

schiedenen Gebieten von Wissenschaft und Technik. Immobilisierte Metallnanopartikel sind dabei von besonderem Interesse, da sie unter anderem in Elektrokatalyse, Datenspeichersystemen, neuartigen elektronischen Baueinheiten, elektrochemischen Chemo- und Biosensoren sowie in refraktometrischen und Fluoreszenzsensoen auf der Grundlage von Plasmoneneffekten anwendbar sind.^[1-4] Die Strategien zur Herstellung dieser Systeme bedienen sich meist der Abscheidung von bereits erzeugten Nanopartikeln mit^[5] oder ohne^[6,7] weitere Aufbereitungsschritte. Bisher ist die Abscheidung durch Elektrospraytechnik^[8] oder Adsorption^[6,9] am weitesten verbreitet, und nur wenige Techniken beruhen auf der direkten Synthese der Nanopartikel. Diese Erzeugung von Nanopartikeln kann entweder stromlos oder mithilfe galvanischer Methoden erfolgen. Die stromlose Abscheidung von Nanopartikeln wurde erfolgreich eingesetzt, um Gold-, Silber-, Nickel-, Palladium-, Kupfer- und Cobaltnanopartikel auf verschiedene Substrate aufzubringen.^[1,2,10,11] Die galvanostatische Abscheidung diente zur Bildung von nanokristallinen metallischen Phasen durch die Reduktion entsprechender Salze in ionischen Flüssigkeiten.^[12,13] Die Erzeugung von Metallnanopartikeln durch elektrochemische Reduktion auf der Spalte von Rasterkraftmikroskopen (STM) mit anschließendem Transfer auf planare Metallelektroden wurde beschrieben^[14,15] und erfolgreich eingesetzt.^[16] Hier stellen wir eine Alternative für die Erzeugung von Metallnanopartikeln auf Elektrodenoberflächen vor, die ohne STM-Technik auskommt. Unser Ansatz beruht auf der reduktiven Abscheidung von Metallen auf Nanoelektroden, die mit der kürzlich entwickelten „Spreader-bar“-Technik (Platzhaltertechnik) erhalten werden.^[17]

Wir testeten diese Methode für Nanopartikel aus Platin und Kupfer, sehen aber keine prinzipiellen Einschränkungen, die eine Übertragung auf andere leitende oder halbleitende Materialien wie Metalle, elektrochemisch synthetisierte Polymere oder Nanokomposite ausschließen würden. Die Größe der Nanopartikel kann durch den Stromfluss bei der Reduktion gesteuert werden. In dieser Arbeit lagen die Partikelgrößen zwischen 20 und 1000 nm, noch kleinere Partikel sind aber durchaus zugänglich.

Die Spreader-bar-Technik^[17] beruht auf der Coadsorption zweier Molekülarten, langkettiger Matrix-Moleküle und großer, planarer Moleküle mit starrer Struktur (molecular spreader-bars: Template oder Platzhaltermoleküle). So entsteht eine heterogene Monoschicht mit in eine Matrix eingebetteten Platzhaltermolekülen. Im Unterschied zum zweidimensionalen molekularen Prägen (molecular imprinting) sind diese Strukturen dauerhaft stabil, weil die strukturverleihenden Platzhaltermoleküle in der Monoschicht verbleiben. Die Spreader-bar-Technik ist bisher erfolgreich zur Erzeugung stabiler künstlicher Rezeptoren für verschiedene Purine und Pyrimidine eingesetzt worden.^[18] ferner wurde die Bildung eines enantioselektiven Rezeptors beschrieben.^[19] Wir nutzten die Spreader-bar-Technik zur Synthese einer nanostrukturierten selbstorganisierten Monoschicht (SAM) aus einer elektrisch isolierenden Matrix von langkettigen Alkylthiolen und darin vereinzelt eingebetteten, elektrisch leitenden „Inseln“ von großen, planar adsorbierten Molekülen. Auf diesen heterogenen Filmen wurden dann Metalle

