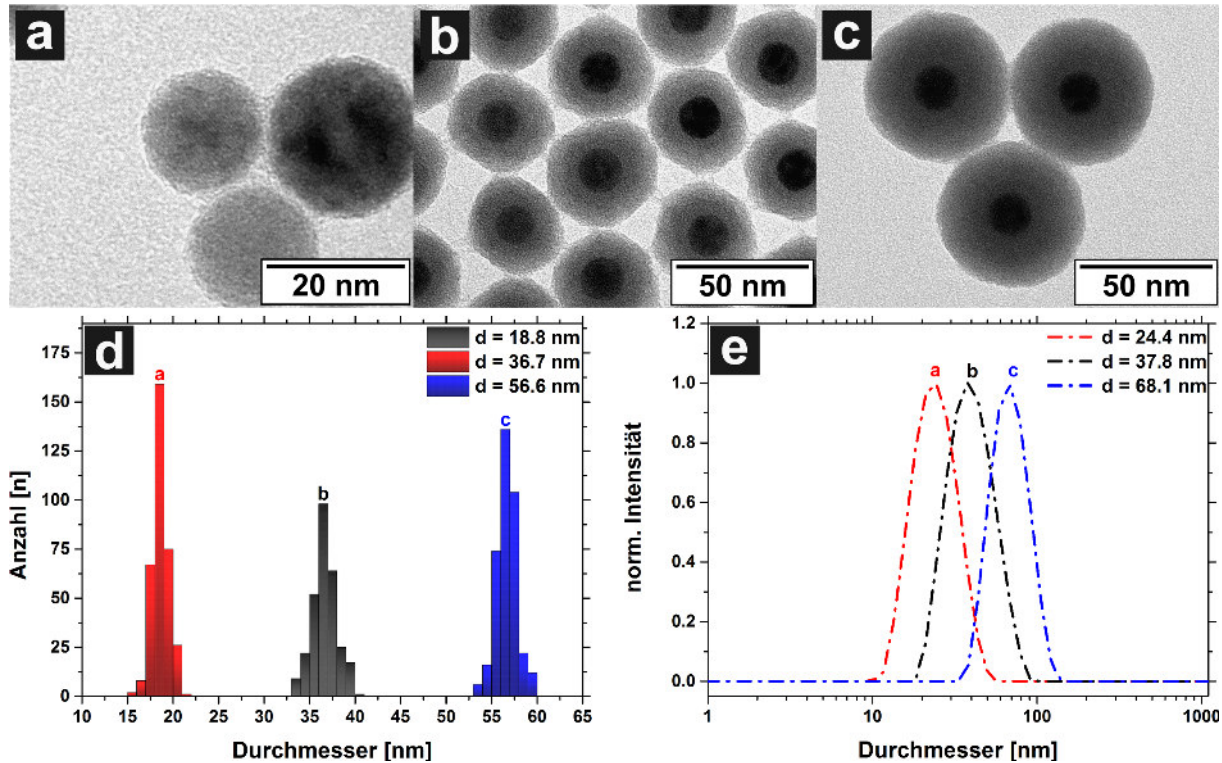


Abbildung 23: TEM-Aufnahmen von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern von 18.8 ± 1.1 nm (a), 36.7 ± 1.5 nm (b) und 56.6 ± 1.1 nm (c) und dementsprechende Größenhistogramme (d). Die SiO_2 Schalendicken betragen 0.9 nm (a), 9.9 nm (b) und 19.8 nm (c). DLS-Messungen (e) der Proben wiesen hydrodynamische Durchmesser der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Partikel von 24.4 nm (a), 37.8 nm (b) und 68.1 nm (c) auf.

Die magnetischen Eigenschaften der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel wurden mittels eines Vibrationsmagnetometers (Princeton 155, Bruker B-E25C 8u) im Feldstärkenbereich bis 11 KOe untersucht (Abbildung 24). Die $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel wiesen bei Raumtemperatur unabhängig von der SiO_2 -Schalendicke superparamagnetisches Verhalten auf und es konnte keine Hysterese der Magnetisierungskurven festgestellt werden. Die Sättigungsmagnetisierung der Fe_3O_4 -Kernpartikel (nicht abgebildet) betrug 34.4 emu/g, wohingegen die Sättigungsmagnetisierungen der mit SiO_2 beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikel mit Werten von 2.7-6.5 emu/g deutlich niedriger ausfielen. Die Auswirkung der Zunahme der SiO_2 -Schalendicke auf die magnetischen Eigenschaften der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel ist in Abbildung 24b dargestellt. Die Sättigungsmagnetisierung der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Partikel stiegen erwartungsgemäß mit steigendem Volumenanteil an magnetischem Material (Fe_3O_4) in der jeweiligen Probe an. Die von Ding *et al.* untersuchten, vergleichbaren $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel ($d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 12$ nm, $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 12\text{-}19$ nm) weisen sowohl für die Fe_3O_4 -Nanopartikel (28 emu/g), als auch für die $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel (2-5 emu/g) ähnliche Sättigungsmagnetisierungen auf.^[168] Es ist ebenfalls eine deutliche Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender SiO_2 -Schalendicke der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Nanopartikel verzeichnet worden. Die Abnahme an prozentualen Volumenanteil an Fe_3O_4 mit steigenden SiO_2 -Schalendicken wird von einer Abnahme von dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Fe_3O_4 -Kernen begleitet. Diese, aufgrund der steigenden interpartikulären Abständen abnehmende Interaktion bedingt den nicht-linearen

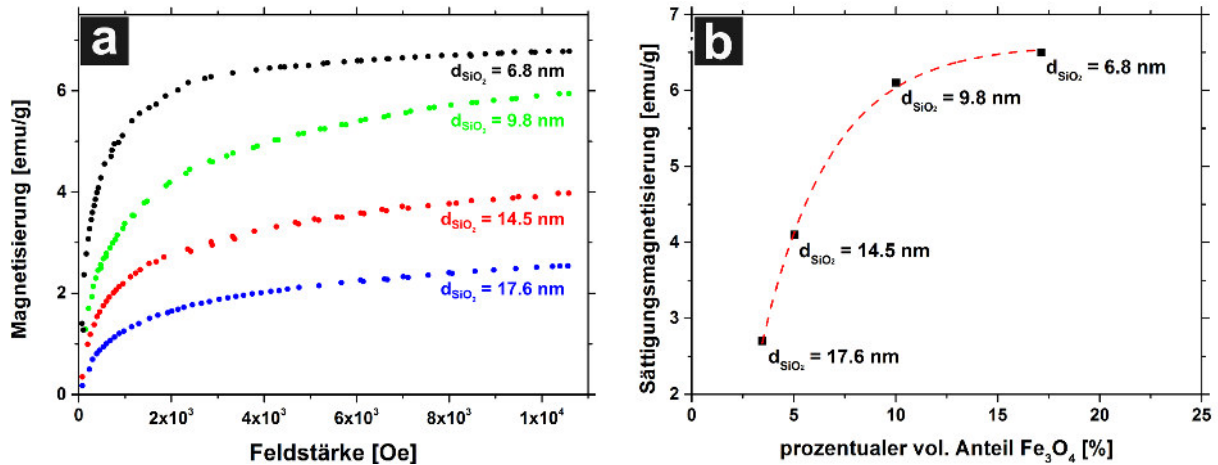


Abbildung 24: Magnetisierungskurven von Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikeln mit einem Fe₃O₄-Kerndurchmesser von 17,0 nm und SiO₂-Schalendicken von 6,8 nm, 9,8 nm, 14,5 nm und 17,6 nm (a). Auftragung der auf die Gesamtmasse der Probe bezogenen Sättigungsmagnetisierungen von 6,5 emu/g, 6,1 emu/g, 4,1 emu/g und 2,7 emu/g gegen die jeweiligen prozentualen Volumenanteile an magnetischem Material (Fe₃O₄) innerhalb der jeweiligen Proben (b).

Verlauf der Kurve in Abbildung 24b.^[180]

4.1.3 Fe₃O₄@SiO₂@Au Kern-Schale-Schale-Nanopartikel

Die mittels der inversen Mizellen-Methode hergestellten Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel ermöglichen die Synthese hybrider plasmomagnetischer Nanostrukturen. Obwohl die beiden Materialien Gold und Eisenoxid in einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur vorliegen, ist das direkte, epitaktische Aufwachsen von Gold auf Fe₃O₄-Nanopartikel praktisch unmöglich, da die Gitterparameter um ~50% voneinander abweichen (Au: 4,1 Å, Fe₃O₄: 8,3 Å).^[181,182] Daher ist eine Art Haftvermittler notwendig, um die beiden Materialien in einer hybriden Nanostruktur zu vereinen. Hierfür können, wie in der Literatur beschrieben, bereits sowohl Polymere als auch SiO₂ eingesetzt werden.^[9,11] Insbesondere das SiO₂ stellt eine vielversprechende Alternative dar, da mit diesem Material homogene, biologisch kompatible und klar definierte Schalen auf Fe₃O₄-Partikel aufgebracht werden können, d.h. der Abstand von Fe₃O₄ zu Gold kann präzise justiert werden, was sowohl für die optischen als auch die magnetischen Eigenschaften der hybriden Strukturen ausschlaggebend sein kann. Einen weiteren entscheidenden Vorteil stellt die simple Funktionalisierbarkeit der SiO₂ Oberfläche dar. Diese erfolgt bei der inversen Mizellen-Methode *in situ* durch Zugabe funktioneller Silane, wie (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS), (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPS) oder N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AEAPTS), wobei die SiO₂-Oberfläche mit primären und sekundären Amino- oder auch Thiofunktionen versehen wird.

Für die Synthese der aminofunktionalisierten Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ KS-Nanopartikel wurden in dieser Arbeit 4,5 Äquivalente AEAPTS, bezogen auf die im vorangegangenen Schritt zur SiO₂-Beschichtung verwendete TEOS Menge, zu der Fe₃O₄@SiO₂ KS-partikelhaltigen Reaktions-suspension gegeben. Die Zugabe erfolgte, wie bereits oben beschrieben *in situ*, nachdem die

SiO₂-Schale durch die Hydrolyse von TEOS gebildet war (nach 30 Stunden Reaktionszeit). Auf eine Analyse der Funktionalisierung wurde in diesem Fall verzichtet, da diese indirekt durch nachfolgende Partikelkopplung beobachtet werden konnte. Der Partikeldurchmesser der Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ KS-Nanopartikel stieg in Relation zu den Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikeln um 0.6 nm bzw. 0.9 nm für die jeweiligen SiO₂-Schalendicken von 0.9 nm bzw. 17.6 nm an, was mittels TEM beobachtet werden konnte. Nach einer intensiven Reinigung der Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Partikel konnten kleine Goldnanopartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ~2 nm auf die aminofunktionalisierte SiO₂-Oberfläche abgeschieden werden. Diese wurden im Vorfeld mittels der von Duff *et al.* beschriebenen Synthese hergestellt.^[156] Die Kopplung der Goldnanopartikel erfolgte elektrostatisch, da die Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium Chlorid (THPC) stabilisierten Goldnanopartikel eine negative, die Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Partikel hingegen im sauren pH-Bereich (pH = 10) eine positive Oberflächenladung aufwiesen.^[11] Der Abscheidungsprozess erfolgte bei Raumtemperatur. Die wässrigen Goldnanopartikel wurden vorgelegt, woraufhin die Zugabe der methanolischen Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ KS-Nanopartikelsuspension während einer Ultraschallbehandlung erfolgte. Diese sollte eine rapide und gleichmäßige Durchmischung der beiden Suspensionen garantieren.

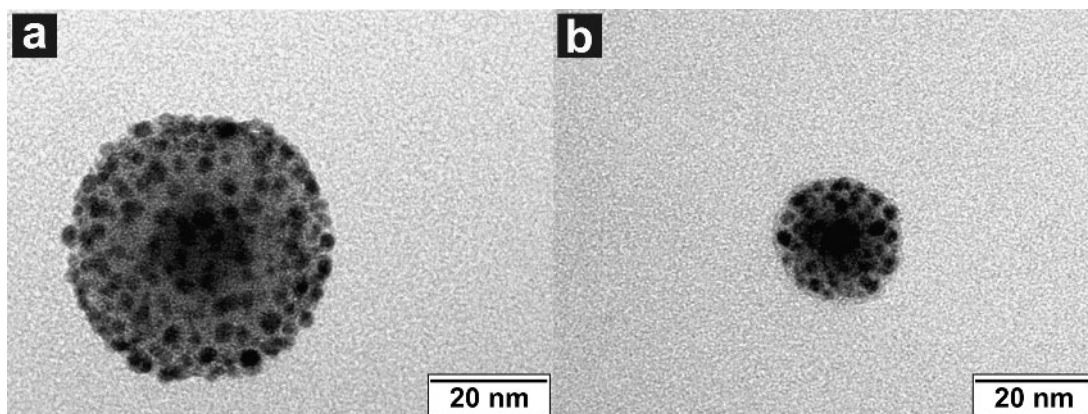


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen von Fe₃O₄@SiO₂-Au Kern-Schale-Saat-Nanopartikeln mit einem Fe₃O₄-Kerndurchmesser von 17.0 nm und SiO₂-Schalendicken von 1.5 nm (a) und 18.5 nm (b). Auf die Oberfläche beider Proben wurden Goldnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ~2 nm abgeschieden. Nach einer magnetischen Reinigung der Fe₃O₄@SiO₂-Au Kern-Schale-Saat-Nanopartikel waren ausschließlich elektrostatisch an die NH₂-funktionalisierte SiO₂-Oberfläche gebundene Goldnanopartikel in den jeweiligen Proben vorhanden.

Die Goldnanopartikel lagen mit einem 2000 fachen Überschuss in Relation zu den Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ KS-Nanopartikeln vor, wodurch die Agglomeration der sich bildenden Fe₃O₄@SiO₂-Au Kern-Schale-Saat-Partikel vermieden werden sollte. Eine möglichst dichte und gleichmäßige Goldnanopartikelverteilung auf der aminofunktionalisierten SiO₂-Oberfläche war entscheidend für das im nächsten Schritt folgende Wachstum der Goldnanoschalen. Dieser Prozess wurde einerseits durch die Ultraschallbehandlung, andererseits aber auch durch die Gegenwart von ~10% v/v Methanol in der Reaktionssuspension optimiert. Hierfür wurden die Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ KS-Nanopartikel suspendiert in Methanol in die wässrige Goldnanopartikelsuspension gegeben. Das Methanol bedingt eine Verminderung der Oberflächenladung der Goldnanopartikel, wodurch eine dichtere Abscheidung dieser auf die Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Kern-Schale-Saat-Partikel gewährleistet werden kann.^[44,155] Zuletzt wurde eine maximal mögliche

Belegungsdichte von $\sim 30\%$ erreicht (Abbildung 25).^[183] Kontrollexperimente mit nicht funktionalisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ KS-Partikeln zeigten keine nennenswerte Goldnanopartikelabscheidung auf der SiO_2 -Oberfläche, was für eine erfolgreiche NH_2 -Funktionalisierung der SiO_2 -Oberfläche spricht. Ähnliche Ergebnisse zur Abscheidung von Goldnanopartikeln auf NH_2 -funktionalisierte SiO_2 -Partikel wurden bereits in der Literatur diskutiert. Die Forschungsgruppe von Oldenburg *et al.* konnte ebenfalls THPC-stabilisierte Goldnanopartikel mit Bedeckungsgraden von 30% auf APS-funktionalisierte SiO_2 -Partikel abscheiden.^[19] Alternativ können auch Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel für die Kopplung verwendet werden, wobei für eine homogene Goldnanopartikelverteilung auf der funktionalen SiO_2 -Partikeloberfläche die Abscheidung ebenfalls im sauren Milieu stattfinden muss.^[6]

Die auf die Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Partikel abgeschiedenen Goldnanopartikel fungierten als Nukleationskeime zur Abscheidung von weiterem Gold. Diese Methode beruhte auf der reduktiven Abscheidung von Gold auf die Oberfläche der Gold-Saat-Partikel und wurde bereits 1998 von Oldenburg *et al.* vorgestellt, wobei diese Forschergruppe Goldschalen auf reine NH_2 -funktionalisierte SiO_2 -Partikel abschied.^[19] Als Goldquelle fungierte dabei das sogenannte K-Gold. Dieses besteht aus einer 1%igen HAuCl_4 Goldlösung, welcher 5.7 Äquivalente K_2CO_3 beigemischt sind. Das Kaliumcarbonat diente zur Kontrolle des pH-Wertes der Lösung. So bildete sich bei einem pH-Wert von ~ 10 der im Wässrigen lösliche Goldkomplex $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ aus. Dieser weist ein im Vergleich zu den weiteren möglichen $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ -Komplexen, deren Bildung von dem Fortschritt der Hydrolyse der Au-Cl Bindung abhängt, das geringste Reduktionspotential auf.^[153] Für die eigentliche reduktive Abscheidung der Goldspezies auf die Gold-Saat-Partikel können unterschiedliche Reduktionsmittel wie NaBH_4 , Formaldehyd oder CO verwendet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Formaldehyd reduzierte nur langsam die wenig reaktive Goldspezies, was eine bessere Kontrolle der Reaktion ermöglichte. Weiterhin lief die Reduktion selektiv auf der katalytisch wirkenden Oberfläche der Gold-Saat-Partikel ab, sodass eine Sekundärnukleation und damit die Bildung von freien Goldnanopartikeln in der Reaktionslösung größtenteils unterbunden werden konnte.

Der Wachstumsgrad bzw. die Schalendicke der Goldnanoschale der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ KSS-Partikel ließen sich über das Verhältnis der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Partikel zu der Menge an zugegebener K-Gold-Lösung justieren. Die in Abbildung 26 dargestellten TEM-Aufnahmen verdeutlichen den Wachstumsprozess. Bei einem molaren Verhältnis von $1 : 2.7 \cdot 10^4$ der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Partikel zu der Au-Ionenkonzentration der zugegebenen K-Gold-Lösung konnte bereits das Wachstum der Gold-Saat-Partikel auf einen Durchmesser von ~ 7 nm beobachtet werden (Abbildung 26b). Wurde die Menge an den $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Partikeln in der Reaktionslösung verringert, so konnte bei dem Verhältnis von $1 : 1.1 \cdot 10^5$ der Übergang zwischen dem Wachstum der einzelnen Saat-Partikel und deren Verschmelzung festgestellt werden (Abbildung 26c). Ab Reaktandenverhältnissen von $1 : 1.1 \cdot 10^6$ bildeten sich fast kontinuierliche Goldnanoschalen mit einer Schalendicke von ~ 9 nm um die $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ KS-Nanopartikel aus (Abbildung 26d). Diese wiesen aufgrund des inselartigen Wachstumsmechanismus eine unregelmäßige Oberflächenstruktur auf, was mit den in der Literatur vorgestellten Forschungsarbeiten übereinstimmte.^[11,50,184–186] Die jüngste, in der Literatur beschriebene Arbeit zeigt die Bildung vergleichsweise homoge-

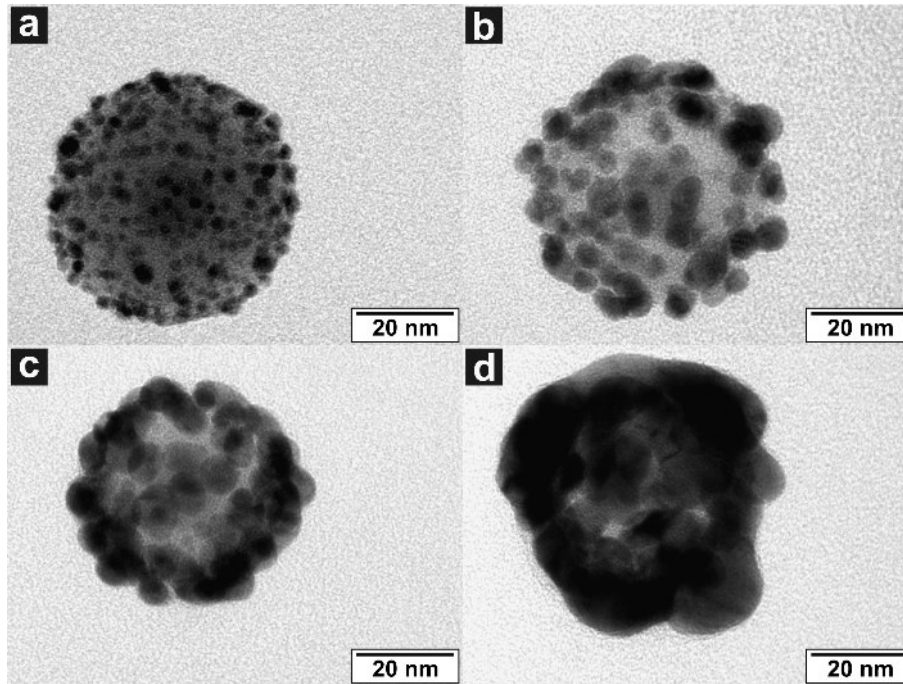


Abbildung 26: TEM-Aufnahmen von $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Nanopartikeln mit einem Fe_3O_4 -Kerndurchmesser von 17.0 nm und einer SiO_2 -Schalendicke von 17.6 nm (a). Durch selektive reduktive Abscheidung von HAuCl_4 auf die Oberfläche der Gold-Saat-Partikel fingen diese an inselartig zu wachsen (b). Sobald diese groß genug waren, kam es zur Verschmelzung der einzelnen Saat-Partikel (c) bis hin zur Ausbildung einer fast vollständigen, asphärischen Goldnanoschale um die $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ KS-Partikel (d).

ner Goldnanoschalen mit einer geringen Oberflächenrauigkeit. Hierbei wird die Bildung der Gold-Saat-Partikel *in situ* vollzogen. Die Gold-Saat-Partikel werden direkt auf die Oberfläche SH-funktionalisierter SiO_2 -Partikel durch Reduktion eines Goldsalzes mit Natriumborhydrid gewachsen. Für das Aufwachsen einer Goldschale mit einer Schalendicke von 22 nm wird L-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verwendet.^[165]

Das Wachstum der Goldnanoschalen konnte ebenfalls mittels UV/Vis-Spektroskopie detektiert werden. Der Übergang von den $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat- zu den $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Au$ KSS-Partikeln war von komplexer Natur. Die optischen Eigenschaften wurden hierbei von drei Faktoren beeinflusst: Größenzunahme der einzelnen Gold-Saat-Partikel, Zusammenwachsen der Gold-Saat-Partikel, wobei inselartige, nicht sphärische plasmonische Strukturen entstanden und die elektrodynamische Interaktion der wachsenden inselartigen Goldstrukturen.^[187] Diese Übergänge konnten mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden (Abbildung 27). Die verwendeten Duff'schen Goldnanopartikel^[156] wiesen aufgrund ihres geringen Durchmessers von ~ 2 nm nur eine schwach ausgeprägte Absorptionsbande mit einer Schulter bei ~ 520 nm auf. Die Abscheidung dieser auf die Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-NH}_2$ KS-Partikel bewirkte eine Rotverschiebung der Plasmonenbande um 15 nm. Sowohl die spektrale Verschiebung als auch die stärkere Ausprägung der Plasmonenbande der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Partikel in Relation zu den reinen Goldnanopartikeln lassen sich über die räumliche Nähe der auf der SiO_2 -Oberfläche dicht gepackten Goldnanopartikel erklären. Diese bedingte eine Dipol-Dipol-Kopplung der Plasmonenschwingungen der einzelnen Goldnanopar-

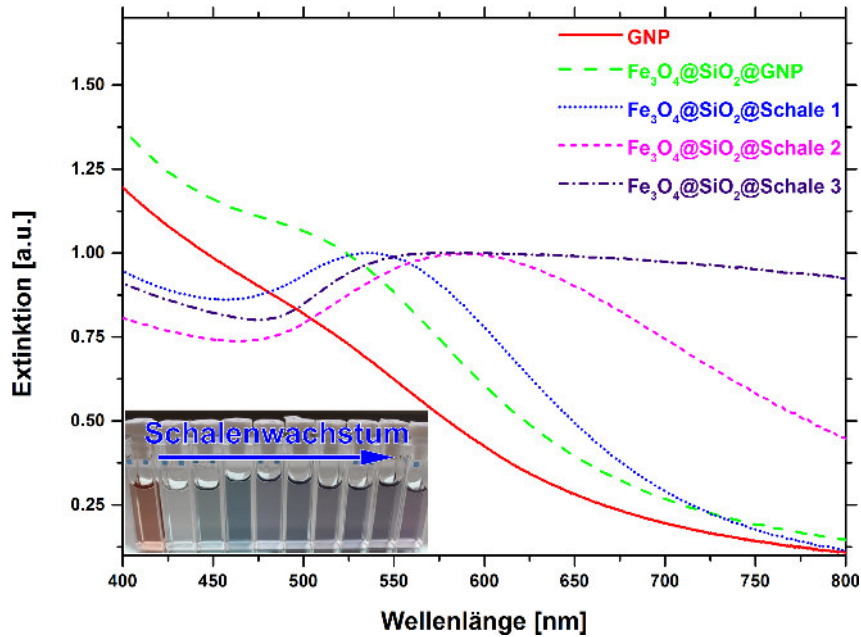


Abbildung 27: UV/Vis-Spektren von Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von ~ 2 nm (*rote Linie*), $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Au Kern-Schale-Saat Nanopartikeln mit einem Fe_3O_4 -Kerndurchmesser von 17.0 nm und einer SiO_2 -Schalendicke von 17.6 nm (*hellgrüne Linie*). Die weiteren UV/Vis-Spektren verdeutlichen das Wachstum der Gold-Saat-Partikel auf der SiO_2 -Oberfläche (*blaue Linie*, entspricht Abbildung 26b), deren Verschmelzung (*magenta-farbene Linie*, entspricht Abbildung 26c) und zuletzt die Ausbildung einer geschlossenen Goldschale mit einer Schalendicke von ~ 9 nm (*violette Linie*, entspricht Abbildung 26d) der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Au$ KSS-Nanopartikel. Der Einsatz zeigt eine photographische Aufnahme der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Au Kern-Schale-Saat-Nanopartikelsuspension (*links*) sowie das voranschreitende Wachstum der Gold-Saat-Partikel bis hin zur Bildung einer geschlossenen Goldschale (*rechts*) mit einem Farbwechsel von braun über blau bis nach violett.

tikel, woraus die beobachtete gesteigerte Intensität und die Rotverschiebung der Plasmonenbande resultierten.

Durch die unterschiedlichen molaren Verhältnisse der $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Au Kern-Schale-Saat-Partikel zu der K-Gold-Lösung konnten variable Wachstumsgrade der Gold-Saat-Partikel erreicht werden. Das blaue UV/Vis-Spektrum (Abbildung 27) entsprach den TEM-Aufnahmen aus Abbildung 26b. Die Rotverschiebung der Absorptionsbande auf den Wert von 537 nm korrelierte mit den TEM-Aufnahmen, welche hauptsächlich ein Wachstum der Goldnanopartikel auf einen Durchmesser von ~ 7 nm zeigten. Bei einer Verschiebung der Reaktandenverhältnisses zugunsten des K-Goldes konnte eine stärker ausgeprägte Rotverschiebung auf einen Wert von 590 nm im UV/Vis-Spektrum detektiert werden (Abbildung 27, magenta-farbenes Spektrum). Dies konnte nicht mehr lediglich durch das Größenwachstum der einzelnen Saat-Partikel bedingt sein, da auch eine Verschmelzung dieser zu inselartigen Strukturen stattfand (entspricht der TEM-Aufnahme in Abbildung 26c). Gleichzeitig wurde ebenfalls eine deutliche Verbreiterung der Bande festgestellt. Diese war für die letztendlich entstandenen durchgehenden Goldnanoschalen (Abbildung 26d) am stärksten. Hier konnte kein klares Maximum mehr bestimmt werden. Dies rührte von der Ausbildung einer geschlossenen Schale, welche inhomogen war, d.h. die durchschnittliche Schalendicke von ~ 9 nm wies eine ausgeprägte Rauigkeit auf, woraus eine starke Verbreiterung der Plasmonenbande resultierte. Das Wachstum von Goldnanoschalen auf SiO_2 -Partikeloberfläche wurde bereits in der Arbeit von der Forschungsgruppe

Sauerbeck *et al.* untersucht, wobei eine ähnliche Korrelation zwischen den Wachstumsgraden der Goldnanoschalen und den UV/Vis-Spektren der jeweiligen $\text{SiO}_2\text{@Au}$ -Strukturen festgestellt werden konnte.^[187]

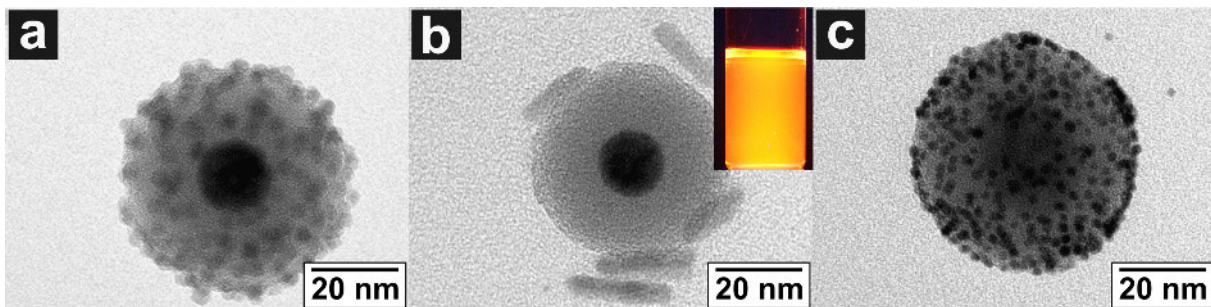


Abbildung 28: TEM-Aufnahmen von $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-CdSe/CdS}$ (*Quantum Dots*) (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-CdSe/CdS}$ (*Quantum Dot/Rods*) (b) und $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-Pt}$ (c) Kern-Schale-Satellit-Nanopartikeln. Die TEM-Aufnahmen erfolgten von magnetisch gereinigten Proben, sodass alle auf der SiO_2 -Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ KS-Nanopartikel beobachteten Nanokristalle kovalent gebunden sein mussten. Der Einschub zeigt eine magnetisch gereinigte, stark fluoreszierende Suspension der $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-CdSe/CdS}$ (*Quantum Dot/Rods*) Kern-Schale-Satellit-Nanopartikel.

Die funktionelle Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-NH}_2$ KS-Partikel ermöglicht abgesehen von Goldnanopartikeln, auch eine Kopplung weiterer Nanostrukturen, welche ebenfalls eine Affinität zur Bindung an Aminofunktionen aufweisen (Abbildung 28). Aufgrund der Löslichkeit der Satellit-Partikel konnte diese jedoch nur im organischen Medium realisiert werden. Sowohl die Abscheidung als auch die Reinigung erfolgten daher in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren eignete sich letztendlich nicht nur zur Synthese von plasmomagnetischen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@Au}$ KSS-, sondern auch zur Herstellung von magnetisch-fluoreszenten $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-CdSe/CdS}$ (*Quantum Dots*) und $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-CdSe/CdS}$ (*Quantum Dot/Rods*) Kern-Schale-Satellit-Partikeln (Abbildung 28a und b). Diese wiesen nach der Kopplung weiterhin eine ausgeprägte Fluoreszenz auf (Abbildung 28, Einschub). Die Quantenausbeute dieser Partikel konnte jedoch aufgrund einer starken Trübung der Partikelsuspensionen nicht verifiziert werden. Die Herstellung vergleichbarer magnetisch-fluoreszenter $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@QD}$ Kern-Schale-Satellit-Partikel wurde 2015 von Kyeong *et al.* vorgestellt. Jedoch wurden hierfür SH-funktionalisierte $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ KS-Partikel verwendet. Die nativen Liganden der CdSe@CdS@ZnS QD-Partikel wurden durch die auf der SiO_2 -Partikeloberfläche lokalisierten Thiolfunktionen ausgetauscht, sodass die QD-Partikel kovalent gebunden werden konnten.^[188] Die Verwendung von SiO_2 zur Kopplung von Eisenoxidnanopartikeln mit CdSe/CdS (*Quantum Dot/Rods*) ist bislang nicht literaturbekannt. Jedoch können die beiden Komponenten in einem Emulsionspolymerisationsverfahren mit Polystyrol als Haftvermittler in einer hybriden Nanostruktur kombiniert werden. Dabei bilden sich methodenbedingt jedoch im Vergleich zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit undefiniertere Strukturen. Sowohl die Anzahl an Fe_3O_4 -Partikel als auch der CdSe/CdS (*Quantum Dot/Rods*) in einem Kompositpartikel kann nicht präzise gesteuert werden. Auch der Abstand zwischen den Fe_3O_4 -Partikeln und den CdSe/CdS (*Quantum Dot/Rods*) kann nur bedingt durch die Polymermatrix justiert werden.^[189]

Auch die Synthese der für katalytische Zwecke relevanten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Pt}$ Kern-Schale-Satellit-Partikel konnte mit dem vorgestellten Verfahren ermöglicht werden (Abbildung 28c). Solche hybriden Nanostrukturen weisen aufgrund der abgeschiedenen Platinnanopartikel eine katalytisch aktive Oberfläche auf. Der magnetische Fe_3O_4 -Kern kann zur Separation der Partikel genutzt werden, womit sich diese Nanokomposite für den Einsatz als recyclebare Katalysatoren eignen.^[190–192]

4.2 Au@SiO₂ Kern-Schale-Partikel

4.2.1 Synthese-Konzept zur Darstellung von Au@SiO₂ Kern-Schale-Nanopartikeln

Die Synthesestrategie zur Herstellung von Au@SiO₂ KS-Nanopartikeln ist in Abbildung 29 dargestellt.

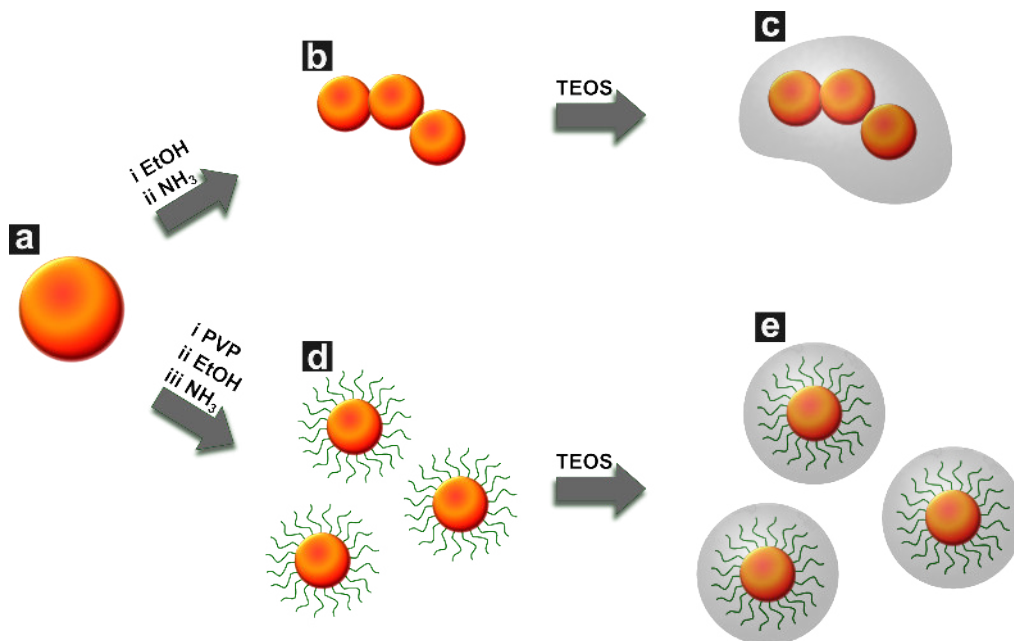


Abbildung 29: Schematische Darstellung der synthetischen Prozedur zur Herstellung der Au@SiO₂ KS-Nanopartikel. Hierfür mussten die zunächst in wässriger Phase hergestellten Goldnanopartikel (a) mit einer SiO₂-Schale versehen werden. Wurden die Partikel ohne eine Modifikation in die alkoholische Phase überführt, kam es zur Agglomeration der Partikel (b), sodass letztendlich diese Aggregate beschichtet wurden (c). Wenn die Goldnanopartikel vor der Überführung in die alkoholische Phase mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) behandelt wurden, konnte die Agglomeration vermieden werden (d), sodass einzelne Goldnanopartikel mit SiO₂ beschichtet werden konnten (e).

Es werden zunächst Goldnanopartikel nach der Turkevich-Methode präpariert.^[21] Diese liegen nach der Synthese im wässrigen Medium vor und sind durch Citrat elektrostatisch stabilisiert. Die Beschichtung der Goldnanopartikel mit SiO₂ erfordert die Überführung dieser in ein Wasser/Ethanol-Gemisch, welchem NH₄OH zugesetzt wird. Diese, für die Stöber-Synthese notwendigen Bedingungen, verursachen im Fall der nicht vorbehandelten Goldnanopartikel die Agglomeration der Partikel, da diese im alkoholischen Medium nicht ausreichend durch das Citrat stabilisiert sind (Abbildung 29b). Dieser Agglomerationsprozess konnte sofort nach

der Überführung der Partikel in das Reaktionsmedium durch die Änderung der Farbe der Goldnanopartikelsuspension von rot nach violett beobachtet werden. Der darauf folgende Beschichtungsprozess wird durch die Zugabe des SiO_2 -Präkursors TEOS eingeleitet und resultiert in Partikeln, welche mehr als einen Goldkern und teilweise eine undefinierte Form aufweisen (Abbildung 29c).

Das Problem der mangelhaften Stabilisierung der Partikel im Reaktionsmedium und die nur schwach ausgeprägte Affinität von TEOS zu der Goldnanopartikeloberfläche kann durch die Verwendung des Polymers PVP behoben werden. Dieses wird vor der Überführung der Goldnanopartikel in das alkoholische Medium auf diesen abgeschieden und sorgt einerseits für eine ausreichende Stabilisierung der Nanokristalle, andererseits wirkt sich das Polymer positiv auf das Aufwachsen der SiO_2 -Schalen aus, sodass diese homogen und mit variabel kontrollierbaren Schalendicken abgeschieden werden können.

4.2.2 Goldnanopartikel

Für die Synthese der Au@SiO_2 KS-Nanopartikel werden zunächst Goldnanopartikel hergestellt. Die Synthese erfolgte in der vorliegenden Arbeit nach der von Enüstün und Turkevich entwickelten Methode.^[21] Diese Methode der Goldnanopartikelherstellung ist aus mehreren Gründen sehr populär. Sie verläuft unkompliziert und liefert vergleichsweise monodisperse Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel mit variablen Durchmessern, wobei der Citrat-Ligand sich anschließend einfach durch amin- bzw. thiolhaltige Liganden sowie Polymere austauschen lässt.^[193,194]

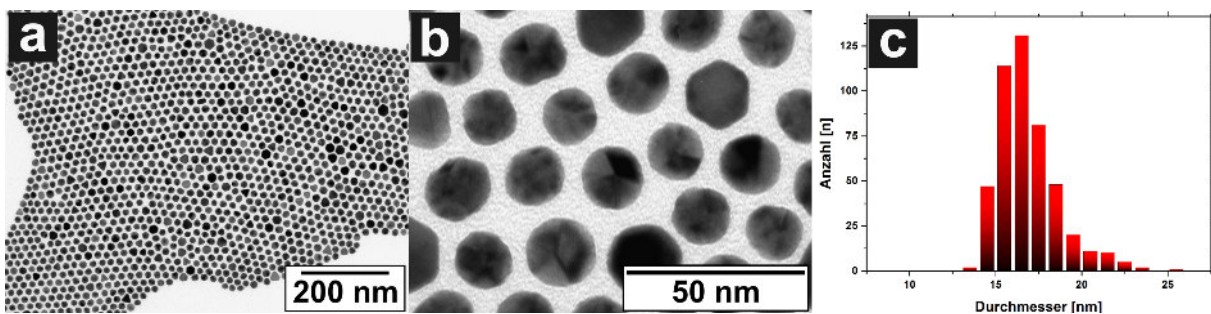


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen von Goldnanopartikeln bei verschiedenen Vergrößerungen (*a*, *b*). Eine Auswertung von ~ 600 Nanopartikeln lieferte das Histogramm (*c*) mit einem mittleren Goldnanopartikeldurchmesser von 16.7 ± 1.7 nm sowie einer Standardabweichung von 10%.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (Abbildung 30) der in dieser Arbeit hergestellten Goldnanopartikel zeigten eine polykristalline Struktur. Der mittlere Durchmesser der Goldnanopartikel betrug 16,7 nm mit einer Standardabweichung von $\sim 10\%$. Die Form der Goldnanokristalle war größtenteils sphärisch. Ein geringer Anteil der Nanopartikel von $\sim 4\%$ wies andere Formen, z.B. trigonal bipyramidale oder andere Polyedergeometrie, auf. Die für die Synthese entscheidenden Parameter sind die in der Reaktionslösung vorliegende Goldspezies und die Konzentration an intermediativ gebildetem Acetondicarboxylat.^[195] Die Goldsäure, welche als Präkursor dient, kann dabei je nach pH-Wert der Reaktionslösung als AuCl_4^- im

Sauren bis hin zum $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ im Basischen vorliegen. Mit steigendem Hydrolysegrad der Au-Cl-Bindung nimmt dabei die Reaktivität der Goldspezies ab. Das Acetondicarboxylat bildet sich während der Oxidation des Natriumcitrats in der Reaktionslösung und ist in der Lage, polymolekulare Konstrukte auszubilden, welche die sich als Zwischenprodukt bildende Goldspezies $\text{Au}(\text{I})\text{Cl}$ komplexieren können. Nach der Disproportionierung des $\text{Au}(\text{I})\text{Cl}$ zu $\text{Au}(\text{III})\text{Cl}_3$ und Au^0 kommt es zur Nukleation und anschließendem Wachstum der Goldnanokristalle.

Die jüngsten Arbeiten von Schulz *et al.* demonstrieren, wie der pH-Wert und die Konzentration an Acetondicarboxylat in der Reaktionssuspension die Qualität (Form und Größenverteilung) der sich bildenden Goldnanopartikel beeinflussen kann.^[195] Um reproduzierbar sphärische Partikel mit konstantem Durchmesser und einer minimalen Standardabweichung mit Werten von <6% zu erreichen, muss ein konstanter pH-Wert von ~ 5.5 eingestellt werden, was durch ein Puffersystem bestehend aus 75% Natriumcitrat und 25% Zitronensäure gelöst wird. Außerdem wird die Synthese invers durchgeführt, d.h. die Natriumcitrat-Lösung wird vorgelegt und erhitzt, wobei die Konzentration an Acetondicarboxylat durch thermisch induzierte Oxidation erhöht wird. Zuletzt sorgt die Anwesenheit von zugegebener Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) für eine verbesserte Formkontrolle. Dieses ist in der Lage, als Verunreinigung in der Lösung vorliegende Fremdmetallionen zu komplexieren und somit deren störenden Einfluss auf die Nukleation und das Wachstum der Goldnanokristalle zu unterbinden.

