

# Imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten als effiziente forminduzierende Lösungsmittel für die Synthese von Gold-Nanostäbchen\*\*

Hyung Ju Ryu, Luz Sanchez, Heidrun A. Keul, Aanchal Raj und Michael R. Bockstaller\*

Professor Gerhard Wegner zum 68. Geburtstag gewidmet

Aufgrund ihrer einfach steuerbaren NIR-Absorbanz und zu gleich geringen Zytotoxizität werden Gold-Nanopartikel für eine Bandbreite von biomedizinischen Anwendungen erforscht, etwa für sensorische und bildgebende Systeme und photothermische Therapietechniken.<sup>[1]</sup> Ein bestehendes Problem bei der Realisierung dieser Technologien ist der nötige Einsatz (zytotoxischer) Tensiden wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), die in wässrigem Medium zur Erzeugung der anisotropen Struktur der Gold-Nanokristalle benötigt werden.<sup>[2]</sup> Das Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Entwicklung einer Synthesestrategie basierend auf ionischen Flüssigkeiten, die möglichst ohne formgebende Tenside auskommt.

Ionische Flüssigkeiten (IFs) finden große Aufmerksamkeit als Lösungsmittelsysteme für die Synthese von Nanomaterialien, da sie mehrere vorteilhafte Eigenschaften vereinen, z.B. inhärente Leitfähigkeit, elektrochemische Stabilität, umweltschonende Handhabung aufgrund des niedrigen Dampfdrucks und die einfache Anwendung etablierter Trennverfahren.<sup>[3,4]</sup> Die Strategien zur Synthese von Metall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: 1) Synthesen nanoskaliger Partikel durch Zugabe von Hilfsstabilisatoren (ähnlich den Reaktionen in wässriger Lösung); 2) Verwendung von modifizierten IFs, die sowohl als Lösungsmittel als auch als Stabilisatoren fungieren. Thiol- und Alkohol-substituierte IFs wurden z.B. für die Synthese von Au- und Pt-Nanopartikeln eingesetzt, wobei das entsprechende Metallsalz mit einem starken Reduktionsmittel ( $\text{NaBH}_4$ ) reduziert wurde.<sup>[5,6]</sup> Eine Gemeinsamkeit dieser früheren Untersuchungen ist die Verwendung

starker Reduktionsmittel und die (hauptsächlich) kovalente Anbindung der Capping-Reagentien zur Stabilisierung des wachsenden Metallkeims.

Wir zeigen hier, dass die Stabilisierung von Gold-Nanokristallen bei verlangsamtem Partikelwachstum (realisiert durch die Verwendung schwacher Reduktionsmittel) in unmodifizierten ionischen Flüssigkeiten auf Imidazolumbasis durch Lösungsmittelkoordination vereinfacht wird.<sup>[7,8]</sup> Imidazoliumionen sind besonders vielversprechende Stabilisatoren für Gold-Nanokristalle, da bereits gezeigt werden konnte, dass verwandte aromatische Heterocyclen bevorzugt an hochenergetische kristallographische Ebenen von Gold-Oberflächen binden, etwa an die {100}-, {110}- und {311}-Ebenen.<sup>[8–10]</sup> Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass imidazoliumbasierte IFs zur Stabilisierung von Nicht-gleichgewichtspartikelformen wie Nanostäbchen geeignet sind, da diese eine geringere Zahl an niederenergetischen {111}-Kristallflächen aufweisen als die Gleichgewichtsform (Wulff-Form).

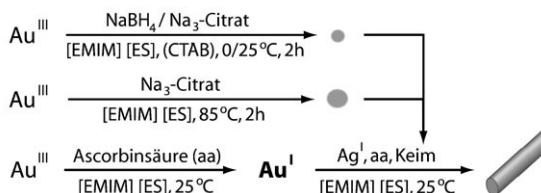
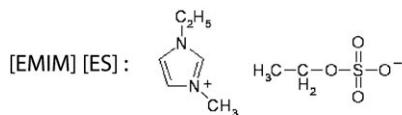
Wir stellen hier eine neue Synthese vor, mit der anisotrope Gold-Nanokristalle in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat ([EMIM][ES]) mit sehr hohen Ausbeuten und in Abwesenheit anderer formgebender Tenside hergestellt werden können. Über die Menge an  $\text{Ag}^+$  in der Reaktionslösung kann die Anisotropie der Partikel im Bereich  $a = L/d = 1–15$  ( $L$ : Partikellänge,  $d$ : Partikeldicke) eingestellt werden; dies sind ähnliche Abmessungen, wie sie auch in wässriger Lösung erhalten wurden.