Abscheidung von Nanopartikeln

DOI: 10.1002/ange.200500912

Größengesteuerte elektrochemische Synthese von Metallnanopartikeln auf molekularen Templayen**

Thomas Hirsch, Michael Zharnikov,
Andrey Shaporenko, Joachim Stahl, Dieter Weiss,
Otto S. Wolfbeis und Vladimir M. Mirsky*

Die In-situ-Synthese direkt auf der Oberfläche von Festkörpersubstraten bedeutete einen großen Fortschritt auf ver-

[*] Dipl.-Chem. T. Hirsch, Prof. Dr. O. S. Wolfbeis, Dr. V. M. Mirsky
Institut für Analytische Chemie

Chemo- und Biosensorik
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+0049) 941-943-4064

E-mail: vladimir@mirsky.de

J. Stahl, Prof. D. Weiss
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)

Dr. M. Zharnikov, Dr. A. Shaporenko
Institut für Angewandte Physikalische Chemie
Universität Heidelberg

69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Wir danken M. Grunze für die Unterstützung dieser Arbeit sowie den Mitarbeitern am BESSY II und ALS für ihre Hilfe während der Synchrotron-Messungen. Die Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und dem BMBF (05KS4VHA/4) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

durch Reduktion abgeschieden. Da die elektrische Stromdichte an den Platzhaltermolekülen viel größer ist als an den isolierenden Alkylthiolmolekülen, bilden sich Metallnanopartikel.

Die Monoschicht wurde auf einem Goldsubstrat durch Coadsorption von 1-Dodecanthiol (C12) und einem thiolierten Derivat von Tetraphenylporphyrin (TMPP, Abbildung 1),

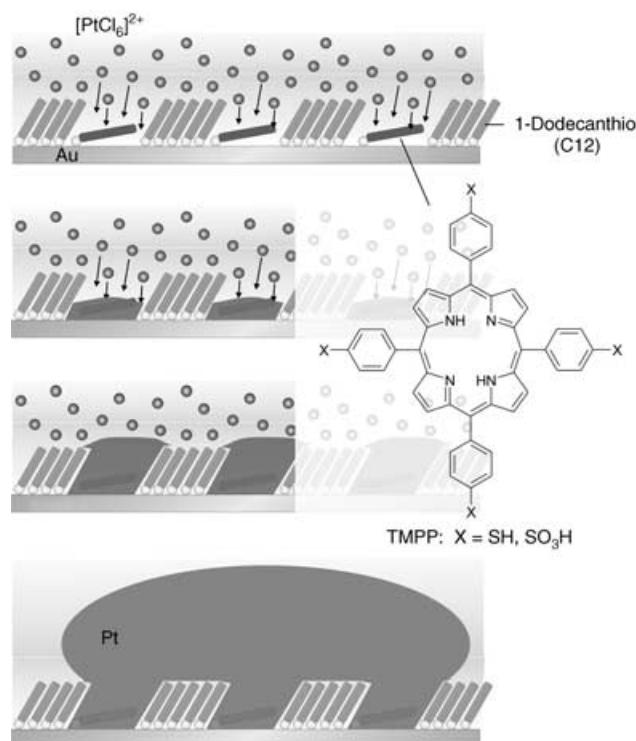


Abbildung 1. Elektrochemische Erzeugung von Platinnanopartikeln auf einer Templat-SAM aus Dodecanthiol (C12) und TMPP.

einem großen planaren Molekül mit starrer Struktur und einem π -Elektronensystem, erzeugt. Das Verhältnis von C12 zu TMPP in den Beschichtungslösungen wurde variiert. Die Beschichtungszeit betrug 72 Stunden, um den Austausch der auf der Goldoberfläche adsorbierten thiolierten Verbindungen mit denen in Lösung zu gewährleisten.^[20] Deshalb kann man erwarten, dass das Verhältnis von Templat- zu Matrixmolekülen im monomolekularen Film einem Quasigleichgewichtszustand entspricht.