4.2.3 Au@SiO₂ Kern-Schale-Nanopartikel

Vor dem Beschichten der Goldnanopartikel mit SiO₂ mussten diese mit einem Polymer, dem Polyvinylpyrrolidon (PVP), funktionalisiert werden, welches einerseits die Partikel in alkoholischen Medien stabilisiert und andererseits eine Anlagerung von SiO₂ begünstigt. Die reversible und lediglich schwach ausgeprägte Bindung des PVP an die Goldnanopartikeloberfläche erfolgt über den Sauerstoff der Carbonylfunktionen.^[196] Aus diesem Grund müssen die PVP-funktionalisierten Partikel zügig nach der PVP-Abscheidung auf die Goldnanopartikel mit SiO₂ beschichtet werden. Rodríguez-Fernández *et al.* konnten in ihrer Arbeit zeigen, dass Polyvinylpyrrolidon sich hervorragend für diese Aufgabe eignet.^[34] Die beiden entscheidenden Parameter für das nachfolgende Aufbringen einer SiO₂-Schale auf die PVP-funktionalisierten Goldnanopartikel stellen dabei das molekulare Gewicht des Polymeren und seine Konzentration dar. Niedermolekulares PVP mit molaren Massen unterhalb von $M_W = 10000$ g/mol führt zu einer Agglomeration der Edelmetallnanopartikel im alkoholischen Medium, da die sterische Abschirmung dieser nicht ausreichend ist, um die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln zu übertreffen. Dieser Effekt wird bei höhermolekularem PVP mit $M_W > 24000$ g/mol nicht mehr beobachtet. Die Konzentration des PVPs auf der Nanopartikeloberfläche muss ebenfalls hoch genug sein, um eine ausreichende sterische Abschirmung zu gewährleisten und wird auf einen Wert von mindestens 80 Moleküle/nm² eingestellt. Geringere Konzentrationen an PVP auf der Nanopartikeloberfläche führen anderenfalls zur Agglomeration der Goldnanopartikel. Dieser Agglomerationseffekt kann jedoch im Gegensatz zu der üblicherweise auftretende Agglomeration nicht funktionalisierter Goldnanopartikel gezielt zur Herstellung von z.B. Di-

meren oder Trimeren, also von Au@SiO₂ KS-Partikeln mit einer definierten Kernanzahl, angewandt werden.^[35]

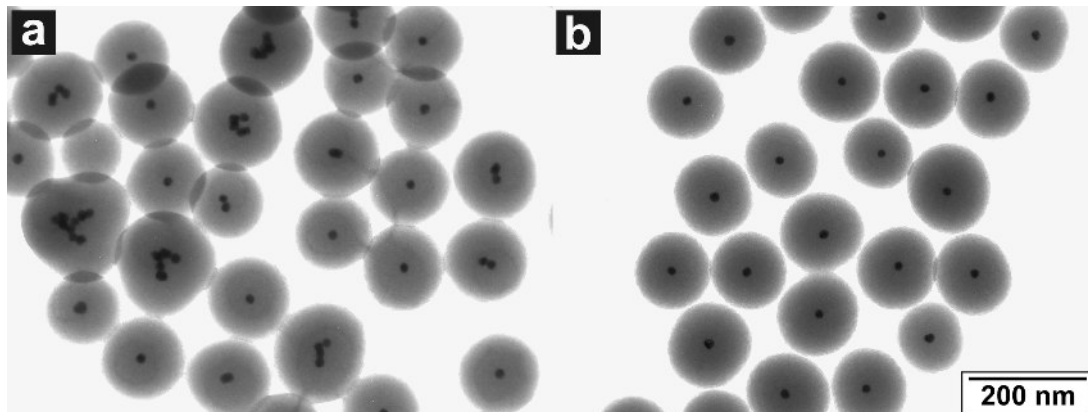


Abbildung 31: TEM-Aufnahmen von Au@SiO₂ KS-Nanopartikeln. Die Synthese erfolgte unter Stöber-Bedingungen,^[126] wobei die Citrat-stabilisierten Goldnanopartikel direkt ohne weitere Reinigungs- bzw. Funktionalisierungsschritte verwendet wurden (a). Eine der SiO₂-Beschichtung vorgelagerte PVP Funktionalisierung lieferte einzeln, mit SiO₂ verkapselte Goldnanopartikel (b).

Vor der SiO₂-Beschichtung der Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 16.7 nm wurde in dieser Arbeit Polyvinylpyrrolidon mit $M_W > 25000$ g/mol zwecks Funktionalisierung verwendet. Hierfür wurden die Partikel mit einem Überschuss von ~ 200 Moleküle/nm², bezogen auf die Gesamtoberfläche aller Goldnanopartikel, in der Reaktionslösung im Ultraschallbad versetzt. Das nicht an der Partikeloberfläche gebundene Polymer wurde anschließend mittels Zentrifugation und Redispersion in Wasser aus der Lösung entfernt. Zuletzt wurden die PVP-funktionalisierten Partikel mit Ethanol und NH₄OH versetzt, wonach zügig TEOS zugegeben wurde, um den Beschichtungsprozess einzuleiten. Um eine möglichst gleichmäßige SiO₂-Schale auf den Goldnanopartikeln aufzubringen und gleichzeitig eine Sekundärnukleation von reinen SiO₂-Partikeln zu unterbinden, wurde das TEOS mittels einer Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 20 μ L/Stunde in die Reaktionslösung gegeben. Um die Auswirkungen des Polymers auf den Beschichtungsprozess zu untersuchen, wurde ein Kontrollversuch durchgeführt, bei dem nicht-funktionalisierte Goldnanopartikel verwendet wurden. TEM-Aufnahmen zeigten dabei eine, der eigentlichen SiO₂-Beschichtung vorgelagerte Agglomeration der Partikel (Abbildung 31a), welche durch die mangelnde Stabilisierung durch das Citrat im Alkoholischen bedingt war. Daraus resultierten Au@SiO₂ KS-Nanopartikel, welche größtenteils mehr als einen Goldkern aufwiesen. Mit PVP funktionalisierte Goldnanopartikel waren hingegen ausreichend sterisch stabilisiert, sodass in den TEM-Aufnahmen lediglich einzeln, mit SiO₂ beschichtete Au@SiO₂ KS-Nanopartikel beobachtet werden konnten (Abbildung 31b).

Diese Methode ermöglichte die Herstellung von Au@SiO₂ KS-Nanopartikeln, wobei die SiO₂-Schalendicke über das Verhältnis der sich in der Reaktionslösung befindenden Goldnanopartikel zu dem zugegebenem TEOS variiert werden konnte. Bei einem $2 \cdot 10^6$ fachen molekularen Überschuss an zugegebenem TEOS in Relation zu der Stoffmenge an Goldnanopartikeln in der Reaktionslösung bildeten sich Au@SiO₂ KS-Nanopartikel mit einer SiO₂-Schalendicke von 16.7 nm. Eine Erhöhung des Überschusses an TEOS auf $1.1 \cdot 10^7$ bzw. $3.6 \cdot 10^7$ resultier-

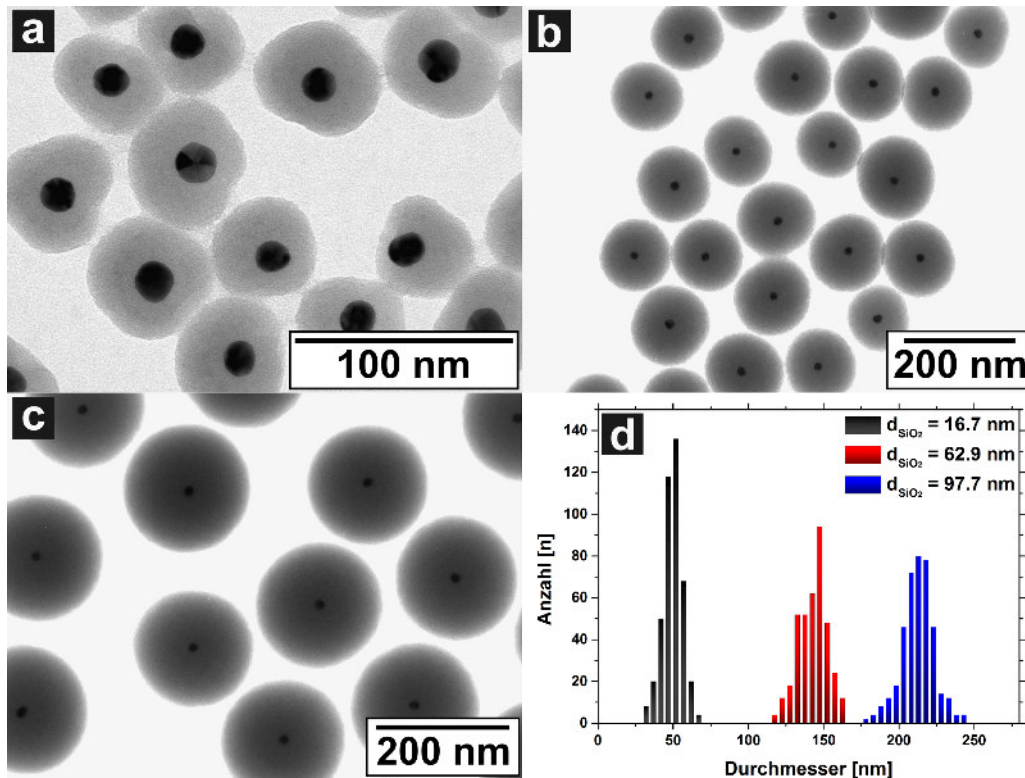


Abbildung 32: TEM-Aufnahmen von Au@SiO₂ KS-Nanopartikeln mit einem Goldkerndurchmesser von 16.7 ± 1.7 nm und Gesamtpartikeldurchmessern von 50.3 ± 6.5 nm (a), 142.6 ± 9.8 nm (b) und 212.2 ± 10.7 nm (c). Die Subtraktion des mittleren Kerndurchmessers von den Gesamtpartikel Durchmessern ergab die jeweiligen SiO₂-Schalendicken von 16.7 nm (a), 62.9 nm (b) und 97.7 nm (c). Für die Größenhistogramme der jeweiligen Partikelchargen (d) wurden jeweils ~ 500 Nanopartikeln pro Probe vermessen.

te in SiO₂-Schalendicken von 62.9 nm bzw. 97.7 nm. Im Gegensatz zu den SiO₂ Schalen der Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel waren die Ausmaße der SiO₂-Schalen nicht durch eine als Templat fungierende Mizelle limitiert. Größere SiO₂-Schalendicken waren durch weitere Zugabe an TEOS zugänglich. Die Standardabweichungen der mittleren Durchmesser der Au@SiO₂ KS-Nanopartikel bewegten sich im Bereich von 13% für die dünnen bis hin zu 5% für die dicken SiO₂-Schalen.

Die höheren Standardabweichungen des mittleren Durchmessers für die dünnen SiO₂-Schalen hingen mit den in diesem Fall unregelmäßigen SiO₂-Schalen zusammen. TEM-Aufnahmen (Abbildung 32a) belegen diese Inhomogenität, wobei die Schalen eine vom Sphärischen abweichende Form aufwiesen und der Goldkern dieser Au@SiO₂ KS-Partikel nicht immer zentriert vorlag. Je dicker die SiO₂ Schalen wurden, desto homogener war das Erscheinungsbild (Abbildung 32b und c). Diese, besonders bei dünnen SiO₂-Schalen der Au@SiO₂ KS-Nanopartikel stärker ausgeprägte Inhomogenität, hängt mit dem Mechanismus der SiO₂-Schalenbildung zusammen. Dieser wurde von Ye *et al.* mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie untersucht.^[197] Es wurde dabei festgestellt, dass das TEOS nach der Zugabe in die Reaktionslösung sofort zu hydrolysieren anfängt, wobei sich instabile, aus partial hydrolysiertem TEOS bestehende Oligomere bzw. Primärpartikel bilden. Diese lagern sich anschließend an die Oberfläche der Goldnanopartikel an. Die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Konzentration

an NH_4OH und Wasser in der Reaktionslösung, bestimmen den Hydrolyseprozess und damit die Größe der sich bildenden Primärpartikel. Dies macht sich insbesondere bei dünneren SiO_2 -Schalen bemerkbar. Mit steigender SiO_2 Schalendicke werden die Fehlstellen der SiO_2 Schalen immer weiter aufgefüllt, sodass diese ab Schalendicken von ~ 60 nm ein in den TEM-Aufnahmen homogeneres Bild aufweisen.

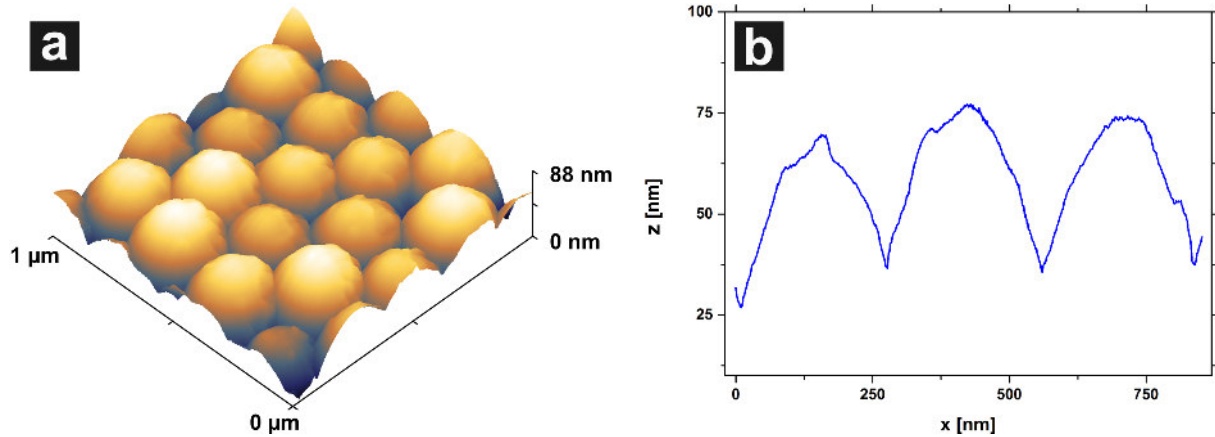


Abbildung 33: Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Aufnahme von einem Partikelfilm bestehend aus Au@SiO_2 KS-Partikeln mit einem Goldkerndurchmesser von 16.7 ± 1.7 nm und einer SiO_2 -Schalendicke von 97.7 nm (a). Ein Linienprofil über drei Au@SiO_2 KS-Partikel (b). Die AFM-Messung erfolgte in einem Scanbereich von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ im *Intermittent Contact* Modus.

Die Au@SiO_2 KS-Nanopartikel mit einer SiO_2 -Schalendicke von 97.7 nm wurden verwendet, um daraus einen Film auf einem Si-Wafer herzustellen. Dieser wurde anschließend mittels AFM untersucht, um die Morphologie und Rauigkeit der Au@SiO_2 KS-Partikel festzustellen. Zur Filmherstellung wurden 50 μL der ethanolischen Partikelsuspension auf einen im Plasma-cleaner gereinigten Si-Wafer ($1 \times 1 \text{cm}^2$) gegeben. Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels bildete sich ein homogener Film. Dieser konnte nach dem vollständigen Trocknen mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht werden. Die AFM-Aufnahme (Abbildung 33a) des Films zeigte eine ungleichmäßige Morphologie der äußeren SiO_2 -Schale, welche in den TEM-Aufnahmen aufgrund der geringen Dichte von amorphem SiO_2 nicht beobachtet werden konnte. Die Rauigkeit der Au@SiO_2 -Partikeloberfläche konnte durch die Auswertung von Linienprofilen (Abbildung 33b) des Films mit einem Wert von ~ 3 nm bestimmt werden. Um die Qualität der dünnen SiO_2 -Schalen zu erhöhen, müsste die Größe der sich bildenden Primärpartikel verringert werden, was z.B. durch eine niedrigere Konzentration an NH_4OH in der Reaktionssuspension möglich wäre. Weitere Experimente in diese Richtung wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Um einen Eindruck über die Qualität der Gesamtheit der einzelnen Au@SiO_2 KS-Nanopartikelchargen zu erhalten, wurden diese mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert (Abbildung 34a). Sowohl die gemessenen hydrodynamischen Durchmesser der wässrigen Goldnanopartikel als auch die der ethanolischen Au@SiO_2 KS-Nanopartikel wichen erwartungsgemäß von den mittels TEM-Aufnahmen bestimmten Durchmessern ab, wobei die hydrodynamischen Durchmesser der Au@SiO_2 KS-Partikel mit Werten von 59 nm, 164 nm und 255 nm um $\sim 17\%$ höher, als die mittels TEM bestimmten, lagen. Alle vermessenen Partikelchargen lagen monodispers vor

und wiesen einen niedrigen Polydispersitätsindex von ~ 0.1 auf.

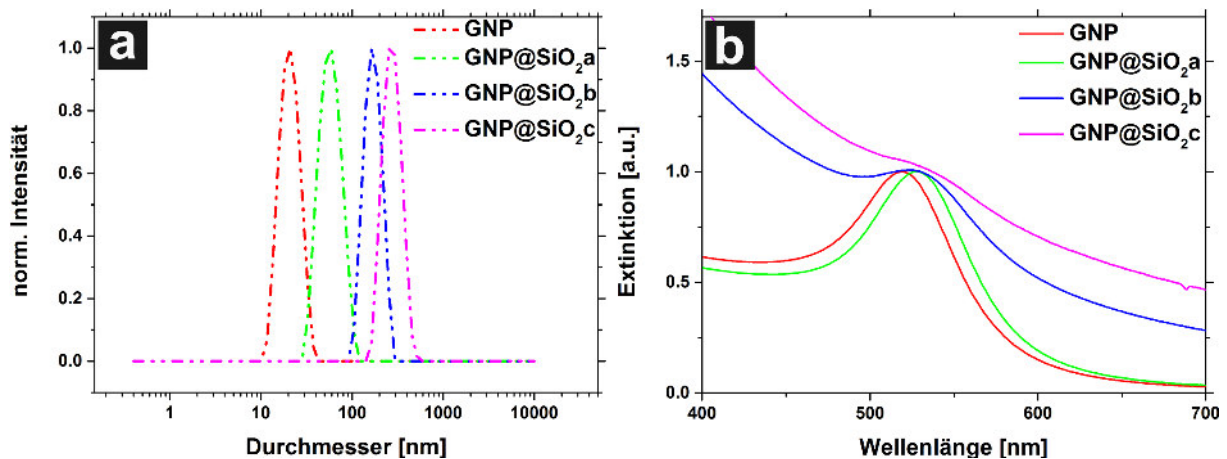


Abbildung 34: DLS-Messungen der wässrigen Goldnanopartikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 21 nm sowie der ethanolischen Au@SiO₂ KS-Nanopartikel mit hydrodynamischen Durchmessern von 59 nm, 164 nm und 255 nm (a). UV/Vis-Spektren der entsprechenden Partikelsuspensionen (b). Die Indizes a, b und c in den beiden Abbildungen beziehen sich auf die TEM-Aufnahmen aus Abbildung 32.

Zuletzt wurden die optischen Eigenschaften der Au@SiO₂ Partikel mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 34b). Schon das Aufwachsen der dünnen SiO₂-Schalen bedingte eine Rotverschiebung der Plasmonenbande von 519 nm für die reinen Goldnanopartikel auf 528 nm für die Au@SiO₂ KS-Nanopartikel mit einer SiO₂-Schalendicke von 16.7 nm. Die Rotverschiebung war für die dickeren SiO₂-Schalen geringfügig stärker ausgeprägt, wobei die Maxima der Plasmonenbanden bei 532 nm bzw. 535 nm für die Au@SiO₂ KS-Nanopartikel mit den SiO₂-Schalendicken von 62.9 nm bzw. 97.7 nm lagen. Die Rotverschiebung resultierte aus der veränderten dielektrischen Umgebung der Goldnanopartikel, der lokale Brechungsindex in der direkten Partikelumgebung wurde durch die SiO₂-Beschichtung erhöht. Bei einer Zunahme der SiO₂-Schalendicke dominierten besonders im Fall der Au@SiO₂ Partikel mit einer SiO₂-Schalendicke von 97.7 nm Streuprozesse die optischen Eigenschaften, sodass die Intensität der Plasmonenbande von diesen „verdeckt“ wurde und daher nur schwach ausgeprägt war.^[26]

4.3 SiO₂@Pt@SiO₂ Kern-Schale-Schale-Submikropartikel

4.3.1 Synthese-Konzept zur Darstellung von SiO₂@Pt@SiO₂

Kern-Schale-Schale-Partikeln

Die Synthese der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Submikropartikel erfolgte mittels Anwendung unterschiedlicher Sol-Gel-Verfahren^[125,126] sowie einer selektiven Reduktion von Platin-Ionen.^[19,57] Die schematische Darstellung der Syntheseroute ist in Abbildung 35 gezeigt. Für die templatgestützte Synthese der hybriden metallodielektrischen Partikel wurden zunächst sphärische

SiO₂-Partikel nach der von Stöber *et al.* vorgestellten Methode hergestellt.^[126] Als Grundlage für die Synthesen diente dabei die weiterführende Arbeit von Bogush *et al.*, welche die Einflüsse der Reaktionsparameter, wie der Konzentration der Reaktanden und der Reaktionstemperatur auf die Größe, Form und Größenverteilung der resultierenden SiO₂-Partikel beschreibt.^[125] Die von vielen Faktoren, wie z.B. der Rühr- und Zugabegeschwindigkeit sowie der Qualität der Edukte und Reinheit der Lösungsmittel, abhängige Reaktion ermöglichte die Synthese von monodispersen SiO₂-Partikeln mit Durchmessern im Bereich von ~200-500 nm. Größere bzw. kleinere Partikel zeigten eine höhere Standardabweichung des mittleren Durchmessers von >5%. Aus diesem Grund wurde ebenfalls die inverse Mizellen-Methode vor allem zur Herstellung von kleineren SiO₂-Partikeln mit Durchmessern von <100 nm angewandt.^[142] Die Synthese erfolgte in einer Mikroemulsion, wobei die Mizellen als eine Art Nanoreaktoren fungieren und die Größe der resultierenden SiO₂-Partikel bestimmen (analog zu Kap. 4.1.2).

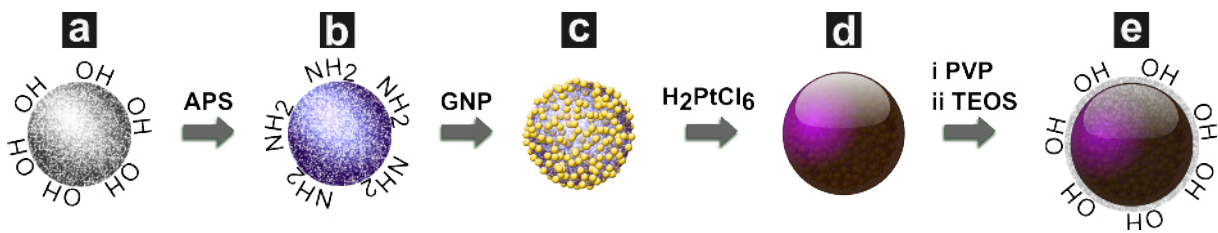


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel: SiO₂-Partikel (a); SiO₂-NH₂-Partikel nach der Funktionalisierung mit APS (b); SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel nach der Kopplung von Gold-Saat-Partikeln an die NH₂-funktionalisierte Oberfläche der SiO₂-Partikel (c); SiO₂@Pt KS-Partikel via stromloser Abscheidung von Platin auf die Gold-Saat-Partikel (d); SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel hergestellt durch hydrolytische Abscheidung von Tetraethylorthosilikat auf PVP funktionalisierte SiO₂@Pt KS-Partikel (e). Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, *32*, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Die SiO₂-Partikel wurden im zweiten Schritt mit APS funktionalisiert. Die nach außen gerichteten NH₂-Funktionen ermöglichten die Kopplung von kleinen Goldnanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von ~2 nm auf die SiO₂-Partikeloberfläche.^[156] Daraufhin konnte eine metallische Schale aus Platin auf der Oberfläche der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel reduktiv mittels eines *Seeded Growth* Verfahrens abgeschieden werden.^[19] Die jüngsten Arbeiten von Zhang *et al.* zeigen, wie die Methode modifiziert werden kann, um Platin- und Palladiumnanoschalen auf SiO₂-Partikeln abzuscheiden.^[44] Die Resultate dieser Arbeiten wiesen jedoch, unabhängig von dem verwendeten Metall, raue Schalen mit Schichtdicken der metallischen Nanoschalen oberhalb von 13 nm auf. Eine weiterführende Studie von Petrov *et al.* beschäftigte sich mit der Fragestellung, welchen Einfluss die Qualität der Gold-Saat-Partikel auf die Qualität der aufgewachsenen Platinnanoschalen haben. Es gelang dabei außerordentlich homogene metallische Nanoschalen mit Schichtdicken von 3-42 nm zu synthetisieren.^[37]

Zuletzt erfolgte das Aufbringen einer zweiten Schale aus SiO₂ auf die Oberfläche der Platinnanoschalen. Aufgrund des Wachstumsmechanismus, welcher die Bildung von Silikat-Oligomeren und Primärpartikeln in der Reaktionslösung beinhaltet, waren die in der Literatur vorgestellten SiO₂-Schalen mit Schalendicken von <20 nm inhomogen und rau.^[197] Xu *et al.*^[35] und Rodríguez-Fernández *et al.*^[34] zeigten jedoch, dass die SiO₂-Schalenbildung durch das Po-

lymer Polyvinylpyrrolidon begünstigt werden kann. Dieses hatte einerseits eine stabilisierende Wirkung auf die Platinnanoschalen in der Reaktionslösung und ermöglichte ebenfalls eine Herstellung von sehr dünnen, isolierenden SiO₂-Schalen mit Schalendicken von bis hin zu ~2 nm, wobei die Reaktionsparameter hierfür präzise angepasst werden mussten.^[37]

4.3.2 SiO₂-Partikel

Als Kerne für die SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst SiO₂-Partikel hergestellt. Die Synthesen erfolgten nach der bereits 1968 von Stöber *et al.* vorgestellten Partikelsynthese.^[126] Durch Variation der Reaktionsparameter, wie der Konzentration von Wasser, NH₄OH und TEOS sowie der Temperatur, konnte der Durchmesser der resultierenden SiO₂-Partikel präzise justiert werden. Als Grundlage für die Synthesen diente dabei die Arbeit von Bogush *et al.*, welcher die Auswirkungen der Variation der oben genannten Faktoren auf die SiO₂-Partikelbildung untersuchte.^[125]

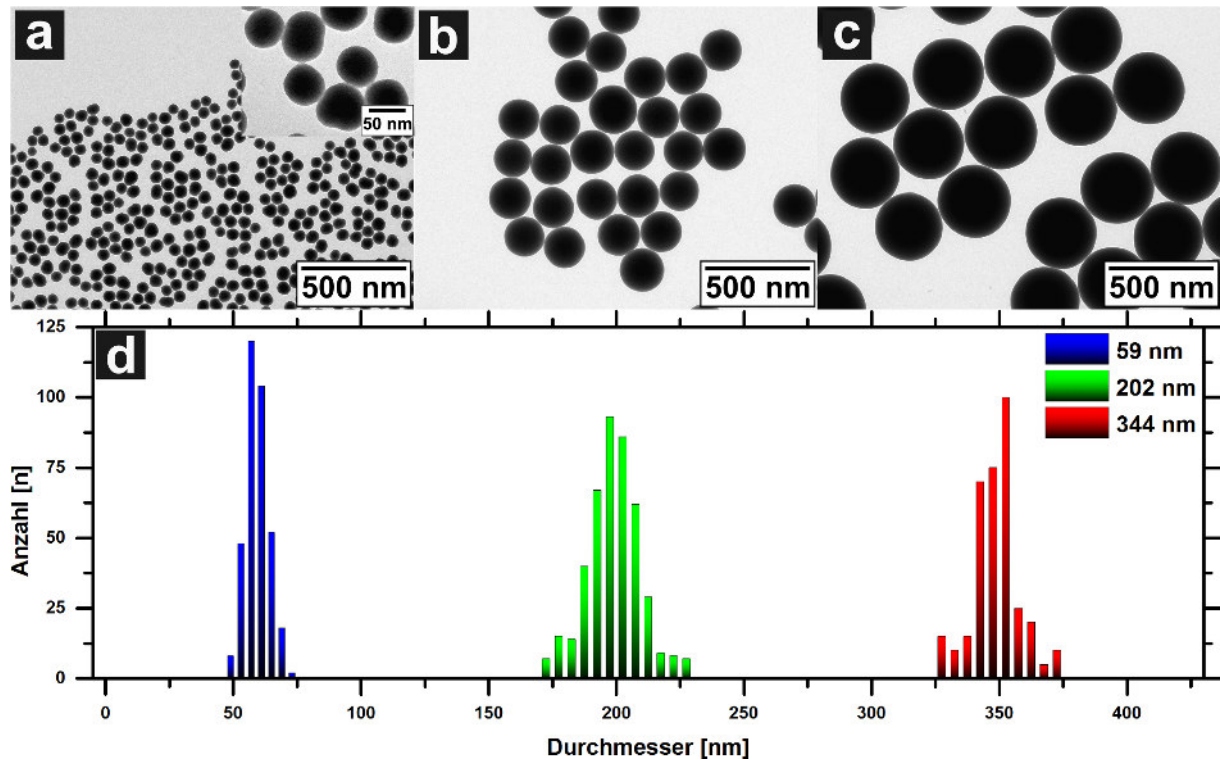


Abbildung 36: TEM-Aufnahmen der mittels der Stöber-Synthese hergestellten SiO₂-Partikel (a-c). Eine Auswertung von ~300 Nanopartikeln pro Probe lieferte die Histogramme (d) mit den mittleren Partikeldurchmessern von 59 ± 5 nm ($\sigma = 8\%$) (a), 202 ± 11 nm ($\sigma = 5\%$) (b) und 345 ± 8 nm ($\sigma = 2\%$) (c).

Die Variation der unterschiedlichen Reaktionsparameter während der Stöber-Synthese führten zu SiO₂-Partikeln mit Durchmessern von 59-345 nm (Abbildung 36). Die Synthesen wurden zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei einer konstanten Temperatur von 45 °C durchgeführt. Die Konzentration an TEOS wurde in allen Reaktionssuspensionen mit einem Wert von 0.2 M konstant beibehalten. Bei einer Wasserkonzentration von 3.1 M und einer NH₄OH Kon-

zentration von 0.25 M bildeten sich SiO₂-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 59 nm. Höher aufgelöste TEM-Aufnahmen zeigten jedoch unförmige, von der Kugelgeometrie abweichende Formen. Die Standardabweichung des mittleren Durchmessers betrug 8%. Wurden die Konzentrationen an Wasser und NH₄OH auf 5.8 M bzw. 7.4 M und 0.50 M erhöht, resultierten SiO₂-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 202 nm bzw. 345 nm. Diese größeren SiO₂-Partikel wiesen eine perfekte sphärische Geometrie auf. Mit steigendem Durchmesser nahm gleichzeitig die Standardabweichung der jeweiligen mittleren Durchmesser bis hin zu einem Wert von 2% ab. Die festgestellten Größen der Partikel stimmen mit den in der Literatur erzielten Ergebnissen überein.^[125]

Die Stöber-Methode zur Herstellung von SiO₂-Partikeln ist sehr empfindlich gegenüber den kleinsten Änderungen der Konzentrationen der Bestandteile der Reaktionssuspensionen, da insbesondere diese Faktoren die simultan stattfindende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen während der Partikelbildung entscheidend beeinflussen.^[125] Auch die Qualität des Präkursors TEOS und die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel spielen eine wichtige Rolle. Zuletzt hat auch die Rührgeschwindigkeit einen Einfluss auf die resultierenden SiO₂-Partikel. Diese hohe Anzahl an für die Größe und die Größenverteilung der SiO₂-Partikel ausschlaggebender Faktoren bewirken eine nur bedingt gegebene Reproduzierbarkeit der Synthesen. Eine Möglichkeit, große Mengen an SiO₂-Partikeln in gleichbleibender Qualität zu erhalten, stellte hingegen die sogenannte *Seeded Growth* Methode dar.^[125] Hierfür wurden zunächst Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 222 nm hergestellt, wobei die Reaktionsparameter der Reaktion zur Herstellung der Partikel mit einem Durchmesser von 202 nm (Abbildung 36b) entsprachen. Nachdem das initiale Wachstum der Partikel abgeschlossen war, wurden *in situ* Zugaben an Wasser und TEOS getätigt, wodurch die SiO₂-Partikel kontrolliert wachsen konnten. Die Zugabe an TEOS durfte maximal 3% v/v (Wasser: 6% v/v) der gesamten Reaktionssuspension entsprechen. Das überschreiten der Zugabemenge an TEOS (>3%) resultierte in Sekundärnukleation und zuletzt in polydispersen Partikeln. Die Zugabe an Wasser zur Reaktionssuspension bewirkte eine Verdünnung des Reaktionsgemisches, sodass die Konzentration an reaktiven TEOS-Intermediaten verringert und die Reaktion dadurch verlangsamt werden konnte. Dies resultierte in einer besser kontrollierbaren SiO₂-Abscheidung auf die Oberfläche der SiO₂-Partikel.^[125] Es wurde eine Wachstumsstudie durchgeführt, bei welcher vier Wachstumsschritte erfolgten. Sowohl nach der initialen Synthese als auch nach jedem Wachstumsschritt wurden Proben der Partikelsuspension entnommen und mittels TEM analysiert.

Die TEM-Aufnahmen der mittels der *Seeded Growth*-Methode hergestellten SiO₂-Partikel mit mittleren Durchmessern im Bereich von 222-345 nm sind in Abbildung 37 dargestellt. Die initial hergestellten SiO₂-Partikel wiesen ein gleichmäßiges Erscheinungsbild mit einem mittleren Durchmesser von 222 nm und einer Standardabweichung des mittleren Durchmessers von 3% auf. Das durch weitere, konstante SiO₂-Präkursorzugaben bedingte Wachstum der SiO₂-Partikel verlief erwartungsgemäß analog zu einer Sättigungskurve ($r \propto \sqrt[3]{c_{TEOS}}$) mit steigender Anzahl an TEOS-Zugaben (Abbildung 37f), wobei der letzte Wert nach der vierten TEOS-Zugabe von diesem Verhalten abwich. Die Größenzunahme des mittleren Durchmessers bewegte sich dabei im Bereich von 24-37 nm, wobei die größte Durchmesserzunahme erwartungsgemäß bei dem ersten Wachstumsschritt beobachtet wurde. Sowohl bei der initialen

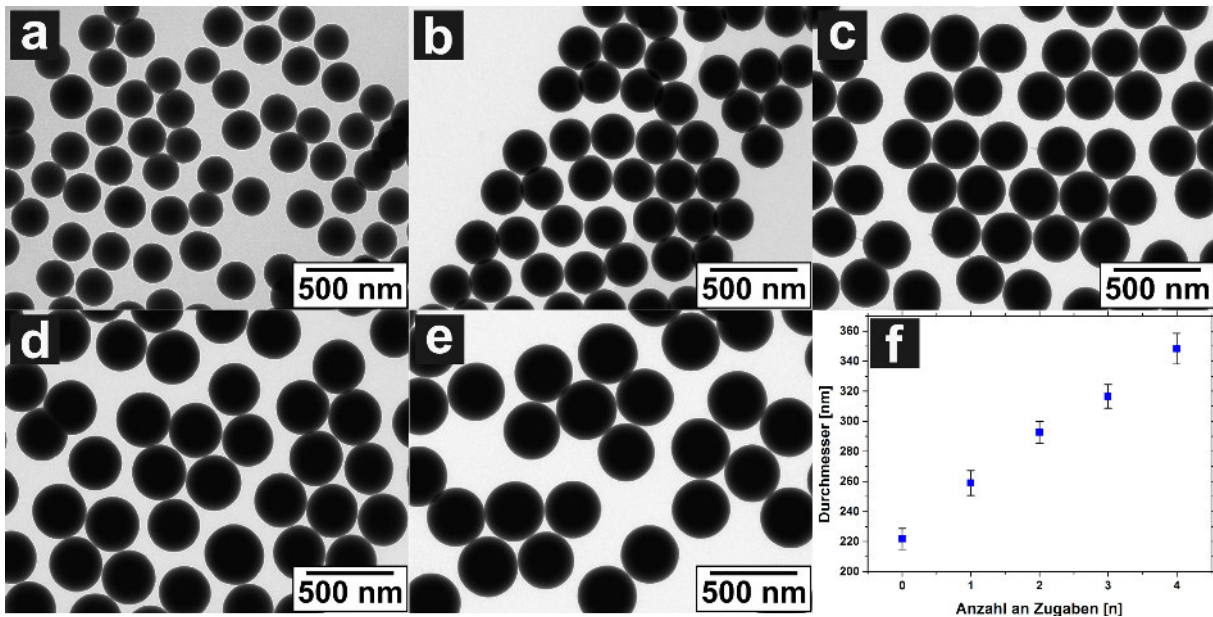


Abbildung 37: TEM-Aufnahmen der mittels *Seeded Growth* Methode hergestellten SiO₂-Partikel mit mittleren Durchmessern von 222 ± 7 nm nach der initialen Synthese (a), 259 ± 8 nm nach dem ersten Wachstumsschritt (b), 293 ± 7 nm nach dem zweiten Wachstumsschritt (c), 317 ± 8 nm nach dem dritten Wachstumsschritt (d) und 345 ± 10 nm nach dem vierten Wachstumsschritt (e). Die mittleren Durchmesser der einzelnen SiO₂-Partikelchargen aufgetragen gegen die Anzahl der konstanten TEOS-Zugaben (f) zeigte eine leichte Abnahme des relativen Wachstums mit steigender Anzahl an Zugaben. Die Größenverteilungen der Partikelchargen wiesen monodisperse Verteilungen auf, wobei die Standardabweichungen der mittleren Durchmesser im Bereich von 2-3% lagen.

Synthese als auch bei allen Zwischenprodukten und auch den finalen SiO₂-Partikeln konnte eine mit 2-3% geringe Standardabweichung des mittleren Durchmessers festgestellt werden. Die Methode ermöglichte somit ein gleichmäßiges und kontrollierbares Wachstum der SiO₂-Partikel auf eine beliebige gewünschte Partikelgröße. Der endgültige SiO₂-Partikeldurchmesser war lediglich von den initialen Partikeln und der Anzahl an TEOS-Zugaben abhängig, sodass prinzipiell auch SiO₂-Partikel mit Durchmessern von bis zu mehreren Mikrometern und sehr engen Größenverteilungen möglich wären. Der größte Nachteil besteht in den langen Reaktionszeiten, welche für die initiale Synthese 30 Stunden und für jede weitere TEOS-Zugabe weitere vier Stunden beträgt.

Die oben beschriebene Methode zur Darstellung von SiO₂-Partikeln eignete sich hervorragend für die Synthese von Partikeln mit mittleren Durchmessern oberhalb von ~ 200 nm. Der Versuch, kleinere SiO₂-Partikel mit dieser Methode herzustellen, resultierte in SiO₂-Partikeln mit einer breiten Größenverteilung und einer von der sphärischen Geometrie abweichender Form (Abbildung 36a). Aus diesen Gründen musste für die Synthese von SiO₂-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von < 200 nm auf eine andere, die sogenannte inverse Mizellen-Methode, zurückgegriffen werden. Dieses Verfahren stützte sich auf als Template wirkende inverse Mizellen. Ähnliche Ansätze wurden bereits 1990 von Osseo-Asare *et al.* verfolgt, um monodisperse SiO₂-Partikel in einem Größenbereich von 50-70 nm herzustellen. Sie untersuchten in ihren Studien die Auswirkung unterschiedlicher Verhältnisse der einzelnen Bestandtei-

le der Emulsion auf die SiO₂-Partikelgröße und Größenverteilung.^[142] Die durch ein Tensid stabilisierten Mizellen fungierten als eine Art Käfig, welcher die Keimbildung steuerte und das Wachstum und die Agglomeration der SiO₂-Partikel begrenzte. Die Fähigkeit der Mikroemulsion, sowohl polare als auch unpolare Reagenzien an klar definierten Bereichen der Reaktionssuspension zu lokalisieren, ermöglichte dabei eine ausgezeichnete Kontrolle über alle ablaufenden chemischen Reaktionen. Vor der eigentlichen Reaktion wurden hierfür zunächst die verwendeten Tenside in Cyclohexan mittels Ultraschallbad dispergiert, wobei sich ab einer kritischen Tensidkonzentration von 0.3 mM inverse Mizellen ausbildeten.^[142] Die Größe der inversen Mizellen wurde dabei lediglich von dem verwendeten Tensid bestimmt, da alle anderen Reaktionsparameter konstant belassen wurden.

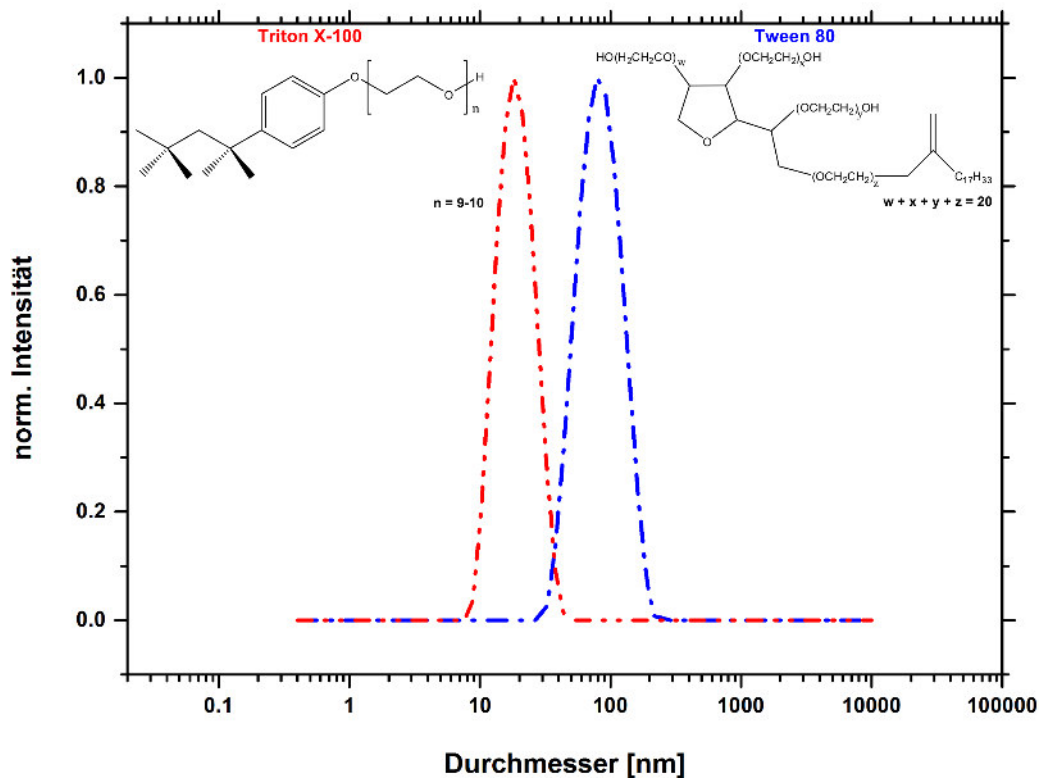


Abbildung 38: DLS-Messungen der Tenside *t*-Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100, 4.3 mmol) und Polyoxyethylensorbitanmonooleat (Tween 80, 4.3 mmol) in Cyclohexan mit den entsprechenden Mizellengrößen von 20 nm und 75 nm. Die Herstellung der Mizellen erfolgte durch Ultraschallbehandlung.