Der Syntheseansatz beruht auf der Keimwachstumsmethode, die von Murphy und Mitarbeitern für die Synthese von Gold-Nanostäbchen in wässrigen Tensidsystemen entwickelt wurde,<sup>[12–14]</sup> und nutzt die Tatsache, dass  $\text{Au}^+$  in Gegenwart schwacher Reduktionsmitteln in [EMIM][ES] stabilisiert wird. In einem ersten Schritt werden sphärische Gold-Nanokristalle (Keimkristalle) in [EMIM][ES] unter Verwendung von starken Reduktionsmitteln (Natriumborhydrid und/oder Natriumcitrat) hergestellt (die Reduktionskraft von Natriumborhydrid ist höher als die von Natriumcitrat, dennoch wollen wir beide als starke Reduktionsmittel bezeichnen) und anschließend einer „sekundären Wachstumslösung“ zugegeben, die  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  und ein schwaches Reduktionsmittel (Ascorbinsäure) in [EMIM][ES] enthält.<sup>[15]</sup> Der Reaktionsverlauf ist in Schema 1 dargestellt.

[EMIM][ES] wurde wegen seiner stark hydrophilen Eigenschaften und seiner hohen Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 27.9$ ) als IF gewählt.<sup>[16]</sup> Es wurden Keimkristalle dreier unterschiedlicher Größen hergestellt (durch schrittweise Erhöhung der  $\text{NaBH}_4$ -Menge während des Reduktionsprozesses),

[\*] H. J. Ryu, A. Raj, Prof. Dr. M. R. Bockstaller  
Department of Materials Science and Engineering  
Carnegie Mellon Univ., 5000 Forbes Ave., Pittsburgh, PA 15213  
(USA)  
Fax: (+1) 412-268-7247  
E-Mail: Bockstaller@cmu.edu  
Homepage: <http://neon.mems.cmu.edu/people/bockstaller.htm>  
L. Sanchez  
Department of Physics and Astronomy, Hunter College, CUNY  
695 Park Ave., New York, NY 10021 (USA)  
H. A. Keul  
DWI und Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
RWTH Aachen, Pauwelsstraße 8, 52056 Aachen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bo 1948/1-2), der National Science Foundation (DMR-0351770 und DMR-0706265) und dem INTEL IFYRE Programm (A.R.) gefördert. Wir danken Tom Nuhfer für seine Hilfe bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie.

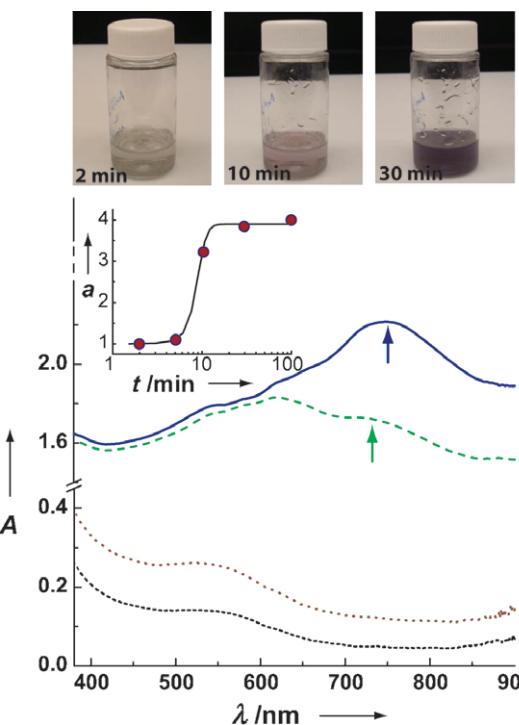


**Schema 1.** Zweistufige Synthese von Gold-Nanostäbchen: Die Reduktion von  $\text{Au}^{\text{III}}$  in [EMIM][ES] durch starke Reduktionsmittel (Natriumcitrat und/oder Natriumborhydrid) führt zur Bildung von sphärischen Kristallen (Keimkristallen). Die Größe der Keimkristalle wird durch den relativen Anteil an  $\text{NaBH}_4$  gesteuert. Die Zugabe des schwachen Reduktionsmittels Ascorbinsäure stabilisiert  $\text{Au}^{\text{I}}$  in [EMIM][ES]-Lösung und ermöglicht das anisotrope Wachstum nach der Zugabe der Keimkristalle zur  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Lösung.