Struktur und Zusammensetzung der C12-TMPP-Monoschichten wurden mit NEXAFS(Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure)-Spektroskopie, Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) und XAM (X-ray Absorption Spectromicroscopy) analysiert. Aus den XPS- und NEXAFS-Daten (Abbildung 2 a und 3) ergibt sich, dass der TMPP-Anteil in den Monoschichten durch das Konzentrationsverhältnis in Lösung gesteuert werden kann: Filme, die aus C12/TMPP-Lösungen (1:10000) erzeugt wurden, enthalten ausschließlich TMPP, während mit C12/TMPP (1:100) TMPP-Filme entstehen, die nur einige Prozent an C12 enthalten. Mit C12/TMPP (1:10) erhält man Filme, in denen die TMPP-Moleküle in der Minderheit sind, und C12/TMPP (1:10) ergibt

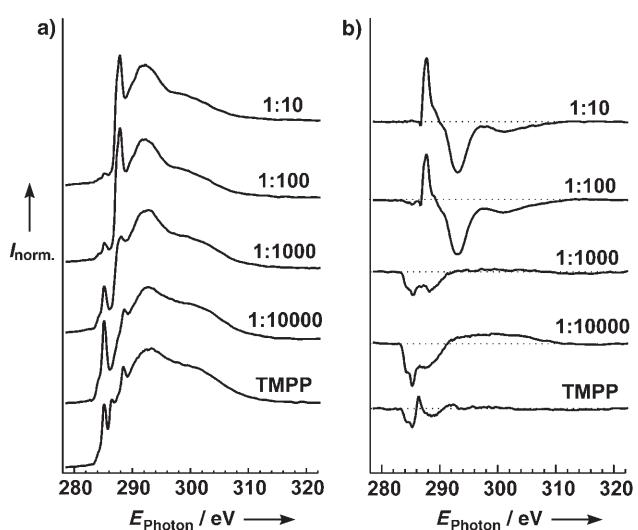


Abbildung 2. a) NEXAFS-Spektren (Kohlenstoff-K-Kante, $\theta = 55^\circ$) von SAMs aus reinem TMPP und aus gemischten Lösungen von TMPP und C12. b) Entsprechende Differenzspektren für Einfallsinkel der Röntgenstrahlung von $\theta = 90^\circ$ und 20° . Die stetige Änderung der Spektren und der Differenzkurven in Abhängigkeit des C12/TMPP-Verhältnisses in der Beschichtungslösung zeigt die Bildung gemischter Oberflächen unterschiedlicher Zusammensetzungen an. Als Erkennungsmerkmale der Moleküle dienen die π_1^* -Resonanz bei 285.1 eV (TMPP) und die R^* -Resonanz bei 287.7 eV (C12). Der TMPP-Einkomponentenfilm enthält Kontaminationen (erkennbar z. B. durch die $\pi(C=O)$ -Resonanz bei 288.5 eV).

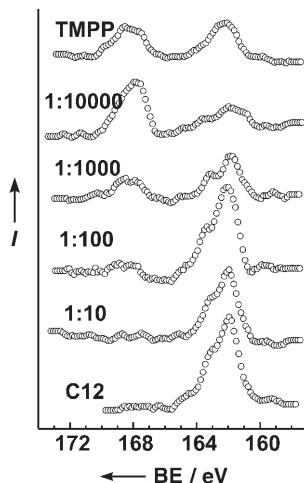


Abbildung 3. S2p-XPS-Spektren ($h\nu = 400$ eV) von SAMs aus den reinen Komponenten sowie aus gemischten Lösungen von TMPP und C12. Filme aus reinem TMPP zeigen charakteristische Doublets für Thiole (Bindungsenergie (BE) = 162.0 eV für $S2p_{3/2}$) und Sulfone (BE = 168.5 eV für $S2p_{3/2}$). Das Auftreten dieser für Thiole charakteristischen Doublets beweist eine chemische Verankerung von TMPP auf dem Substrat. C12-Filme enthalten keine Sulfone (siehe unterstes Spektrum); daher kann der Sulfon-Peak genutzt werden, um TMPP zu erkennen und die Zusammensetzung der gemischten Filme zu ermitteln.

schließlich C12-Filme. Aus den NEXAFS-Differenzkurven (Abbildung 2 b) kann man erkennen, dass die TMPP-Moleküle sowohl im reinen als auch im gemischten Film flach auf dem Substrat aufliegen (in-plane orientation). XAM-Mes-

sungen (nicht gezeigt) bestätigten, dass die TMPP-Moleküle keine Cluster bilden, sondern einzeln in die C12-Matrix eingebunden sind.