Zur Bildung der inversen Mizellen kamen in der vorliegenden Arbeit die Tenside *t*-Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100) und Polyoxyethylensorbitanmonooleat (Tween 80) zum Einsatz. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen konnten mittels DLS, entsprechend der hydrophoben bzw. hydrophilen Anteile der Tensidmoleküle, für Triton X-100 kleinere und für Tween 80 größere Mizellen mit den jeweiligen Durchmessern von ~20 nm und ~75 nm bei Konzentrationen der Tenside von jeweils 4.3 mmol in Cyclohexan beobachtet werden (Abbildung 38). Im Inneren der Mizellen konnten sich die hydrophilen Reagenzien, wie Wasser, NH₄OH und TEOS anreichern, sodass es dort zur Hydrolyse und Kondensation von TEOS unter Ausbildung von SiO₂-Partikeln kam. Die Reaktion fand dabei ausschließlich innerhalb der Mizellen statt. Durch ihre sphärische Form und beschränkte Größe

wurden auch die Größe und Form der resultierenden SiO₂-Partikel bestimmt. Die mittels dieses Verfahrens hergestellten SiO₂-Partikel wiesen mittlere Durchmesser von 68 nm bei der Verwendung von Triton X-100 und 90 nm bei der Verwendung von Tween 80 auf (Abbildung 39). Dies bedeutete, dass die aus Triton X-100 bestehenden Mizellen ihr Volumen während der Reaktion um den Faktor von ~ 40 vergrößerten. Bei Tween 80 lag die Volumenänderung lediglich bei einem Faktor von 2.

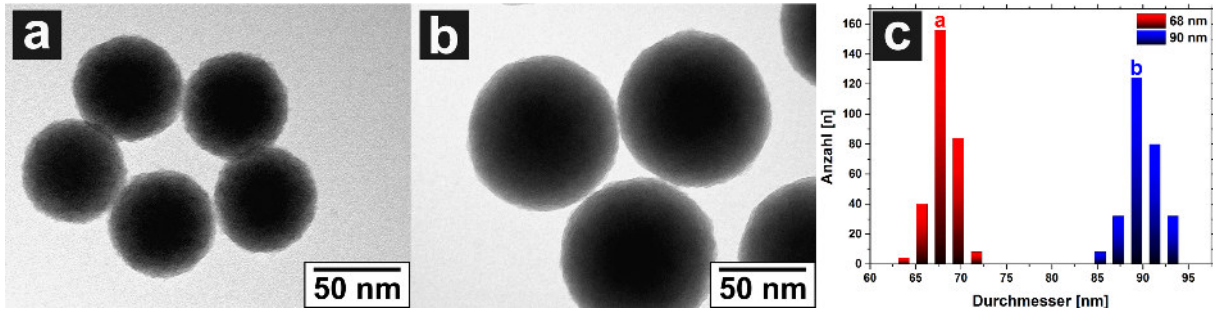


Abbildung 39: TEM-Aufnahmen der mittels der inversen Mizellen-Methode hergestellten SiO₂-Partikel mit den mittleren Durchmessern von 68 ± 1 nm bei Verwendung des Tensids Triton X-100 (a) und 90 ± 2 nm bei Verwendung des Tensids Tween 80 (b). Die Histogramme der jeweiligen Partikelchargen (c) zeigen in beiden Fällen sehr enge Größenverteilungen mit Standardabweichungen des mittleren Durchmessers von jeweils 2%.

Die SiO₂-Partikel lagen kugelförmig vor. Die Größenverteilung mit Werten für die Standardabweichung von $<2\%$ war eng. Der einzige Nachteil des Verfahrens bestand in der aufwendigen Entfernung des Tensids. Hierfür musste die Partikelsuspension mehrfach, vor allem mit THF, gereinigt werden. Die Menge an hergestellten Partikeln war variabel, da die Methode beliebig skalierbar war. Hierfür musste lediglich das Reaktionsvolumen bei gleichbleibender Konzentration der Reaktanden erhöht werden. Prinzipiell konnten auch die mittels der inversen Mizellen-Methode hergestellten SiO₂-Partikel als Keime verwendet werden, um daraus mittels der *Seeded Growth*-Methode beliebig große SiO₂-Partikel im Größenbereich von 50 nm bis hin zu mehreren Mikrometern herzustellen.

Für das nachfolgende Abscheiden metallischer Schalen mussten die SiO₂-Partikel funktionalisiert werden, wobei die zunächst vorliegenden terminalen Silanol-Gruppen durch Amin-Funktionen ausgetauscht wurden. Hierfür konnten unterschiedliche funktionelle Silane verwendet werden, welche an die SiO₂-Partikeloberfläche kondensiert wurden, sodass die gewünschte Funktion eingeführt werden konnte. Eines der für die Funktionalisierung der SiO₂-Partikeloberfläche üblichen funktionellen Silane stellte APS dar. Während der Funktionalisierungsreaktion konnte das APS sowohl mit der Oberfläche der SiO₂-Partikel als auch mit sich selbst reagieren, wobei Letzteres zu unerwünschten Nebenprodukten führte und daher unterbunden werden musste. Aus diesem Grund wurde die Funktionalisierung in trockenem THF oder Ethanol bei erhöhter Temperatur (60 °C) durchgeführt. Die Abwesenheit von Wasser erhöhte zwar die Reaktionszeit auf 24 Stunden, dafür wuchs jedoch eine gleichmäßige dünne Schale aus APS auf die SiO₂-Partikel auf.^[198,199] Dieses Wachstum konnte mittels TEM-Aufnahmen beobachtet werden, wobei die Durchmesser der Partikel um ~ 2 nm bzw. ~ 4 nm für die SiO₂-Partikel mit den jeweiligen initialen Durchmessern von 90 nm bzw. 345 nm zunah-

men (Abbildung 40a und b). Die Evaluation der Partikelgröße erfolgte durch die Analyse von ~ 400 Partikeln pro Probe, wobei Messungen von den in den TEM-Aufnahmen projizierten Partikeloberflächen vorgenommen wurden. Aufgrund der geringen Anzahl der gemessenen SiO_2 -Partikel war diese Methode zur Feststellung einer erfolgreichen NH_2 -Funktionalisierung nur bedingt geeignet. Einerseits entsprach die Durchmesseränderung je nach Partikelgröße lediglich 1-2% (Abbildung 40d und e), außerdem können mittels TEM keine NH_2 -Funktionen auf der SiO_2 -Partikeloberfläche direkt nachgewiesen werden.

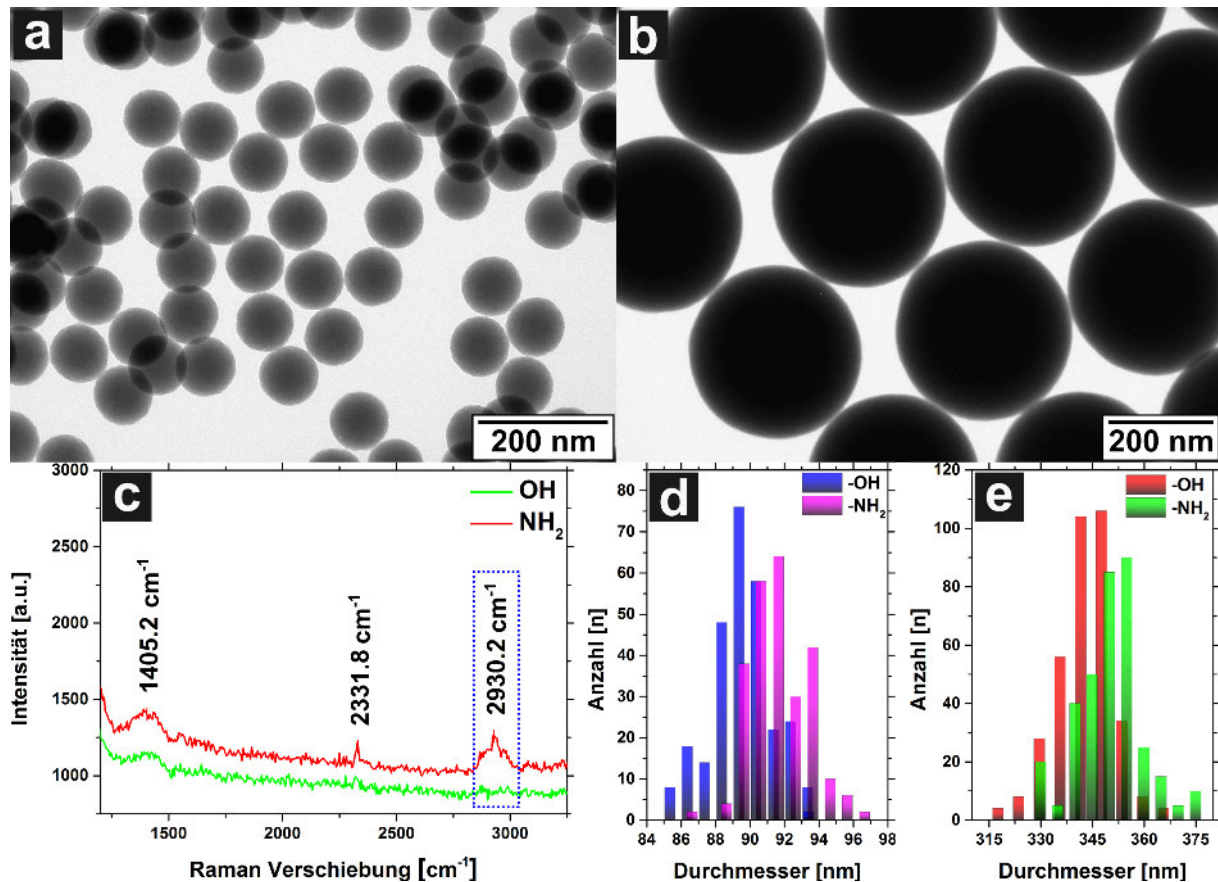


Abbildung 40: TEM-Aufnahmen von NH_2 -funktionalisierten SiO_2 -Partikeln mit den mittleren Durchmessern von $92 \pm 2 \text{ nm}$ (a) und $349 \pm 9 \text{ nm}$ (b). Einzelpartikel Raman-Spektren der SiO_2 -Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$) vor (grüne Linie) und nach der (rote Linie) Oberflächenfunktionalisierung mit APS. Die Histogramme zeigen für NH_2 -funktionalisierte im Vergleich zu den nicht-funktionalisierten SiO_2 -Partikeln eine Durchmesserzunahme von 2 nm für die $\sim 90 \text{ nm}$ (d) bzw. 4 nm für die $\sim 345 \text{ nm}$ Partikel (e). Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* 2016, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Aufgrund des geringen Anteils an NH_2 -Funktionen in Relation zu dem gesamten Partikelmaterial kamen nur wenige spektroskopische Verfahren in Frage, um die Funktionalisierung zu belegen. Zuletzt gelang es die Funktionalisierung mittels Einzelpartikel Raman-Spektroskopie zu detektieren (Abbildung 40c). Hierfür wurden mit APS funktionalisierte SiO_2 -Partikel mittels *Spin-Coating* auf Glassubstrate abgeschieden und nach dem Trocknen vermessen. Als Referenz dienten die nicht-funktionalisierten SiO_2 -Partikel. Bei den NH_2 -funktionalisierten SiO_2 -Partikeln konnte eine breite Raman-Bande bei 2930 cm^{-1} beobachtet werden. Diese konnte CH_2 -Valenzschwingungen des Propylsegmentes von APS zugewiesen werden^[200,201] und war

dementsprechend bei dem Referenzspektrum von nicht-funktionalisierten SiO₂-Partikeln nicht zu sehen. Vor den Ramanmessungen wurden die NH₂-funktionalisierten SiO₂-Partikel mehrfach durch Zentrifugation und Resuspension in Ethanol gereinigt, sodass ausschließlich die kovalent auf der SiO₂-Partikeloberfläche gebundenen APS-Moleküle detektiert werden konnten. Die weiteren Peaks bei 1405 cm⁻¹ und 2332 cm⁻¹ konnten zu nicht vollständig hydrolysiertem TEOS in den SiO₂-Partikeln (δCH_2 , δCH_3) zugeordnet werden.^[202]

4.3.3 SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel

Für die Herstellung der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel wurden die zuvor präparierten, in Ethanol suspendierten SiO₂-NH₂ Partikel, mit einer wässrigen Goldnanopartikelsuspension vermischt, wobei diese mit THPC stabilisiert vorlagen und einen Durchmesser von ~ 2 nm aufwiesen.^[19,37,156] Um eine möglichst schnelle und homogene Vermischung der beiden Suspensionen zu gewährleisten, wurde die SiO₂-NH₂-partikelhaltige ethanolische Suspension rapide zu der wässrigen Goldnanopartikelsuspension gegeben, während diese unter Rühren in einem Ultraschallbad behandelt wurde. Der zur Kontrolle durchgeführte Versuch, die Goldnanopartikel lediglich unter Rühren der Reaktionssuspension auf der SiO₂-NH₂-Partikeloberfläche abzuschleiden, resultierte in einer erhöhten Agglomeration der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel, was mittels DLS gezeigt werden konnte (Abbildung 41).

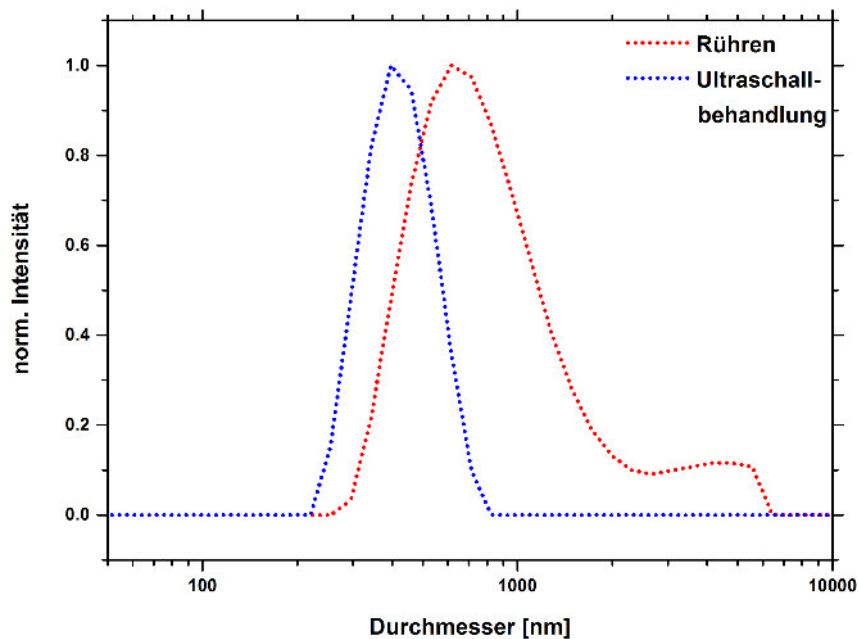


Abbildung 41: DLS-Messungen von unter Rühren (rote Linie) bzw. unter Ultraschallbehandlung (blaue Linie) hergestellten SiO₂@Au Kern-Saat-Partikeln. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Um die Agglomeration der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel zu vermeiden, musste die Oberfläche der SiO₂-NH₂ Partikel vollständig mit Goldnanopartikeln abgesättigt sein, weswegen ein 16000 facher Überschuss an Goldnanopartikeln in Relation zur SiO₂-Partikelkonzentration verwendet wurde. Nach der Abscheidung konnte der Überschuss an freien Goldnanopartikeln

einfach mittels Zentrifugation und Resuspension in Wasser entfernt werden, wobei UV/Vis-Messungen der Überstände während der Reinigung die vollständige Entfernung der nicht an die SiO₂-NH₂-Partikeloberfläche gebundenen Goldnanopartikel belegten. Eine verbesserte, dichtere Abscheidung konnte ebenfalls durch die Gegenwart von 5% v/v an Ethanol in dem Gemisch bewerkstelligt werden. Dieses verringert die Oberflächenladung der THPC-stabilisierten Goldnanopartikel bis zu einem gewissen Grad, sodass diese sich dichter an die SiO₂-NH₂-Partikeloberfläche abscheiden lassen.^[37,44,155]

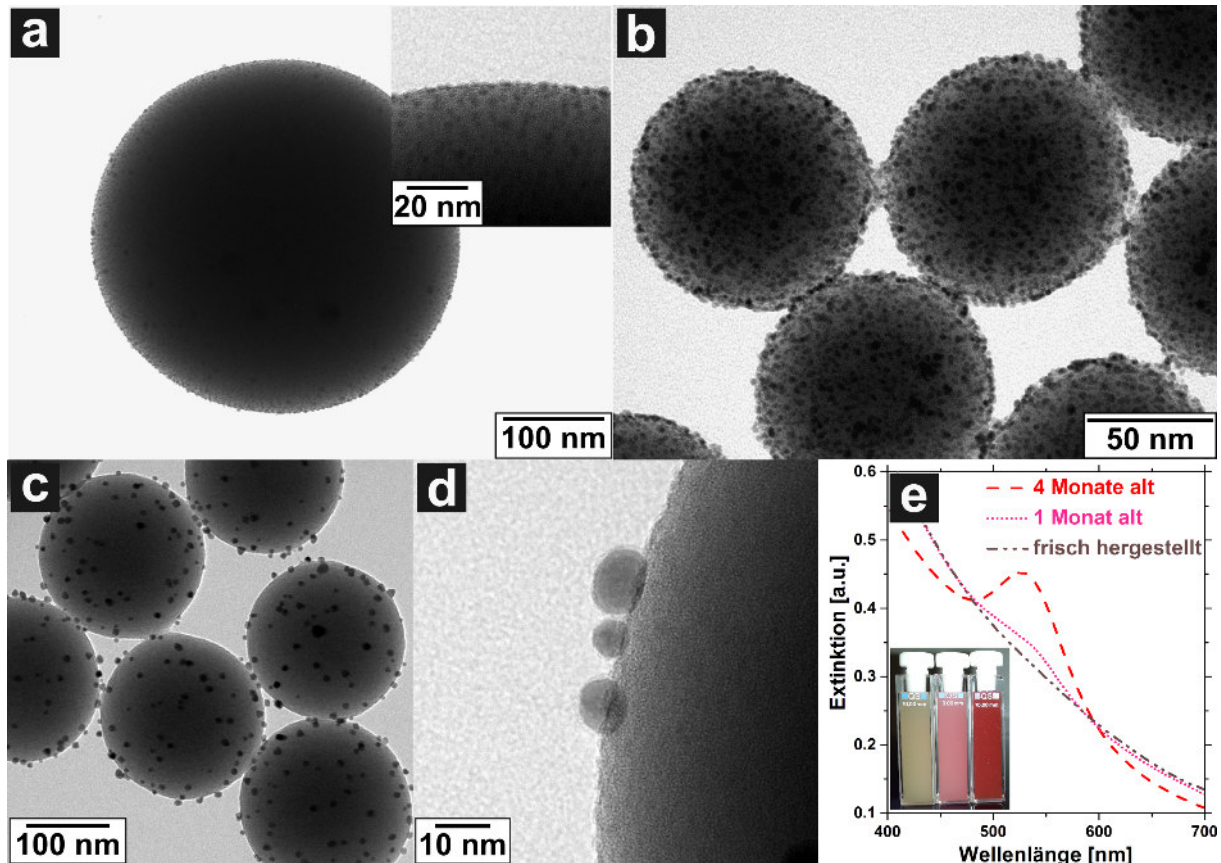


Abbildung 42: TEM-Aufnahmen der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel mit SiO₂-Kerndurchmessern von 349 nm (a) und 92 nm (b). Die Belegungsichte lag in beiden Fällen bei $\sim 30\%$. TEM-Aufnahmen von SiO₂@Au Kern-Saat-Partikeln ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349$ nm) nach deren Lagerung bei Raumtemperatur für vier Monate bei unterschiedlichen Vergrößerungen (c, d). UV/Vis-Spektren der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349$ nm) direkt nach der Herstellung sowie nach der Lagerung für einen bzw. vier Monate bei Raumtemperatur (e). Der Bildeinschub zeigt eine photographische Aufnahme von wässrigen SiO₂@Au Kern-Saat-Partikelsuspensionen ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349$ nm) mit einer braunen Färbung direkt nach der Herstellung, welche sich nach einem Monat zu rosa und nach vier Monaten letztendlich zu rot wandelte. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

TEM-Aufnahmen der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel mit SiO₂-Kerndurchmessern von 349 nm und 92 nm zeigten in beiden Fällen eine gleichmäßige, dichte Verteilung der Goldnanopartikel auf der SiO₂-NH₂-Partikeloberfläche (Abbildung 42a und b). Hochozulösende TEM-Aufnahmen der Partikelrandbereiche ermöglichten eine Bestimmung der pro SiO₂-Partikel gebundenen Goldnanopartikel. Hierbei wurden ~ 9000 (Belegungsichte = $2.35 \cdot 10^4$ Partikel/ μm^2) bzw.

~ 600 (Belegungsdichte = $2.26 \cdot 10^4$ Partikel/ μm^2) Goldnanopartikel für die $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel mit Kerndurchmessern von 349 nm bzw. 92 nm beobachtet. Diese Werte waren lediglich Schätzungen, da nur bestimmte Bereiche der $\text{SiO}_2@Au$ Partikel vermessen werden konnten und die Krümmung der sphärischen SiO_2 -Partikel bei dieser Analyse vernachlässigt wurde. Nichtsdestotrotz entsprachen die ermittelten Werte der maximal möglichen, 30%igen Bedeckung der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Partikeloberfläche, welche durch die elektrostatische Abstoßung der Partikel untereinander bedingt war.^[19,37,183]

In den nachfolgenden Syntheseschritten stellte sich heraus, dass die Qualität der $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel einen entscheidenden Faktor für die Herstellung von Platinnanoschalen darstellte.^[37] Daher wurde unter anderem das Alterungsverhalten der $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349$ nm) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von vier Monaten mittels TEM und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. TEM-Aufnahmen der vier Monate gealterten $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel wiesen dabei eine signifikante Änderung der Goldnanopartikelgröße auf, welche auf der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Partikeloberfläche gebunden waren. Der Durchmesser der Goldnanopartikel stieg während der Alterung von ~ 2 nm auf ~ 9 nm an, während die Anzahl der auf der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Oberfläche gebundenen Goldnanopartikel sich von ~ 9000 auf < 100 Partikel verringerte (Abbildung 42c und d). Die UV/Vis-Spektren der $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikelsuspensionen (Abbildung 42e) wiesen für frisch präparierte Partikel keine Plasmonenbande auf, was mit der kleinen Größe der Saat-Partikel zusammenhing.^[156] Nach einer einmonatigen Reifung bei Raumtemperatur wurde eine schwach ausgeprägte Plasmonenbande bei ~ 530 nm sichtbar. Diese nahm nach weiteren drei Monaten Lagerung an Intensität zu. Die Änderung der Plasmonenbandenintensität waren bereits mit bloßem Auge wahrnehmbar. Während die frisch präparierte $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikelsuspension eine braune Färbung aufwies, veränderte sich diese nach einem Monat zu rosa und sogar zu tief-rot nach dem viermonatigen Alterungsprozess (Abbildung 42e, Bildeinschub). Diese Änderung der optischen Eigenschaften hing mit der Größenänderung der Goldnanopartikel auf der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Partikeloberfläche zusammen. Die festgestellten Beobachtungen ließen sich einerseits mit der räumlichen Nähe der Goldnanopartikel zueinander erklären, welche kombiniert mit ihrem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und einer unzureichenden Stabilisierung durch THPC die Goldnanopartikel anfällig für Sinterprozesse werden ließ. Andererseits war die Bindung der Goldnanopartikel an die Amin-Funktionen eher schwach ausgeprägt, sodass diese eine gewisse Mobilität auf der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Oberfläche aufwiesen oder sich sogar von dieser ablösen konnten.^[203] Sowohl die kleine Größe als auch die dichte Belegung und gleichmäßige Verteilung der Goldnanopartikel auf der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Oberfläche waren entscheidend für die im nächsten Kapitel beschriebene Abscheidung von Platin zur Herstellung der $\text{SiO}_2@Pt$ KS-Nanopartikel. Aus diesem Grund war es ratsam, ausschließlich frisch präparierte oder zumindest bei 4°C gelagerte $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel zu verwenden.

4.3.4 $\text{SiO}_2@Pt$ Kern-Schale-Partikel

Für bestimmte Anwendungen, wie z.B. für die Katalyse, können eine erhöhte Rauigkeit und Porosität von metallischen Nanoschalen von Vorteil sein. Andererseits sind für optische An-

wendungen metallische Nanoschalen mit dünnen, defektfreien und glatten metallischen Oberflächen mit vorhersagbaren optischen Eigenschaften unabdingbar. Diese Anforderungen stellen heutzutage immer noch eine synthetische Herausforderung dar.^[44] Daher war die Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung metallodielektrischer SiO₂@Pt KS-Partikel mit perfekt leitenden metallischen Schalen mit einer niedrigen Rauigkeit und nanometergenauer Justierbarkeit der Schalendicke eines der wesentlichen Ziele dieser Arbeit.^[37,57]

Die zuvor frisch präparierten SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel eigneten sich hervorragend für die Herstellung von SiO₂@Pt KS-Partikeln mit einer geringen Oberflächenrauigkeit, da sie eine homogene und dichte Verteilung an Goldnanopartikeln auf der SiO₂-NH₂-Partikeloberfläche aufwiesen. Weiterhin passen die Materialien Gold und Platin optimal zueinander, da die Gitterkonstanten (Au: 4.08 Å; Pt: 3.92 Å) um lediglich 4% voneinander abweichen, womit epitaktisches Wachstum möglich ist. Vorangegangene Arbeiten von Roy *et al.* zeigten, dass ein gleichmäßiges Aufwachsen von Platinschalen auf gekrümmte Goldoberflächen unter Verwendung von L-Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zu guten Ergebnissen führt,^[204] wobei Goldnanopartikel die Reduktion der Hexachloridoplatinsäure zusätzlich katalysieren, indem sie den Elektronentransfer von der L-Ascorbinsäure zu den PtCl₆²⁻-Ionen fördern.^[82]

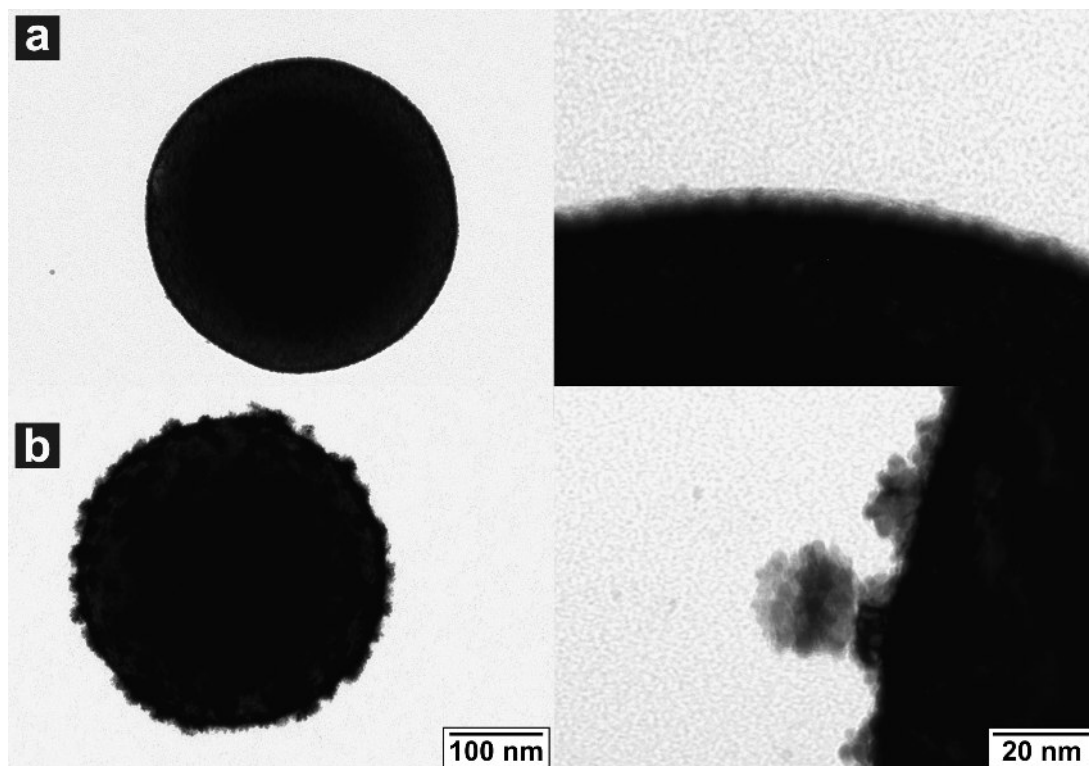


Abbildung 43: TEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen von SiO₂@Pt KS-Partikeln mit einem SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm, hergestellt aus frisch präparierten (a) und vier Monate gereiften (b) SiO₂@Au Kern-Saat-Partikeln. Abgesehen von den unterschiedlichen SiO₂@Au Kern-Saat-Partikeln waren die Reaktionsbedingungen identisch. Die Platinschalendicke betrug 8 nm (a), bei den rauen Strukturen (b) war keine präzise Bestimmung der Schalendicke möglich. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, war die Qualität der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel entscheidend für die Rauigkeit der resultierenden Platinnanoschalen. TEM-Aufnahmen

von aus frisch präparierten $\text{SiO}_2\text{@Au}$ Kern-Saat-Partikeln hergestellten $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln, wiesen eine glatte Oberfläche auf (Abbildung 43a). Wurden bei der Produktion der Platinnanoschalen jedoch die vier Monate gealterten $\text{SiO}_2\text{@Au}$ Kern-Saat-Partikel verwendet, resultierten ungleichmäßige $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel mit einer Rauigkeit der Platinnanoschale von bis zu 20 nm (Abbildung 43b). Da alle Reaktionsparameter, abgesehen von den verwendeten $\text{SiO}_2\text{@Au}$ Kern-Saat-Partikeln, gleich belassen wurden, mussten die unterschiedlichen Resultate mit den unterschiedlich großen und ungleichmäßig verteilten Goldnanopartikeln auf der $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -Partikeloberfläche zusammenhängen.^[37]

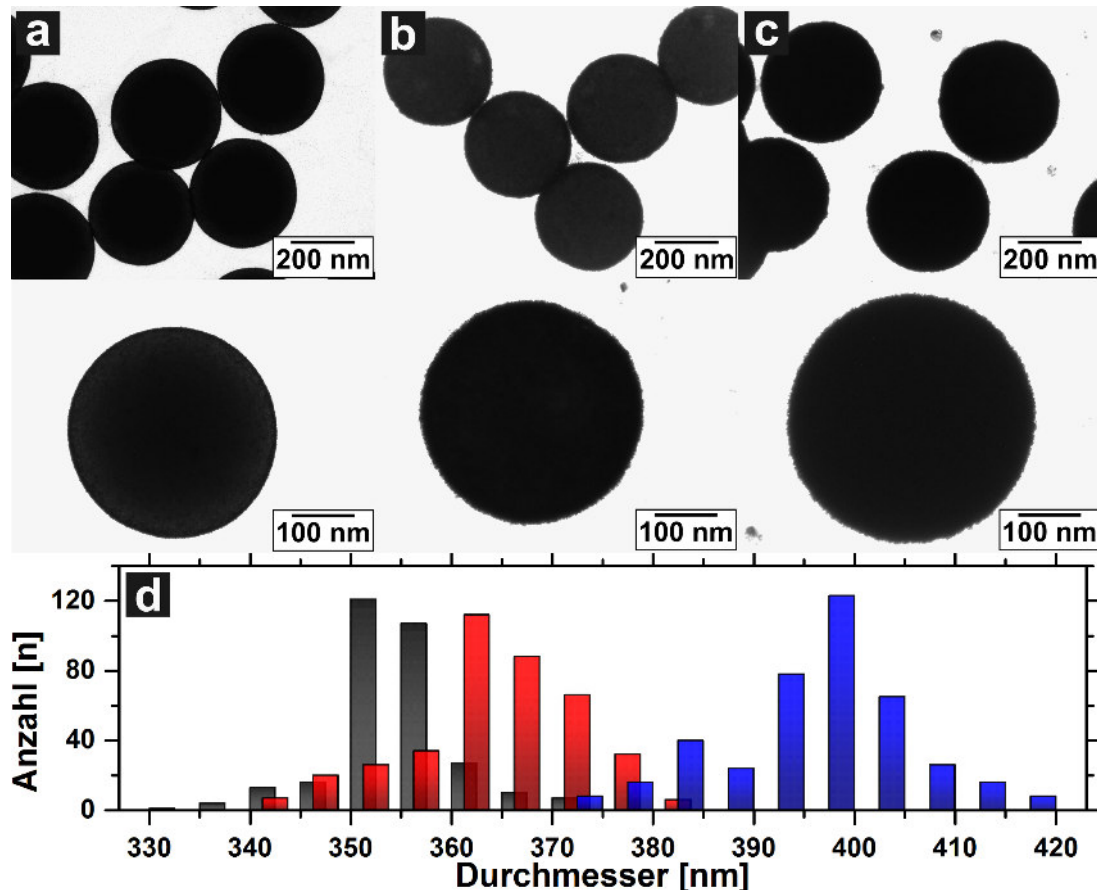


Abbildung 44: TEM-Aufnahmen von $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen (a-c). Die Größenverteilungen der entsprechenden $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikelchargen (d) entstanden durch eine Auswertung von jeweils mindestens 300 Partikeln und lagen bei 354 ± 8 nm (a), 365 ± 11 nm (b) und 396 ± 12 nm (c). Die Dicke der Platinschalen wurde aus der Differenz der mittleren Durchmesser der $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS- zu dem der SiO_2 -Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349$ nm) mit den jeweiligen Platinschalendicken von 3 nm (a), 8 nm (b) und 24 nm (c) bestimmt. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* 2016, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Um eine Sekundärnukleation und damit die ungewollte Bildung kleiner Platinnanopartikel zu vermeiden, mussten die Konzentrationen des Platin-Präkursors ($c_{\text{Pt}} = \sim 2.8$ mM) und des Reduktionsmittels ($c_{\text{Ascorbinsäure}} = \sim 37$ mM) während der Reaktion möglichst niedrig gehalten werden. Höhere Konzentrationen der Reaktanden führten sonst zu einer erhöhten Rauigkeit der Platinnanoschalen.^[204] Für die Synthese der Platinschalen wurde üblicherweise der Platin-Präkursor, gelöst im Wässrigen vorgelegt. Es folgte die Zugabe der $\text{SiO}_2\text{@Au}$ Kern-Satellit-Partikel und zuletzt die ebenfalls im Wässrigen gelöste L-Ascorbinsäure. Die Schalendicke der

so hergestellten Platinnanoschalen wurde über die Menge an zugegebenen SiO₂ Kern-Saat-Partikeln (7.7 pmol: 3 nm; 2.6 pmol: 8 nm; 0.6 pmol: 24 nm) in der Reaktions suspension eingestellt. TEM-Aufnahmen der so hergestellten SiO₂@Pt KS-Partikel (Abbildung 44) weisen unabhängig von der Schalendicke der Platinnanoschale eine vergleichbare Oberflächenbeschaffenheit auf. Diese konnte in den TEM-Aufnahmen aufgrund der hohen Dichte von Platin und der Größe der SiO₂@Pt KS-Partikel lediglich an dem äußeren Rand der Strukturen untersucht werden.

Um die Morphologie der SiO₂@Pt KS-Partikel in Abhängigkeit von der Platinschalendicke zu ermitteln, wurden Platinnanoschalen mit einem SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm und Platinschalendicken von 6, 18 und 32 nm mittels SEM untersucht, wobei die Oberflächenbeschaffenheit sich unabhängig von der Schalendicke der Platinnanoschalen als glatt und homogen darstellte (Abbildung 45). Vereinzelt konnten bei den Platinnanoschalen mit Schalendicken von 18 nm und 32 nm Löcher in den metallischen Schalen festgestellt werden. Der Anteil solcher SiO₂@Pt KS-Partikel belief sich auf ~3% der Gesamtanzahl und konnte daher vernachlässigt werden. Diese Löcher in den metallischen Nanoschalen mit Durchmessern von ~40-110 nm entstanden wahrscheinlich während des Herstellungsprozesses der Platinnanoschalen. Es wurden z.T. agglomerierte SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel mit Platin beschichtet. Während des Aufarbeitungsprozesses im Ultraschallbad wurden die Partikel getrennt, sodass die oben beschriebenen Löcher in den Platinnanoschalen entstanden.

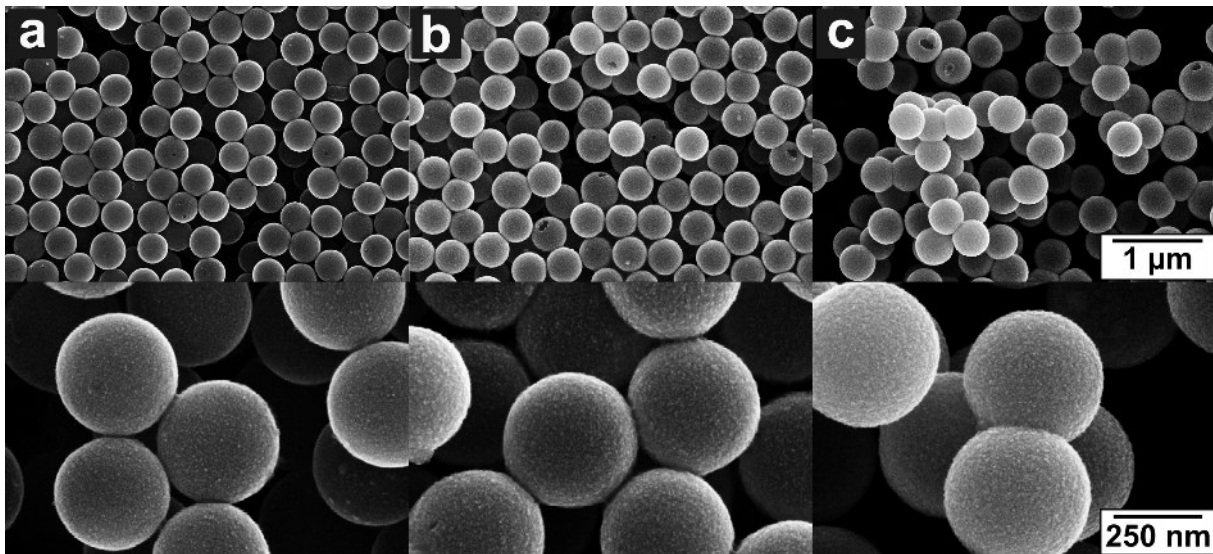


Abbildung 45: SEM-Aufnahmen von SiO₂@Pt KS-Partikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Der mittlere Durchmesser der SiO₂-Kernpartikel betrug für alle Proben 349 nm, die Platinschalen wiesen, SEM-Messungen zufolge, Schalendicken von 6 nm (a), 18 nm (b) und 32 nm (c) auf. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al.* *Langmuir* **2016**, *32*, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Die Bestimmung der Platinnanoschalendicken erfolgte zunächst für alle Proben mittels TEM Messungen. Es wurden jeweils ~400 Partikel pro Probe analysiert, wobei die im TEM projizierte Fläche der SiO₂@Pt KS-Partikel vermessen wurde. Anschließend wurden die mittleren Durchmesser der SiO₂-Kernpartikel von denen der SiO₂@Pt KS-Partikel subtrahiert und das Er-

gebnis durch zwei geteilt. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Platinnanoschalen wiesen Durchmesser von 3-32 nm auf. Da die Standardabweichung der SiO₂-Kernpartikel mit ± 9 nm bereits das dreifache der dünnsten Platinnanoschalen (3 nm) betrug, musste die Korrektheit dieser Ergebnisse durch eine weitere Messmethode überprüft werden (s.u.).

Sowohl TEM- als auch HRSEM-Aufnahmen (Abbildung 46) der SiO₂@Pt KS-Partikel mit einer Platinschalendicke von 3 nm wiesen jedoch durchgehende metallische Schalen auf, deren Morphologie denjenigen mit höheren Platinschalendicken entsprach. Außerdem blieb die enge Größenverteilung der SiO₂-Kernpartikel (Standardabweichung $\sigma = 2.6\%$) auch nach dem Beschichten mit unterschiedlich dicken Platinschalen im Bereich von 2.2-3.1% erhalten (Abbildung 44d).

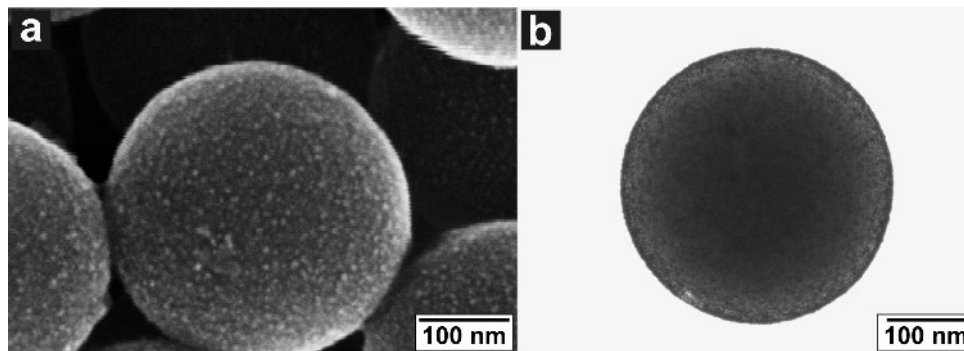


Abbildung 46: HRSEM- (a) und TEM-Aufnahmen (b) von einzelnen SiO₂@Pt KS-Partikeln mit einem SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm und einer Platinschalendicke von ~ 3 nm. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Um die Ergebnisse der TEM- und SEM-Aufnahmen zu verifizieren, wurde eine weitere Methode zur Bestimmung der Platinschalendicke der SiO₂@Pt KS-Partikel gebutzt. Hierfür wurde eine bestimmte Menge der SiO₂@Pt KS-Partikel mit Königswasser und Flusssäure aufgeschlossen und mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) vermessen. Basierend auf den mittels TEM bestimmten geometrischen Abmessungen der SiO₂@Pt KS-Partikel wurde der Gewichtsanteil an Platin in den Proben berechnet. Dabei wurde von einer massiven, glatten Platinnanoschale mit einer Materialdichte von 21.5 g/cm³ ausgegangen. Die Ergebnisse wurden mit denen mittels AAS gemessenen Gewichtsprozenten an Platin in den jeweiligen Proben verglichen.