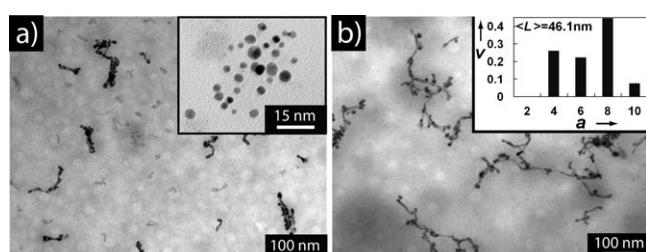
um den Einfluss der Keimgröße auf den Prozess der Stäbchenbildung zu untersuchen:  $\langle d \rangle_{S1} = (9.4 \pm 4) \text{ nm}$ ,  $\langle d \rangle_{S2} = (6.5 \pm 2.1) \text{ nm}$  und  $\langle d \rangle_{S3} = (3.9 \pm 1.6) \text{ nm}$ . Der  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Gehalt in der Wachstumslösung wurde auf  $x_{\text{Ag}} = 0, 0.04, 0.8$  und  $0.16$  eingestellt ( $x_{\text{Ag}} = c(\text{Ag}^{\text{I}})/c(\text{Au}^{\text{I}})$ ), um den Einfluss von  $\text{Ag}^{\text{I}}$  auf das Stäbchenwachstum zu untersuchen.

Abbildung 1 zeigt optische Spektren von zehnfach verdünnten Proben der Nanostäbchenlösungen, aufgenommen 2, 5, 10 und 30 Minuten nach der Zugabe von Keimkristallen mit  $\langle d \rangle_{S2} = (6.5 \pm 2.1) \text{ nm}$  zu einer Wachstumslösung mit  $x_{\text{Ag}} = 0.08$ . Nach kurzen Reaktionszeiten ( $t = 2$  und  $5 \text{ min}$ ) wird das Absorptionsspektrum von der gedämpften Plasmonenresonanz bei  $\lambda = 542 \text{ nm}$  dominiert, die charakteristisch für kleine sphärische Gold-Nanokristalle in [EMIM][ES] ist. Nach  $10 \text{ min}$  Reaktionszeit hat sich eine deutlich langwelligere Absorption bei  $\lambda = 725 \text{ nm}$  gebildet, die sich nach  $30 \text{ min}$  zum dominanten Absorptionspeak bei  $\lambda = 749 \text{ nm}$  entwickelt hat. Dieser Übergang weist auf das Wachstum von anisotropen Gold-Nanopartikeln hin, bei denen die Aufspaltung der Plasmonenresonanz in eine transversale und eine longitudinale Bande zur Ausbildung einer charakteristischen langwelligen Plasmonenabsorption führt.<sup>[15]</sup>

Das Wachstum anisotroper Partikel wird durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt (Abbildung 2). Nach  $10 \text{ min}$  Reaktionszeit wird die Bildung von anisotropen Nanopartikeln mit einer Kopf-Schwanz-Struktur und den Abmessungen  $\langle d \rangle = (5 \pm 3) \text{ nm}$  und  $\langle L \rangle = (18 \pm 5) \text{ nm}$  beobachtet. Mit zunehmender Reaktionszeit  $t$  steigt die durchschnittliche Partikelanisotropie  $\langle a \rangle$  (ermittelt durch elektronenmikroskopische Analyse) auf  $\langle a \rangle \approx 6$  nach  $t = 30 \text{ min}$ . Die Wellenlänge der longitudinalen Plasmonenresonanz kann für Gold-Nanostäbchen mit einer Anisotropie von  $a = 6$  über Modellrechnungen nach der Mie-Theorie auf  $\lambda_{\text{th}} \approx 900 \text{ nm}$  abgeschätzt werden (etwas höher als der Wert  $\lambda_{\text{exp.}} = 749 \text{ nm}$ , der aus den optischen Spektren in Abbildung 1 erhalten wird). Dies weist darauf hin, dass TEM die durchschnittliche Stäbchen-Anisotropie um ca. 25% überschätzt. Die breite Verteilung der Anisotropie (vgl. Einschub in Ab-



**Abbildung 1.** UV/Vis-Absorptionsspektren von Nanostäbchenlösungen nach 2 (schwarz), 5 (rot), 10 (grün) und 30 Minuten Reaktionszeit (blau) sowie Photographien der Partikellösungen. Der Anstieg und die Rotverschiebung der longitudinalen Plasmonenresonanz (markiert durch Pfeile) von  $\lambda = 725 \text{ nm}$  (10 min) nach  $\lambda = 749 \text{ nm}$  (30 min) sind charakteristisch für anisotropes Partikelwachstum. Im Einschub ist die Entwicklung der Anisotropie dargestellt, entsprechend der Auswertung der optischen Spektren nach der Mie-Theorie. Es zeigt sich eine sigmoidale Wachstumskinetik. Die Kurve dient der Verdeutlichung des Verlaufs.