Ein ähnliches planares Molekül derselben Größe ohne Thiol-Ankergruppe (Al-PC) wurde ebenfalls als Platzhaltermolekül getestet. Die Gegenwart von zwölf konjugierten aromatischen Ringen in diesem Molekül und die vorhergesagte starke π -Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat ließen uns hoffen, dass dieses Molekül auch ohne Gold-Thiol-Bindung planar auf der Oberfläche adsorbieren könnte. Eintauchen eines Goldsubstrats in eine (Al-PC)-Lösung ergab einen hochgeordneten Film aus 2–3-Molekülschichten, doch der Versuch einer Adsorption aus gemischten Lösungen von Al-PC und C12 führte selbst bei einem 100fachen Überschuss an Al-PC zu einer kompletten Verdrängung von Al-PC, sodass lediglich eine Einkomponenten-SAM von C12 erhalten wurde. Dieses Ergebnis zeigt, dass große planare Moleküle mit ausgeprägten π -Elektronensystemen, aber ohne Ankergruppe unter Quasigleichgewichtsbedingungen keine gemischten Monoschichten mit Alkylthiolen bilden.

Die vorbestimmte Architektur und die Stabilität der C12-TMPP-Nanostrukturen wurden genutzt, um Platin selektiv in den Nanoporen abzuscheiden, die von den TMPP-Molekülen in der Matrixschicht gebildet werden. Die Metallnanopartikel wurden mithilfe von Elektronenmikroskopie untersucht. In Abhängigkeit des zur Reduktion verwendeten Stroms variierte die Größe der Nanopartikel zwischen 20 und 1000 nm (Abbildung 4): Eine größere elektrische Ladungsdichte bei der Reduktion ergab größere Partikel und verringerte deren Oberflächenkonzentration. Vermutlich führt die größere elektrische Ladungsdichte zu einem Verschmelzen der kleinen Partikel infolge einer sekundären Nucleation. Dies wird durch die größere Rauigkeit der Partikeloberfläche bestätigt (Abbildung 4).

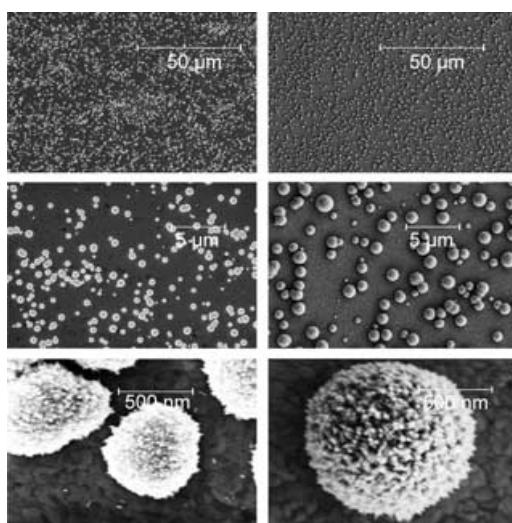


Abbildung 4. SEM-Bilder der elektrochemisch erzeugten Platinpartikel. Als Substrat diente eine Goldelektrode mit einer nanostrukturierten C12-TMPP-Monoschicht. Die Ladungsdichte bei der Abscheidung betrug 41 C m^{-2} (links) und 160 C m^{-2} (rechts). Die Unterschiede im Kontrast ergeben sich aus der Verwendung verschiedener Detektoren und Beschleunigungsspannungen.