Die in der Tabelle 1 präsentierten Ergebnisse weisen auf eine relativ präzise Übereinstimmung der TEM- und AAS-Analysen hin. Besonders im Fall der mit 3 nm dünnsten Platinnanoschalen liegt die absolute Abweichung lediglich bei 3.6%. Die relativen Abweichungen der mittels TEM und AAS bestimmten Platiningehalte steigen mit Werten von 11%, 16% und 24% mit steigenden Platinnanoschalendicken von 3, 8 und 24 nm an. Dies lässt vermuten, dass die Platinnanoschalen nicht massiv waren, sondern eine gewisse, synthesebedingte Porosität aufwiesen, was auch die steigende Abweichung der TEM und AAS Analysen mit steigender Platinschalendicke erklärte. Die Atomabsorptionsspektroskopie war außerdem ausreichend sensitiv, um auch den durch die auf der SiO₂-NH₂-Partikeloberfläche abgeschiedenen Goldnanopartikel bedingten Goldgehalt, zu bestimmen. Ausgehend von 9000 Goldnanopartikeln ($d_{AuNP} = 2$ nm) pro

Tabelle 1: Basierend auf den mittels TEM ermittelten Platinschalendicken berechneter Platingehalt sowie der mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) tatsächlich festgestellte Platin- und Goldgehalt der SiO₂@Pt KS-Partikel.

TEM		AAS	
Schalendicke d_{Pt}^a [nm]	Platingehalt ^b [wt %]	Platingehalt [wt %]	Goldgehalt [wt %]
3	33.9	30.3	0.8
8	57.7	48.3	0.6
24	82.3	62.8	0.4

^aDie Platinschalendicke wurde mittels TEM-Aufnahmen bestimmt. ^bDer Platingehalt wurde anhand der mittels TEM bestimmten Geometrie der SiO₂@Pt KS-Partikel, ausgehend von einem SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm und einer kontinuierlichen, homogenen Platinschale, bestimmt.

SiO₂@Pt KS-Partikel, sollte der Goldgehalt bei ~1.0, ~0.6 und ~0.3 wt% für die SiO₂@Pt KS-Partikel mit Platinschalendicken von 3, 8 und 24 nm liegen. Diese Berechnungen stimmten präzise mit den mittels AAS gemessenen Goldgehalten mit Werten von 0.4-0.8 wt% (Tabelle 1) überein.

HRTEM-Aufnahmen der äußeren Bereiche der Platinnanoschalen zeigten, unabhängig von der Platinschalendicke, eine durchgehende, polykristalline Metallschicht mit einer niedrigen Oberflächenrauigkeit von ~2.5 nm (Abbildung 47a).

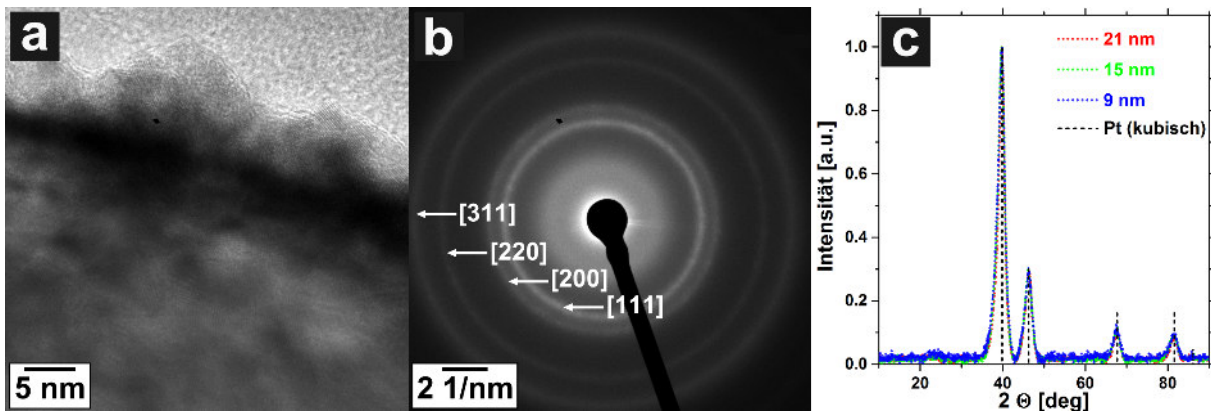


Abbildung 47: HRTEM-Aufnahme des Randbereichs eines SiO₂@Pt KS-Partikels ($d_{SiO_2-Kern} = 349$ nm, $d_{Pt-Schale} = 9$ nm) (a). Elektronenbeugungsdiffraktogramm eines SiO₂@Pt KS-Partikels (b). Röntgendiffraktogramme von SiO₂@Pt KS-Partikeln mit $d_{SiO_2-Kern} = 349$ nm und Platinschalendicken von 9 nm, 15 nm und 21 nm (c). Sowohl die Elektronenbeugungs- als auch die Röntgendiffraktogramme zeigen die Reflexe (111), (200), (220) und (311). Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Sowohl die möglichen Schalendicken als auch die vergleichsweise glatten metallischen Oberflächen stellen eine signifikante Verbesserung der bislang in der Literatur präsentierten Ergebnisse dar.^[44,57] Zur strukturellen Aufklärung wurden Elektronenbeugungsexperimente an Platinnanoschalen mit einer Schalendicke von 5 nm durchgeführt (Abbildung 47b). Die polykristalline Struktur der Platinnanoschalen mit Schalendicken von 9-21 nm wurde mittels Rönt-

gendiffraktometrie (XRD) untersucht (Abbildung 47c). Beide Messverfahren zeigten eine polykristalline, von der Schalendicke unabhängige Struktur der Platinnanoschalen auf. Es wurden vier Beugungslinien bei $2\theta \approx 39.7^\circ$, 46.2° , 67.6° und 81.4° im XR-Diffraktogramm festgestellt, welche den (111), (200), (220) und (311) Reflexen von flächenzentriertem kubischen Platin der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ entsprachen.^[57] Goldreflexe konnten mit dieser Messmethode aufgrund des niedrigen Goldgehalts ($\sim 1\%$) und der geringen Größe der Goldnanopartikel (starke Peakverbreiterung) nicht beobachtet werden.

Die mittlere Größe der kristallinen Domänen der Platinnanoschalen wurde mittels der Scherrer-Gleichung bestimmt:

$$H_b = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{D \cdot \cos\theta} \quad (25)$$

mit H_b als der Halbwertsbreite des Reflexes, K als den Scherrer-Formfaktor mit einem Wert von ungefähr 1, λ als der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\text{Cu}(K_\alpha)$, 154 pm), D als den Durchmesser der kristallinen Domänen und θ als den Beugungswinkel. Zur Bestimmung der Kristallitgröße der Platinnanoschalen wurde der (111) Reflex vermessen, wobei die Größe der festgestellten kristallinen Domänen unabhängig von der Platinnanoschalendicke bei einem Wert von ~ 4 nm lag.

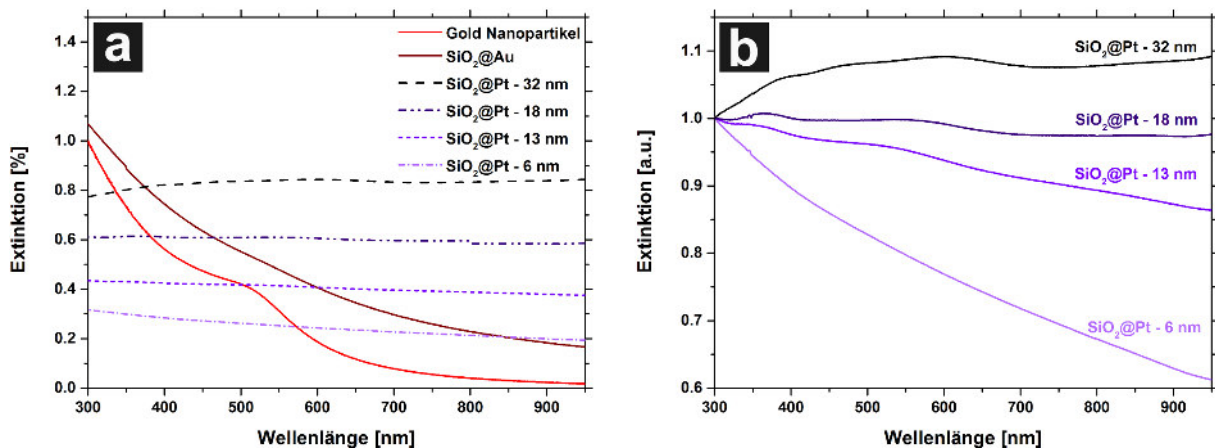


Abbildung 48: UV/Vis-Spektren der wässrigen Goldnanopartikel-, der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel- sowie der SiO₂@Pt KS-Partikelsuspensionen (a). Der SiO₂-Kerndurchmesser betrug 349 nm, die Schalendicken der Platinschalen lagen bei 6 nm, 13 nm, 18 nm und 32 nm. Die entsprechenden normalisierten UV/Vis-Spektren der wässrigen SiO₂@Pt KS-Partikelsuspensionen (b). Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, *32*, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Der Reaktionsverlauf während der Platinabscheidung auf die SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel konnte auch visuell verfolgt werden. Die Farbe der Reaktionssuspension änderte sich von einem rot-braun (SiO₂@Au) bis hin zu schwarz-violett (SiO₂@Pt). UV/Vis-Spektren der Goldnanopartikel, der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel und der SiO₂@Pt KS-Partikel mit Platinschalendicken von 6-32 nm sind in Abbildung 48a dargestellt. Wie bereits im Vorfeld festgestellt (Kap. 4.1.3 Fe₃O₄@SiO₂@Au), wiesen die Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von ~ 2 nm

eine schwach ausgeprägte Plasmonenbande bei ~ 520 nm auf. Diese konnte bei den $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikeln aufgrund der niedrigen Goldnanopartikelkonzentration und der das Spektrum überlagernden Streuung der großen Kern-Saat-Partikel, nicht mehr detektiert werden. Die Abscheidung der Platinnanoschalen auf die $\text{SiO}_2@Au$ Kern-Saat-Partikel resultierte in der Ausbildung einer breitbandigen Absorption über den gesamten gemessenen Spektralbereich.

Das Normalisieren der UV/Vis-Spektren der $\text{SiO}_2@Pt$ KS-Partikel (Abbildung 48b) machte die Unterschiede der schalendickenabhängigen optischen Eigenschaften sichtbar. Zunächst konnte mit steigender Platinschalendicke eine insgesamt erhöhte Absorptivität der KS-Partikel beobachtet werden. Auch eine schwach ausgeprägte Bandenstruktur wurde bei Platinnanoschalen mit Schichtdicken >13 nm sichtbar. Hierfür verantwortlich waren Plasmonenbanden höherer Ordnung, welche in dem Bereich von 350-700 nm beobachtet werden konnten. Das Spektrum der Platinnanoschalen mit einer Schalendicke von 6 nm wies keine Plasmonenbanden auf. Dies hing mit der, durch die geringe Metallschalendicke und dem vergleichsweise großen Partikeldurchmesser bedingte Peakverbreiterung zusammen.^[19] Die dipolare Plasmonenbande lag außerhalb des Messbereichs oberhalb von 1000 nm und konnte daher nicht detektiert werden.^[44]

4.3.5 $\text{SiO}_2@Pt@SiO_2$ Kern-Schale-Schale-Partikel

Die Beschichtung der metallischen Platinnanoschalen mit isolierenden SiO_2 -Schalen war von großem Interesse, da diese den Einsatz der so entstehenden $\text{SiO}_2@Pt@SiO_2$ KSS-Partikel in den optischen^[61] und katalytischen^[31] Anwendungsbereichen ermöglicht. Es war daher von großer Wichtigkeit, eine robuste und reproduzierbare Methode der SiO_2 -Beschichtung von Platinnanoschalen zu entwickeln, welche eine exzellente Kontrolle über die Morphologie und Schalendicke der resultierenden SiO_2 -Schalen bietet.^[37]

Eine direkte Beschichtung von Edelmetallpartikeln war aus den bereits dargestellten Gründen nur schwierig umsetzbar. Daher wurden die $\text{SiO}_2@Pt$ KS-Partikel vor der eigentlichen SiO_2 -Beschichtung mit dem amphiphilen Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP40, molare Masse $M_r = 40000$ g/mol) behandelt. Das hohe molekulare Gewicht^[34] und die mit 0.25 mM (10 g/L) hohe eingesetzte Konzentration^[35] an PVP40 in der Partikelsuspension waren notwendig, um die $\text{SiO}_2@Pt$ KS-Partikel in ein basisches, ethanolisches Medium zu transferieren und die Agglomeration der Partikel während des Beschichtungsvorganges zu unterbinden. Dieser wurde ähnlich der Stöber-Methode durch die Hydrolyse von TEOS eingeleitet.^[36,126] Rodriguez-Fernandez *et al.* berichteten, dass das Polyvinylpyrrolidon, abgesehen von der stabilisierenden Wirkung, auch die Beschichtung mit SiO_2 steuern kann, wobei das Wachstum der SiO_2 -Schalen entlang der Polymerketten stattfindet.^[34]

Die Beschichtung der PVP40-funktionalisierten $\text{SiO}_2@Pt$ KS-Partikel zeigte eine ausgeprägte Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, wobei die Konzentrationen der für die Hydrolyse von TEOS notwendigen Chemikalien, NH_4OH und Wasser, in der Reaktions suspension entscheidende Faktoren darstellten. Diese beiden Faktoren bestimmten die Hydrolyse von TEOS und steuerten dadurch die Wachstumsrate und damit die Form und Morphologie der

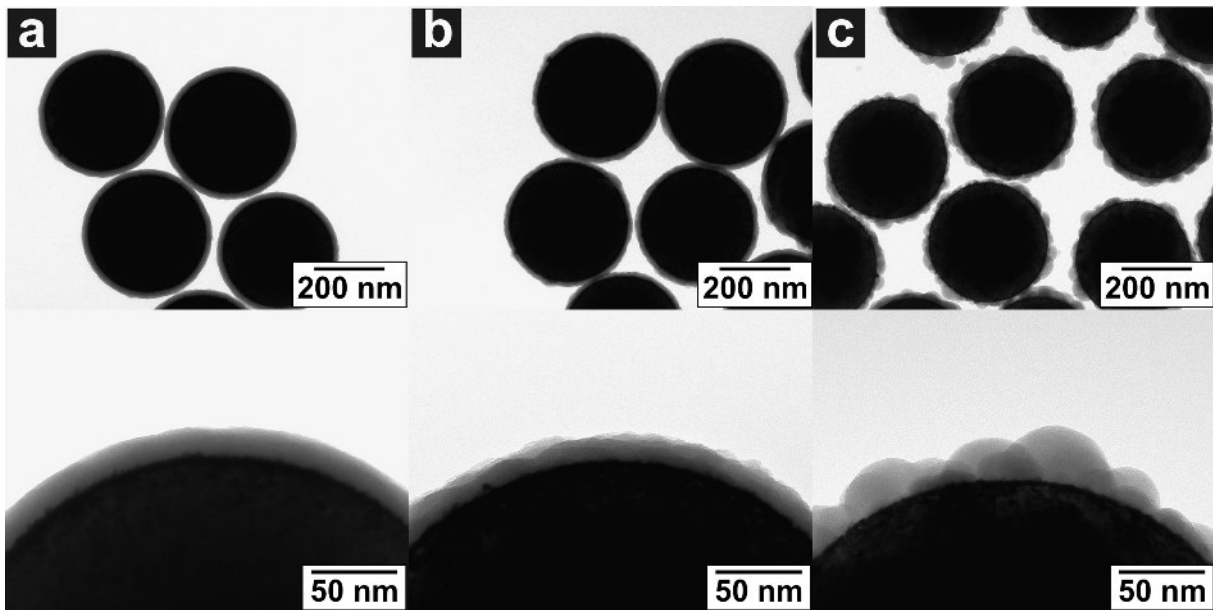


Abbildung 49: TEM-Aufnahmen von $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Partikel hatten einen SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm, die Dicke der Platinschale betrug 6 nm. Die Reaktionslösungen der drei Partikelchargen enthielten 8.4 M H_2O , 21 mM TEOS sowie jeweils 0.05 M (a), 0.65 M (b) und 1.61 M (c) NH_4OH in Ethanol. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

resultierenden SiO_2 -Schalen.^[125,126] Die für die Herstellung möglichst homogener und dünner SiO_2 -Schalen notwendigen Reaktionsparameter wurden empirisch bestimmt. Hierfür wurden die Mengen an Wasser und NH_4OH in der Reaktionslösung in den Konzentrationsbereichen von jeweils 3.7–23.1 M (H_2O) und 0.1–3.8 M (NH_4OH) systematisch variiert, während alle anderen Reaktionsparameter konstant beibehalten wurden.

Das als Katalysator für die TEOS-Hydrolyse fungierende NH_4OH bewirkte bei hohen Konzentrationen mit Werten oberhalb von 1.3 M in der Reaktionslösung ein wucherndes, unkontrolliertes Wachstum der SiO_2 -Schalen, wodurch sich raue und ungleichmäßige SiO_2 -Strukturen auf der Oberfläche der $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel bildeten (Abbildung 49c). Niedrigere Konzentrationen an NH_4OH in der Reaktionslösung mit Werten unterhalb von 0.2 M ermöglichten hingegen die Herstellung sehr gleichmäßiger und glatter SiO_2 -Schalen mit einer Rauigkeit unterhalb von 2 nm. Die durch die geringere Menge an Katalysator verlangsamte Hydrolyse von TEOS bewirkte eine niedrigere Konzentration der reaktiven, partial hydrolysierten Spezies. Diese konnten sich in diesem Fall langsam und kontrolliert auf die $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ -Partikeloberfläche unter Ausbildung von homogenen und dünnen SiO_2 -Nanoschalen abscheiden (Abbildung 49a). Eine mittelhohe NH_4OH -Konzentration (0.65 M) in der Reaktionssuspension bewirkte ebenfalls die Bildung einer homogenen SiO_2 -Schale (Abbildung 49b).

Unterschiedliche Wasserkonzentrationen hatten ebenfalls einen ausschlaggebenden Einfluss auf die SiO_2 -Schalenbildung, wobei nicht nur die Morphologie, sondern auch die Schalendicke durch unterschiedliche Wasserkonzentrationen variiert werden konnten. Mit steigender Menge an Wasser in der Reaktionslösung bildeten sich dünnere SiO_2 -Schalen (3.7 M: 12 nm;

14.6 M: 5 nm; 23.1 M: 4 nm) bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen. Mit der sinkenden Schalendicke veränderte sich auch die Oberflächenbeschaffenheit der SiO₂-Schalen, wobei dünnere SiO₂-Schalen eine vergleichsweise ungleichmäßige Morphologie aufwiesen (Abbildung 50). Dies hing damit zusammen, dass bei hohen Konzentrationen von Wasser die Hydrolyse von TEOS schnell stattfand, wodurch sich aufgrund der hohen Konzentration an resultierenden reaktiven Hydrolyseprodukten kleine SiO₂-Primärpartikel in der Reaktionslösung bildeten und diese sich anschließend an die SiO₂@Pt-Partikeloberfläche anlagerten. Bei niedrigeren Konzentrationen an Wasser verlief die Hydrolyse von TEOS langsamer, sodass die Konzentration an Hydrolyseprodukten niedrig war und diese sich daher bevorzugt gleichmäßig, Lage für Lage, auf die SiO₂@Pt-Partikeloberfläche abschieden.^[37] Die optimale Konzentration an Wasser zur Herstellung möglichst homogener SiO₂-Schalen lag bei 8.4 M, niedrigere Konzentrationen führten wiederum zu einer erhöhten Rauigkeit der SiO₂-Schalen.

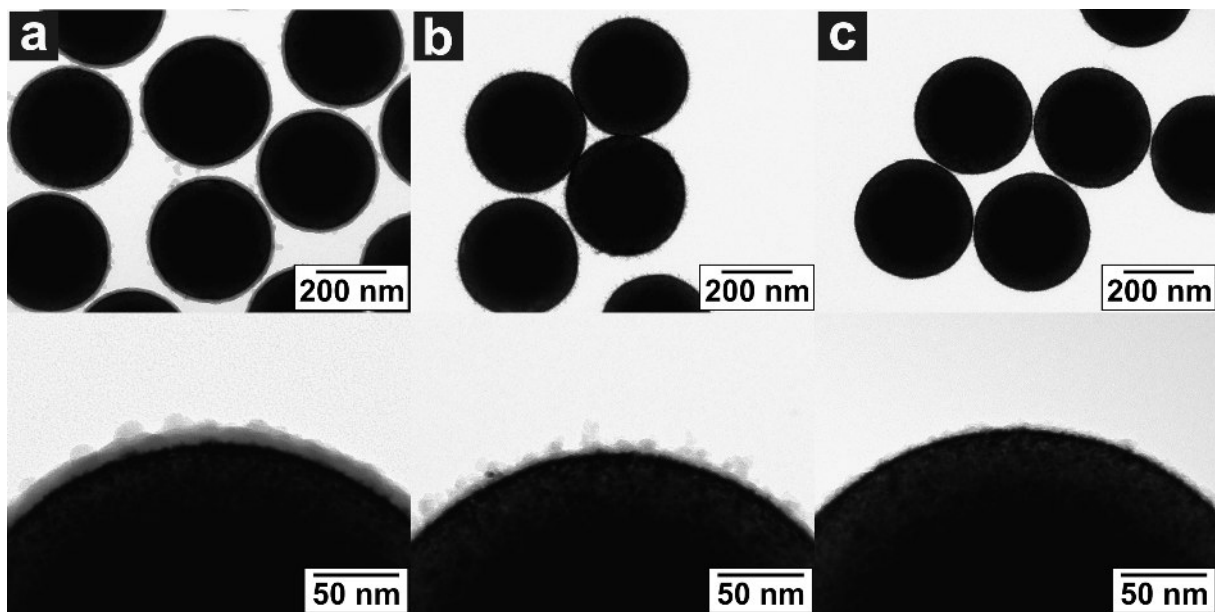


Abbildung 50: TEM-Aufnahmen von SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Partikel hatten einen SiO₂-Kerndurchmesser von von 349 nm, die Dicke der Platinschale betrug 6 nm. Die Reaktionslösungen der drei Partikelchargen enthielten 0.1 M NH₄OH, 34 mM TEOS sowie jeweils 3.7 M (a), 14.6 M (b) und 23.1 M (c) H₂O in Ethanol. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* 2016, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Zuletzt war ebenfalls die Konzentration an TEOS in der Reaktionslösung ein wichtiger Parameter, den es bei der Herstellung möglichst homogener SiO₂-Schalen zu beachten galt. Empirische Untersuchungen zeigten, dass eine maximale TEOS-Konzentration von ~7 mM nicht überschritten werden sollte. Höhere Konzentrationen führten zu Sekundärnukleation und wirkten sich negativ auf die Morphologie der SiO₂-Schalen aus.^[36] Aus diesem Grund musste das Aufwachsen von dickeren SiO₂-Schalen auf die SiO₂@Pt-Partikeloberfläche sequenziell erfolgen, sodass die SiO₂-Abscheidung ähnlich zu der oben aufgeführten *Seeded Growth* Methode durchgeführt wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass homogene, glatte SiO₂-Schalen mit einer kon-

trollierbaren Schalendicke im Bereich von 2-43 nm (Abbildung 51a-c) sich bei den folgenden optimalen Konzentrationen der Reaktanden bilden: $1.3 \cdot 10^{-9}$ M $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel, 0.2 M NH_4OH , 8.4 M H_2O und maximal 7 mM TEOS. Dickere SiO_2 -Schalen konnten einfach durch weitere schrittweise Zugaben von TEOS realisiert werden. Die Standardabweichung der mittleren Durchmesser der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel war ebenso wie bei den zuvor gezeigten SiO_2 -Kern und $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln mit Werten von 1.9-2.7% niedrig, wobei die mittleren Durchmesser der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel im Bereich von 358-439 nm lagen (Abbildung 51).

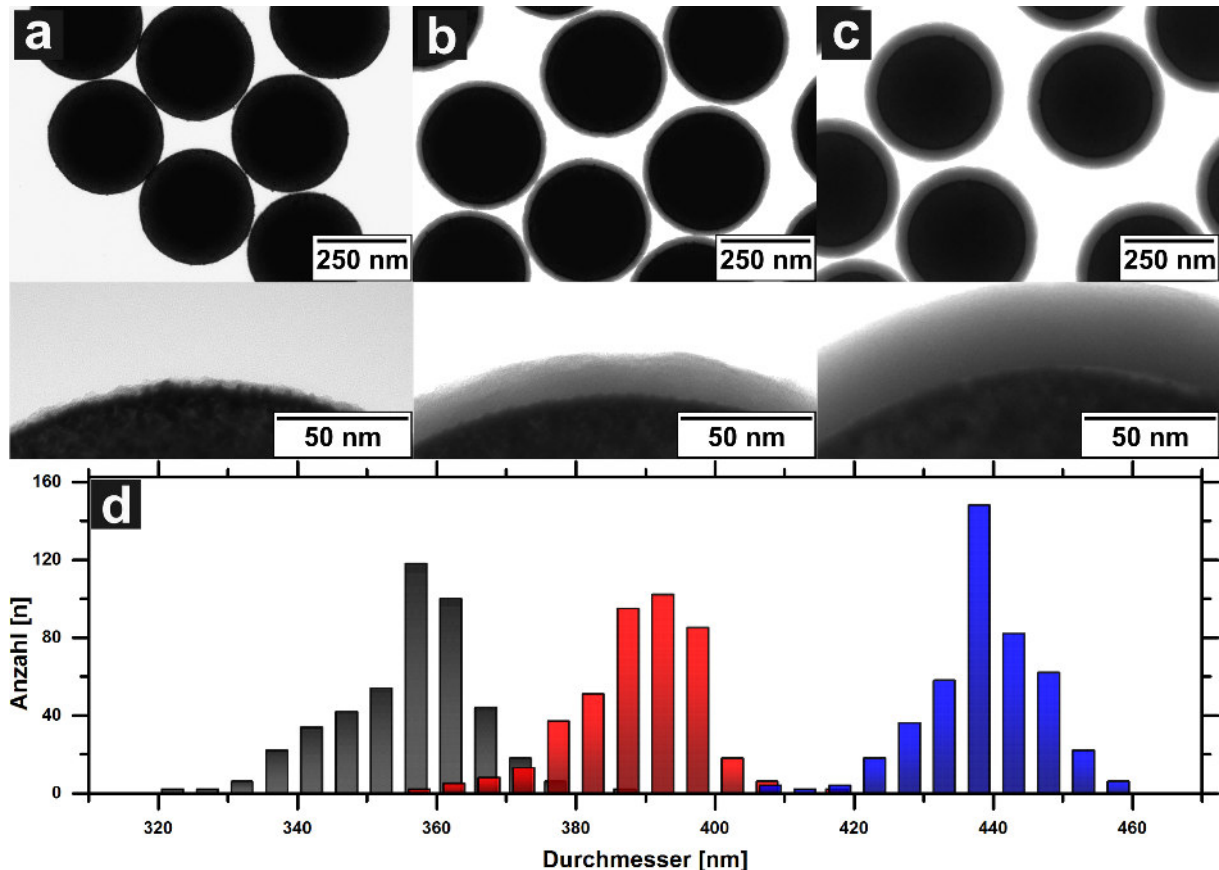


Abbildung 51: TEM-Aufnahmen von $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen (a-c). Die Größenverteilungen der entsprechenden $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ Partikelchargen (d) entstanden durch eine Auswertung von jeweils mindestens 300 Partikeln. Die Mittelwerte der Durchmesser lagen bei 358 ± 10 nm (a), 389 ± 10 nm (b) und 439 ± 8 nm (c). Die Dicke der SiO_2 -Schale wurde aus der Differenz der mittleren Durchmesser der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS- zu dem der $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349$ nm, $d_{\text{Pt}} = 6$ nm) mit den jeweiligen SiO_2 -Schalendicken von 2 nm (a), 18 nm (b) und 43 nm (c) bestimmt. Bei den Reaktionen wurden 0.1 M NH_4OH , 8.4 M H_2O sowie jeweils 1.7 mM (a), 13.7 mM (b) bzw. 37.7 mM (c) TEOS in Ethanol eingesetzt, wobei bei (b) und (c) die Zugaben sequenziell erfolgten, sodass eine TEOS-Konzentration von 7 mM/L in der Reaktionssuspension nicht überschritten wurde. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al.* *Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Die Abscheidung von SiO_2 -Schalen ließ sich auch auf kleinere $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 113 nm ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 92$ nm, $d_{\text{Pt-Schale}} = 10$ nm) übertragen. Dabei wurden die zuvor ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen beibehalten. Im Vergleich zu den oben beschriebenen $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln mit einem SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm

wurde bei den kleineren SiO₂@Pt KS-Partikeln mit einem SiO₂ Kerndurchmesser von 92 nm eine leicht erhöhte Rauigkeit der Platinschale (~5 nm) festgestellt (Abbildung 52a), welche wahrscheinlich auf der höheren Oberflächenkrümmung der kleineren SiO₂@Pt KS-Partikel basiert. Nichtsdestotrotz konnten die SiO₂@Pt KS-Partikel mit dem Durchmesser von 113 nm mit SiO₂-Schalen mit Schalendicken von 10-20 nm versehen werden (Abbildung 52b-d). Die Standardabweichungen der mittleren Durchmesser der SiO₂@Pt KS- und der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel lagen in diesem Fall mit Werten von 1.4-1.9% im vergleichbaren Bereich wie die der SiO₂-Kernpartikel ($\sigma_{\text{SiO}_2} = 2.2\%$).

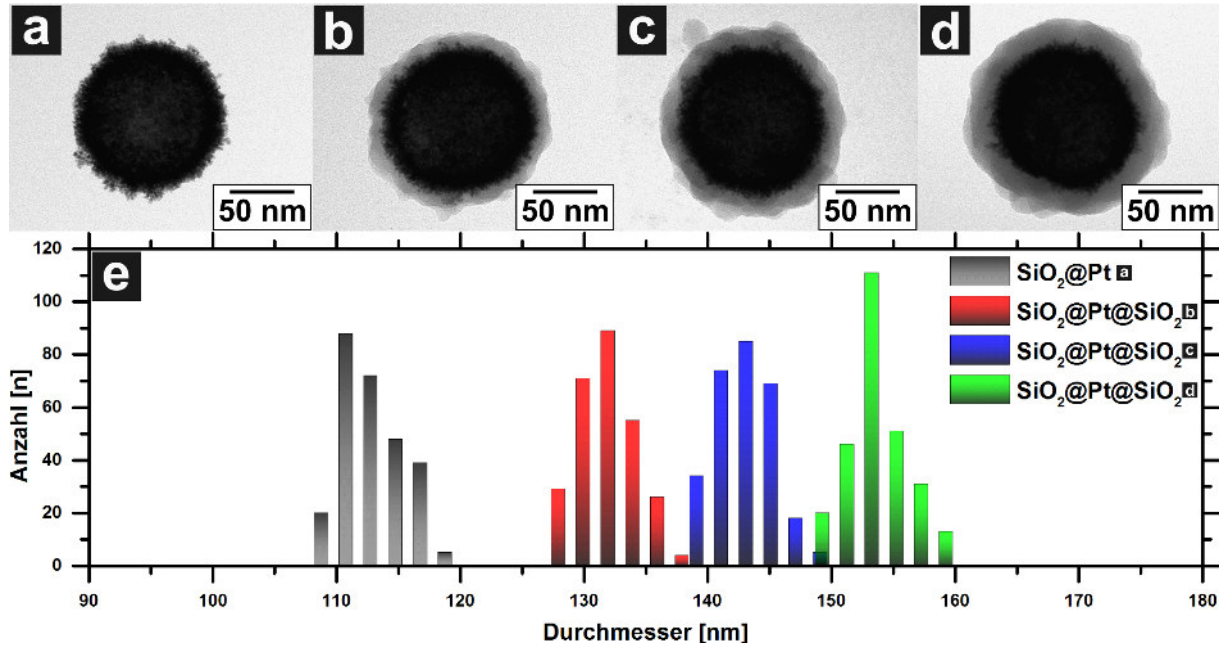


Abbildung 52: TEM-Aufnahmen von SiO₂@Pt KS- (a) und SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln (b-d). Die Größenverteilungen der entsprechenden SiO₂@Pt KS- und der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikelchargen (e) entstanden durch eine Auswertung von jeweils mindestens 300 Partikeln, die mittleren Durchmesser lagen bei 113 ± 2 nm (a), 133 ± 2 nm (b), 143 ± 2 nm (c) und 153 ± 3 nm (d). Die Dicke der SiO₂-Schale wurde aus der Differenz der mittleren Durchmesser der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS- zu dem der SiO₂@Pt KS-Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 92$ nm, $d_{\text{Pt-Schale}} = 10$ nm) mit den jeweiligen SiO₂-Schalendicken von 10 nm (b), 15 nm (c) und 20 nm (d) bestimmt.

Um die Langzeitstabilität sowohl der PVP40-stabilisierten SiO₂@Pt KS- als auch der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel zu untersuchen, wurden beide Partikelarten mittels DLS sowohl direkt nach der Synthese als auch nach 14 Monaten Lagerung in Wasser (KS) bzw. Ethanol (KSS) bei Raumtemperatur untersucht. Die dementsprechenden DLS-Messungen in Abbildung 53 zeigten für die SiO₂@Pt KS-Partikel eine leichte Verbreiterung des Peaks. Diese war auf eine geringfügige Agglomeration der Partikel zurückzuführen. Die Agglomeration ließ sich mit der schwächeren Stabilisierung der SiO₂@Pt Partikel durch PVP40 erklären, welches auf der Platinoberfläche mit der Zeit abgebaut wird.^[34] Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der SiO₂@Pt KS-Partikel blieb jedoch konstant. Im Gegensatz zu den SiO₂@Pt KS-, wies die DLS-Messung der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel keinerlei Veränderungen nach der 14-monatigen Lagerung auf. Dieses Ergebnis sprach für eine bereits bei einer Schalendicke von 3 nm außerordentlich ausgeprägte stabilisierende Eigenschaft der SiO₂-Schalen.

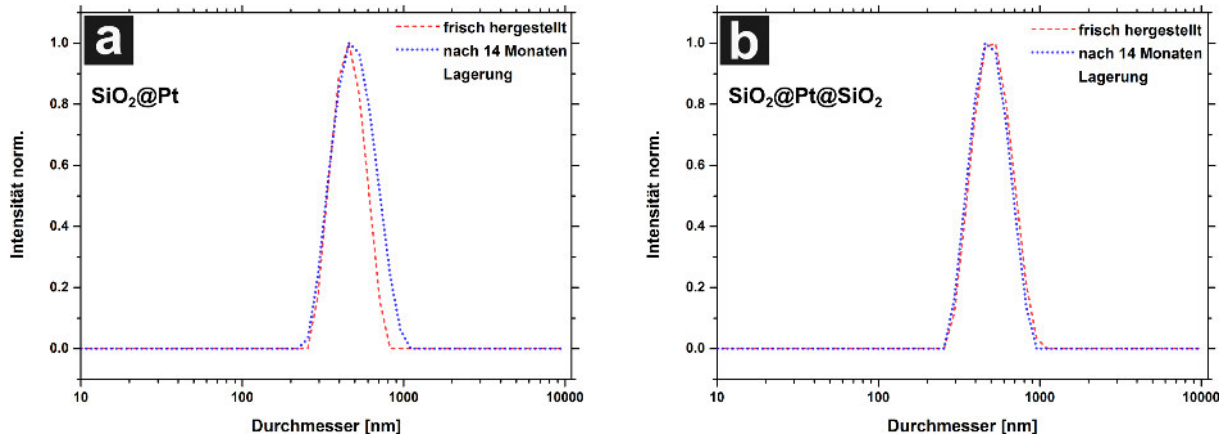


Abbildung 53: DLS-Messungen von frisch präparierten (rote Linien) und 14 Monate bei Raumtemperatur gelagerten (blaue Linien) SiO₂@Pt KS- (a) und SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln (b) in Wasser (KS) bzw. Ethanol (KSS). Der mittlere Durchmesser der SiO₂ Kern Partikel und die Dicke der Platinschale betragen für beide Proben 349 nm bzw. 5 nm. Die SiO₂-Schalendicke der vermessenen SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wies einen Wert von ca. 3 nm auf. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Eine weitere interessante Beobachtung konnte während der TEM Analysen der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel gemacht werden. Wurde der Elektronenstrahl auf einen Bereich der Probe fokussiert, so konnte beobachtet werden, dass sich die äußere SiO₂-Schale der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel innerhalb von wenigen Sekunden aufblähte und sich von der Platinnanoschale partial ablöste (Abbildung 54). Dieser Effekt konnte ausschließlich bei SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln mit einer SiO₂-Schalendicke oberhalb von 20 nm beobachtet werden. Diese Beobachtung könnte auf die PVP-Funktionalisierung der SiO₂@Pt KS-Partikel zurückzuführen sein.

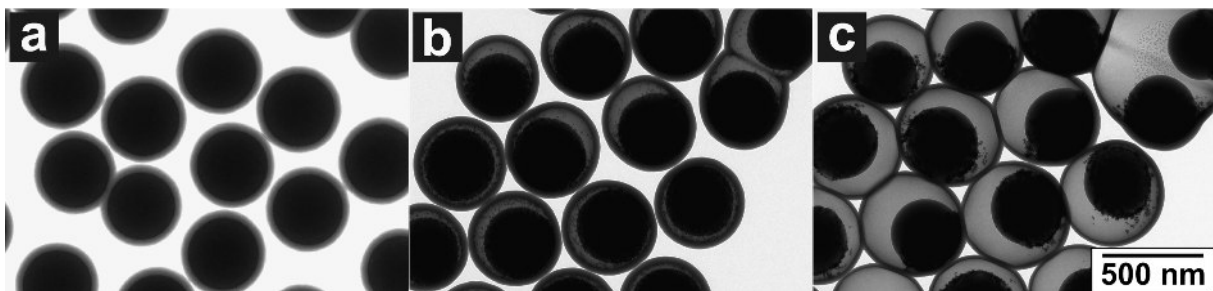


Abbildung 54: TEM-Aufnahmen von SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln mit einem Kerndurchmesser von 349 nm, einer Platinschalendicke von 6 nm und einer SiO₂-Schalendicke von ~35 nm direkt nach dem fokussieren des Elektronenstrahls (a), nach fünf Sekunden (b) und nach 30 Sekunden Elektronenbestrahlung (c).

Das Polyvinylpyrrolidon war ein Bestandteil der SiO₂-Schale und zersetzte sich vermutlich durch das Aufheizen mittels Elektronenstrahl im Hochvakuum des Elektronenmikroskops. Bei SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln mit dünnen SiO₂-Schalen ($d_{\text{SiO}_2} < 20$ nm) konnten die Abbauprodukte durch die amorphe, mesoporöse SiO₂-Schale entweichen. Mit steigender SiO₂-Schalendicke war dies jedoch nicht möglich, sodass die SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel sich unter

partieller Ablösung der SiO₂-Schale aufblähen.

4.3.6 Ladungstransportmessungen an SiO₂@Pt Kern-Schale- und SiO₂@Pt@SiO₂ Kern-Schale-Schale-Partikeln

Um sowohl die metallischen Eigenschaften der Platinschalen der SiO₂@Pt KS-Partikel als auch die isolierenden Eigenschaften der SiO₂-Schalen der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel aufzuzeigen und zu analysieren, wurden Ladungstransportexperimente durchgeführt. Hierfür wurden zunächst Filme, bestehend aus Multilagen aus sowohl SiO₂@Pt KS- ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$; $d_{\text{Pt-Schale}} = 3, 8 \text{ und } 24 \text{ nm}$) als auch SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$; $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$; $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 2, 4 \text{ und } 8 \text{ nm}$) auf interdigitierte Elektrodenstrukturen mittels *Drop-Casting* abgeschieden.

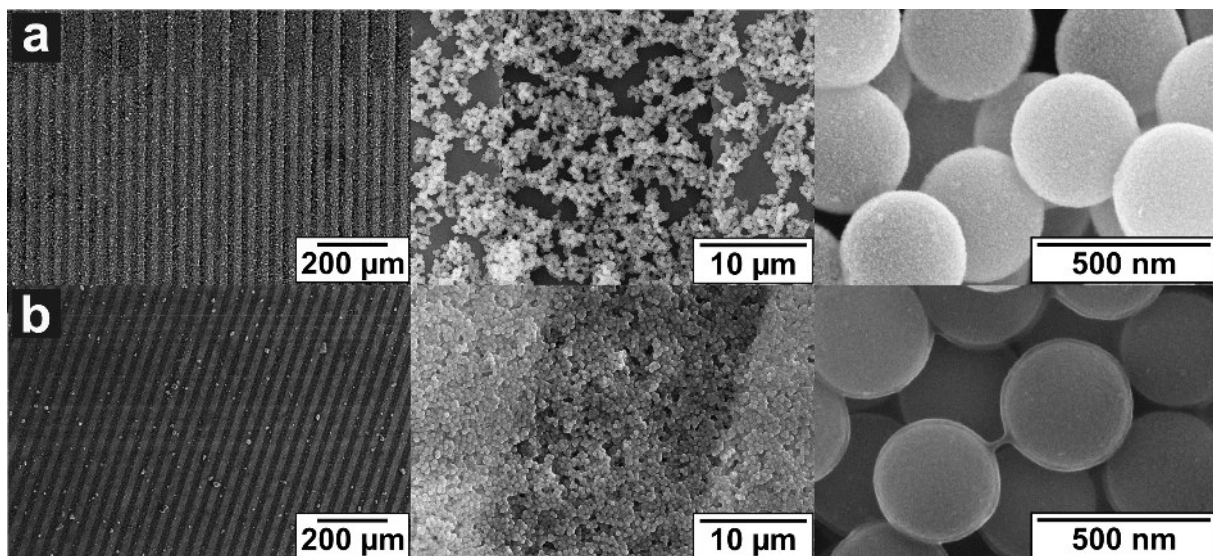


Abbildung 55: Repräsentative SEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen von auf interdigitierten Elektrodenstrukturen abgeschiedenen Filmen, bestehend aus SiO₂@Pt KS- ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 8 \text{ nm}$) (a) und SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 8 \text{ nm}$) (b). Das Elektrodendesign bestand aus 50 Fingerpaaren mit einem Elektrodenabstand von 20 µm und einer Elektrodenlänge von 1800 µm. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

SEM-Aufnahmen der Filme, bestehend aus den SiO₂@Pt KS- und den SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln wiesen unterschiedliche Filmmorphologien auf (Abbildung 55). Dies war auf die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der jeweiligen Partikel zurückzuführen. Besonders die SiO₂@Pt KS-Partikel neigten aufgrund der schwächeren Oberflächenstabilisierung zur Agglomeration, sodass sich im Vergleich zu Filmen aus den SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln auf der unteren Mikrometerskala inhomogene, netzwerkartige Filme ausbildeten. Makroskopisch betrachtet waren diese jedoch über die Gesamtheit der Elektrodenstruktur homogen, der Bedeckungsgrad der Elektrodenstrukturen ließ sich unabhängig von der Platinschalendicke reproduzieren (Abbildung 56). Die SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel bildeten hingegen gleichmäßige,

homogene Multilagen während des *Drop-Casting*-Vorgangs, wobei die Elektrodenstrukturen vollständig bedeckt wurden.