**Abbildung 2.** Hellfeld-TEM-Bild von Gold-Nanostäbchen in [EMIM][ES] nach unterschiedlichen Reaktionszeiten  $t$ . a) Nach  $t = 10 \text{ min}$  betragen  $\langle d \rangle = (5 \pm 3) \text{ nm}$  und  $\langle L \rangle = (18 \pm 5) \text{ nm}$ . Der Einschub zeigt Keimkristalle ( $\langle d \rangle_{S2} = (6.5 \pm 2.1) \text{ nm}$ ). b) Nach  $t = 30 \text{ min}$  betragen  $\langle d \rangle = (9 \pm 2) \text{ nm}$  und  $\langle L \rangle = (46.1 \pm 8) \text{ nm}$ . Der Einschub zeigt die Verteilung der Nanostäbchenanisotropie  $a$  nach  $t = 30 \text{ min}$  ( $v$ : normalisierte Partikelhäufigkeit).

bildung 2b) ist auch eine Erklärung für die nach  $30 \text{ min}$  beobachtete Schulter im Absorptionsspektrum bei  $550 < \lambda < 700 \text{ nm}$ . Nach  $30 \text{ min}$  Reaktionszeit wurden keine weiteren nennenswerten Änderungen der optischen Eigenschaften der Partikellösungen beobachtet (wodurch die sigmoidale Entwicklung der Partikel-Anisotropie, die aus den Absorptionspekturen in Abbildung 1 abgeleitet wurde, bestätigt wird), und die Lösungen blieben für zwei Wochen – die höchste Beobachtungszeit der hier vorgestellten Experimente – stabil.

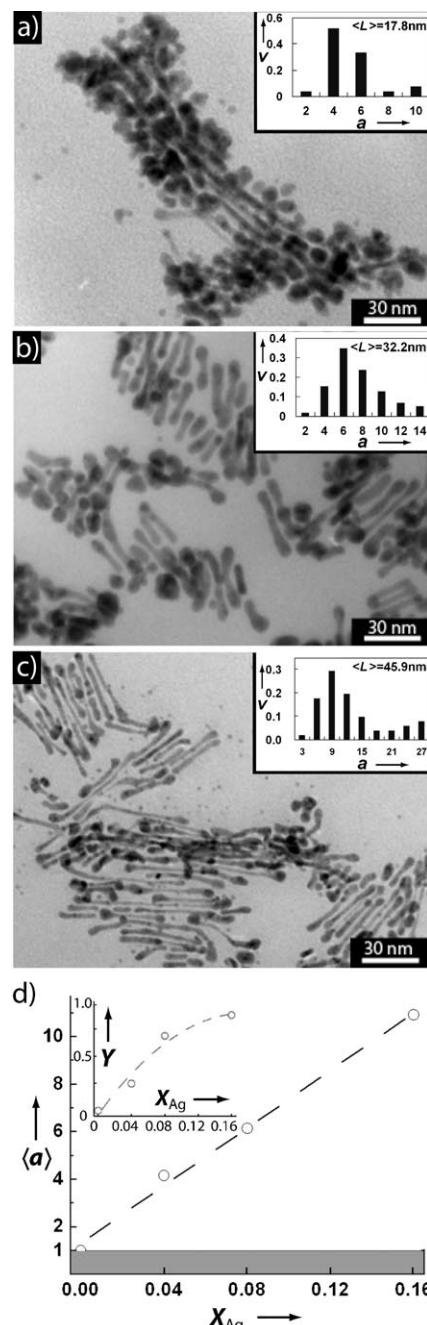
Eine Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, wie z.B. in Abbildung 2 dargestellt, zeigt des Weiteren hohe Stäbchenausbeuten mit einem Verhältnis von stäbchenförmigen zu sphärischen Partikelmorphologien von >9:1.