Die Gesamtfläche der so gebildeten Platinnanoelektroden wurde durch Unterpotentialabscheidung von Kupfer ermittelt; dabei wurde eine Stromdichte von $920 \mu\text{A cm}^{-2}$ gemessen. Berücksichtigt man den üblichen Oberflächennormierungsfaktor ($420 \mu\text{A cm}^{-2}$), so entspricht der gemessene Wert ca. 220 % der geometrischen Elektrodenfläche. Eine derartige Vergrößerung der Oberfläche kann nur durch Nanopartikel mit sehr rauer Oberfläche bedingt werden. Ähnliche Versuche wurden mit Goldelektroden durchgeführt, die ausschließlich mit C12-Matrixmolekülen beschichtet waren. Die Abscheidung von Platin auf diesen Elektroden führte zu großen Metallinseln in großem Abstand zueinander. So hatten Metallpartikel, die auf C12-beschichteten Elektroden mit der gleichen elektrischen Ladungsdichte abgeschieden wurden wie im vorgestellten System, eine Größe von $10 \mu\text{m}$ (Abbildung 4, rechts). Es ist anzunehmen, dass diese Partikel an der Grenze der einzelnen Goldmikrokristalle oder an Defektstellen in der Monoschicht entstehen.

Wir haben eine neue nanoelektrochemische Methode für die In-situ-Synthese von Metallnanopartikeln vorgestellt. Soweit wir wissen, ist dies die erste Anwendung von durch Platzhaltermoleküle stabilisierten, nanostrukturierten Monoschichten in einer elektrochemischen Synthese. Diese neue Bottom-up-Technologie setzt keine teure Laborausstattung voraus und kann leicht auf industrielle Anwendungen übertragen werden. Mögliche Anwendungsgebiete liegen in der Entwicklung von neuen (Elektro-)Katalysatoren, (Bio-)Brennstoffzellen, Chemo- und Biosensoren sowie nanoelektronischen Baueinheiten. Erste Experimente bestätigen die hohe elektrokatalytische Aktivität der Platinnanopartikel auf durch Spreader-bar-Technik strukturierten Elektroden in der elektrochemischen Oxidation von Ascorbinsäure.

Experimentelles

1-Dodecanthiol (C12; Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. TMPP wurde aus der Vorstufe 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (Porphyrin Systems) erzeugt. Die Sulfonäuregruppen wurden mit Triphenylphosphan und Iod chemisch reduziert.^[21] XPS zeigte zwei Thiolfunktionen in den TMPP-Molekülen. Das Substrat wurde durch Aufdampfen von Gold (200 nm) auf Si(100)-Wafer erzeugt, die eine Ti/Pd-Haftschicht (5 nm) trugen. Die SAMs wurden durch Eintauchen der Substrate (RT, 72 h) in eine Lösung aus C12 und TMPP in Ethanol (Baker) hergestellt. Die TMPP-Konzentration der Lösung wurde zwischen $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ und 15 mmol L^{-1} variiert, während die C12-Konzentration konstant $1.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ betrug.

Zur Charakterisierung der SAMs dienten XPS, NEXAFS-Spektroskopie und XAM (RT, UHV-Bedingungen). Die XPS- und NEXAFS-Messungen wurden am HE-SGM-Strahlengang des Synchrotron-Speicherrings BESSY II in Berlin ausgeführt. Die Energieauflösung betrug ca. 0.40 eV, und die Bindungsenergie wurde auf den $\text{Au}4f_{7/2}$ -Peak bei 84.0 eV referenziert. Die NEXAFS-Spektren wurden an der Kohlenstoff-K-Kante im „partial electron yield“-Modus mit einer Verzögerungsspannung von -150 V gemessen. Hierzu wurde linear polarisierte Synchrotronstrahlung verwendet. Der Einfallswinkel des Röntgenstrahls wurde variiert, um die Orientierung der C12-TMPP-Filme zu ermitteln. Die Spektren der NEXAFS-Untersuchungen wurden auf den einfallenden Photonenfluss normalisiert. Als Referenz für die Energieskala diente die π_1^* -Resonanz von hochgeordnetem pyrolytischem Graphit bei 285.38 eV. Die spektromikroskopische Charakterisierung der SAMs wurde von

der Mikroskopieabteilung (7.3.1.1) am Strahlengang 7.3.1 der Advanced Light Source in Berkeley, USA, mit einem Röntgenphoto-elektronen-Emissionsmikroskop im „total electron yield acquisition“-Modus durchgeführt (räumliche Auflösung 50–100 nm).