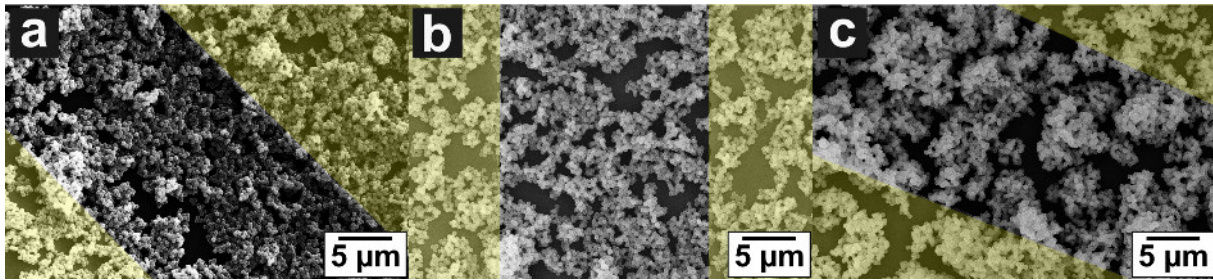


Abbildung 56: SEM-Aufnahmen von Filmen, bestehend aus $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln mit einem mittleren SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm und Platinschalendicken von 3 nm (a), 8 nm (b) und 24 nm (c). Die gelben Flächen verdeutlichen die Position der Gold-Elektrodenstrukturen. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* 2016, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Die Widerstände der Filme, bestehend aus $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel zeigten eine Abhängigkeit sowohl von der Messtemperatur als auch von der Platinschalendicke. Die entsprechenden Grafen sind in Abbildung 57 dargestellt, wobei die Widerstände als eine Funktion der Temperatur im Bereich von 80-280 K abgebildet wurden.

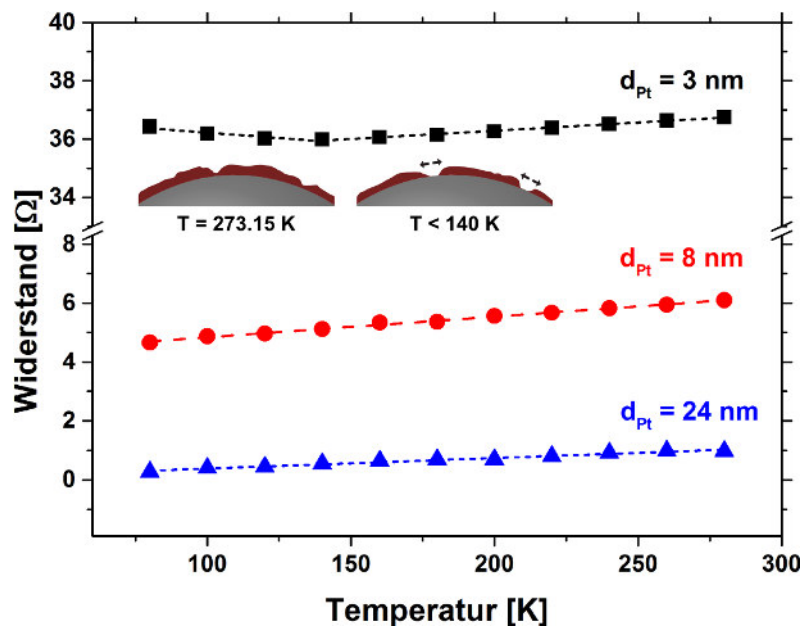


Abbildung 57: Widerstandsmessungen von $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln mit einem mittleren SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm und Platinschalendicken von 3 nm (schwarze Linie), 8 nm (rote Linie) und 24 nm (blaue Linie) in einem Temperaturbereich von 80 - 280 K. Der Einschub zeigt schematisch das Schrumpfen der Platinschale gegenüber dem SiO_2 -Kern bei niedrigen Temperaturen (<140 K). Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* 2016, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Zunächst konnte beobachtet werden, dass mit steigender Platinschalendicke der $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel von 3 nm auf 8 nm bzw. 24 nm insgesamt kleinere Widerstände mit Werten von 36.8 Ω, 6.1 Ω bzw. 1.0 Ω (bei 280 K) festgestellt wurden. Dieses Verhalten entsprach Messungen von dünnen planaren Platinschichten, deren Widerstände ebenfalls mit den Schichtdicken der me-

tallischen Schichten skalierte.^[205,206] Prinzipiell würde in der vorliegenden Arbeit bei einer vergleichbaren Dicke der aus SiO₂@Pt KS-Partikeln bestehender Filme sowie einem ähnlichen Bedeckungsgrad der Elektrodenstrukturen aufgrund der ähnlichen Anzahl an Perkolationspfaden und Kontaktflächen zwischen den einzelnen SiO₂@Pt KS-Partikeln davon ausgegangen werden, dass die Widerstände sich proportional zu den reziproken Platinschalendicken verhalten müssten. Um dieses lineare Verhalten der Widerstände in Abhängigkeit der reziproken Platinschalendicke zu verifizieren, wurden Filme aus SiO₂@Pt KS-Partikeln mit Platinschalendicken von 13, 18 und 32 nm auf Elektroden mit einer einfachen Geometrie mit einem Elektrodenabstand von 400 μm und einer Elektrodenlänge von ~ 5000 μm abgeschieden (Abbildung 58d, Bildeinschub).

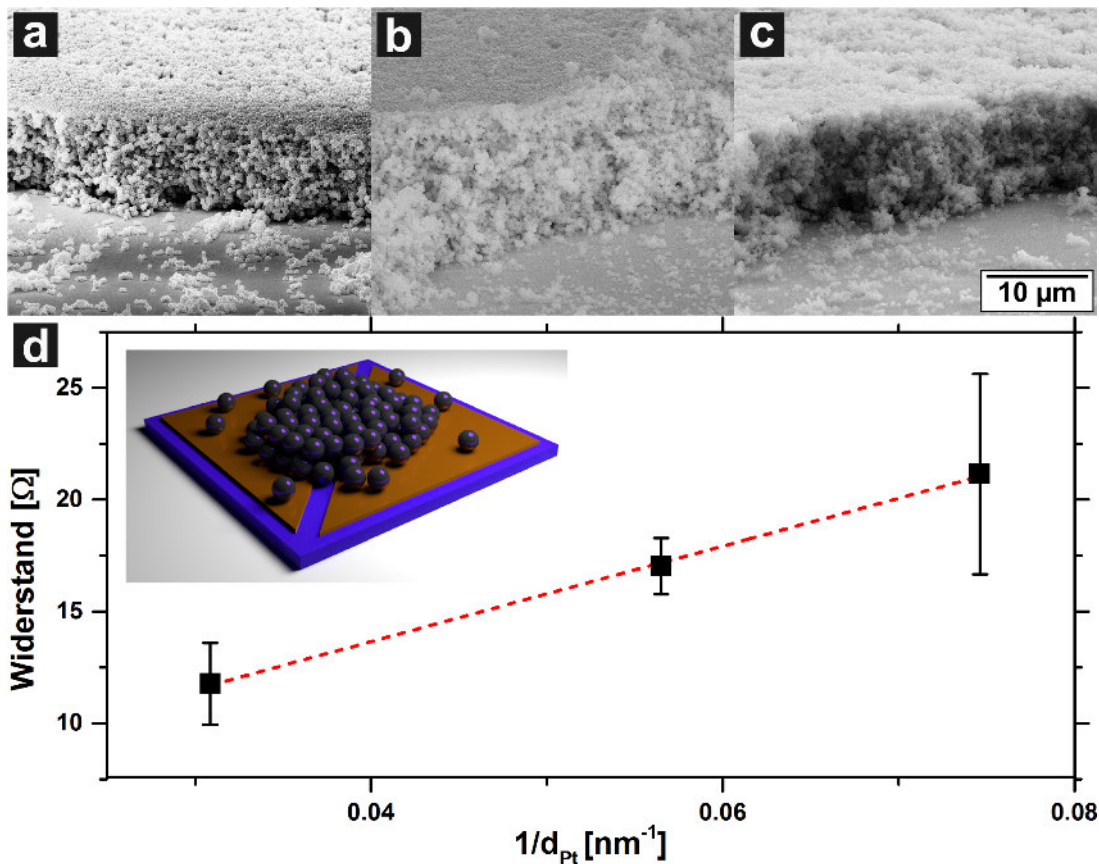


Abbildung 58: Repräsentative SEM-Querschnittsaufnahmen von Filmen, aufgebaut aus SiO₂@Pt KS-Partikeln mit einem mittleren SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm und Platinschalendicken von 32 nm (a), 18 nm (b) und 13 nm (c). Auftragung des Widerstandes der jeweiligen Partikelfilme gegen die reziproke Schalendicke der jeweiligen Platinschalen (d). Der Einsatz zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Elektrodengeometrie mit einem Elektrodenabstand von 400 μm . Es wurden pro SiO₂@Pt KS-Partikelcharge jeweils vier Proben angefertigt und bei Raumtemperatur vermessen, wobei die gemessenen Widerstände auf eine Filmdicke von 7,5 μm und eine Elektrodenlänge von 5000 μm normiert wurden. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* **2016**, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Im Vergleich zu den interdigitierten Elektrodenstrukturen (Abbildung 55) mit einem Elektrodenabstand von 20 μm und einer Elektrodenlänge von 1800 μm erlaubte die einfachere Geometrie mit viel größeren Elektrodenabständen Messungen von dickeren Filmen. Diese Filme wurden ebenfalls mittels *Drop-Casting* generiert. Um möglichst homogene Partikelschichten zu erhalten, wurde dabei sequenziell vorgegangen. Es wurden mehrfach 50 μL der Partikellösung

sungen mit einer Partikelkonzentration von $\sim 2.6 \cdot 10^{-10}$ mol/L auf die Elektrodenstrukturen gegeben. Nach jeder Zugabe wurde das Lösungsmittel unter Zuhilfenahme einer Infrarotlampe zügig verdampft. Dieses Verfahren ermöglichte es, homogene Filme mit einer über den gemessenen Spalt nahezu konstanten Schichtdicke herzustellen. Auch wenn die Partikel innerhalb des Films ungeordnet waren, so waren sie dennoch dicht gepackt, sodass die Filme, bestehend aus SiO₂@Pt KS-Partikeln, untereinander verglichen werden konnten.

Es wurden pro SiO₂@Pt KS-Partikelcharge ($d_{Pt-Schale} = 8, 13$ und 32 nm) jeweils vier Proben angefertigt, wobei die Schichtdicken der jeweiligen Filme mit Werten von $6-10$ μm mittels SEM-Aufnahmen der Filmquerschnitte bestimmt wurden (Abbildung 58a-c). Die aufgezeichneten Widerstände wurden entsprechend der einzelnen Proben auf eine Elektrodenlänge von 5000 μm und eine Filmdicke von 7.5 μm normiert. Die in Abbildung 58d dargestellten Daten wiesen auf eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der reziproken Platinschalendicke hin. Auch die Reproduzierbarkeit der Daten war besonders für Filme aus SiO₂@Pt KS-Partikeln mit Platinschalendicken von 32 nm und 18 nm gegeben. Die SiO₂@Pt KS-Partikel mit einer Platinschalendicke von 13 nm bildeten geringfügig weniger homogene Filme (Abbildung 58c), wodurch die Streuung der gemessenen Widerstände leicht erhöht war. Planare Platinfilme weisen bereits am einer Schichtdicke von ~ 15 nm *Bulk*-Leitfähigkeiten auf, was damit zusammenhängt, dass die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen nicht mehr durch Streuung an der Filmoberfläche beeinträchtigt wird.^[208] Dies hat zur Folge, dass die Widerstände solcher Filme mit Filmdicken oberhalb von 15 nm linear mit zunehmender Filmdicke abnehmen. Für die in dieser Arbeit aus SiO₂@Pt KS-Partikeln hergestellte Filme wurde ähnliches Verhalten festgestellt (Abbildung 58d), wobei der Vergleich nur bedingt anwendbar ist, da der Ladungstransport durch aus Platinnanoschalen bestehenden Film durch die Kontakte zwischen den einzelnen metallischen Schalen dominiert wird. Diese limitieren die Anzahl an Perkolationspfaden in dem gesamten Film und tragen wahrscheinlich zu einer erhöhten Streuung der Elektronen an den Grenzflächen zwischen einzelnen Platinschalen bei.

Die temperaturabhängigen Messungen der Filme auf den interdigitierten Elektroden (Abbildung 57) wiesen, abgesehen von der Schalendickenabhängigkeit des Widerstandes, ebenfalls auf mit steigender Temperatur (im Bereich von $150-280$ K) ansteigende Widerstände hin, wie es für einen metallischen Leiter zu erwarten war. Die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der Filme konnten aus der Steigung der Graphen mit Werten von $0.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($d_{Pt-Schale} = 3$ nm), $1.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($d_{Pt-Schale} = 8$ nm) und $3.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($d_{Pt-Schale} = 24$ nm) bestimmt werden. Diese lagen unterhalb des *Bulk*-Wertes für Platin ($3.92 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) und wiesen eine Abhängigkeit von der Platinschalendicke auf. Dieses, von dem makroskopischen Material abweichende Verhalten, wurde bereits für planare metallische Filme mit einer Schichtdicke im Nanometerbereich beobachtet.^[209] Zusätzlich musste bedacht werden, dass auch die Goldelektroden, auf welche die aus SiO₂@Pt KS-Partikeln bestehende Filme aufgebracht waren, aufgrund des Messaufbaus einen Einfluss auf die temperaturabhängigen Koeffizienten gehabt haben könnten.

Im Temperaturbereich von $80-140$ K konnte beobachtet werden, dass der Widerstand des Films aus den SiO₂@Pt KS-Partikeln mit der dünnsten Platinschale ($d_{Pt-Schale} = 3$ nm), analog zu

einem Halbleiter, mit abnehmender Temperatur anstieg (Abbildung 57). Es wird angenommen, dass dieses, vom Metallischen abweichende Verhalten, auf die sich stark unterscheidenden Temperaturkoeffizienten für Platin ($9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[210] und SiO_2 ($0.54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[211] zurückzuführen ist. Vermutlich schrumpften die Platinschalen während des Abkühlvorganges, während die SiO_2 -Kerne nahezu unverändert blieben. Als Konsequenz daraus resultierten Risse in der metallischen Schale, der Widerstand der Filme nahm dementsprechend zu. Die mit 8 nm bzw. 24 nm dicken Platinschalen wiesen aufgrund einer höheren Schalendicke ein robusteres mechanisches Verhalten auf, sodass die durch thermisch induzierten Stress hervorgerufene Rissbildung vermutlich deutlich schwächer ausgeprägt war.

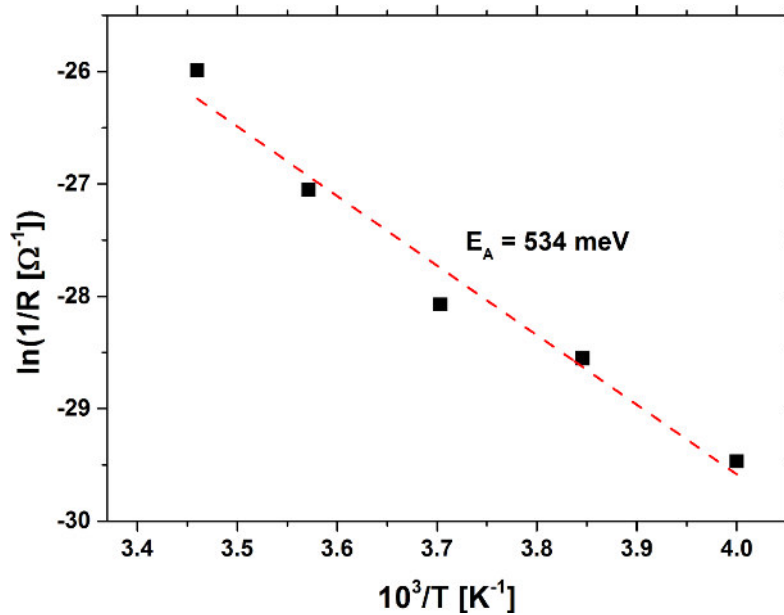


Abbildung 59: Arrheniusplot des Widerstandes in einem Temperaturbereich von 250-290 K für einen Film aus $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln mit einem mittleren SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm, und Platin- bzw. SiO_2 -Schalendicken von 3 nm und 2 nm. Die Aktivierungsenergie E_A , welche aus der Steigung der linearen Regression (rot gestrichelte Linie) der Datenpunkte ermittelt wurde, betrug 534 meV. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Petrov *et al. Langmuir* 2016, 32, 848–857; Copyright (2016) American Chemical Society.^[37]

Im Gegensatz zu den $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln wiesen die $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel, aufgrund der äußeren SiO_2 Schalen, stark ausgeprägte isolierende Eigenschaften auf. Bereits eine mit 2 nm sehr dünne SiO_2 -Schale um die $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel bewirkte einen Widerstandsanstieg um mehr als 10 Größenordnungen mit einem Wert von $2 \times 10^{11} \Omega$ bei Raumtemperatur. Aufgrund dieser ausgeprägten isolierenden Eigenschaften konnten mit dem Messaufbau lediglich Filme, bestehend aus $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_4$ KSS-Partikeln mit der dünnsten SiO_2 -Schale ($d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 2 \text{ nm}$), vermessen werden. Der Widerstand stieg mit sinkender Temperatur an, sodass die Widerstände unterhalb von 250 K außerhalb des Messbereichs lagen. Die gemessenen Daten wurden als Arrheniusplot aufgetragen (Abbildung 59), wobei aus der Steigung der linearen Regression der Daten eine Aktivierungsenergie von 534 meV ermittelt werden konnte. Aufgrund dieses Ergebnisses wird der Ladungstransportmechanismus auf thermisch aktivierte Tunnelprozesse zurückgeführt. Der für die Aktivierungsenergie bestimmte Wert war deutlich niedriger als die Aktivierungsenergie von in der Literatur diskutierten Filmen, beste-

hend aus Platinnanopartikeln (1100 meV), welche in einer SiO₂-Matrix dispergiert vorlagen und einen vergleichbaren Füllgrad von 4% (v/v) aufwiesen.^[212] Dieser Umstand lässt sich damit erklären, dass die in dieser Arbeit vorgestellten kontinuierlichen und homogenen Platinnanoschalen deutlich größer waren als die in der SiO₂-Matrix dispergierten Platinnanopartikel. Außerdem wurden die metallischen Platinnanoschalen lediglich durch klar definierte, 2 nm dünne SiO₂-Schalen separiert. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit eher übereinstimmende Aktivierungsenergien wurden für Platinfilme beobachtet, die aufgrund des Herstellungsprozesses aus separierten Platin-„Inseln“ bestanden.^[207]

Für bestimmte Anwendungsbereiche, wie Hochtemperaturkatalyse oder selektive schmalbandige Absorber/Emitter in der Thermophotovoltaik, sind unter anderem auch die thermische Stabilität der SiO₂@Pt KS- und der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel von hohem Interesse. Die Partikel müssen hierfür auch bei hohen Temperaturen in der Lage sein, ihre strukturelle Integrität und damit z.B. ihre optischen und elektrischen Eigenschaften zu bewahren. Unter dem Aspekt, dass nanostrukturierte Materialien eine deutliche Verminderung ihrer Schmelztemperaturen im Vergleich zu den *Bulk*-Werten der jeweiligen Materialien erfahren, musste der thermischen Stabilität besondere Aufmerksamkeit im Hinblick auf potentielle zukünftige Anwendungen gewidmet werden.^[213,214]

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der SiO₂@Pt KS- und der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden Heizexperimente durchgeführt. Hierfür wurden, ähnlich wie bei den Tieftemperaturmessungen, die SiO₂@Pt KS- ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$; $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ und } 8 \text{ nm}$) und SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$; $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$; $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 2 \text{ und } 4 \text{ nm}$) auf interdigitierten Elektroden abgeschieden, wobei die Proben anschließend in einem Temperaturbereich von 303-548 K untersucht wurden. Während der Heizexperimente wurden die Filme im Vakuum ($1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$) innerhalb von fünf Minuten auf die gewünschte Zieltemperatur (303, 373, 423, 448, 473, 498, 523 und 548 K) geheizt und 15 Minuten bei dieser belassen. Es folgte ein schneller (innerhalb von zwei Minuten) Abkühlvorgang auf 303 K und anschließende Ladungstransportmessungen bei dieser Temperatur. Nach der jeweiligen Messung wurde die nächst höhere Zieltemperatur eingestellt, wobei die Vorgehensweise unverändert blieb. Während der Heizexperimente wurde jede Probe insgesamt sieben mal auf die Zieltemperaturen geheizt und nach jedem Heizvorgang auf 303 K abgekühlt.

Alle Proben wurden mittels SEM sowohl vor als auch nach dem Beenden der Heizexperimente untersucht, wobei jedoch keine signifikanten Veränderungen der Proben festgestellt werden konnten (Abbildung 60). Lediglich die Resuspendierbarkeit der SiO₂@Pt KS-Partikel war im Gegensatz zu den SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln nach dem Heizen nicht mehr gegeben. Dieses Verhalten ist auf Sinterprozesse der SiO₂@Pt KS-Partikelkontaktflächen zurückzuführen. Bereits die dünnsten SiO₂-Schalen ($d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 2 \text{ nm}$) der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel konnten diese Sinterprozesse im untersuchten Temperaturbereich weitestgehend unterbinden, soweit, dass die Resuspendierbarkeit der Partikel bewahrt werden konnte. Ähnliches Verhalten wurde bereits von Dai *et al.* festgestellt, die eine Erhöhung der thermischen Stabilität von TiO₂@Pt-Strukturen bis auf eine Temperatur von 750 K durch Beschichtung mit einer 4-6 nm dicken SiO₂-Schale bewirken konnten.^[215] Die Arbeiten von Radloff *et al.* an SiO₂@Au@SiO₂ Partikeln

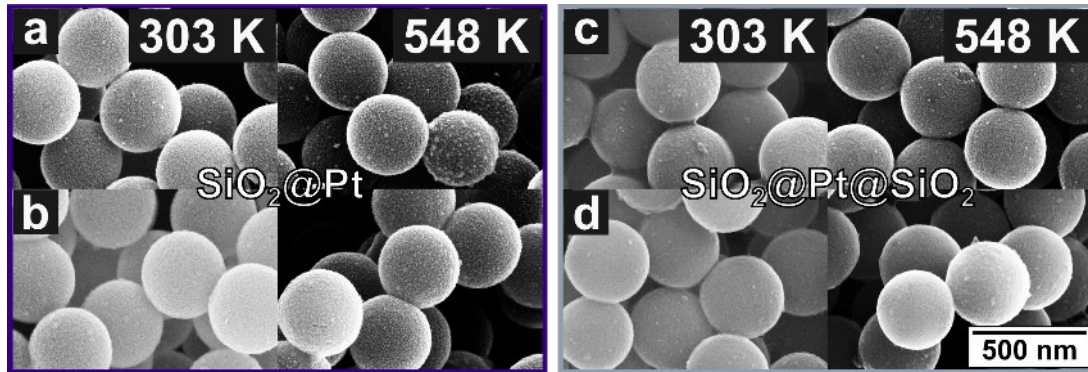


Abbildung 60: SEM-Aufnahmen von $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikeln mit einem mittleren SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm und Platinschalendicken von 3 nm (a) und 8 nm (b) vor (li.) und nach (re.) den Heizexperimenten bis auf 548 K. SEM-Aufnahmen von $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln mit einem mittleren SiO_2 -Kerndurchmesser von 349 nm, einer Platinschalendicke von 3 nm und SiO_2 -Schalendicken von 2 nm (c) und 4 nm (d) vor (li.) und nach (re.) den Heizexperimenten bis auf 548 K.

wurden ebenfalls durch die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bestätigt. In Abhängigkeit der SiO_2 -Schalendicke blieben in der Forschungsarbeit von Radloff *et al.* die optischen Eigenschaften von $\text{SiO}_2\text{@Au@SiO}_2$ KSS-Partikel mit SiO_2 -Schalendicken von 60 nm nach Heizen auf bis zu 600 K erhalten, während die Plasmonenbande der selben Partikel ohne eine äußere SiO_2 -Schale eine signifikante Blauverschiebung aufwies.^[216]

Die SEM-Aufnahmen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS- und $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel waren bezüglich struktureller Veränderungen der Partikel im Nanometerbereich nach den Heizexperimenten nicht aussagekräftig. Eine Detektion über die optischen Eigenschaften, wie dieses bei den $\text{SiO}_2\text{@Au@SiO}_2$ Partikeln^[216] durchgeführt wurde, war aufgrund der schwach ausgeprägten optischen Eigenschaften der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel ebenfalls nicht möglich. Ladungstransportmessungen von geheizten Filmen, bestehend aus $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS- und $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln, stellten hingegen eine äußerst sensitive Methode dar, um die Veränderungen der Partikel während der Heizexperimente zu untersuchen. $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikelfilme zeigten mit steigenden Heiztemperaturen einen Widerstandsabfall, wobei dieser Effekt bei den Partikeln mit der dünneren Platinschale ($d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$) ausgeprägter ausfiel. Der Widerstand der Probe sank von $37 \ \Omega$ auf $9 \ \Omega$ (Abbildung 61a). Die Verringerung des Widerstandes hing mit den durch Sinterprozesse induzierten verbesserten Kontakten zwischen den einzelnen Partikeln zusammen. Diese Kontakte stellten den entscheidenden Faktor für die Leitwerte der Filme dar. Ab einer Temperatur von 500 K stieg der Widerstand beider Proben geringfügig an, was wahrscheinlich mit der Abnahme der Probenqualität zusammenhing.

Die Verbesserung der thermischen Stabilität der $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS-Partikel durch deren Ummantelung mit einer SiO_2 -Schale wurde ebenfalls untersucht. Hier stellte sich ein eindeutiger Trend dar. Die $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel mit einer 2 nm dicken SiO_2 -Schale bewahrten ihren hohen Widerstand von $2.3 \times 10^{12} \ \Omega$ bis zu einer Temperatur von $\sim 375 \text{ K}$ (Abbildung 61b). Bei höheren Temperaturen fiel der Probenwiderstand rapide um acht Größenordnungen auf einen Wert von $5.2 \times 10^4 \ \Omega$ nach dem Heizen auf 548 K ab. Für diesen Widerstandsabfall waren

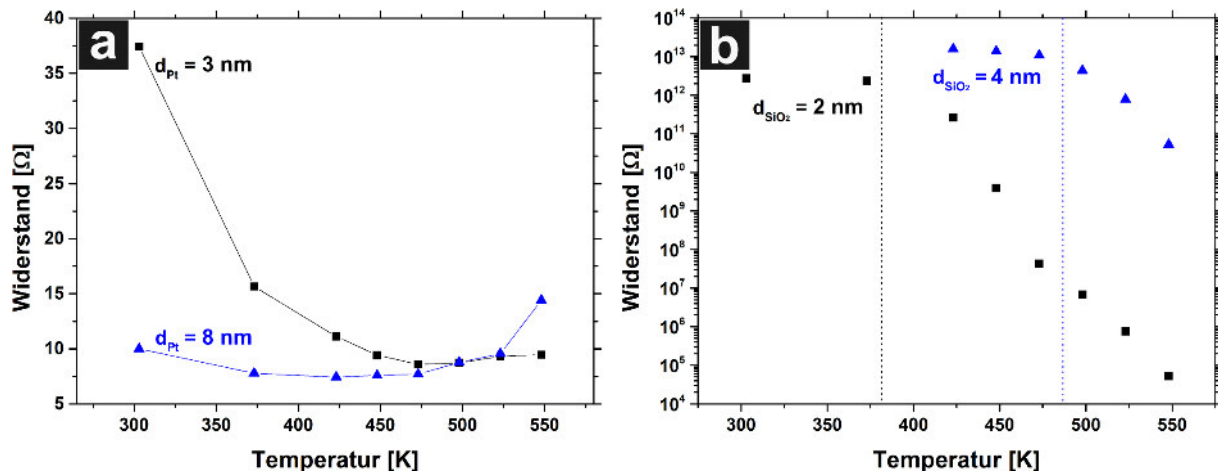


Abbildung 61: Widerstandsmessungen von SiO₂@Pt KS-Partikeln mit einem mittleren SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm und Platinschalendicken von 3 nm und 8 nm (a), sowie SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln mit einem mittleren SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm, einer Platinschalendicke von 3 nm und SiO₂-Schalendicken von 2 nm und 4 nm (b) in einem Temperaturbereich von 303–550 K. Alle Ladungstransportmessungen wurden nach dem Heizvorgang bei Raumtemperatur (303 K) durchgeführt.

die thermisch induzierten Sinterprozesse an den Partikelkontaktflächen verantwortlich. Dickere SiO₂-Schalen ($d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 4 \text{ nm}$) der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel verbesserten die thermische Stabilität. Der Widerstandsabfall konnte bei diesen Partikeln erst ab einer Temperatur von $\sim 475 \text{ K}$ beobachtet werden und verringerte sich von einem Wert von $1.4 \times 10^{13} \Omega$ bei 303 K um drei Größenordnungen auf $5.3 \times 10^{10} \Omega$ nach dem Heizen auf 548 K. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Verdopplung der als Sinterbarriere fungierenden SiO₂-Schalendicke eine signifikante Erhöhung der thermischen Stabilität bewirkt. Dickere SiO₂-Schalen würden höchstwahrscheinlich eine weitaus ausgeprägtere thermische Stabilisierung bewirken. Diese konnten mit der verwendeten Analysemethode aufgrund der außerhalb des Messbereichs liegenden Widerstände jedoch nicht untersucht werden. Insgesamt ist die stabilisierende Wirkung der dünnen SiO₂-Schalen für Hochtemperatur-Anwendungen ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) jedoch nicht ausreichend. Hierfür würden eher andere Materialien, wie z.B. ZrO₂ oder TiO₂, als Schalenmaterial, in Frage kommen.

Das Polyvinylpyrrolidon, welches aufgrund des Herstellungsprozesses einen Bestandteil der SiO₂-Schale der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel darstellte, muss ebenfalls beachtet werden. Es hatte aber wahrscheinlich keinen Einfluss auf die thermische Stabilität der hier vermessenen Proben, da dessen Zersetzungstemperatur mit 573 K außerhalb des untersuchten Messbereichs von 303–548 K lag.^[217]

4.3.7 Selbstassemblierung der SiO₂@Pt@SiO₂ Kern-Schale-Schale-Partikel auf metallischen Oberflächen

Zur Fertigung eines Spektralfilters mit einer schmalbandigen Absorption im IR-Bereich sollten die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel auf einem

metallischen Substrat als geordnete Monolage abgeschieden werden. Die Herstellung solcher Meta-Oberflächen erfordert die Anwendung geeigneter Selbst-Assemblierungs-Methoden, welche es erlauben, metallodielektrische Partikel mit einer relativ hohen Dichte kontrolliert als Monolagen auf speziell beschichtete Substrate abzuscheiden. Die Dichte der jeweiligen Partikel wurden anhand ihrer geometrischen Abmessungen mit Werten von 3-10 g/cm³ bestimmt, wobei die *Bulk*-Dichte der jeweiligen Materialien SiO₂ ($\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$) und Platin ($\rho = 21.5 \text{ g/cm}^3$) für die Berechnung verwendet wurden.

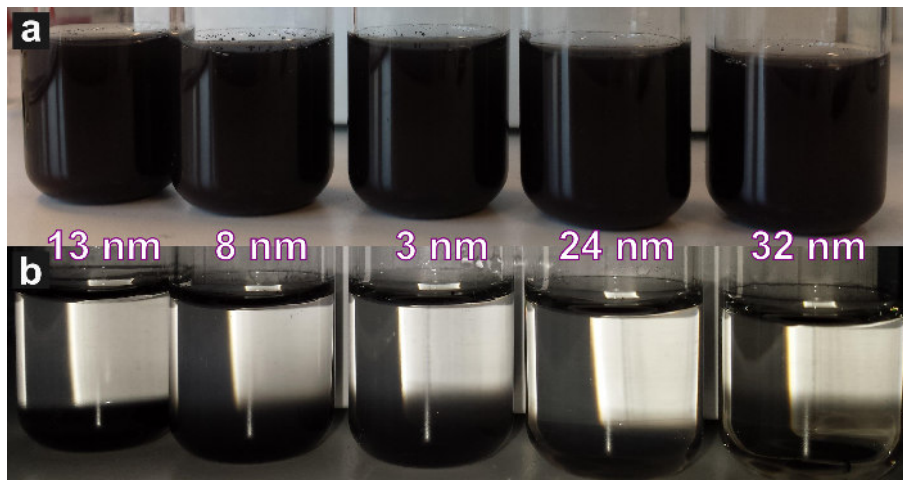


Abbildung 62: Photographische Aufnahmen von in Wasser suspendierten SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln mit einem SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm, Platinschalendicken von 3-32 nm und SiO₂-Schalendicken von 2-6 nm, direkt nach einer fünfminütigen Ultraschallbehandlung (a) sowie nach einer anschließenden 30minütigen Lagerung der Suspensionen bei Raumtemperatur (b).

Ein einfaches Experiment verdeutlichte die Auswirkungen der hohen Partikeldichten. Hierfür wurden SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel mit einem SiO₂-Kerndurchmesser von 349 nm, Platinschalendicken von 3-32 nm und SiO₂-Schalendicken von 2-6 nm in Wasser mittels eines Ultraschallbades suspendiert und anschließend bei Raumtemperatur stehen gelassen. Bereits nach 30 Minuten konnte für alle Proben eine nahezu vollständige Sedimentation verzeichnet werden (Abbildung 62). Ähnliches Verhalten wurde ebenfalls mit Ethanol als Lösungsmittel festgestellt. Um die Sedimentationsgeschwindigkeit zu verringern, wurden die SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel vor der Selbstassemblierung in ein höherviskoses Lösungsmittel (Ethandiol) mittels mehrfacher Zentrifugation und Resuspension transferiert. Der Austausch des Lösungsmittels erhöhte die kolloidale Stabilität auf ~1-3 Stunden (abhängig von der Platinschalendicke).

Als Substrate wurden Silizium-Wafer (300 nm thermisch oxidierte SiO₂-Oberflächenschicht) mit einer Fläche von 1 × 1 cm² verwendet. Diese wurden vor den Assemblierungsexperimenten mittels thermischen Aufdampfens mit einer 5 nm Titan- und anschließend mit einer 100 nm Goldschicht versehen, wobei das Titan als Haftvermittler zwischen der SiO₂-Oberfläche des Wafers und der Goldschicht fungierte. Zur Gewährleistung einer guten Benetzbarkeit der Substratoberflächen mit hydrophilen Lösungsmitteln, wurden die Substrate zuletzt im Plasmaofen gereinigt (15 Minuten) und mittels Sputtern mit einer 5 nm dicken SiO₂-Schicht versehen.

Eine der gängigsten Assemblierungsmethoden stellt die vertikale Selbst-Assemblierung dar. Diese Methode wird unter anderem zur Herstellung von photonischen Kristallen angewen-

det.^[218] Für das in dieser Arbeit behandelte Partikelsystem war diese Methode jedoch nicht geeignet, da einerseits die benötigten Konzentrationen und Mengen an Partikeln synthetisch nicht erzielt werden konnten und andererseits das Verdampfen des Lösungsmittels Ethandiol auch bei erhöhten Temperaturen so langsam voranschritt, dass die Partikel lange vor der Abscheidung auf dem Substrat sedimentierten. Das Missverhältnis der Verdampfungsgeschwindigkeit zur Sedimentationsrate bestand ebenfalls für die anderen in Frage kommenden Lösungsmittel, wie Wasser und Ethanol. Das *Spin-Coating*-Verfahren stellt eine alternative Methode zur Herstellung dünner Partikelfilme dar, bei welcher deutlich geringere Probenmengen benötigt wurden.^[219] Es konnten jedoch, unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln (Wasser, Ethanol und Ethandiol) und unabhängig von den Rotationsgeschwindigkeiten des *Spin-Coaters*, keine geordneten Monolagen mit den $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikeln gebildet werden. Beide Methoden eignen sich eher zur Assemblierung von Partikeln mit einer deutlich niedrigeren Partikeldichte von $1\text{-}2\text{ g/cm}^3$ (SiO_2 - bzw. Polymerpartikel), welche als weitaus stabilere Suspensionen vorliegen.^[218,220-222]

Eine weitere Assemblierungsmethode stellte das *Drop-Casting* dar.^[223,224] Diese Methode der Selbst-Assemblierung kommt mit sehr kleinen Volumina an Probelösungen aus ($50\text{ }\mu\text{L}$). In dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass das Ethandiol als Lösungsmittel am besten geeignet war. Die Assemblierung fand in einem Ofen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ statt, wobei die metallisch beschichteten Substrate nach Auftropfen der Partikelsuspension für 24 Stunden bei diesen Bedingungen belassen wurden. Bei $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikelkonzentrationen von $2.6 \cdot 10^{-11}\text{ mol/L}$ bildeten sich auf dem Substrat lediglich Submonolagen an Partikeln aus (Abbildung 63a). Wurde die Konzentration der Partikelsuspension auf einen Wert von $6.4 \cdot 10^{-11}\text{ mol/L}$ erhöht, so entstanden dichte Monolagen. Diese waren jedoch nur partiell geordnet, der größere Anteil der Partikel lag ungeordnet vor (Abbildung 63b).

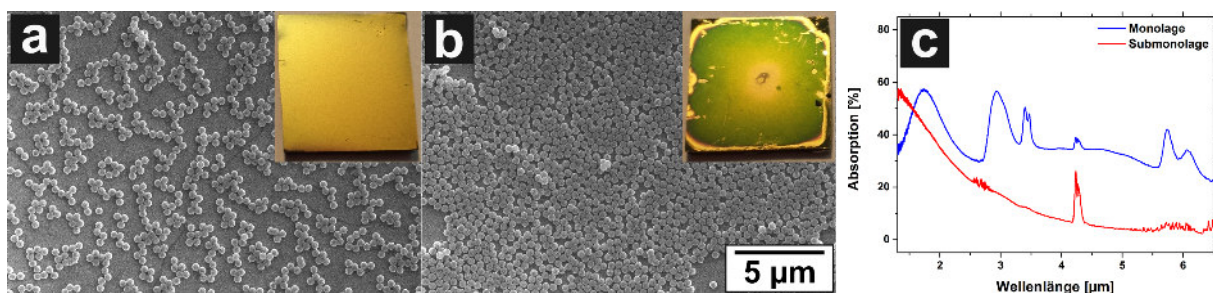


Abbildung 63: SEM-Aufnahmen von mittels *Drop-Casting* hergestellten Meta-Oberflächen mit einer Submonolage (a) bzw. einer dichten Monolage (b) aus $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikeln ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349\text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 6\text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 3\text{ nm}$) auf einer Goldoberfläche. Für die Abscheidung wurden $50\text{ }\mu\text{L}$ der Partikelsuspension (in Ethandiol) auf das Substrat bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die Proben wurden bei dieser Temperatur für 24 Stunden im Ofen belassen. Die Konzentrationen der Partikelsuspensionen betragen $2.6 \cdot 10^{-11}\text{ mol/L}$ (a) und $6.4 \cdot 10^{-11}\text{ mol/L}$ (b). Die photographischen Bildeinschübe zeigen die jeweiligen Aufnahmen der hergestellten Proben mit einer Fläche von $\sim 1 \times 1\text{ cm}^2$. IR-Spektren der beiden Proben im Wellenlängenbereich von $1.4\text{-}6.5\text{ }\mu\text{m}$ (c).

Es konnten bereits mit bloßem Auge deutliche Unterschiede der Proben mit unterschiedlicher Belegungsichte festgestellt werden. Die Submonolage erschien als eine diffuse, dunkle Schicht auf dem mit Gold bedampften Substrat (Abbildung 63a, Bildeinschub). Die dichte Mo-

nolage wies hingegen eine grünliche Färbung auf, deren Intensität vom Betrachtungswinkel abhing (Abbildung 63b, Bildeinschub). Absorptionsmessungen der beiden Proben im infraroten Bereich bei Wellenlängen von 1.4-6.5 μm zeigten ebenfalls deutliche Unterschiede (Abbildung 63c). Die Submonolage zeigte lediglich eine über das gesamte gemessene Spektrum abfallende Absorption mit anfänglichen Maximalwert von $\sim 60\%$ bei 1.4 μm und einem Minimalwert von $\sim 5\%$ bei 6.5 μm . Die Absorptionsrampe wies lediglich eine Doppelbande bei 4.2 μm auf, welche durch CO_2 in der Messatmosphäre bedingt war. Im Gegensatz dazu wies die dichte Monolage von $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikeln eine ausgeprägte Bandenstruktur mit Absorptionspeaks bei 1.7 μm , 2.9 μm , 5.7 μm und 6.1 μm mit einer gemessenen Intensität von bis hin zu $\sim 60\%$ auf. Die atmosphärischen Doppelbanden bei 3.4 μm und 4.2 μm konnten H_2O und CO_2 zugeordnet werden. Da abgesehen von der Dichte der Packung der Partikel alle Parameter der Proben identisch waren, musste dieser Faktor, für die strukturell bedingten Absorptionseigenschaften der Probe mit der dichten Monolage verantwortlich sein. Die mit 60% vergleichsweise niedrige Absorptionsintensität hing wahrscheinlich mit der lediglich partial geordneten Struktur der Monolage zusammen. Die interpartikulären Abstände waren somit nicht konstant, sondern wiesen eine gewisse Varianz auf. Rozin *et al.* konnten an vergleichbaren Meta-Oberflächen aus Silbernanowürfeln zeigen, dass sowohl die Absorptionsintensität als auch die spektrale Lage der Absorptionsbanden von der Größe der kristallinen Domänen der Monolage abhängig sind.^[60] Im Vergleich zu der in der Literatur vorgestellten Meta-Oberflächen, konnte in dieser Arbeit eine schmalbandige Absorption bei deutlich höheren Wellenlängen erreicht werden. Vergleichbare Arbeiten von Rozin *et al.* zeigten Absorptionsbanden lediglich bis zu einem maximalen Wert von $\sim 3 \mu\text{m}$.^[60] Der Hauptunterschied zu der vorliegenden Arbeit bestand in den verwendeten Partikeln, den elementaren Bausteinen der Meta-Oberflächen. Die Größe der soliden metallischen Partikel war synthetisch limitiert, sodass die aus diesen Partikeln hergestellten Meta-Oberflächen eine nach oben begrenzte maximale Absorptionsgrenze aufwiesen. Das Konzept der metallischen Nanoschalen ermöglicht hingegen die Einstellbarkeit der Partikelgröße über einen viel breiteren Bereich. Weiterhin sind die optischen Eigenschaften der metallischen Nanoschalen durch Variation der Schalendicke justierbar.^[19,91]

Um die Absorptionsintensität der Meta-Oberflächen zu verbessern, wurden weitere Assemblierungsmethoden zur Abscheidung der $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikel auf metallischen Substraten untersucht. Zu den gängigsten Methoden zur Herstellung geordneter, zweidimensionaler Partikellagen gehört das von Pelton *et al.* erstmals vorgestellte Langmuir-Blodgett-Verfahren, welches auf der Verdunstung des Lösungsmittels einer Partikelsuspension an der Wasser/Luft-Phasengrenze basiert.^[225] Diese Methode ermöglicht es, vergleichsweise einfach Nanokristalle unterschiedlichster Zusammensetzungen, Formen und Größen zu geordneten, zweidimensionalen Lagen zu assemblieren.^[226] Typischerweise werden hierfür die Partikel, suspendiert in einem unpolaren Lösungsmittel wie Chloroform oder Hexan, auf die wässrige Phase gegeben. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleiben die Partikel auf der Oberfläche der wässrigen Phase, wobei sie sich zu der thermodynamisch vorteilhaftesten Form, einer geordneten Monolage bzw. Multilage, zusammenschließen.

In der modernen Zeit der „grünen“ Chemie tendiert auch die Kolloidchemie dazu, umwelt-

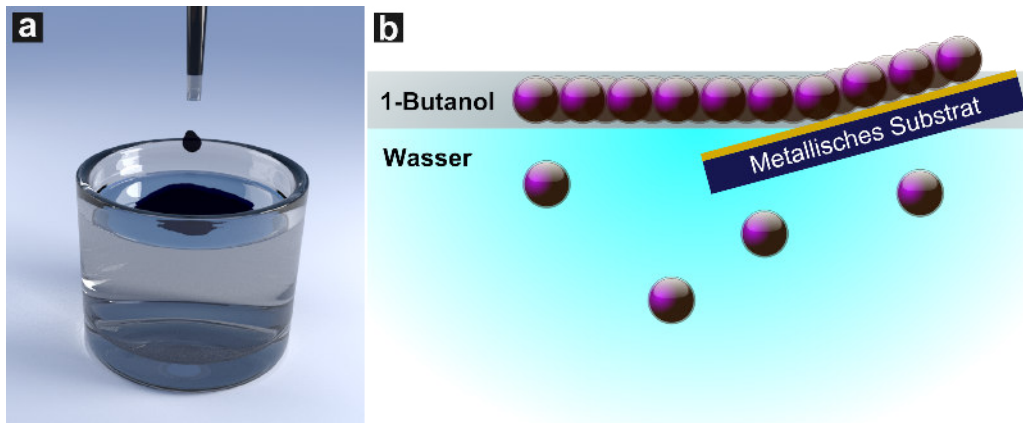


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Assemblierungsprozesses zur Herstellung der Meta-Oberflächen mittels einer Langmuir-Blodgett-Methode nach Moon *et al.*^[227] Hierfür wurde Wasser mit einer butanolischen Suspension der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel überschichtet, wobei sich ein Partikelfilm an der Flüssig/Luft-Phasengrenze ausbildete (a). Die so zu einem Film assemblierten Partikel konnten anschließend vorsichtig mit einem metallisch beschichteten Substrat abgeschöpft werden (b).

freundliche Partikelsysteme zu etablieren, welche in polaren Lösungsmitteln, bevorzugt in Wasser, vorliegen. Solche Partikel, ebenso wie die in dieser Arbeit behandelten $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel, eignen sich aufgrund ihrer Löslichkeit nicht für herkömmliche Langmuir-Blodgett-Methoden. Eine Möglichkeit, trotzdem Langmuir-Blodgett-Filme mit hydrophilen Partikeln zu präparieren, wurde von Moon *et al.* vorgestellt. Sie konnten zeigen, dass alkoholische Partikelsuspensionen sich eigneten, um Langmuir-Blodgett-Filme auf der Oberfläche einer wässrigen Phase herzustellen. Die erfolgreiche Filmbildung hing damit zusammen, dass die alkoholische Phase sich nicht sofort mit der wässrigen vermischt, sondern einen Lösungsmittelfilm auf der Wasseroberfläche bildete, in dem die Partikel sich frei bewegen konnten (Abbildung 64). Dieser Effekt der Phasenbildung konnte durch die Verwendung längererkettigerer Alkohole (im Vergleich zu Ethanol), wie z.B. 1-Butanol, gesteigert werden. Außerdem erwies sich diese Methode besonders für Partikel mit hohen Dichten als geeignet, da eine erhöhte Dichte der Partikel die Bildung von Monolagen begünstigte.^[227]

Für die Herstellung von Monolagen mittels der oben beschriebenen Langmuir-Blodgett-Methode wurden die $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel mittels mehrfacher Zentrifugation und Resuspension in 1-Butanol transferiert, wobei die Konzentration auf einen Wert von mindestens $8 \cdot 10^{-9}$ mol/L eingestellt wurde. Die hohe Konzentration war nötig, um einen möglichst hohen Flächendichte von Partikeln an auf der Flüssigkeitsoberfläche in Relation zu den sich im Wässrigen lösenden Partikeln zu erreichen und damit die Bildung von Monolagen an der Luft/Wasser-Phasengrenze zu ermöglichen. Eine wässrige Phase wurde vorsichtig mit den in 1-Butanol suspendierten, hochkonzentrierten $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln überschichtet (Abbildung 64). Es bildeten sich stabile Partikelfilme an der Phasengrenze, deren Fläche bis hin zu $\sim 4 \text{ cm}^2$ betragen konnte. Zuletzt wurden die aus $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikeln bestehenden Filme vorsichtig mit metallisch beschichteten Si-Wafer-Substraten abgeschöpft und durch Verdunsten des Lösungsmittels getrocknet.

SEM-Aufnahmen der mittels der Langmuir-Blodgett-Methode nach Moon *et al.*^[227] hergestell-

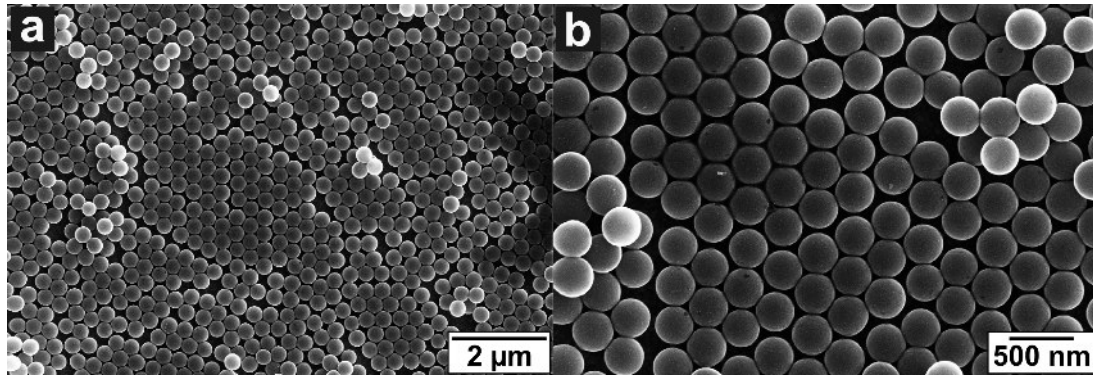


Abbildung 65: SEM-Aufnahmen von dicht gepackten, zu geordneten Monolagen assemblierten $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikeln ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 2 \text{ nm}$) auf einer Goldoberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen. Die kristallinen Domänen weisen eine Größe von $\sim 2.5 \mu\text{m}$ auf.

ten Partikelfilme (Abbildung 65) zeigen die Bildung großflächiger Monolagen. Es konnten nur wenige Defekte in Form von sich oberhalb der Monolage abscheidender einzelner KSS-Partikel beobachtet werden. Im Vergleich zu den mittels *Drop-Casting* hergestellten Partikelfilmen (Abbildung 63b) entstanden dichtere Filme, welche eine kristalline Ordnung aufwiesen. Die Größe der kristallinen Domänen betrug $\sim 2.5 \mu\text{m}$. Widererwarten zeigten sich bei den so hergestellten Proben keine speziellen optischen Eigenschaften. Die Absorptionsspektren in einem Spektralbereich von $1\text{-}10 \mu\text{m}$ verliefen identisch zu den Spektren der Submonolagen (Abbildung 63c, rote Linie). Dies lag mit größter Wahrscheinlichkeit an den verwendeten $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikeln, welche mit nur 3 nm Dicke sehr dünne Platinschalen aufwiesen.

4.4 $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ Kern-Schale-Schale-Schale-Partikel

Die thermische Stabilität metallodielektrischer Partikel ist von großem Interesse für Hochtemperaturanwendungen wie TPV und Hochtemperaturkatalyse. Wie im Kapitel 4.3.6 erläutert, ist diese für $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikel nur bedingt gegeben. Die metallische Komponente, das Platin, weist eine relativ hohe *Bulk*-Schmelztemperatur von $1768 \text{ }^\circ\text{C}$ auf und erfüllt damit prinzipiell die gestellten Anforderungen. Jedoch sollte beachten werden, dass die Schmelztemperaturen nanostrukturierter Materialien abhängig von der Größe und Form um bis zu $\sim 50\%$ herabgesetzt sein können.^[228] Mesoporöse SiO_2 -Strukturen weisen hingegen eine niedrigere Temperaturstabilität auf, wobei Sinterprozesse und damit einhergehende strukturelle Veränderungen bereits bei $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden konnten.^[229] Aus diesem Grund war es essenziell, die als Modellsystem dienenden $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikel zu modifizieren, um ihre Temperaturstabilität zu erhöhen.

Für die strukturelle Integrität der $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS-Partikel war unter anderem der SiO_2 -Kern verantwortlich. Um die Partikel unempfindlicher gegenüber hohen Temperaturen zu gestalten, sollte das Material SiO_2 gegen eine temperaturstabilere Alternative ausgetauscht werden. Einen vielversprechenden Ansatz stellen dabei ZrO_2 -Partikel dar, welche bis zu Temperaturen von $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil vorliegen.^[230] Solche ZrO_2 -Partikel mit einem mittleren Durch-

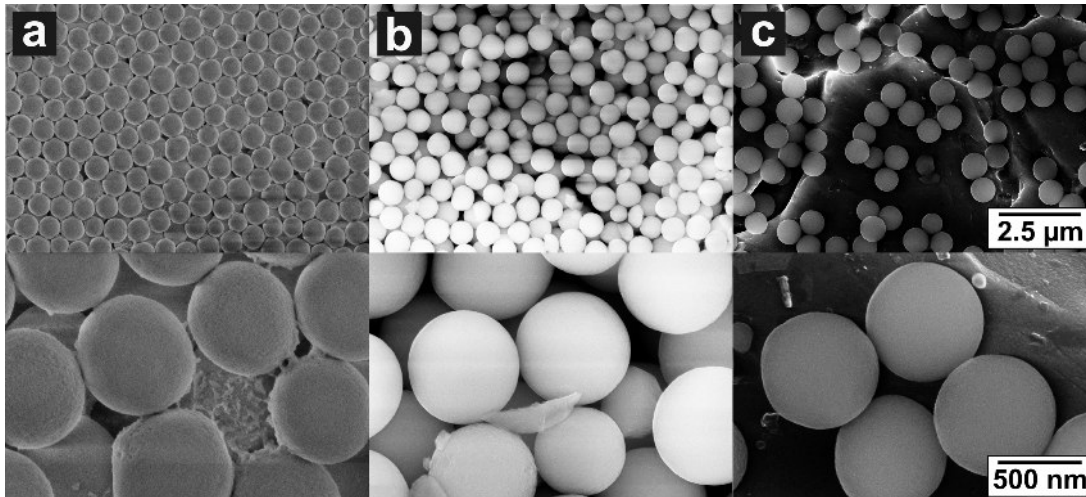


Abbildung 66: SEM-Aufnahmen von amorphen ZrO_2 -Partikeln ($d_{ZrO_2-Kern} = 668 \pm 75$ nm) vor (a) und nach der NH_2 -Funktionalisierung mit APS ($d_{ZrO_2@SiO_2-NH_2} = 752 \pm 47$ nm) (b). Die bei der Funktionalisierung aufgebrachte SiO_2 -Schale wies eine Schalendicke von ~ 42 nm auf. SEM-Aufnahmen von $ZrO_2@SiO_2@Au$ Kern-Schale-Saat-Partikeln nach einer Abscheidung von Goldnanopartikeln auf der NH_2 -funktionalisierten Oberfläche der $ZrO_2@SiO_2-NH_2$ KS-Partikel (c).

messer von 668 nm wurden von E. Leib (Universität Hamburg, Institut für physikalische Chemie) synthetisiert und für Beschichtungsexperimente zur Verfügung gestellt. Die mit ~ 800 °C für Hochtemperaturanwendungen immer noch nicht ausreichende Temperaturstabilität kann durch das Dotieren dieser Partikel mit Yttrium, Lanthan und Gadolinium signifikant verbessert werden.^[231,232] Die nicht dotierten ZrO_2 -Partikel wurden zunächst analog zu den oben beschriebenen SiO_2 -Partikeln mit APS in trockenem THF bei 50 °C mit einer NH_2 -funktionalisierten Oberfläche versehen. Die Funktionalisierung wurde indirekt mittels SEM detektiert. Es konnte nach der Abscheidung von APS auf die ZrO_2 -Partikeloberfläche ein Durchmesserzuwachs von 84 nm beobachtet werden, was das Aufwachsen einer NH_2 -funktionellen SiO_2 -Schicht mit einer Schichtdicke von 42 nm für die $ZrO_2@SiO_2-NH_2$ KS-Partikel bedeutete. Die SiO_2-NH_2 -Schale bestand dabei ausschließlich aus polymerisiertem APS. Weiterhin konnte eine deutlich glattere Oberflächenmorphologie für die $ZrO_2@SiO_2-NH_2$ im Vergleich zu den reinen ZrO_2 -Partikeln mittels SEM festgestellt werden (Abbildung 66a und b). Die nach außen weisenden Aminofunktionen der $ZrO_2@SiO_2-NH_2$ Partikel ermöglichten die Kopplung kleiner Goldnanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ~ 2 nm (Abbildung 66c).^[19,156] Ebenso wie bei den $SiO_2@Pt@SiO_2$ KSS-Partikeln konnten diese Goldnanopartikel zur Abscheidung einer metallischen homogenen Schale aus Platin auf die $ZrO_2@SiO_2@Au$ Kern-Schale-Saat-Partikeloberfläche eingesetzt werden.

SEM-Aufnahmen der $ZrO_2@SiO_2@Pt$ KSS-Partikel (Abbildung 67a) wiesen einen im Vergleich zu den $ZrO_2@SiO_2-NH_2$ KS-Partikeln um 145 nm erhöhten mittleren Partikeldurchmesser auf. Die Platinschale der $ZrO_2@SiO_2@Pt$ KSS-Partikel hatte somit eine Schalendicke von 73 nm. Diese wurde außerdem durch eine leicht raue Oberflächenmorphologie der metallisch beschichteten Partikel sichtbar. Zuletzt konnte mittels des bereits oben beschriebenen Verfahrens auch (Kap. 4.3.5) auf die $ZrO_2@SiO_2@Pt$ KSS-Partikel eine isolierende Schale aus SiO_2 abgeschieden werden, wobei ebenfalls PVP40 als eine Art Haftvermittler zwischen der Platin und der äußere-

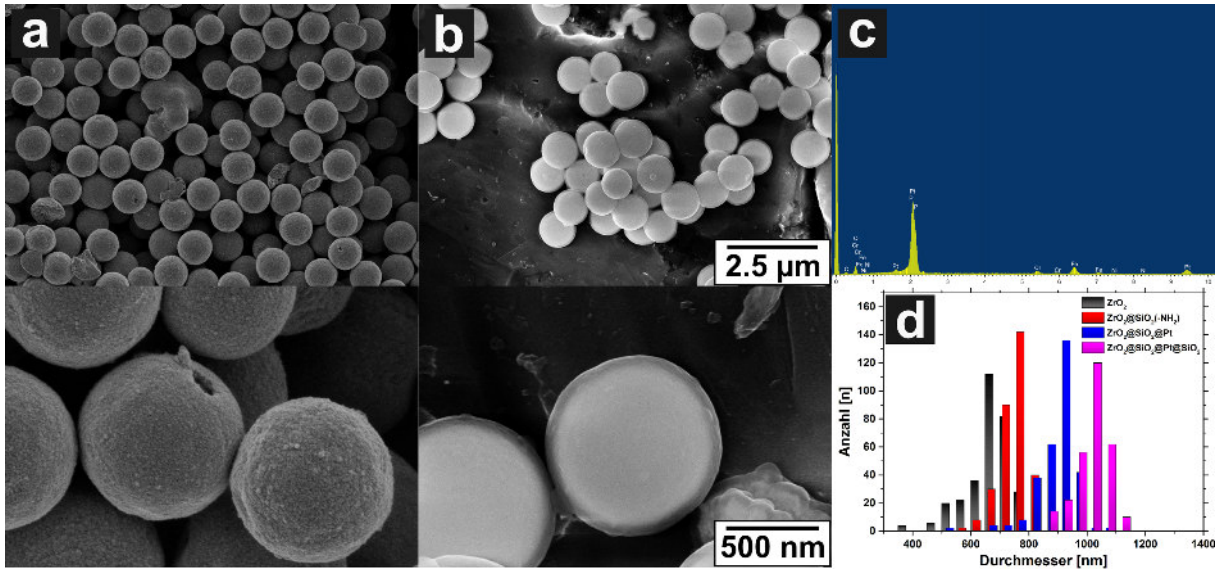


Abbildung 67: SEM-Aufnahmen von $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}$ KSS-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 897 ± 68 nm (a) und $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@SiO_2$ KSS-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 1015 ± 54 nm (b). Somit ergaben sich Platin- und SiO_2 -Schalendicken (außen) von jeweils $d_{\text{Pt-Schale}} = 73$ nm (a) und $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 59$ nm (b). EDX-Analyse der $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}$ KSS-Partikel (c) zeigte einen Platinegehalt von 18 Atom%. Die Größenverteilungen der amorpheren ZrO_2 , NH_2 -funktionalisierten $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$, $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}$ und der $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@SiO_2$ Partikel (d) wurden durch eine Analyse von jeweils mindestens 300 Partikel pro Probe ermittelt.

ren SiO_2 -Schale zum Einsatz kam. Die Analyse der SEM-Aufnahmen der $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@SiO_2$ KSS-Partikel ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von 1015 nm. Aufgrund der ausgeprägten Kontrastunterschiede der beiden Materialien Platin und SiO_2 konnte die äußere SiO_2 -Schale direkt auf den SEM-Aufnahmen beobachtet werden und wies eine Schalendicke von 59 nm auf (Abbildung 67b). Eine EDX-Analyse der $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}$ KSS-Partikel belegte nochmals die Existenz der Platinschale. Es wurden 18 Atom% Platin in der Probe festgestellt (Abbildung 67c).

Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente zeigten, dass die für die Herstellung der $\text{SiO}_2@\text{Pt}@SiO_2$ Partikel entwickelte Synthesestrategie^[37] sich problemlos auch für die Herstellung konzentrischer metallodielektrischer Partikelsysteme mit anderen keramischen Kernmaterialien nutzen lässt. Zur weiteren verbesserten thermischen Stabilität müssten jedoch sowohl die metallische Platinschale als auch die isolierende äußere SiO_2 -Schale durch thermisch stabilere Materialien, wie z.B. Wolfram für die metallische Schale und ZrO_2 oder TiO_2 für die äußere isolierende Schale, ersetzt werden.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche, konzentrische Nano- und Submikropartikel synthetisiert und charakterisiert. Zu diesen gehörten plasmomagnetische $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ KSS- und plasmonische $\text{Au}@\text{SiO}_2$ KS-Nanopartikel sowie metallodielektrische $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSS- und $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ KSSS-Submikropartikel.

Für die Herstellung der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ KSS-Partikel wurden zunächst Fe_3O_4 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 17 nm in einer Hochtemperatursynthese präpariert und anschließend mit unterschiedlich dicken SiO_2 -Schalen mit Schalendicken von 1-20 nm mittels der inversen Mizellen-Methode versehen. Sowohl die reinen als auch die mit SiO_2 beschichteten Fe_3O_4 -Nanopartikel wiesen superparamagnetische Eigenschaften auf, wobei die Sättigungsmagnetisierung der jeweiligen Partikel mit Werten von 2.7-34.4 emu/g lediglich von dem Anteil an magnetischem Material in den Proben und somit von der SiO_2 -Schalendicke abhängig war. Eine Amin-Funktionalisierung der SiO_2 Oberfläche der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ KS-Partikel mit AEAPTS ermöglichte die Ankopplung unterschiedlicher Nanopartikel, wobei Gold- und Platinanopartikel sowie CdSe/CdS *Quantum Dot/Rods* und CdSe/CdS *Quantum Dots* auf der funktionellen SiO_2 -Oberfläche kovalent gebunden werden konnten. Die auf die SiO_2 -Partikeloberfläche gekoppelten Halbleiter-Satellit-Partikel wiesen nach der Kopplung weiterhin eine ausgeprägte Fluoreszenz auf. Die Quantenausbeute dieser Partikel konnte jedoch aufgrund trüber Partikelsuspension nicht bestimmt werden. Somit ermöglichte das vorgestellte Synthese-Konzept eine Plattform zur Herstellung multifunktionaler, hybrider Kern-Schale-Satellit-Nanostrukturen mit plasmonischen, magnetischen, katalytischen und weiteren optischen Eigenschaften. Im Spezialfall der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Au Kern-Schale-Satellit-Partikel konnten geschlossene Goldnanoschalen mit Schalendicken von ~ 9 nm auf die Gold-Satellit-Partikel mittels selektiver, chemischer Reduktion aufgewachsen werden. Der inselartige Wachstumsmechanismus der Goldnanoschalen wurde mittels TEM-Aufnahmen analysiert. Weiterhin konnte eine signifikante Rotverschiebung der Plasmonenbande von 520 nm für die Gold-Satellit-Partikel bis ~ 650 nm für die geschlossenen Goldnanoschalen der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ KSS-Partikel mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden.

Die SiO_2 -Beschichtung von nach der Turkevich-Methode hergestellten Goldnanopartikeln resultierte in $\text{Au}@\text{SiO}_2$ KS-Partikeln mit SiO_2 -Schalendicken im Bereich von 17-98 nm. Aufgrund der geringen Affinität des SiO_2 -Präkursors TEOS zur Oberfläche der Goldnanopartikel wurde auf das Polymer Polyvinylpyrrolidon zurückgegriffen, welches als eine Art Haftvermittler zwischen den beiden unterschiedlichen Materialien fungierte. Das PVP brachte zwei ent-

scheidende Vorteile mit sich. Einerseits erhöhte es drastisch die Stabilität der Goldnanopartikel in basischen und alkoholischen Medien, andererseits förderte es ein gleichmäßigeres SiO₂-Schalenwachstum. Das PVP ermöglichte dadurch die reproduzierbare Herstellung von einzelnen, mit homogenen SiO₂-Schalen variabler Dicke verkapselten, Goldnanopartikeln.

Die für optische Anwendungen interessanten SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden erstmals in dieser Arbeit vorgestellt. Als Grundgerüst für die metallischen Nanoschalen wurden zunächst nahezu perfekt monodisperse, sphärische SiO₂-Partikel synthetisiert. Die Anwendung verschiedener Synthesetechniken wie der Stöber-, der *Seeded Growth*- und der inversen Mizellen-Methode, resultierte in SiO₂-Partikeln mit mittleren Durchmessern von 60-350 nm und Standardabweichungen des Durchmessers mit Werten unterhalb von 3% für alle relevanten Partikelchargen. Die Oberfläche der SiO₂-Partikel wurde mit APS funktionalisiert, wobei die terminalen Propylenamin-Reste mittels Einzelpartikel-Raman-Spektroskopie detektiert werden konnten. Die NH₂-Funktionen dienten zur Kopplung von Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von ~2 nm. Die Belegungsdichte der SiO₂-Partikeloberfläche mit Goldnanopartikeln betrug unabhängig von der SiO₂-Partikelgröße ~30%. Das Alterungsverhalten der Goldnanopartikel auf der SiO₂-Oberfläche und die Auswirkung dieses Prozesses auf die darauffolgende Herstellung von Platinnanoschalen wurde mittels TEM-Messungen und UV/Vis-Spektroskopie über einen Zeitraum von vier Monaten untersucht. Die Platinnanoschalen der SiO₂@Pt KS-Partikel konnten mit einer nanometergenau justierbaren Schalendicke im Bereich von 3-32 nm mittels reduktiver Abscheidung eines Platinsalzes auf die Gold-Saat-Partikel aufgebracht werden. Die Platinnanoschalen wiesen, unabhängig von der Schalendicke, eine homogene, glatte und geschlossene Oberflächenmorphologie mit einer Rauigkeit von ~2.5 nm auf. Die mittels TEM-Aufnahmen bestimmten Schalendicken der Platinnanoschalen wurden mittels AAS-Analysen bestätigt. Sowohl XRD- als auch Elektronenbeugungsexperimente zeigten einen polykristallinen Aufbau der Platinnanoschalen mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von ~4 nm. Die plasmonischen Eigenschaften der SiO₂@Pt KS-Partikel waren aufgrund der bei Platinstrukturen typischerweise auftretenden starken Dämpfungsprozessen der Plasmonenschwingung nur schwach ausgeprägt. Nichtsdestotrotz konnte eine Korrelation der Schalendicken zu den gemessenen UV/Vis-Spektren festgestellt werden, wobei insbesondere Plasmonenbanden höherer Ordnung im Spektralbereich von 350-700 nm für SiO₂@Pt KS-Partikel mit Platinschalendicken oberhalb von 13 nm detektiert werden konnten. Für die darauffolgende Abscheidung von SiO₂-Schalen auf die SiO₂@Pt KS-Partikel war analog zur Synthese der Au@SiO₂ Partikel die Verwendung des Polymers PVP ausschlaggebend. Dieses stabilisierte die SiO₂@Pt KS-Partikel unter den harschen Reaktionsbedingungen und förderte ein homogenes und kontrollierbares Wachstum der SiO₂-Schalen mit Schalendicken im Bereich von 2-43 nm. Die optimalen Konzentrationen der Bestandteile der Reaktionssuspension (Wasser, NH₄OH und TEOS) für die Synthese der äußeren SiO₂-Schale der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden empirisch bestimmt. Zur Analyse sowohl der metallischen Eigenschaften der Platinnanoschalen als auch der isolierenden Eigenschaften der äußeren SiO₂-Schalen der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden Ladungstransportexperimente bei variablen Temperaturen durchgeführt. Diese wiesen für die Platinnanoschalen, unabhängig von der Schalendicke, metallisches Verhalten auf, wobei der absolut gemessene Widerstand und der Temperaturkoeffizient des elektrischen

Widerstandes mit der Platinschalendicke skalierte. Bereits SiO₂-Schalen der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel mit einer Schalendicke von 2 nm bewirkten eine Erhöhung des Widerstandes um mehr als 10 Größenordnungen im Vergleich zu den äquivalenten SiO₂@Pt KS-Partikeln. Der Ladungstransport durch die aus SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 2 \text{ nm}$) bestehenden Filme verlief thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von 534 meV. Die Kombination von Ladungstransport- mit Heizexperimenten bis auf Temperaturen von 548 K zeigte für Filme, bestehend aus SiO₂@Pt KS-Partikeln eine Abnahme des Widerstandes nach dem Heizen. Dieses Phänomen wurde durch eine sinterbedingte Verbesserung der Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln bewirkt. Bei den aus SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln bestehenden Filmen konnte ein ausgeprägter Abfall des Widerstandes um mehrere Dekaden bei Temperaturen von 375 K für Partikel mit SiO₂-Schalen von 2 nm sowie von 475 K für Partikel mit SiO₂-Schalen von 4 nm Schalendicke beobachtet werden. Diese Daten deuteten auf an den Kontaktflächen der KSS-Partikel stattfindenden, thermisch induzierten Sinterprozesse hin, die mit den üblichen Messmethoden, wie z.B. SEM, nicht detektiert werden konnten. Die Herstellung von Meta-Oberflächen, welche aus auf metallischen Substraten abgeschiedenen Monolagen aus SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln bestanden, konnte zuletzt mittels *Drop-Casting* bzw. der Langmuir-Blodgett-Methode nach Moon *et al.* realisiert werden. IR spektroskopische Messungen zeigten dabei die Existenz strukturell bedingter Absorptionsbanden bei 1.7, 2.9, 5.7 und 6.1 μm mit einer absoluten Intensität von bis zu 60%. Bei Referenzproben, bestehend aus Submonolagen aus den selben Partikeln auf einem metallischen Substrat, konnte keine Bandenstruktur beobachtet werden.

Im Hinblick auf potentielle Hochtemperaturanwendungen wurden erste Experimente durchgeführt, um das SiO₂ des Kerns gegen ein stabileres Oxid, ZrO₂, auszutauschen. Diese Arbeiten führten zu neuartigen ZrO₂@SiO₂@Pt@SiO₂ KSSS-Partikeln ($d_{\text{ZrO}_2\text{-Kern}} = 668 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2(\text{NH}_2)\text{-Schale}} = 42 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 73 \text{ nm}$ und $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 59 \text{ nm}$). Für eine erhöhte thermische Stabilität müssten in weiterführenden Arbeiten allerdings sowohl die äußere SiO₂ Schale als auch die Platinschale gegen weniger temperaturempfindliche Alternativen ausgetauscht werden.

6 Summary

In the present study different hybrid concentric core-shell nano- and submicroparticles, including plasmomagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ CSS and plasmonic $\text{Au}@\text{SiO}_2$ CS nanoparticles, as well as metallodielectric $\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ CSS and $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2@\text{Pt}@\text{SiO}_2$ CSSS submicroparticles, were synthesized and characterized.

For the production of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ CSS particles, Fe_3O_4 nanoparticles with a diameter of 17 nm were synthesized in a high-temperature reaction and subsequently coated with a SiO_2 shell of varying shell thickness in the range of 1-20 nm via an inverse micelle method. Both the pure and the SiO_2 coated Fe_3O_4 nanoparticles exhibited superparamagnetic properties, at which the saturation magnetization of the respective particles with values of 2.7-34.4 emu/g depended only on the proportion of magnetic material in the sample and thus on the SiO_2 shell thickness. The amine functionalization of the SiO_2 surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ CS particles with AEAPTS enabled the coupling of different nanoparticles, such as gold-, platinum, CdSe/CdS dot/rods and CdSe/CdS quantum dots nanoparticles, which could be covalently bonded to the functional SiO_2 surface. After coupling to the SiO_2 particle surface, the semiconducting satellite particles still exhibited pronounced fluorescence. However, the quantum yield of these particles could not be determined due to turbid particles suspensions. Thus, the presented synthetic approach provided a platform for the production of multifunctional hybrid core-shell-satellite nanostructures with plasmonic, magnetic, catalytic and fluorescent properties. In the special case of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ core-shell-seed particles, continuous gold nanoshells with an average shell thickness of ~ 9 nm were grown on the gold seeds via selective electroless reduction, resulting in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ core-shell-shell particles. The island-like growth of gold nanoshells was detected by TEM measurements. Furthermore, a pronounced redshift of the plasmon band at 520 nm for the gold seed particles to ~ 650 nm for the closed gold nanoshells of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ CSS particles was observed by UV/Vis spectroscopy.

SiO_2 coating of gold nanoparticles initially produced by the Turkevich method resulted in $\text{Au}@\text{SiO}_2$ CS nanoparticles with variable SiO_2 shell thicknesses in the range of 17-98 nm. Due to the low affinity of the SiO_2 precursor TEOS to the surface of the gold nanoparticles, the polymer polyvinylpyrrolidone was used, which acted as a bonding agent between the two different materials. The use of PVP brought two decisive advantages. On the one hand it increased the stability of the gold nanoparticles in basic and alcoholic media significantly, on the other hand it provided a more uniform SiO_2 shell growth. The PVP thus enabled a reproducible method

for the production of individually encapsulated gold nanoparticles with homogeneous SiO₂ shells and variable shell thicknesses.

SiO₂@Pt@SiO₂ CSS particles, which are of interest for novel optical applications, were presented in this work for the first time. As the substrate for the metallic nanoshells, almost perfectly monodisperse, spherical SiO₂ particles were initially synthesized. The application of different synthesis techniques such as the Stöber, the seeded growth and the inverse micelles method resulted in SiO₂ particles with average diameters in the range of 60-350 nm and with standard deviations of the diameter below 3% for all particle batches produced. The surface of the SiO₂ particles was functionalized with APS, whereupon the terminal amino-propylene moiety functions could be detected by single particle Raman spectroscopy. The NH₂-functions were used for the coupling of gold nanoparticles with a diameter of ~2 nm. The dense coverage (30%) of the SiO₂ particle surface with gold nanoparticles was independent of the SiO₂ particle size. The aging behavior of gold nanoparticles on the SiO₂ surface and the impact of this process on the subsequent production of platinum nanoshells were analyzed by TEM measurements and UV/Vis spectroscopy over a period of four months. The platinum nanoshells of SiO₂@Pt CS particles could be formed by reductive deposition onto the gold seed particles with nanoscale precise adjustment of the shell thickness in the range 3-32 nm. The platinum nanoshells exhibited, regardless of the respective shell thickness, a homogeneous, smooth, and continuous surface morphology with a roughness of ~2.5 nm. The shell thicknesses of platinum nanoshells, determined by TEM measurements, were confirmed by AAS analysis. Both XRD and electron diffraction experiments showed a polycrystalline structure of the platinum nanoshells with an average crystallite size of ~4 nm. The plasmonic properties of the SiO₂@Pt CS particles were barely observable due to the typically occurring strong damping of the plasmon oscillation processes for nanostructures made of platinum. Nevertheless, a correlation of the platinum shell thicknesses to the corresponding UV/Vis spectra could be recognized, in particular plasmon bands of higher order in the spectral range of 350-700 nm for SiO₂@Pt CS particles with platinum shell thicknesses >13 nm could be detected. Analogous to the previously discussed Au@SiO₂ particles, the usage of the polymer polyvinylpyrrolidone was imperative for the subsequent deposition of a SiO₂ shell onto the SiO₂@Pt CS particles. The PVP stabilized the SiO₂@Pt CS particles under the harsh reaction conditions and facilitated a homogeneous and controllable growth of SiO₂ shells with shell thicknesses in the range of 2-43 nm. The optimal concentrations of the components in the reaction suspension (water, NH₄OH and TEOS) for the synthesis of the outer SiO₂ shell were determined empirically. For the analysis of both the metallic properties of the platinum nanoshells and the insulating properties of the outer SiO₂ shells of the SiO₂@Pt@SiO₂ CSS particles, charge transport measurements were performed at variable temperatures. These demonstrated for the platinum nanoshells metallic charge transport behavior. The absolute measured resistances and the temperature coefficients of electrical resistance scaled with the platinum shell thickness. Already an outer SiO₂ shell of the SiO₂@Pt@SiO₂ CSS particles with a shell thickness of 2 nm resulted in an increase in resistance by more than 10 orders of magnitude compared to the equivalent SiO₂@Pt CS particles. The charge transport of the films made of SiO₂@Pt@SiO₂ CSS particles ($d_{\text{SiO}_2 \text{ core}} = 349 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt shell}} = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2 \text{ shell}} = 2 \text{ nm}$) exhibited thermally activated behavior with an activation energy of

534 meV. The combination of charge transport measurements and annealing experiments up to temperatures of 548 K showed a decrease of resistance after heating the films, consisting of $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ CS particles. This phenomenon was caused by a sinter-related improvement of contacts inbetween the particles. A more significant drop in resistance was observed for the films of $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ CSS particles at temperatures of 375 K for particles with an outer SiO_2 shell of 2 nm and at 475 K for particles with an outer SiO_2 shell of 4 nm thickness. These data indicate thermally induced sintering processes, occurring at the contact points of the CSS particles, which could not be detected by commonly used imaging methods, such as SEM. The production of metasurfaces, consisting of monolayers of $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ CSS particles deposited on metallic substrates, could finally be achieved by drop-casting and Langmuir-Blodgett related techniques. IR spectroscopic measurements showed the existence of structurally related absorption bands at 1.7, 2.9, 5.7 and 6.1 μm with absolute intensities up to 60%, which could not be observed in the reference samples, consisting of submonolayers from equivalent particles on the metallic substrate.

With regard to potential high-temperature applications, first experiments were performed in order to exchange the SiO_2 core of the hybrid core-shell structures by a more stable oxide, ZrO_2 , resulting in novel types of $\text{ZrO}_2\text{@SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ CSSS particles. For an increased thermal stability, however, both the outer SiO_2 shell and the metallic platinum shell would have to be substituted by less temperature-sensitive alternatives in future work.

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien

1-Butanol (Aldrich, 99.8%), 1-Octadecen (Aldrich, 90%), (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS, Aldrich, 97%), Aceton (Aldrich, $\geq 99.8\%$), Ammoniumhydroxid (NH_4OH , Aldrich, 28%, 14.5 M), Chloroform (Aldrich, $\geq 99\%$), Cyclohexan (Aldrich, anhydrous, 99.5%), Dodecylamin (Aldrich, 98%), Eisen(III)-oxid ($\text{FeO}(\text{OH})$, Aldrich, 99.8%), Ethanol (EtOH, absolute, Merck, 99.8%), Ethylenglycol (Aldrich, 99.8%), Hexachloridoplatinsäure Hydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99.9%), Kaliumcarbonat (Aldrich, anhydrous, $\geq 99\%$), L-Ascorbinsäure (Aldrich, $>99\%$), Methanol (Aldrich, anhydrous, 99.8%), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AEAPTS, Aldrich, 97%), Natriumborhydrid (Aldrich, 98%), Natriumcitrat (tribasic dihydrat, Aldrich, $\geq 98\%$), Natriumhydroxid (NaOH , Merck, $>98\%$), Ölsäure (Aldrich, 90%), Platin(IV)-chlorid (Aldrich, $\geq 99.9\%$), Polyoxyethylen-5-nonylphenylether (Igepal CO-520, Aldrich), Polyoxyethylensorbitan Monooleat (TWEEN 80, Aldrich), Polyvinylpyrrolidon (PVP25, $M_{wt} = 24000$, Aldrich), Polyvinylpyrrolidon (PVP40, $M_{wt} = 40000$, Aldrich), Tetrachloridogoldsäure Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99.99%), Tetraethylorthosilicat (TEOS, Aldrich, 99.99%), Tetrahydrofuran (THF, anhydrous, getrocknet unter Schlenk Bedingungen, Aldrich, 99.9%), Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium Chlorid (THPC, Aldrich, 80%), Tetraoctylammoniumbromid (TOABr, Aldrich, 98%), *t*-Octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-100, Aldrich), Toluol (Aldrich, anhydrous, 99.8%). Alle Chemikalien wurden verwendet wie geliefert.