C12-TMPP-SAMs zur Metallabscheidung wurden mit einer TMPP-Konzentration von 1.5 mmol L^{-1} in der Beschichtungslösung erzeugt. Die Abscheidung von Platin auf diesen Templaten erfolgte bei einem konstanten elektrischen Potential von -25 mV gegen SCE aus einer Lösung, die $2.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2[\text{PtCl}_6]$ und $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KCl}$ enthielt. Die elektrochemischen Messungen wurden mit AutoLab-PG-stat-12 (EcoChemie, Niederlande) durchgeführt. Für SEM-Messungen wurde ein LEO-SUPRA35-Rasterelektronenmikroskop verwendet. Weitere experimentelle Details wurden an anderer Stelle beschrieben.^[17–19, 22–26]

Eingegangen am 11. März 2005,
veränderte Fassung am 30. Juni 2005
Online veröffentlicht am 27. September 2005

Stichwörter: Imprinting · Monoschichten · Nanopartikel · Nanotechnologie

- [1] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081–3098.
- [2] U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo in *Nanostructured Materials. Processing, Properties, and Potential Applications* (Hrsg.: C. C. Koch), Noyes, New York, **2002**, S. 179–222.
- [3] *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (Hrsg.: W. A. Goddard III, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, G. J. Iafrate), CRC, Boca Raton, **2002**.
- [4] P. Mulvaney in *Nanoscale Materials in Chemistry* (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley, New York, **2001**, S. 121–168.
- [5] D.-Q. Yang, M. Meunier, E. Sacher, *J. Appl. Phys.* **2004**, 9, 5023–5026.
- [6] J. J. Kakkassery, J.-P. Abid, M. Carrara, D. J. Fermín, *Faraday Discuss.* **2004**, 125, 157–169.
- [7] Y. Jin, Y. Shen, S. Dong, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8142–8147.
- [8] F. Schultz, S. Franzka, G. Schmid, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 532–536.
- [9] C.-J. Zhong, M. M. Maye, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1507–1511.
- [10] G. Martara, L. Prati, C. Manfredotti, S. Biella, M. Rossi, S. Coluccia, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5453–5459.
- [11] U.-W. Grummt, M. Geissler, T. Drechsler, H. Fuchs, R. Staub, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3480–3482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3286–3289.
- [12] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3550–3552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3428–3430.
- [13] J. A. Switzer in *Electrochemistry of Nanomaterials*, (Hrsg.: G. Hodes), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 67–101.
- [14] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, 275, 1097–1099.
- [15] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. Ziegler, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2751–2760.
- [16] J. Meier, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Faraday Discuss.* **2002**, 121, 365–372.
- [17] V. M. Mirsky, T. Hirsch, S. A. Piletsky, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1179–1181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1108–1110.
- [18] T. Hirsch, H. Kettenberger, O. S. Wolfbeis, V. M. Mirsky, *Chem. Commun.* **2003**, 3, 432–433.
- [19] M. I. Prodromidis, T. Hirsch, V. M. Mirsky, O. S. Wolfbeis, *Electroanalysis* **2003**, 15, 1795–1798.
- [20] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12528–12536.
- [21] T. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 232–237.
- [22] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1992** (Springer Series in Surface Science 25).
- [23] J. F. Moulder, W. E. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben in *Handbook of X-ray Photo-electron Spectroscopy* (Hrsg.: J. Chastain), Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, **1992**.
- [24] P. E. Batson, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 2608.
- [25] M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, 13, 11333–11365.
- [26] M. Zharnikov, Y. Ouchi, M. Hasegawa, A. Scholl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 859–863.