7.2 Partikelsynthesen

7.2.1 Fe_3O_4 -Nanopartikel \varnothing 17 nm

Die Synthese der Fe_3O_4 -Nanopartikel erfolgte nach einer abgewandelten Methode von Yu *et al.*^[166] Es wurden 1.78 g (20.0 mmol) fein gemörsertes $\text{FeO}(\text{OH})$ sowie 26 mL (83 mmol) Ölsäure unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in 64 mL 1-Octadecen dispergiert. Zur Trocknung sowie zur Entfernung des sich bei der Umsetzung des $\text{FeO}(\text{OH})$ zu Eisenoleat freigesetzten Wassers, wurde das Reaktionsgemisch im Ölpumpenvakuum konditioniert. Hierfür wurde es im Vakuum unter starkem Rühren langsam auf 150 °C erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur

gerührt, wobei es vermehrt zu Siedeverzügen kam. Anschließend wurde die Suspension unter Rühren bei leichtem N₂-Überdruck für zwei weitere Stunden auf 220 °C erhitzt. Daraufhin wurde die Reaktionssuspension wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, Ölpumpenvakuum angelegt und die Temperatur unter Rühren wieder auf 150 °C erhöht. Die Prozedur wurde insgesamt vier mal wiederholt, bis die Siedeverzüge im Vakuum bei 150 °C ausblieben. Zuletzt wurde die Reaktionssuspension bei starkem Rühren unter N₂-Schutzgasatmosphäre rapide (innerhalb von ~5 Minuten) auf 320 °C erhitzt, wobei es bei ~315 °C zu einem Farbumschlag von braun nach schwarz kam. Die schwarze Suspension wurde weitere 90 Minuten bei 320 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die kolloidale Suspension mittels dreifacher Zentrifugation (10000 rzb, 10 min., 23 °C) und Resuspension in Chloroform (~5 mL) gereinigt, wobei ein achtfacher Überschuss an Aceton als Fällungsmittel verwendet wurde. Zuletzt wurde das Zentrifugat im Stickstoffstrom getrocknet und in 55 mL Chloroform dispergiert. Die Konzentration der Nanopartikelsuspension wurde gravimetrisch bestimmt und betrug $3.6 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

7.2.2 Goldnanopartikel Ø 2 nm

Die Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von ~2 nm wurden nach der Methode von Duff *et al.* hergestellt.^[156] Hierfür wurden 540 mL Millipore Wasser in einer 1 L Shott Flasche unter Rühren mit 6 mL einer 1 M NaOH-Lösung versetzt. Anschließend erfolgten unter starkem Rühren Zugaben von 144 µL (0.815 mmol) einer wässrigen 80%igen Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid-Lösung (THPC) und zuletzt 24 mL (0.62 mmol) einer HAuCl₄·3H₂O-Lösung (1 wt% in H₂O), welche möglichst zügig zugegeben werden musste. Daraufhin kam es innerhalb von wenigen Sekunden zu einem Farbumschlag von gelb nach dunkelbraun. Die Reaktionssuspension wurde nach der Zugabe weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 Stunden bei 4 °C gereift. Die so hergestellten Goldnanopartikel konnten ohne weitere Reinigungsschritte verwendet werden. Ausgehend von einer 100%igen Umsetzung des Goldsalzes zu Goldnanopartikeln und einem mittels TEM bestimmten mittleren Partikel Durchmesser von 2 nm, konnte die Konzentration der Goldnanopartikelsuspension berechnet werden: $c_{GNP} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

7.2.3 Platinnanopartikel Ø 2 nm

Die Synthese der Platinnanopartikel erfolgte nach einer abgewandelten Methode von Leff *et al.*^[22] Es wurden zunächst 155 mg (0.426 mmol) PtCl₄ in 15 mL Millipore Wasser vorgelegt. Zu der wässrigen Lösung erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur eine Zugabe von 246 mg (0.411 mmol) Tetraoctylammoniumbromid, gelöst in 15 mL Toluol. Nach einer Minute Rühren wurden 984 mg (5.34 mmol) Dodecylamin, gelöst in 15 mL Toluol, zugegeben. Zuletzt erfolgte unter starkem Rühren eine Zugabe von 186 mg (4.92 mmol) NaBH₄, gelöst in 15 mL Millipore Wasser, woraufhin sich schlagartig ein Farbumschlag von gelb-orange nach schwarz einstellte. Die Reaktionssuspension wurde weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zuletzt

durch wiederholte Zentrifugation (10000 rzb, 10 min., 23 °C) und Redispersion in Toluol gereinigt. Als Fällungsmittel wurde ein achtfacher Überschuss an Aceton verwendet. Die gereinigten Platinnanopartikel wurden zuletzt in 4 mL Toluol aufgenommen und bei 4 °C gelagert. Ausgehend von einer 100%igen Umsetzung des Platinsalzes zu Nanopartikeln und einem mittels TEM bestimmten mittleren Partikel Durchmesser von 2.1 nm konnte die Konzentration der Platinnanopartikelsuspension berechnet werden: $c_{Pt} = 6.2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

7.2.4 Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Nanopartikel

Die Synthese der Fe₃O₄@SiO₂ KS-Partikel erfolgte nach der Methode von Yi *et al.*^[167] Zur Herstellung der Emulsion wurden 1.9 g (4.3 mmol) Igepal CO-520 im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK103 H) in 36 mL Cyclohexan 30 Minuten lang bei Raumtemperatur dispergiert. Zu der Emulsion wurden nach einer weiteren Stunde Rühren bei Raumtemperatur 0.3 mL (1 nmol) der Fe₃O₄-Nanopartikel-Suspension (Kap. 7.2.1 Fe₃O₄-Nanopartikel Ø 17 nm), suspendiert in 2.4 mL Cyclohexan, zugegeben und die Suspension weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 0.28 mL (3.9 mmol) einer wässrigen 28%igen NH₄OH-Lösung zugegeben und die Reaktionssuspension weitere 30 Minuten gerührt. Zuletzt erfolgte eine Zugabe von 50 µL (0.3 mmol) bzw. 200 µL (1.0 mmol), oder 500 µL (2.6 mmol) TEOS zur Herstellung der Fe₃O₄@SiO₂ Nanopartikel mit den SiO₂-Schalendicken von 1 nm bzw. 10 nm oder 20 nm. Die Reaktion war nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur beendet. Die Funktionalisierung der Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel erfolgte *in situ*. Hierfür wurden 250 µL (1.1 mmol) bzw. 1.0 mL (4.5 mmol) oder 2.50 mL (11.2 mmol) N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (AEAPTS) unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 25 mL Methanol abgebrochen, woraufhin die hydrophilen, NH₂-funktionalisierten Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel sich in der methanolischen Phase anreicherten. Diese wurde der Reaktionssuspension entnommen und durch dreifache Zentrifugation (10000 rzb, 10 min., 23 °C) und Redispersion in Methanol gereinigt, wobei auf ein Fällungsmittel verzichtet werden konnte. Die Entfernung der simultan bei der Reaktion gebildeten SiO₂-Partikel (ohne Fe₃O₄-Kern) erfolgte mittels magnetisierbarer Säule (MACS[®], 25 LS Column). Hierfür wurde die mittels Zentrifugation gereinigte kolloidale Suspension in 5 mL Schritten auf die Säule gegeben und mit jeweils 20 mL Methanol in 5 mL Schritten gewaschen, bis das durchlaufende Lösungsmittel klar war. Anschließend wurde die Säule von dem Permanentmagnet entfernt und die darin enthaltenen NH₂-funktionalisierten Fe₃O₄@SiO₂ KS-Nanopartikel in 5 mL Methanol aufgenommen. Die Konzentration der so gereinigten Partikel wurde gravimetrisch bestimmt und ergab einen Wert von $9.7 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Die Reaktion ließ sich unter Erhalt der Qualität der Produkte bis hin zu einem Faktor von ~200 hochskalieren.

7.2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-X}$ (X = Au, Pt, CdSe/CdS *Quantum Dots*, CdSe/CdS *Quantum Dot/Rods*) Kern-Schale-Satellit-Nanopartikel

Zur Herstellung der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Nanopartikel wurden 50 mL (1 μmol) der Goldnanopartikelsuspension (Kap. 7.2.2 Goldnanopartikel \varnothing 2 nm) im Ultraschallbad vorgelegt. Während der Ultraschallbehandlung bei Raumtemperatur wurden zügig 5 mL ($5 \cdot 10^{-4}$ μmol) der methanolischen NH_2 -funktionalisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ KS-Nanopartikel (Kap. 7.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Nanopartikel) zugegeben. Die Ultraschallbehandlung wurde daraufhin 15 weitere Minuten fortgesetzt. Anschließend wurde die Partikelsuspension mittels magnetisierbaren Säule gereinigt und mit insgesamt 25 mL Millipore Wasser in 5 mL Schritten gewaschen, bis das durchlaufende Lösungsmittel farblos war. Nach Entfernen des Permanentmagneten wurden die $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Nanopartikel in 20 mL Millipore Wasser aufgenommen. Die Konzentration der finalen Suspension betrug $2.4 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

Zur Abscheidung von Platinnanopartikeln (Kap. 7.2.3 Platinnanopartikel \varnothing 2 nm), CdSe/CdS *Quantum Dots* (zur Verfügung gestellt von der CAN GmbH) oder CdSe/CdS *Quantum Dot/Rods* (Zur Verfügung gestellt von Christopher Wolter) auf die NH_2 -funktionalisierte SiO_2 -Oberfläche wurde analog zu den Goldnanopartikeln verfahren, wobei die NH_2 -funktionalisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ KS-Nanopartikel (Kap. 7.2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Nanopartikel) vor der Abscheidung durch dreifache Zentrifugation (10000 rzb, 10 min., 23 °C) und Redispersion in THF überführt wurden. Weiterhin wurden jeweils 0.1 μmol der Satellit-Partikel (gelöst in jeweils 20 mL THF) verwendet, was einem 200 fachen Überschuss gegenüber den $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ KS-Nanopartikeln entsprach. Alle Reinigungsschritte wurden ebenfalls mit THF als Lösungsmittel durchgeführt und die Partikel zuletzt in THF gelagert.

7.2.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@Au$ Kern-Schale-Schale-Nanopartikel

Die Herstellung der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@Au$ KSS-Nanopartikel erfolgte nach einer abgewandelten Methode von Oldenburg *et al.*^[19] Hierfür wurde zunächst eine Goldwachstumslösung (K-Gold) angesetzt, indem 25.3 mg (181 μmol) K_2CO_3 in 100 mL Millipore Wasser gelöst und anschließend unter Rühren bei Raumtemperatur mit 1.5 mL (32 μmol) einer 1%igen wässrigen $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung versetzt wurden. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung für 24 Stunden im Dunkeln bei 4 °C gereift, bevor sie verwendet werden konnte.

Für das Aufwachsen der Goldschalen wurden 4 mL der gealterten Goldwachstumslösung vorgelegt. Es erfolgten Zugaben von 50 μL (1.2 pmol) bzw. 500 μL (12 pmol) oder 2000 μL (48 pmol) der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Nanopartikelsuspensionen. Das Verhältnis der Menge der zugegebenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Nanopartikel zu dem Volumen der Goldwachstumslösung bestimmte den Wachstumsgrad der Gold-Saat-Partikel auf der NH_2 -funktionalisierten SiO_2 -Oberfläche. Geschlossene Goldschalen mit einer Schalendicke von ~ 9 nm wurden erst in dem Fall der 50 μL Zugabe erreicht. Nach dem Zufügen der $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$ Kern-Schale-Saat-Nanopartikel wurden jeweils zügig 5 μL (7 μmol) einer wässrigen NH_4OH - (28%ig)

und 10 μL (0.12 μmol) einer wässrigen Formaldehyd-Lösung (37%ig) zugegeben, woraufhin sich ein Farbumschlag von rot-braun nach blau bzw. violett einstellte. Die Reaktion war nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur beendet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulen. Hierfür wurde die gesamte Reaktionssuspension auf eine magnetisierbare Säule (MACS[®], 25 LS Column) gegeben und mit 25 mL Millipore Wasser in 5 mL Schritten gewaschen, bis das durchlaufende Lösungsmittel farblos war. Die $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Au}$ KSS-Nanopartikel wurden zuletzt nach entfernen des Permanentmagneten in 4 mL Millipore Wasser aufgenommen und im Dunkeln bei 4 °C gelagert. Die Konzentrationen der gereinigten Partikelsuspensionen betragen $3.0 \cdot 10^{-10}$ mol/L (50 μL), $3.0 \cdot 10^{-9}$ mol/L (500 μL) und $1.2 \cdot 10^{-8}$ mol/L (2000 μL).

7.2.7 Goldnanopartikel Ø 17 nm

Die Synthese der Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von ~ 17 nm wurde nach einer abgewandelten Synthese von Enüstün *et al.* durchgeführt.^[21] Hierfür wurden unter N_2 -Schutzgasbedingungen 40 mg (0.10 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 400 mL Millipore Wasser vorgelegt und auf 106 °C erhitzt. Unter starkem Rühren (800 rpm) erfolgte eine Zugabe von 2 mL einer 0.34 M Natriumcitrat-Lösung, woraufhin die Suspension 30 Minuten bei 105 °C gerührt wurde. Zuletzt wurden 10 mL einer 1 mM Natriumcitrat-Lösung zugegeben und die Reaktionssuspension eine weitere Stunde bei 105 °C gerührt. Die finale, tief rote, kolloidale Suspension konnte nach Abkühlen ohne weitere Reinigungsschritte verwendet werden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte spektroskopisch nach einer Methode von Haiss *et al.*^[233] Hierfür wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen und die Konzentration unter Berücksichtigung von Verdünnungsfaktoren nach der empirischen Formel

$$N = \frac{A_{450} \times 10^{14}}{d^2 \left[-0.295 + 1.36 \exp \left(- \left(\frac{d-96.8}{78.2} \right)^2 \right) \right]} \quad (26)$$

bestimmt, wobei N die Stoffmenge, A_{450} die Absorptionsintensität bei 450 nm und d den mittels TEM bestimmten mittleren Partikeldurchmesser darstellen. Die Konzentration der Goldnanopartikelsuspension betrug $3.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

7.2.8 Au@SiO₂ Kern-Schale-Nanopartikel

Die Synthese der Au@SiO₂ Kern-Schale-Nanopartikel erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von Rodríguez-Fernández *et al.*^[34] Es wurden zunächst 30 mL (0.1 nmol) der Goldnanopartikelsuspension (Kap. 7.2.7 Goldnanopartikel Ø 17 nm) mit 180 mg (7.5 μmol) PVP25 versetzt und die Suspension 90 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Daraufhin wurde die Suspension mittels Zentrifugation gefällt (20000 rzb, 15 min., 0 °C), der Überstand verworfen und das Zentrifugat in 1 mL Millipore Wasser aufgenommen. Für das Aufwachsen der SiO₂-Schale wurden zu der mit PVP25-funktionalisierten Goldnanopartikelsuspension 5.5 mL trockenes Ethanol, 0.8 mL (12 mmol) einer wässrigen 28%igen NH_4OH -Lösung und zuletzt

50 μL (0.2 mmol) bzw. 250 μL (1.1 mmol) oder 800 μL (3.6 mmol) TEOS zur Herstellung der SiO_2 -Schalen mit Schalendicken von 17 nm, bzw. 63 nm oder 98 nm mittels Spritzenpumpe (Rate = 20 $\mu\text{L}/\text{Stunde}$) unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Nach vollständiger TEOS-Zugabe wurde die Reaktionssuspension für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Reaktion erfolgte eine Zugabe von 10 mL Millipore Wasser, um eine vollständige Hydrolyse von TEOS zu gewährleisten. Die Reinigung der Au@ SiO_2 Kern-Schale-Nanopartikel erfolgte mittels mehrfacher Zentrifugation (7000 rzb, 10 min., 0 °C) und Resuspension in zuerst Millipore Wasser (3 \times) und anschließend Ethanol (3 \times). Die gereinigten Au@ SiO_2 Kern-Schale-Nanopartikel wurden zuletzt in 10 mL Ethanol aufgenommen und gelagert. Die Konzentration der kolloidalen Suspensionen wurde gravimetrisch bestimmt und ergab für alle Partikelsuspensionen einen Wert von $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

7.2.9 SiO_2 -Partikel nach Stöber

Die SiO_2 -Partikel wurden nach der Methode von Stöber *et al.* unter N_2 -Schutzgasatmosphäre hergestellt.^[126]

SiO_2 Ø 60 nm

Es wurden zunächst 100 mL Ethanol vorgelegt und auf 45 °C erhitzt. Unter Rühren erfolgte eine Zugabe von 1.5 mL (83 mmol) Millipore Wasser und 6.8 mL (99 mmol) einer wässrigen 28%igen NH_4OH -Lösung. Nachdem die Reaktionslösung konstante 45 °C erreicht hatte, wurden unter starkem Rühren (800 rpm) 5.6 mL (25 mmol) TEOS zügig zugegeben, wobei sich nach ~ 15 Minuten eine leichte Trübung der Reaktionssuspension einstellte. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei 45 °C war die Reaktion beendet. Die gebildeten SiO_2 Partikel wurden mittels dreifacher Zentrifugation (6000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Ethanol gereinigt, zuletzt in ~ 100 mL Ethanol suspendiert und bei Raumtemperatur gelagert. Die Bestimmung der Konzentration der Partikelsuspension erfolgte gravimetrisch und ergab einen Wert von $8.5 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

SiO_2 Ø 200 nm

Die Synthese wurde analog zu dem oben beschriebenen Verfahren (SiO_2 Ø 60 nm) durchgeführt. Es wurden lediglich die Mengen an zugegebenem Millipore Wasser (3 mL, 167 mmol) und NH_4OH (13.6 mL, 198 mmol) variiert. Die Trübung der Reaktionssuspension trat bereits nach ~ 3 Minuten ein. Die Bestimmung der Konzentration der Partikelsuspension erfolgte gravimetrisch und ergab einen Wert von $8.1 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

SiO₂ Ø 345 nm

Die Synthese wurde analog zu dem oben beschriebenen Verfahren (SiO₂ Ø 60 nm) durchgeführt. Es wurden wiederum die Mengen an zugegebenem Millipore Wasser (6 mL, 333 mmol) und NH₄OH (15 mL, 218 mmol) variiert. Die Trübung der Reaktionssuspension trat bereits nach ~10 Sekunden ein. Die Bestimmung der Konzentration der Partikelsuspension erfolgte gravimetrisch und ergab einen Wert von $7.3 \cdot 10^{-10}$ mol/L.

7.2.10 SiO₂-Partikel *Seeded Growth*

Das Wachsen der SiO₂-Partikel erfolgte nach einer abgewandelten Methode von Bogush *et al.*^[125] Als Keime wurden hierfür die zuvor hergestellten SiO₂-Stöber-Partikel (Kap. 7.2.9 SiO₂ Ø 200 nm) verwendet, wobei das Wachsen der Partikel *in situ* erfolgte, d.h. es wurde auf jegliche Reinigungsschritte der ursprünglich hergestellten SiO₂-Partikel verzichtet. Um das Wachsen der SiO₂-Partikel einzuleiten, wurden, nachdem die SiO₂-Partikel sich gebildet hatten, unter starkem Rühren (800 rpm) bei weiterhin konstanten 45 °C vier sequenzielle Zugaben von jeweils 7 mL (400 mmol) Millipore Wasser und 3.5 mL (16 mmol) TEOS in vier Stundenintervallen durchgeführt. Nach fünf Stunden Rühren bei 45 °C nach der letzten Zugabe wurden die gewachsenen SiO₂-Partikel mittels dreifacher Zentrifugation (4000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Ethanol gereinigt, zuletzt in ~250 mL Ethanol dispergiert und bei Raumtemperatur gelagert. Die Bestimmung der Konzentration der Partikelsuspension erfolgte gravimetrisch und ergab einen Wert von $1.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

7.2.11 SiO₂-Partikel nach der inverse Mizellen-Methode

Die Synthese der SiO₂-Partikel erfolgte unter N₂-Schutzgasatmosphäre nach einer modifizierten Methode von Qhobosheane *et al.*^[124] Für die Herstellung der Mikroemulsion wurden zunächst 2.8 g (4.3 mmol) Triton X-100 ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 68$ nm) bzw. 5.6 g (4.3 mmol) TWEEN 80 ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 90$ nm) in 34 mL Cyclohexan dispergiert, die Lösung anschließend 30 Minuten im Ultraschall behandelt und zuletzt eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Mikroemulsion folgte eine Zugabe von 250 µL (3.6 mmol) einer wässrigen 28%igen NH₄OH-Lösung, wonach die Emulsion anschließend weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Zuletzt erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur eine Zugabe von 1 mL (5 mmol) TEOS. Die Reaktion war nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur beendet. Die entstandenen SiO₂-Partikel wurden mittels wiederholter Zentrifugation (8000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in THF (3×) und Ethanol (3×) gereinigt, anschließend in 20 mL Ethanol suspendiert und bei Raumtemperatur gelagert. Die Bestimmung der Konzentrationen der Partikelsuspensionen erfolgte gravimetrisch und ergab für beide Suspensionen einen Wert von $\sim 2.1 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

7.2.12 SiO₂-NH₂ Partikel

SiO₂-NH₂ Ø 349 nm

Die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel mit primären Aminofunktionen erfolgte unter N₂-Schutzgasatmosphäre. Die SiO₂-Partikel (Kap. 7.2.9 SiO₂ Ø 345 nm) wurden hierfür zunächst durch zumindest vierfache Zentrifugation (4000 rzb, 10 min., 5 °C) und Resuspension in trockenes THF (alternativ trockenes EtOH) überführt und zuletzt in 200 mL THF (EtOH) suspendiert. Die Reaktionssuspension wurde auf 60 °C erhitzt, woraufhin eine Zugabe von 10 mL (53 mmol) (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) folgte. Nach 24 Stunden Rühren bei 60 °C war die Reaktion beendet. Die funktionalisierten Partikel wurden mittels dreifacher Zentrifugation (4000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Ethanol gereinigt, in Ethanol gelöst und zuletzt bei Raumtemperatur gelagert. Die Konzentration der NH₂-funktionalisierten SiO₂-Partikel wurde auf einen Wert von $1.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L eingestellt, indem die gereinigte Stammlösung mit Ethanol versetzt wurde. Die Konzentration wurde durch eine gravimetrische Messung bestätigt.

SiO₂-NH₂ Ø 92 nm

Die Funktionalisierung der SiO₂ Partikel erfolgte analog zu der oben beschriebenen Methode. Es wurden 10 mL der SiO₂-Partikelsuspension (Kap. 7.2.11 SiO₂ Ø 90 nm) durch dreifaches Zentrifugieren (10000 rzb, 10 min., 0 °C) und Resuspendieren in 50 mL trockenes THF (EtOH) überführt und bei 60 °C unter N₂-Schutzgasatmosphäre unter starkem Rühren mit 5 mL (27 mmol) APS versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei 60 °C war die Reaktion beendet. Die funktionalisierten Partikel wurden mittels dreifacher Zentrifugation (10000 rzb, 10 min., 0 °C) und Redispersion in Ethanol gereinigt und zuletzt in Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur gelagert. Die Konzentration der Partikel wurde gravimetrisch bestimmt und ergab einen Wert von $5.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

7.2.13 SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel

SiO₂@Au Ø 349 nm

Die Synthese der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel erfolgte nach der Methode von Oldenburg *et al.*^[19] Hierfür wurden 500 mL (13 µmol) der zuvor hergestellten wässrigen Goldnanopartikelsuspension (Kap. 7.2.2 Goldnanopartikel Ø 2 nm)^[156] im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK103 H) platziert. Während der Ultraschallbehandlung bei Raumtemperatur erfolgte eine möglichst rasche Zugabe von 30 mL (39 pmol) einer ethanolischen SiO₂-NH₂-Partikelsuspension (Kap. 7.2.12 SiO₂-NH₂ Ø 349 nm). Die Reaktionssuspension wurde weitere 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt, anschließend eine Stunde gerührt, daraufhin mittels zweifacher Zentrifugation (3000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Millipore Wasser gereinigt, in 30 mL

Millipore Wasser dispergiert und zuletzt bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Die Konzentration der Partikelsuspension blieb bei $1.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

SiO₂@Au Ø 92 nm

Die Herstellung der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel mit einem SiO₂ Kerndurchmesser von 92 nm erfolgte analog zu der oben beschriebenen Methode (SiO₂@Au Ø 349 nm). Es wurden 20 mL (0.5 µmol) der wässrigen Goldnanopartikel- (Kap. 7.2.2 Goldnanopartikel Ø 2 nm) mit 2 mL (11 pmol) der ethanolischen SiO₂-NH₂-Suspension (Kap. 7.2.12 SiO₂-NH₂ Ø 92 nm) im Ultraschallbad versetzt und analog zu der oben beschriebenen Synthese behandelt. Die Reinigung der Partikel erfolgte mittels zweifacher Zentrifugation (12000 rzb, 10 min., 0 °C) und Redispersion in Millipore Wasser, wonach die SiO₂@Au Partikel unter Erhalt der Konzentration von $5.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L in 2 mL Millipore Wasser aufgenommen wurden.

7.2.14 SiO₂@Pt Kern-Schale-Partikel

SiO₂@Pt Ø 349 nm

Die Abscheidung von Platinschalen auf die SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel wurde unter Verwendung eines von Lu *et al.* beschriebenen Verfahrens durchgeführt.^[234] Unter starkem Rühren (800 rpm) wurden hierfür 6 mL (8 pmol), 2 mL (3 pmol) bzw. 0.5 mL (0.7 pmol) der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikel (Kap. 7.2.13 SiO₂@Au Ø 349 nm) zu jeweils 66 mL einer 4.6 mM H₂PtCl₆·xH₂O-Lösung bei Raumtemperatur gegeben, um die jeweiligen Platinschalendicken von 3 nm, 8 nm und 24 nm zu erhalten. Andere Platinschalendicken konnten durch die Variation des Verhältnisses der Menge an SiO₂@Au Kern-Saat-Partikeln zu dem Volumen der Platin-Präkursorlösung synthetisiert werden. Zuletzt wurden den Reaktionssuspensionen jeweils 40 mL einer wässrigen 0.1 M L-Ascorbinsäure-Lösung zügig zugegeben. Der anschließende Farbumschlag von gelb-braun nach schwarz-violett stellte sich innerhalb von 30 Sekunden bis hin zu 15 Minuten abhängig von der Menge der enthaltenen SiO₂@Au Partikel ein. Die Reaktionssuspensionen wurden eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wonach die Reaktion beendet war. Die SiO₂@Pt KS-Partikelsuspensionen konnten ohne jegliche Reinigungsschritte weiter verwendet werden.

SiO₂@Pt Ø 92 nm

Die Synthese der SiO₂@Pt Partikel mit einem SiO₂ Kerndurchmesser von 92 nm erfolgte analog zu der oben beschriebenen (SiO₂@Pt Ø 349 nm). Es wurden 0.5 mL (3 pmol) der SiO₂@Au Kern-Saat-Partikelsuspension (Kap. 7.2.13 SiO₂@Au Ø 92 nm) mit 10 mL einer 4.6 mM H₂PtCl₆·xH₂O-Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 6 mL einer wässrigen 0.1 M L-Ascorbinsäure-Lösung. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet, was durch den Farbwechsel von gelb-braun nach

schwarz-violett beobachtet werden konnte. Diese Partikelsuspension wurde ebenfalls ohne eine Aufreinigung direkt weiter verwendet.

7.2.15 SiO₂@Pt@SiO₂ Kern-Schale-Schale-Partikel

Für die Synthese der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden jeweils die kompletten Ansätze der im vorherigen Schritt hergestellten SiO₂@Pt KS-Partikel ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Die Synthese erfolgte nach dem von Rodríguez-Fernández *et al.* beschriebenen Verfahren.^[34]

SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm

Zuerst wurden den SiO₂@Pt KS-Partikelsuspensionen (Kap. 7.2.14 SiO₂@Pt Ø 349 nm) unter Ultraschallbehandlung (Bandelin Sonorex RK103 H) jeweils 10 g (0.3 mmol) PVP40 zugesetzt, woraufhin die Suspension eine weitere Stunde im Ultraschall behandelt wurde. Zur Entfernung des überschüssigen PVP40 wurden die Suspensionen jeweils zweifach mittels Zentrifugation (3000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Millipore Wasser gereinigt und zuletzt in jeweils 6 mL, 2 mL bzw. 0.5 mL Millipore Wasser aufgenommen, sodass die Konzentration von $1.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L weiterhin gegeben war.

Das Aufwachsen der SiO₂-Schalen wird im folgenden beispielhaft anhand der SiO₂@Pt KS-Partikel mit einer Platinschalendicke von 3 nm erläutert. Dieses lässt sich unter Berücksichtigung der Verhältnisse der Reaktanden auf alle SiO₂@Pt KS-Partikel mit den unterschiedlichsten Platinschalendicken übertragen.

Für das Aufwachsen der SiO₂-Schalen wurden 6 mL (8 pmol) der PVP40-funktionalisierten SiO₂@Pt KS-Partikelsuspension unter Rühren mit 33 mL Ethanol, 0.6 mL (9 mmol) einer wässrigen 28%igen NH₄OH-Lösung und zuletzt mit 60 µL (0.3 mmol) TEOS (für eine SiO₂-Schalendicke von 2 nm) bei Raumtemperatur versetzt. Für ein gleichmäßiges Aufwachsen von SiO₂ musste die Zugabe an TEOS schrittweise in 20 µL Schritten in 15 Minuten Intervallen erfolgen. Für die Herstellung der SiO₂-Schalen mit Schalendicken von 18 nm bzw. 43 nm, musste die Menge an zugegebenem TEOS auf 120 µL (0.5 mmol) bzw. 340 µL (1.5 mmol) erhöht werden, wobei die Zugabe weiterhin sequenziell in 20 µL Schritten erfolgte. Die Reaktionen waren jeweils eine Stunde nach der letzten TEOS-Zugabe beendet. Auf diese Art und Weise ließ sich die Dicke der SiO₂-Schale variabel über die Menge an zugegebenem TEOS steuern. Die SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden nach Beendigung der Reaktion mittels dreifacher Zentrifugation (3000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Ethanol gereinigt, zuletzt in 6 mL Ethanol dispergiert und bei 4 °C im Dunkeln gelagert. Die Konzentration der Partikelsuspension betrug $1.3 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 92 nm

Die SiO₂-Beschichtung der SiO₂@Pt KS-Partikel mit einem SiO₂-Partikeldurchmesser von 92 nm erfolgte analog zu der oben beschriebenen Synthese (SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm). Die nicht gereinigte SiO₂@Pt KS-Partikelsuspension (Kap. 7.2.14 SiO₂@Pt Ø 92 nm) wurde mit 2.5 g (0.06 mmol) PVP40 versetzt, 30 Minuten im Ultraschall behandelt, anschließend eine Stunde gerührt und zuletzt analog zu den oben beschriebenen SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm KSS-Partikeln aufgearbeitet. Die gereinigten, PVP40-funktionalisierten SiO₂@Pt KS-Partikel wurden in 2 mL Millipore Wasser aufgenommen.

Anschließend wurden 0.5 mL (0.7 pmol) der wässrigen SiO₂@Pt-PVP40-Suspension mit 6.1 mL Ethanol und 180 µL (0.3 mmol) einer 28%igen wässrigen NH₄OH-Lösung versetzt. Zur Herstellung der SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel mit SiO₂-Schalendicken von 9.8 nm (14.8 nm, 20.0 nm) erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur eine Zugabe von 5 µL (23 µmol) (20 µL (90 µmol), 80 µL (360 µmol)) TEOS in 5 µL Schritten in 15 Minuten Intervallen. Nach der letzten Zugabe an TEOS wurde die Reaktions suspension zwei weitere Stunden gerührt, anschließend analog zu dem oben beschriebenen Verfahren (SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm) gereinigt und zuletzt in 5 mL Ethanol aufgenommen. Die Konzentration der Partikelsuspension betrug $1.3 \cdot 10^{-10}$ mol/L.

7.2.16 ZrO₂@SiO₂-NH₂ Kern-Schale-Partikel

Für das Aufbringen einer funktionellen SiO₂-NH₂ Schale auf ZrO₂-Partikel (zur Verfügung gestellt von Elisabeth Leib) mit einem mittleren Durchmesser von 670 nm und einer Konzentration von $8.4 \cdot 10^{-10}$ mol/L wurden 4 mL (3 pmol) der Stammlösung analog zu Kap. 7.2.12 SiO₂-NH₂ Ø 349 nm zunächst mittels dreifachem Zentrifugieren (1500 rzb, 5 min., 10 °C) und Resuspendieren in trockenes THF überführt und zuletzt in 25 mL trockenem THF aufgenommen. Die anschließende Zugabe von 5 mL (27 mmol) APS zu der ZrO₂-Partikelsuspension erfolgte unter starkem Rühren (800 rpm) bei 60 °C unter N₂-Schutzgasatmosphäre. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurden die ZrO₂@SiO₂-NH₂ KS-Partikel durch dreifaches Zentrifugieren (4000 rzb, 5 min., 10 °C) und Resuspendieren in Ethanol gereinigt, in 100 mL Ethanol aufgenommen und zuletzt bei Raumtemperatur gelagert. Die Konzentrationsbestimmung der Partikel erfolgte gravimetrisch und ergab einen Wert von $3.4 \cdot 10^{-11}$ mol/L.

7.2.17 ZrO₂@SiO₂@Au Kern-Schale-Saat-Partikel

Die Herstellung der ZrO₂@SiO₂@Au Kern-Schale-Saat-Partikel wurde analog zu Kap. 7.2.13 SiO₂@Au Ø 349 nm durchgeführt. Hierfür wurden 4 mL (0.1 pmol) der ZrO₂@SiO₂-NH₂ KS-Partikel (Kap. 7.2.16 ZrO₂@SiO₂-NH₂ KS Partikel) auf 16 mL mit Ethanol verdünnt und zu 100 mL (2.6 µmol) der zuvor hergestellten Goldnanopartikelsuspension (Kap. 7.2.2 Goldnanopartikel Ø 2 nm) im Ultraschallbad zügig zugegeben. Nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung wurde die Partikelsuspension eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend

durch zweifaches Zentrifugieren (3000 rzb, 8 min., 0 °C) und Resuspendieren in Millipore Wasser gereinigt und zuletzt in 10 mL Millipore Wasser aufgenommen. Die Konzentration der Suspension betrug $1.3 \cdot 10^{-11}$ mol/L.

7.2.18 ZrO₂@SiO₂@Pt Kern-Schale-Schale-Partikel

Die Synthese der ZrO₂@SiO₂@Pt KSS-Partikel erfolgte analog zu Kapitel 7.2.14 SiO₂@Pt Ø 349 nm. Hierfür wurden 10 mL (0.1 pmol) der zuvor hergestellten wässrigen ZrO₂@SiO₂@Au Kern-Schale-Saat-Partikelsuspension (Kap. 7.2.17 ZrO₂@SiO₂@Au Kern-Schale-Saat-Partikel) unter starkem Rühren (800 rpm) zu 100 mL einer 4.6 mM H₂PtCl₆·xH₂O-Lösung bei Raumtemperatur gegeben. Anschließend erfolgte unter Rühren eine Zugabe von 60 mL 0.1 M L-Ascorbinsäure, woraufhin sich ein langsamer Farbumschlag von weiß-braun nach schwarz einstellte. Die Reaktion war nach zwei Stunden Rühren beendet. Die ZrO₂@SiO₂@Pt KSS-Partikelsuspension wurde ohne Reinigungsschritte direkt weiterverwendet.

7.2.19 ZrO₂@SiO₂@Pt@SiO₂ Kern-Schale-Schale-Schale-Partikel

Die SiO₂-Beschichtung der ZrO₂@SiO₂@Pt KSS-Partikel erfolgte analog zu Kapitel 7.2.15 SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm. Zunächst wurden 5 g (0.1 mmol) PVP40 in 40 mL Millipore Wasser im Ultraschallbad gelöst und anschließend während der Ultraschallbehandlung mit der gesamten zuvor hergestellten wässrigen ZrO₂@SiO₂@Pt KSS-Partikelsuspension (Kap. 7.2.18 ZrO₂@SiO₂@Pt KSS Partikel) versetzt. Nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung und einer weiteren Stunde Rühren wurde das überschüssige PVP40 durch zweifaches Zentrifugieren (3000 rzb, 8 min., 0 °C) und Resuspendieren in Millipore Wasser entfernt und die mit PVP40 funktionalisierten ZrO₂@SiO₂@Pt KSS-Partikel in 10 mL Millipore Wasser aufgenommen.

Es wurden 14 mL Ethanol vorgelegt und mit 2.5 mL (33 fmol) der wässrigen PVP40-funktionalisierten ZrO₂@SiO₂@Pt KSS-Partikelsuspension versetzt. Unter Rühren bei Raumtemperatur folgten Zugaben von 250 µL (4.4 mmol) einer wässrigen 28%igen NH₄OH-Lösung sowie zuletzt 100 µL (451 µmol) TEOS, wobei die Zugabe sequenziell in 10 µL Schritten in 15 Minutenintervallen erfolgte. Nach der letzten TEOS-Zugabe wurde die Reaktionssuspension zwei weitere Stunden gerührt. Die ZrO₂@SiO₂@Pt@SiO₂ KSSS-Partikel wurden anschließend mittels dreifacher Zentrifugation (3000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Ethanol gereinigt und zuletzt in 10 mL Ethanol dispergiert und bei Raumtemperatur gelagert. Die Konzentration der Partikelsuspension erfolgte gravimetrisch und betrug $3.3 \cdot 10^{-12}$ mol/L.

7.3 Ladungstransportmessungen an SiO₂@Pt@SiO₂ Kern-Schale-Schale-Partikeln

7.3.1 Tieftemperatur Messungen

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an SiO₂@Pt KS- und SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln wurden durchgeführt, um das metallische bzw. das isolierende Verhalten der Platin- bzw. der SiO₂-Schalen aufzuzeigen. Hierfür wurden zunächst interdigitierte Elektrodenstrukturen lithographisch auf einem thermisch oxidierten (300 nm) Silizium-Wafer hergestellt. Diese Elektroden bestanden aus einer 100 nm dicken Goldschicht, welche thermisch auf den Wafer aufgedampft wurde (inkl. ~5 nm Titanschicht, als Haftvermittler). Das Elektrodendesign bestand aus 50 Elektrogenfingerpaaren mit einem Elektrodenabstand von 20 µm. Durch die Überlappung der Elektrodenfinger ergab sich eine Elektrodenlänge von 1800 µm.

Die Abscheidung der Partikel erfolgte mittels *Drop-Casting* der wässrigen (Kap. 7.2.14 SiO₂@Pt Ø 349 nm), bzw. ethanolischen (Kap. 7.2.15 SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm) Partikelsuspensionen auf die Elektrodenstrukturen. Die Konzentration der beiden Suspensionen wurden hierfür auf einen Wert von $\sim 2.6 \cdot 10^{-10}$ mol/L eingestellt, um eine möglichst dünne, aber trotzdem zusammenhängende Schicht der Partikel auf der Elektrodenstruktur zu gewährleisten. Nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels wurden die Proben für 48 Stunden bei 80 °C getrocknet und anschließend in die Messzelle eingebaut, in welcher sie für weitere 24 Stunden im Vakuum (1×10^{-5} mbar) bei Raumtemperatur konditioniert wurden. Daraufhin wurden die Proben im Vakuum mittels eines Kryostaten (Sumitomo F-70) innerhalb von drei Stunden auf 50 K abgekühlt und zuletzt sequenziell auf die Messtemperaturen (80-280 K in 20 K Schritten für 7.2.14 SiO₂@Pt Ø 349 nm, 250-290 K in 10 K Schritten für 7.2.15 SiO₂@Pt@SiO₂ Ø 349 nm) mittels eines Heizwiderstandes (5 W) geheizt. Nach dem Erreichen der jeweiligen Messtemperatur wurden die Proben bei dieser für 30 Minuten konditioniert, bis die Temperatur konstant (Abweichung <0.01 K) war. Nachdem alle Proben bei einer Messtemperatur vermessen waren, wurden diese auf die nächste geheizt, bei welcher der Konditionierungsvorgang und die Messung wiederholt wurden.

Für die Verifizierung der Abhängigkeit des Widerstandes von den reziproken Platinschalendicken der SiO₂@Pt KS-Partikel ($d_{Pt-Schale} = 13, 18$ und 32 nm) wurden diese auf einfache Elektrodenstrukturen mit einem Elektrodenabstand von 400 µm und einer Elektrodenlänge von 5000 µm aufgebracht. Die Elektrodenstrukturen wurden mittels einer Maske im Vorfeld auf gereinigte Glassubstrate thermisch aufgedampft (5 nm Titan, 100 nm Gold). Die Assemblierung erfolgte mittels *Drop-Casting* aus wässrigen Suspensionen mit einer Konzentration von $\sim 2.6 \cdot 10^{-10}$ mol/L, wobei die Partikelfilme sequenziell durch mehrmaliges (~5 mal) Auftropfen und Eintrocknen hergestellt wurden, sodass diese eine Schichtdicke von ~7.5 µm aufwiesen. Die Partikelfilm-Dicken wurden mittels Querschnittsaufnahmen am SEM bestimmt und die gemessenen Widerstandsdaten zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse auf eine Filmdicke von 7.5 µm und einer Elektrodenlänge von 5000 µm normiert.

Es wurde ein Basis Widerstandswert der Messapparatur aufgenommen und bei der Auswertung der gewonnenen Messdaten berücksichtigt. Alle Gleichstrommessungen (Zweipunktmessungen) erfolgten mittels eines Lakehurst 340 Thermostaten, welcher mit einem Agilent Technologies B1500A Semiconductor Device Analyzer gekoppelt war.

7.3.2 Heizexperimente

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der $\text{SiO}_2\text{@Pt}$ KS- und $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel wurden Heizexperimente durchgeführt. Die Proben wurden analog zu Kap. 7.3.1 Tieftemperatur Messungen auf interdigitierten Elektrodenstrukturen präpariert und konditioniert. Für die Messungen wurde ebenfalls der LakeShore 340 Thermostat, welcher mit einem Agilent Technologies B1500A Semiconductor Device Analyzer gekoppelt war, eingesetzt, wobei für das Heizen eine Heizplatte in den Messaufbau integriert wurde.

Die Proben wurden in dem Messaufbau unter Vakuum rapide innerhalb von ~ 5 Minuten auf die gewünschte Messtemperatur erhitzt (373 K, 423 K, 448 K, 473 K, 498 K, 523 K und 548 K) und bei dieser für 15 Minuten belassen. Anschließend wurden die Proben schnell (innerhalb von ~ 2 Minuten) mit Hilfe des Kryostaten auf Raumtemperatur abgekühlt und zuletzt bei Raumtemperatur vermessen.

7.4 Selbstassemblierung der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ Kern-Schale-Schale-Partikel auf metallische Substrate

7.4.1 Drop-Casting

Für die Assemblierung der $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel zu Monolagen auf einem metallischen Substrat konnte unter anderem die *Drop-Casting*-Methode verwendet werden. Hierfür wurden die ethanolschen $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikel zunächst mittels dreifacher Zentrifugation (5000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in Ethandiol überführt, wobei die Konzentration auf verschiedene Werte im Bereich von $1 \cdot 10^{-11}$ - $1 \cdot 10^{-10}$ mol/L eingestellt wurde. Als Substrate wurden thermisch oxidierte (300 nm) Si-Wafer mit einer Fläche von $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$ verwendet, wobei diese zuvor mit einer 100 nm dicken Goldschicht (und 5 nm Titanschicht als Haftvermittler) thermisch bedampft wurden. Um eine optimale Benetzbarkeit der Substrate mit hydrophilen Lösungsmitteln zu gewährleisten, wurde eine weitere Schicht aus SiO_2 mit einer Dicke von 5 nm mittels Sputtern auf die Goldoberfläche aufgebracht. Die Substrate wurden zur Reinigung direkt vor der Assemblierung 15 Minuten im Sauerstoffplasma behandelt.

Die Assemblierung fand in einem auf 100 °C vorgeheizten Ofen (Heraeus Vacutherm VT 6025) statt. Hierfür wurden die $\text{SiO}_2\text{@Pt@SiO}_2$ KSS-Partikelsuspensionen mit den unterschiedlichen Konzentrationen direkt vor der Abscheidung fünf Minuten im Ultraschallbad bei 50 °C behandelt. Daraufhin wurden 50 μL der Partikelsuspension auf das frisch gereinigte Substrat gegeben

und dieses in einer Glas-Petrischale in den Ofen platziert. Die Proben wurden zuletzt für mindestens zwei Tage im Ofen bei 100 °C belassen, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war.

7.4.2 Assemblierung an der Luft/Flüssig-Grenzfläche: Langmuir-Blodgett

Eine elegante Möglichkeit zur Herstellung von geordneten Monolagen aus SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln auf beliebigen Substraten stellte die Assemblierung der Partikel an der Luft/Flüssig-Grenzfläche dar.^[227] Hierfür wurden SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel ($d_{\text{SiO}_2\text{-Kern}} = 349 \text{ nm}$, $d_{\text{Pt-Schale}} = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{SiO}_2\text{-Schale}} = 3 \text{ nm}$) mittels dreifacher Zentrifugation (5000 rzb, 10 min., 5 °C) und Redispersion in 1-Butanol überführt, wobei die Konzentration auf einen Wert von $\sim 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$ eingestellt wurde.

Die Monolagen aus den SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikeln bildeten sich durch vorsichtiges auftropfen der konzentrierten Partikelsuspension auf eine Millipore Wasseroberfläche. Zuletzt konnten die auf der Wasseroberfläche schwimmenden Monolagen mit einem zuvor mit Gold bedampften und gereinigten Substrat (siehe *Drop-Casting*) vorsichtig abgeschöpft werden. Die so hergestellten Meta-Oberflächen mussten daraufhin 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet werden.

7.5 Charakterisierungsmethoden

7.5.1 UV/Vis-Spektroskopie

Für die Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren wurden Quartz-Küvetten der Firma Hellma mit einem Strahlengang von 1 cm verwendet. Die Proben wurden soweit verdünnt, dass bei einer Wellenlänge von 450 nm optische Dichten von ~ 0.3 erreicht wurden. Die Messungen der Absorptionsspektren erfolgten am Varian Cary 50 Conc UV-Vis bzw. in einem Agilent Technologies Cary 5000 UV-Vis-NIR-Spektrophotometer in einem Bereich von 300-1100 nm.

7.5.2 IR Spektroskopie

Die optischen Messungen der auf goldbeschichteten Substraten zu Meta-Oberflächen assemblierten SiO₂@Pt@SiO₂ KSS-Partikel wurden von P. Dyachenko durchgeführt. Die Reflexion der Proben wurde mittels eines FTIR-Mikroskops (Bruker Hyperion 2000), welches mit einem FTIR-Spektrometer (Bruker Vertex 70) gekoppelt war, im Spektralbereich von 1-10 μm bestimmt. Die Spottgröße betrug dabei $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, der Einfallswinkel 16.7°. Als Referenz wurde ein Goldspiegel verwendet. Die Absorptionsspektren wurden aus $1 - R(\lambda)$ erhalten.

7.5.3 Dynamische Lichtstreuung

Der hydrodynamische Radius der wässrigen bzw. ethanolischen Partikelsuspensionen wurde mittels Messungen am Zetasizer Nano-ZS der Firma Malvern Instruments ermittelt. Die Proben wurden in Quartz-Küvetten der Firma Hellma bei 20 °C dreimal mit je 15 Wiederholungen gemessen. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Dispersion Technology Software Version 5.10.

7.5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Jeol JEM-1011-Transmissionselektronenmikroskop bei 100 kV vorgenommen. Für die hoch aufgelösten Aufnahmen sowie für Elektronenbeugungsexperimente wurde das Jeol JEM-2200 FS mit C_s-Korrektor (Cetcorr, Cescorr) verwendet. Für die Messungen wurden stark verdünnte Partikelsuspensionen verwendet, welche auf mit amorphem Kohlenstoff beschichtete Cu-Netze (G2400C, 400 Square Mesh, 3.05 mm) abgeschieden und für 24 Stunden getrocknet wurden.

7.5.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Leo 1550 Gemini Rasterelektronenmikroskop mit einem Feldemitter (Auflösung von 1.2 nm, Beschleunigungsspannung bis 30 kV) vorgenommen. Die EDX-Analyse der Proben erfolgte mittels eines EDX-Systems von Oxford mit einer Auflösung von 133 eV. Zur Präparation der Messproben wurden jeweils 20 µL der konzentrierten Partikelsuspensionen auf einen 1×1 cm² großen Si-Wafer bzw. poliertes Blechsubstrat gegeben und mindestens 24 Stunden vor der Messung trocknen lassen.

7.5.6 Rasterkraftmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden am JPK NanoWizzard[®] III Rasterkraftmikroskop unter Verwendung von AppNANO ACTA-50 Cantilevern mit einem maximalen Scanbereich von 50 × 50 µm² im *Intermittent Contact*-Modus durchgeführt.

7.5.7 Röntgendiffraktometrie

Für die XRD-Messungen wurden konzentrierte Suspensionen der Partikel in mittig auf einen einkristallinen Silizium-Träger aufgetragen. Die Diffraktogramme wurden am Philips X'Pert Diffraktometer mit Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda = 154$ nm) gemessen. Die Bearbeitung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software PANalytical X'Pert High Score Plus für die Untergrundkorrektur und den Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen sowie der Software fityq für die Bestimmung der Halbwertsbreiten mittels Voigt-Fit.

8 Literaturverzeichnis

- [1] D. Compton, L. Cornish, E. Van Der Lingen, E. van der Lingen, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 51–58.
- [2] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- [3] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507–510.
- [4] S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797–862.
- [5] W. Dong, Y. Li, D. Niu, Z. Ma, J. Gu, Y. Chen, W. Zhao, X. Liu, C. Liu, J. Shi, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5392–5397.
- [6] C.-L. Fang, K. Qian, J. Zhu, S. Wang, X. Lv, S.-H. Yu, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 1–7.
- [7] J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 8924–8928.
- [8] K. C.-F. Leung, S. Xuan, X. Zhu, D. Wang, C.-P. Chak, S.-F. Lee, W. K.-W. Ho, B. C.-T. Chung, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1911.
- [9] C. Schmidtke, H. Kloust, N. G. Bastús, J.-P. Merkl, H. Tran, S. Flessau, A. Feld, T. Schotten, H. Weller, *Nanoscale* **2013**, *5*, 11783–11794.
- [10] H. H. Park, K. Woo, J.-P. Ahn, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1497.
- [11] X. Ji, R. Shao, A. M. Elliott, R. Jason Stafford, E. Esparza-Coss, J. A. Bankson, G. Liang, Z. P. Luo, K. Park, J. T. Markert, C. Li, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6245–6251.
- [12] P. Yang, K. Kawasaki, M. Ando, N. Murase, *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 1–11.
- [13] R. Bardhan, W. Chen, C. Perez-Torres, M. Bartels, R. M. Huschka, L. L. Zhao, E. Morosan, R. G. Pautler, A. Joshi, N. J. Halas, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3901–3909.
- [14] D. Kim, M. K. Yu, T. S. Lee, J. J. Park, Y. Y. Jeong, S. Jon, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 155101.
- [15] M. Bañobre-López, A. Teijeiro, J. Rivas, *Reports Pract. Oncol. Radiother.* **2013**, *18*, 397–400.
- [16] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Lasers Med. Sci.* **2008**, *23*, 217–228.
- [17] C. Xu, B. Wang, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4216–4217.
- [18] Y. Zheng, X. Zhong, Z. Li, Y. Xia, *Part. Part. Syst. Character.* **2014**, *31*, 266–273.
- [19] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 243–247.

- [20] K. A. Kozek, K. M. Kozek, W.-C. Wu, S. R. Mishra, J. B. Tracy, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4537–4544.
- [21] B. V. Enüstün, J. Turkevich, *J. American Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317–3328.
- [22] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723–4730.
- [23] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649.
- [24] Y. Kang, T. A. Taton, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 409–412.
- [25] F. Caruso, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 11–22.
- [26] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [27] Z. Wu, J. Liang, X. Ji, W. Yang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *392*, 220–224.
- [28] A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1182–1195.
- [29] Y. J. Wong, L. Zhu, W. S. Teo, Y. W. Tan, Y. Yang, C. Wang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11422–11425.
- [30] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Chem. Commun.* **1996**, 731–732.
- [31] C. Xiao, R. V. Maligal-Ganesh, T. Li, Z. Qi, Z. Guo, K. T. Brashler, S. Goes, X. Li, T. W. Goh, R. E. Winans, W. Huang, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1915–1922.
- [32] P. Botella, A. Corma, M. T. Navarro, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1979–1983.
- [33] S. H. Joo, J. Y. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 126–131.
- [34] J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, F. J. García De Abajo, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13361–13366.
- [35] S. Xu, S. Hartvickson, J. X. Zhao, *Langmuir* **2008**, *24*, 7492–7499.
- [36] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700.
- [37] A. Petrov, H. Lehmann, M. Finsel, C. Klinke, H. Weller, T. Vossmeier, *Langmuir* **2016**, *32*, 848–857.
- [38] A. Moroz, *Europhys. Lett.* **2000**, *50*, 466–472.
- [39] F. García-Santamaría, V. Salgueiriño-Maceira, C. López, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2002**, *18*, 4519–4522.
- [40] Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 785–788.
- [41] E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, J. Feldmann, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 585–589.
- [42] N. G. Bastus, J. Comenge, V. Puntes, *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105.
- [43] A. L. Aden, M. Kerker, *J. Appl. Phys.* **1951**, *22*, 1242–1246.
- [44] X. Zhang, S. Ye, X. Zhang, L. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2282–2290.

- [45] N. Halas, *MRS Bull.* **2005**, 30, 362.
- [46] J. A. Kwak, D. K. Lee, D. J. Jang, *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 142-143, 323–328.
- [47] V. R. Calderone, J. Schütz-Widoniak, G. L. Bezemer, G. Bakker, C. Steurs, A. P. Philipse, *Catal. Letters* **2010**, 137, 132–140.
- [48] S.-C. Yi, C. Y. Kim, C. Y. Jung, S. H. Jeong, W. J. Kim, *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 12–18.
- [49] T. Liu, D. Li, D. Yang, M. Jiang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, 387, 17–22.
- [50] L. Yang, Z. Li, P. Wang, L. Zhang, Y. Fang, *Plasmonics* **2014**, 9, 121–127.
- [51] S. C. Padmanabhan, J. McGrath, M. Bardosova, M. E. Pemble, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11978–11987.
- [52] J. Choma, A. Dziura, D. Jamiola, P. Nyga, M. Jaroniec, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, 373, 167–171.
- [53] C. Graf, A. Van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, 18, 524–534.
- [54] L. Lu, H. Zhang, G. Sun, S. Xi, H. Wang, X. Li, X. Wang, B. Zhao, *Langmuir* **2003**, 9490–9493.
- [55] L. Lu, R. Capek, A. Kornowski, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44, 5997–6001.
- [56] N. A. Matveeskaya, M. V. Dobrotvorskaya, S. V. Dukarov, Z. I. Kolupaeva, *Funct. Mater.* **2008**, 15, 81–85.
- [57] L. Lu, G. Sun, S. Xi, H. Wang, H. Zhang, T. Wang, X. Zhou, *Langmuir* **2003**, 19, 3074–3077.
- [58] I. Zorić, M. Zäch, B. Kasemo, C. Langhammer, *ACS Nano* **2011**, 5, 2535–2546.
- [59] D. Woolf, J. Hensley, J. G. Cederberg, D. T. Bethke, A. D. Grine, E. A. Shaner, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105, 1–5.
- [60] M. J. Rozin, D. A. Rosen, T. J. Dill, A. R. Tao, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 1–7.
- [61] P. N. Dyachenko, A. Y. Petrov, M. Eich, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103, 475–477.
- [62] S. Liu, M. Y. Han, *Chem. - An Asian J.* **2010**, 5, 36–45.
- [63] D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C. J. Zhong, *Langmuir* **2007**, 23, 5740–5745.
- [64] D. D. Evanoff, G. Chumanov, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1221–1231.
- [65] Y. Sun, Y. Xia, *Sci. Reports* **2002**, 298, 2176–2179.
- [66] S. Yun, M. K. Oh, S. K. Kim, S. Park, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13551–13557.
- [67] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *Gold Bull.* **2007**, 40, 270–277.
- [68] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 677–732.
- [69] A. Moores, F. Goettmann, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1121–1132.

- [70] A. Adams, J. Moreland, P. K. Hansma, Z. Schlesinger, *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 3457–3461.
- [71] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 330, 377–445.
- [72] R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 534–540.
- [73] A. Moroz, *J. Opt. Soc. Am. B* **2009**, 26, 517.
- [74] M. Moskovits, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 485–496.
- [75] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 442–453.
- [76] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 205–213.
- [77] A. M. Gobin, M. H. Lee, N. J. Halas, W. D. James, R. a. Drezek, J. L. West, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1929–1934.
- [78] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 1–4.
- [79] E. J. Heilweil, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 4762.
- [80] A. Wokaun, J. P. Gordon, P. F. Liao, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 957–960.
- [81] J. Weaver, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 1416–1425.
- [82] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2313–2322.
- [83] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan, *Sci. Reports* **2001**, 294, 137–141.
- [84] J. C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2002**, 2, 891–894.
- [85] C. Charnay, A. Lee, S.-Q. Man, C. E. Moran, C. Radloff, R. K. Bradley, N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7327–7333.
- [86] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant, F. J. García de Abajo, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 1–4.
- [87] M. Maillard, S. Giorgio, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2466–2470.
- [88] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668–677.
- [89] E. Prodan, P. Nordlander, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 140–146.
- [90] D. Sarkar, N. Halas, *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 1102–1112.
- [91] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, *Sci. Reports* **2003**, 302, 419–422.
- [92] E. Prodan, A. Lee, P. Nordlander, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 325–332.
- [93] E. Prodan, P. Nordlander, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 5444–5454.
- [94] E. Prodan, P. Nordlander, *Nano Lett.* **2003**, 3, 543–547.

- [95] D. Chanda, K. Shigeta, S. Gupta, T. Cain, A. Carlson, A. Mihi, A. J. Baca, G. R. Bogart, P. Braun, J. A. Rogers, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 402–407.
- [96] S. Vignolini, N. A. Yufa, P. S. Cunha, S. Guldin, I. Rushkin, M. Stefik, K. Hur, U. Wiesner, J. J. Baumberg, U. Steiner, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 23–27.
- [97] S. P. Burgos, R. de Waele, A. Polman, H. a. Atwater, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 407–412.
- [98] N. Yu, F. Capasso, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 139–50.
- [99] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3966–3969.
- [100] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, S. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4184–4187.
- [101] N. I. Zheludev, Y. S. Kivshar, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 917–924.
- [102] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669–3712.
- [103] H. Wang, K. O’Dea, L. Wang, *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 1457–1460.
- [104] A. Rose, T. B. Hoang, F. McGuire, J. J. Mock, C. Cirací, D. R. Smith, M. H. Mikkelsen, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4797–4802.
- [105] J. B. Lassiter, F. McGuire, J. J. Mock, C. Cirací, R. T. Hill, B. J. Wiley, A. Chilkoti, D. R. Smith, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5866–5872.
- [106] M. Kataja, T. K. Hakala, A. Julku, M. J. Huttunen, S. van Dijken, P. Törmä, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- [107] A. Alù, N. Engheta, *Opt. Express* **2009**, *17*, 5723–5730.
- [108] V. M. Shalaev, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 41–48.
- [109] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, W. J. Stewart, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **1999**, *47*, 2075–2084.
- [110] C. Hanske, M. Tebbe, C. Kuttner, V. Bieber, V. V. Tsukruk, M. Chanana, T. A. F. König, A. Fery, *Nano Lett.* **2014**, 6863–6871.
- [111] H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, J. R. Krenn, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 1–4.
- [112] B. J. Wiley, D. J. Lipomi, J. Bao, F. Capasso, M. George, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3023–3028.
- [113] G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3264–3294.
- [114] M. Mayer, M. Tebbe, C. Kuttner, M. J. Schnepf, T. A. Koenig, A. Fery, *Faraday Discuss.* **2016**, 1–24.
- [115] A. Moreau, C. Ciracì, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, D. R. Smith, *Nature* **2012**, *492*, 86–90.

- [116] C. Ciraci, R. T. Hill, J. J. Mock, Y. Urzhumov, A. I. Fernández-Domínguez, S. A. Maier, J. B. Pendry, A. Chilkoti, D. R. Smith, *Sci. Reports* **2012**, 337, 1072–1074.
- [117] D. C. White, B. D. Wedlock, J. Blair, *Proc. 15th Annu. Power Sources Conf.* **1961**, 125–132.
- [118] M. Zenker, A. Heinzl, *IEEE Trans. Electron Devices* **2001**, 48, 367–376.
- [119] Y. Nam, Y. X. Yeng, A. Lenert, P. Bermel, I. Celanovic, M. Soljacic, E. N. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, 122, 287–296.
- [120] N.-P. Harder, P. Würfel, *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, 18, S151–S157.
- [121] T. J. Coutts, W. P. Mulligan, J. M. Webb, *J. Electron. Mater.* **1997**, 25, 935–943.
- [122] X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst, W. J. Padilla, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 4–7.
- [123] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 170, 8–17.
- [124] M. Qhobosheane, S. Santra, P. Zhang, W. Tan, *Analyst* **2001**, 126, 1274–1278.
- [125] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, 104, 95–106.
- [126] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62–69.
- [127] A. Van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 156, 1–18.
- [128] M. S. Tsai, P. Y. Huang, W. C. Wu, *Mater. Res. Bull.* **2005**, 40, 1609–1616.
- [129] H. M. Lim, J. Lee, J.-H. Jeong, S.-G. Oh, S.-H. Lee, *Engineering* **2010**, 02, 998–1005.
- [130] H. M. Lim, H. C. Shin, S. H. Huh, S. H. Lee, *Solid State Phenom.* **2007**, 124–126, 667–670.
- [131] J. Guo, X. Liu, Y. Cheng, Y. Li, G. Xu, P. Cui, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 326, 138–142.
- [132] S. H. Ehrman, S. K. Friedlander, M. R. Zachariah, *J. Aeros. Sci.* **1998**, 29, 687.
- [133] A. G. Howard, N. H. Khadary, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1951–1954.
- [134] J. Chruściel, L. Ślusarski, *Mater. Sci.* **2003**, 21, 461–469.
- [135] B. J. Jankiewicz, D. Jamiola, J. Choma, M. Jaroniec, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 170, 28–47.
- [136] A. V. Blaaderen, J. V. Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 154, 481–501.
- [137] X. D. Wang, Z. X. Shen, T. Sang, X. B. Cheng, M. F. Li, L. Y. Chen, Z. S. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341, 23–29.
- [138] Y. Jin, S. Lohstreter, D. T. Pierce, J. Parisien, M. Wu, C. Hall, J. X. Zhao, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4411–4419.
- [139] S.-L. Chen, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, 142, 59–63.
- [140] N. Shimura, M. Ogawa, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 5299–5306.
- [141] R. P. Bagwe, C. Yang, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir* **2004**, 20, 8336–8342.

- [142] K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *Colloids and Surfaces* **1990**, *50*, 321–339.
- [143] F. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211*, 210–220.
- [144] H.-C. Wang, C.-Y. Wu, C.-C. Chung, M.-H. Lai, T.-W. Chung, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8043–8048.
- [145] M. Lahav, E. A. Weiss, Q. Xu, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2166–2171.
- [146] Z.-j. Jiang, C.-y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12411–12415.
- [147] W. Wang, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12528–12535.
- [148] O. Siiman, A. Burshteyn, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9795–9810.
- [149] L. R. Hirsch, J. B. Jackson, a. Lee, N. J. Halas, J. L. West, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2377–2381.
- [150] X. Xia, Y. Liu, V. Backman, G. A. Ameer, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5435–5440.
- [151] T. C. Preston, R. Signorell, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3696–3706.
- [152] N. Phonthammachai, J. C. Y. Kah, G. Jun, C. J. R. Sheppard, M. C. Olivo, S. G. Mhaisalkar, T. J. White, *Langmuir* **2008**, *24*, 5109–5112.
- [153] C. Y. J. Kah, N. Phonthammachai, R. C. Y. Wan, J. Song, T. White, S. Mhaisalkar, I. Ahmad, C. Sheppard, M. Olivo, *Gold Bull.* **2008**, *41*, 23–36.
- [154] V. G. Pol, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3402.
- [155] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee, N. J. Halas, *Langmuir* **1998**, *14*, 5396–5401.
- [156] D. G. Duff, P. P. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 96–98.
- [157] R. Ashayer, S. H. Mannan, S. Sajjadi, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *329*, 134–141.
- [158] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. Lee, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 651–655.
- [159] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 13549–54.
- [160] C. M. Aguirre, C. E. Moran, J. F. Young, N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7040–7045.
- [161] Y.-L. Shi, T. Asefa, *Langmuir* **2007**, *23*, 9455–9462.
- [162] B. E. Brinson, J. B. Lassiter, C. S. Levin, R. Bardhan, N. Mirin, N. J. Halas, *Langmuir* **2008**, *24*, 14166–14171.
- [163] H. Li, X. Ma, J. Dong, W. Qian, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8916–8922.
- [164] D. Kandpal, S. Kalele, S. K. Kulkarni, *PRAMANA - J. Phys.* **2007**, *69*, 277–283.
- [165] Y. Gao, J. Gu, L. Li, W. Zhao, Y. Li, *Langmuir* **2016**, *32*, 2251–2258.
- [166] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Commun. (Camb).* **2004**, 2306–2307.

- [167] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 614–619.
- [168] H. L. Ding, Y. X. Zhang, S. Wang, J. M. Xu, S. C. Xu, G. H. Li, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4572–4580.
- [169] C. Stutz, I. Bilecka, A. F. Thünemann, M. Niederberger, H. G. Börner, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7176.
- [170] A. B. Dávila-Ibáñez, M. A. Correa-Duarte, V. Salgueirino, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 326.
- [171] V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Spasova, L. M. Liz-Marzán, M. Farle, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 509–514.
- [172] Q. Wang, Y. Liu, C. Lin, H. Yan, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 405604.
- [173] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, 481–487.
- [174] Z. Li, H. Chen, H. Bao, M. Gao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1391–1393.
- [175] Z. Li, Q. Sun, M. Gao, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *44*, 123–126.
- [176] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. American Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12789–12801.
- [177] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205.
- [178] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
- [179] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895.
- [180] C. Cannas, A. Musinu, A. Ardu, F. Orru, D. Peddis, M. Casu, R. Sanna, F. Angius, G. Diaz, G. Piccaluga, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3353–3361.
- [181] H. E. Ghandoor, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, M. I. M. Ismail, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 5734–5745.
- [182] J. Diao, K. Gall, M. L. Dunn, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 656–660.
- [183] K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, A. P. Guthrie, M. J. Natan, U. V. Park, V. Pennsylv, R. V. July, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1148–1153.
- [184] L. Gomez, M. Arruebo, V. Sebastian, L. Gutierrez, J. Santamaria, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21420.
- [185] D. Shao, H. Sun, M. Yu, J. Lian, S. Sawyer, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5840–4.
- [186] A. M. Brito-Silva, R. G. Sobral-Filho, R. Barbosa-Silva, C. B. D. Arau, A. Galembeck, A. G. Brolo, *Langmuir* **2013**, *29*, 4366–4372.
- [187] C. Sauerbeck, M. Haderlein, B. Schürer, B. Braunschweig, W. Peukert, R. N. Klupp Taylor, *ACS Nano* **2014**, *8*, 3088–96.

- [188] S. Kyeong, C. Jeong, H. Y. Kim, D. W. Hwang, H. Kang, J.-K. Yang, D. S. Lee, B.-H. Jun, Y.-S. Lee, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32072–32077.
- [189] A. Feld, J. P. Merkl, H. Kloust, S. Flessau, C. Schmidtke, C. Wolter, J. Ostermann, M. Kampferbeck, R. Eggers, A. Mews, T. Schotten, H. Weller, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 12468–12471.
- [190] W. Li, Y. Tian, B. Zhang, L. Tian, X. Li, H. Zhang, N. Ali, Q. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2767–2777.
- [191] X. Li, D. Liu, S. Song, H. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5506–5511.
- [192] L. Zhou, C. Gao, W. Xu, *Langmuir* **2010**, *26*, 11217–11225.
- [193] F. Schulz, T. Vossmeier, N. G. Bastús, H. Weller, *Langmuir* **2013**, *29*, 9897–9908.
- [194] F. Schulz, W. Friedrich, K. Hoppe, T. Vossmeier, H. Weller, H. Lange, *Nanoscale* **2016**, *8*, 7296–7308.
- [195] F. Schulz, T. Homolka, N. G. Bastús, V. Puentes, H. Weller, T. Vossmeier, *Langmuir* **2014**, *30*, 10779–10784.
- [196] M. Behera, S. Ram, *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*, 17.
- [197] J. Ye, B. Van de Broek, R. De Palma, W. Libaers, K. Clays, W. Van Roy, G. Borghs, G. Maes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *322*, 225–233.
- [198] H. Yao, Q. Ding, H. Zhou, Z. Zhao, G. Liu, G. Wang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 27039–27046.
- [199] M. A. Ghasemzadeh, M. H. Abdollahi-Basir, M. Babaei, *Green Chem. Lett. Rev.* **2015**, *8*, 40–49.
- [200] V. Volovšek, K. Furić, L. Bistričić, M. Leskovic, *Macromol. Symp.* **2008**, *265*, 178–182.
- [201] H. Okabayashi, K. Izawa, T. Yamamoto, H. Masuda, E. Nishio, C. J. O'Connor, *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 135–145.
- [202] L. de Ferri, A. Lorenzi, P. P. Lottici, *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 699–705.
- [203] U. Jeong, J. B. Joo, Y. Kim, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 55608–55618.
- [204] R. K. Roy, J. I. Njagi, B. Farrell, I. Halaciuga, M. Lopez, D. V. Goia, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 91–95.
- [205] Q. G. Zhang, X. Zhang, B. Y. Cao, M. Fujii, K. Takahashi, T. Ikuta, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 11–13.
- [206] X. Zhang, Q.-G. Zhang, B.-Y. Cao, M. Fujii, I. T. Takahashi, Koji, *Chin Phys. Lett.* **2006**, *23*, 936–938.
- [207] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 74–82.
- [208] J. Ledzion, *Phys. Stat. Sol.* **1988**, *1*, 115–118.
- [209] E. S. Gustavsson, E. Karawacki, M. N. Khan, *Thin Solid Films* **1982**, *92*, 287–294.

- [210] C. Solliard, M. Flueli, *Surf. Sci. Lett.* **1985**, *156*, 487–494.
- [211] R. Roy, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1989**, *19*, 59–81.
- [212] B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 407–461.
- [213] R. R. Vanfleet, J. Mochel, *Surf. Sci.* **1995**, *341*, 40–50.
- [214] J. Shim, B. Lee, Y. Cho, *Surf. Sci.* **2002**, *512*, 262–268.
- [215] Y. Dai, B. Lim, Y. Yang, C. M. Cobley, W. Li, E. C. Cho, B. Grayson, P. T. Fanson, C. T. Campbell, Y. Sun, Y. Xia, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 8165–8168.
- [216] C. Radloff, N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 674.
- [217] K. J. Lin, L. J. Chen, M. R. Prasad, C. Y. Cheng, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1845–1849.
- [218] R. Kubrin, J. J. do Rosario, H. S. Lee, S. Mohanty, R. P. Subrahmanyam, I. Smirnova, A. Petrov, A. Y. Petrov, M. Eich, G. A. Schneider, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13146–13152.
- [219] A. Mihi, M. Ocana, H. Miguez, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244–2249.
- [220] A. S. Sinitskii, A. V. Knotko, Y. D. Tret'yakov, *Inorg. Mater.* **2005**, *41*, 1178–1184.
- [221] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, A. Mifsud, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1148–1150.
- [222] J. Wang, Q. Li, W. Knoll, U. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15606–15607.
- [223] T. P. Bigioni, X.-M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, H. M. Jaeger, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 265–270.
- [224] R. Mukhopadhyay, O. Al-Hanbali, S. Pillai, A. G. Hemmersam, R. L. Meyer, A. C. Hunter, K. J. Rutt, F. Besenbacher, S. M. Moghimi, P. Kingshott, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13390–13391.
- [225] R. H. Pelton, P. Chibante, *Colloids and Surfaces* **1986**, *20*, 247–256.
- [226] A. R. Tao, J. Huang, P. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1662–1673.
- [227] G. D. Moon, T. I. Lee, B. Kim, G. Chae, J. Kim, S. Kim, J. M. Myoung, U. Jeong, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8600–8612.
- [228] G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 396.
- [229] M. K. Gangishetty, R. W. J. Scott, T. L. Kelly, *Dalt. Trans.* **2016**, *1*, 1–8.
- [230] E. W. Leib, U. Vainio, R. M. Pasquarelli, J. Kus, C. Czaschke, N. Walter, R. Janssen, M. Müller, A. Schreyer, H. Weller, T. Vossmeier, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *448*, 582–592.
- [231] E. W. Leib, R. M. Pasquarelli, M. Blankenburg, M. Müller, A. Schreyer, R. Janssen, H. Weller, T. Vossmeier, *Part. Part. Syst. Character.* **2016**, 1–11.

- [232] E. W. Leib, R. M. Pasquarelli, J. J. do Rosário, P. N. Dyachenko, S. Döring, A. Puchert, A. Y. Petrov, M. Eich, G. A. Schneider, R. Janssen, H. Weller, T. Vossmeier, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 62–74.
- [233] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221.
- [234] L. Lu, G. Sun, S. Xi, H. Wang, H. Zhang, T. Wang, X. Zhou, *Langmuir* **2003**, *19*, 3074–3077.

9 Anhang

9.1 Sicherheits- und Gefahrenhinweise der verwendeten Substanzen gemäß GHS

Substanz	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
1-Butanol	02, 05, 07 Gefahr	226, 302, 318, 315, 335, 336	280, 302+352, 305+351+338, 313
1-Octadecen	08 Gefahr	304	301+310, 331
(3-Aminopropyl)tri-methoxysilan	05 Gefahr	315, 318	280, 305+351+338
Aceton	02, 07 Gefahr	225,319,336	210,233,305+351+338
Ammoniumhydroxid (28%)	05, 07, 09 Gefahr	290, 314, 335, 400	273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
CdSe/CdS <i>Dot/Rods</i> Nanopartikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
CdSe/CdS <i>Quantum Dots</i> Nanopartikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
Chloroform	06, 08 Gefahr	351, 361d, 331, 302, 372, 319, 315	302+352, 314
Cyclohexan	02, 07, 08, 09 Gefahr	225, 304, 315, 336, 410	201, 240, 273, 301+310, 331, 403+235
Dodecylamin	05, 07, 08, 09 Gefahr	304, 314, 335, 373, 410	261, 273, 280, 301+310, 305+351+338, 310
Eisen(III)-oxid	07 Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338
Eisenoxid Nanopartikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		

Substanz	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Ethanol	02, 07 Gefahr	225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Ethylenglycol	07, 08 Achtung	302,373	-
Hexachloridoplatin- säure Hydrat	05, 06, 08 Gefahr	301, 314, 334, 317	260, 301+310, 303+361+353, 305+351+338, 405, 501
Goldnanopartikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
Kaliumcarbonat	07 Achtung	315, 319, 335	302+352, 305+351+338
L-Ascorbinsäure	-	-	-
Methanol	02, 06, 08 Gefahr	225, 331, 311, 301, 370	201, 233, 280, 302+352
N-(2-Aminoethyl)- 3-aminopropyltri- methoxysilan	05, 07 Gefahr	315, 317, 318	305+351+338
Natriumborhydrid	02, 05, 06 Gefahr	260, 301, 311, 314	280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 402+404
Natriumcitrat	-	-	-
Natriumhydroxid	05, Gefahr	290, 314	380, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Ölsäure	07, Achtung	315	-
Platin(IV)-chlorid	05, 06 Gefahr	301, 314, 317	280, 301+310, 305+351+338
Platinnanopartikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
Polyoxyethylen-5- nonylphenylether	07 Achtung	315, 319, 412	305+351+338
Polyoxyethylen- sorbitan Monooleat	-	-	-
Polyvinylpyrrolidon	-	-	-
SiO ₂ -Partikel	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
Tetrachloridogold- säure Trihydrat	05, 07 Gefahr	302, 314, 317	280, 305+351+338, 310

Substanz	GHS-Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Tetraethylorthosilicat	02, 07 Achtung	226, 332, 319, 335	210, 305+351+338
Tetrahydrofuran	02, 07, 08 Gefahr	225, 302, 319, 335, 351	210, 233, 280, 370+378, 501
Terakis- (hydroxymethyl)- phosphonium Chlorid	05, 06, 08, 09 Gefahr	301, 311, 315, 318, 334, 411	261, 273, 280, 301+351+338, 342+311
Tetraoctyl- ammoniumbromid	07 Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338
<i>t</i> -Octylphenoxy- polyethoxyethanol	07, 09 Achtung	302, 319, 411	301+32+330, 305+351+338
Toluol	02, 07, 08 Gefahr	225, 361d, 304, 373, 315, 336	210, 240, 301+310+330, 302+352, 308+313, 314, 403+233

9.2 GHS Piktogramme



Abbildung 68: GHS Piktogramme

9.3 Gefahrenhinweise (H-Sätze)

H 200-Reihe: Physikalische Gefahren

H200	Instabil, explosiv.
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefkaltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H 300-Reihe: Gesundheitsgefahren

H300	Lebensgefahr bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
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.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H350i	Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H360F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen < konkrete Wirkung angebe, n sofern bekannt > <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
- H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- H370 Schädigt die Organe.
- H371 Kann die Organe schädigen.
- H372 Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H373 Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

H 400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

9.4 Ergänzende Gefahrenhinweise (EUH-Sätze)

- EUH001 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- EUH006 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- EUH014 Reagiert heftig mit Wasser.
- EUH018 Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-Gemische bilden.
- EUH019 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- EUH044 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- EUH029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- EUH031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- EUH032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- EUH066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- EUH070 Giftig bei Berührung mit den Augen.
- EUH071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.
- EUH059 Die Ozonschicht schädigend.

EUH201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
EUH201A	Achtung! Enthält Blei.
EUH202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH208	Enthält <Name des sensibilisierenden Stoffes>. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
EUH209A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

9.5 Sicherheitshinweise (P-Sätze)

P 100-Reihe: Allgemeines

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P 200-Reihe: Prävention

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung/.../brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.

- P221 Mischen mit brennbaren Stoffen/... unbedingt verhindern.
- P222 Kontakt mit Luft nicht zulassen.
- P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
- P230 Feucht halten mit ...
- P231 Unter inertem Gas handhaben.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel/Lüftungsanlagen/Beleuchtung/... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen/stoßen/.../reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft/und der Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
- P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282 Schutzhandschuhe/Gesichtsschild/Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbar/flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P235 + P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P 300-Reihe: Reaktion

- P301 BEI VERSCHLUCKEN:
- P302 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
- P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
- P304 BEI EINATMEN:
- P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
- P306 BEI KONTAMINIERTER KLEIDUNG:
- P307 BEI Exposition:
- P308 BEI Exposition oder falls betroffen
- P309 BEI Exposition oder Unwohlsein:
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P311 GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:

- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P330 + P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P302 + P334 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
- P302 + P350 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P302 + P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P303 + P361 + P353 BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

- P304 + P340 BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304 + P341 BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306 + P360 BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + P311 BEI Exposition: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P308 + P313 BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P309 + P311 BEI Exposition oder Unwohlsein: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P333 + P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P335 + P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
- P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P342 + P311 Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P370 + P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
- P370 + P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
- P370 + P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P371 + P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P 400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem/... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln/Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C/... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50°C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in/unter ... aufbewahren
- P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50°C aussetzen.
- P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P 500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt/Behälter ... zuführen.

9.6 Liste der verwendeten KMR-Stoffe

Nachname: Petrov Matrikelnummer: 5610196

Vorname: Alexey Studiengang: Chemie

Arbeitsbereich: Doktorarbeit

Zeitraum: 04/2011–12/2015

Auflistung der verwendeten KMR-Substanzen, Kat. I und II:

Cas-Nummer	Stoffname (IUPAC)	Verfahren, eingesetzte Menge	Kategorie
16940-66-2	Natriumborhydrid	Reduktionsmittel, 186 mg	1B
109-99-9	Tetrahydrofuran	Lösungsmittel, 300 mL	2
108-88-3	Toluol	Lösungsmittel, 100 mL	2
67-66-3	Trichlormethan	Lösungsmittel, 70 mL	2

Datum

Alexey Petrov

Datum

Vorgesetzter

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Horst Weller für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, herausragende Forschungsbedingungen und seinen stets guten Rat bedanken.

Mein größter Dank gilt Herrn Dr. Tobias Vossmeier für seine außerordentliche Betreuung, die unzähligen spannenden und anregenden Diskussionen, die ungemein wertvolle Unterstützung bei der Erstellung und Veröffentlichung der Publikation sowie die Übernahme des Gutachtens.

Bei Herrn Prof. Dr. Christian Klinke bedanke ich mich für die freundliche und produktive Unterstützung bei Ladungstransportexperimenten und für die Übernahme der Aufgabe des Zweitgutachters.

Vielen Dank an das SFB-Team: Lisa, Maik, Artur und Andi für die fruchtbare und lehrreiche Zusammenarbeit.

Danke auch an alle Projekt- und Kooperationspartner, welche einen entscheidenden Beitrag zu den Forschungsergebnissen geleistet haben: Dr. Pavel Dyachenko, Dr. Hauke Lehmann, Jefferson J. do Rosario und Tim Hadler.

An dieser Stelle will ich mich auch bei meinen Praktikanten und Bachelor-Studenten bedanken: Annika Juhl, Andreas Hensel, Natalia Olichwer, Kim-Julia Kurth, Viet Duc Nguyen, Anna-Lena Giertz, Olga Lebedewa, Jannis Haase, Katharina Pfaff, Frederic Jabs, Sven Käselau und Julian Haupt.

Für die Korrektur dieser Arbeit bedanke ich mich bei Maik Finsel sowie Rieke Koll.

Die Finanzierung der Forschung erfolgte durch den Sonderforschungsbereich SFB 986: Maßgeschneiderte Multiskalige Materialsysteme M³, Projekt C6, vielen Dank dafür.

Bei Dr. Christoph Hahn, Dr. Johannes Ostermann, Dr. Christopher Wolter, Dr. Alexander Gräfe, Marcus Janschel und Daniel Jostes möchte ich mich für die vielen produktiven Besprechungen sowohl an der Uni als auch außerhalb bedanken.

Für die entspannte und sehr angenehme Arbeitsatmosphäre danke ich all meinen alten sowie neuen Bürokollegen: Sunhild, Sarah, Alex, Friederieke, Robert, Jan und Klaus.

Ich danke zudem allen Mitgliedern des AK Weller ganz herzlich für die gute Arbeitsatmosphäre, Hilfsbereitschaft, viele spannende Diskussionen und gemeinsame Projekte.

Ein ganz besonderer Dank für die fortlaufende Unterstützung und außergewöhnliche Geduld gilt meinen Eltern Alexander und Olga Petrov, meiner Frau Lea-Rebekka Haase und meinem Bruder Maxim Petrov. Ohne eure großartige Hilfestellung hätte ich die Herausforderungen dieser Doktorarbeit nicht meistern können.



Alexey Petrov

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburt 02. Oktober 1982 in St.-Petersburg
Staatsangehörigkeit deutsch

Akademischer Werdegang

- 04/2011–08/2016 **Dissertation am Institut für Physikalische Chemie**, „Hybride Kern-Schale Nano- und Submikropartikel mit multifunktionalen Eigenschaften“, Universität Hamburg in der Forschungsgruppe von Prof. Horst Weller
- 10/2003–04/2011 **Diplom Chemie**, „Konstruktion und Charakterisierung von substratgestützten sowie freistehenden mit Alkandithiolen vernetzten Goldnanopartikel-Membranen“, Universität Hamburg in der Forschungsgruppe von Prof. Horst Weller, Note – 1,8

Berufstätigkeit

- 04/2011–01/2016 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, UNIVERSITÄT HAMBURG
Lehre Planung, praktische Betreuung und Durchführung verschiedener chemischer und physikalisch-chemischer Praktika und Seminare für Schüler, Bachelor- und Masterstudenten, sowie Planung und Betreuung von Bachelor- und Masterarbeiten
Forschung Beschichtung und Charakterisierung (TEM, AFM, SEM, XRD, IR, DLS, UV/Vis) unterschiedlichster nanostrukturierter Oberflächen mit extrem dünnen metallischen (Au, Pt) und isolierenden (SiO₂, Polymer) Filmen mit spezifischen optischen und elektrischen Eigenschaften
- 10/2013–12/2013 **Teilzeitangestellter**, CAN GMBH
Technologietransfer, Hochskalierung, SiO₂ Beschichtung unterschiedlicher Nanopartikel Systeme

Publikationen

- 2016 A. Petrov, H. Lehmann, M. Finsel, C. Klinke, H. Weller, and T. Vossmeier, *Langmuir*, Synthesis and Characterization of Monodisperse Metallodielectric SiO₂@Pt@SiO₂ Core-Shell-Shell Particles, **2016**, 32(3), 848-857.

9 Anhang

- 2014 H. Schlicke, E. W. Leib, A. Petrov, J. H. Schröder, and T. Vossmeier, *ACS Journal of Physical Chemistry C*, Elastic and Viscoelastic Properties of Cross-Linked Gold Nanoparticles Probed by AFM Bulge Tests, **2014**, 118, 4386-4395.
- 2013 R. Kubrin, J. J. Rosario, H. S. Lee, S. Mohanty, R. P. Subrahmanyam, I. Smirnova, A. Petrov, A. Yu. Petrov, M. Eich, and G. A. Schneider, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vertical Convective Coassembly of Refractory YSZ Inverse Opals from Crystalline Nanoparticles, **2013**, 5, 13146-13152.
- 2012 N. Olichwer, E. W. Leib, A. H. Halfar, A. Petrov, and T. Vossmeier, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Cross-Linked Gold Nanoparticles on Polyethylene: Resistive Responses to Tensile Strain and Vapors, **2012**, 4, 6151-6161.
- 2011 H. Schlicke, J. H. Schröder, M. Trebbin, A. Petrov, M. Ijeh, H. Weller and T. Vossmeier, *Nanotechnology*, Freestanding films of crosslinked gold nanoparticles prepared via layer-by-layer spin-coating, **2011**, 22, 1-9.

Konferenzen und Sommerakademien

- 04/2015 **MRS Spring Meeting & Exhibit**, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, San Francisco
- 07/2014 **NANO Conference**, LOMONOSOV UNIVERSITÄT, Moskau
- 05/2014 **Bunsentagung**, UNIVERSITÄT HAMBURG, Hamburg
- 07/2013 **Summer School Graduiertenkolleg**, TU HAMBURG-HARBURG, Hamburg
- 05/2013 **Bunsentagung**, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE, Karlsruhe

Weiterbildende Maßnahmen

- 08/2012–10/2014 **Graduiertenkolleg**, SFB 986: *Maßgeschneiderte Multiskalige Materialsysteme M³*
- 10/2014 **Ausbildung zum Ersthelfer**, zweitägiger Grundkurs

Besondere Kenntnisse und Interessen

- Fremdsprachen **Englisch**, *verhandlungssicher*
Russisch, *Muttersprache*
Französisch, *Grundkenntnisse*
- Computer MS-Office, Latex, OriginPro 9G, Gwyddion, SciFinder, Mendeley, ChemDraw, Mest-ReNova, Inkscape, ImageJ, Blender
- Freizeitaktivitäten Kitesurfing, Schach, Freeletics

Hamburg, den 2. Juni 2016



Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 21. Juli 2016

Alexey Petrov