Ähnlich zu früheren Berichten zur Synthese von Gold-Nanostäbchen in wässriger Tensidlösung, ist die Stäbchenbildung auch hier abhängig von der Größe der Keimkristalle, d.h., die Stäbchen-Anisotropie nimmt mit abnehmender Keimkristallgröße (bei konstantem  $x_{\text{Ag}}$ ) stetig zu.<sup>[14,18]</sup> Bei  $x_{\text{Ag}}=0.08$  z.B. konnte bei Verwendung von großen Keimkristallen ( $\langle d \rangle_{S1} = (9.4 \pm 3)$  nm) kein Stäbchenwachstum beobachtet werden, wohingegen kleine Keimpartikel ( $\langle d \rangle_{S3} = (3.9 \pm 1.6)$  nm) zur Bildung von Stäbchen mit einer durchschnittlichen Anisotropie von  $\langle a \rangle = 6.1$  führten. Wir führen diese Größenabhängigkeit des Wachstumsprozesses auf eine sowohl kinetische als auch thermodynamische Stabilisierung großer Nanokristalle mit Gleichgewichtsstruktur zurück.<sup>[19]</sup>

Die Anwesenheit von  $\text{Ag}^{\text{l}}$  in der Wachstumslösung ist entscheidend für das Stäbchenwachstum. Abbildung 3 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanostäbchen, die aus kleinen Keimkristallen ( $\langle d \rangle_{S3} = (3.9 \pm 1.6)$  nm) mit unterschiedlichen molaren Anteilen an  $\text{Ag}^{\text{l}}$  hergestellt wurden ( $x_{\text{Ag}} = 0.04, 0.08$  und  $0.16$  nach  $t = 30$  min). Sowohl die Partikel-Anisotropie als auch die Stäbchen-Ausbeute (d.h. die Zahl der Stäbchen relativ zur Gesamtzahl der Partikel) steigen mit zunehmendem  $x_{\text{Ag}}$ . In Abwesenheit von  $\text{Ag}^{\text{l}}$  ( $x_{\text{Ag}} = 0$ ) wurden nur sphärische Partikel erhalten.

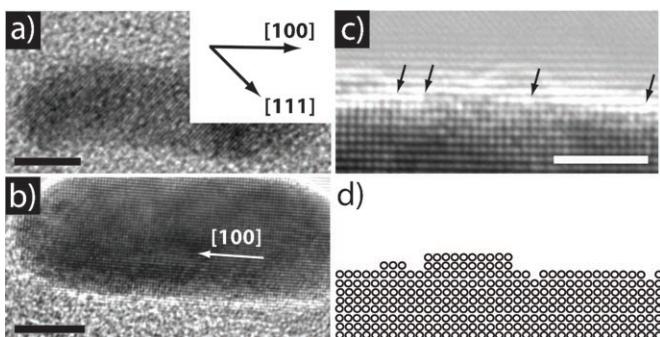
Die Bedeutung von  $\text{Ag}^{\text{l}}$  für den Reaktionsablauf ist ähnlich wie bei wässrigen Tensidsystemen, bei denen ein kleiner Anteil an  $\text{Ag}^{\text{l}}$  ebenfalls die Bildung von stäbchenförmigen Partikeln unterstützt. Für wässrige Systeme wurde vorgeschlagen, dass  $\text{Ag}^{\text{l}}$  zur Stabilisierung der Nichtgleichgewichtsform der Stäbchen durch Unterpotentialabscheidung sowie zur Bildung einer Adsorptionsschicht auf der Goldkristall-Oberfläche – wahrscheinlich auf den hochenergetischen {110}- und {100}-Kristallflächen, die bei den einkristallinen Gold-Nanostäbchen dominieren – beiträgt.<sup>[13,14]</sup> Obwohl wir die Rolle von  $\text{Ag}^{\text{l}}$  hier nicht vollständig aufklären konnten, ist es dennoch interessant, dass die vorliegenden Ergebnisse eher auf eine formregulierende Wirkung des  $\text{Ag}^{\text{l}}$  als des  $\text{AgBr}$  hinweisen, welches ebenfalls als Stabilisatorkomponente in wässrigen Systemen diskutiert wurde.

Aus den EM-Bildern in Abbildung 3 geht hervor, dass die in [EMIM][ES] hergestellten Nanostäbchen deutlich andere Morphologien aufweisen als Nanostäbchen aus wässrigen Tensidlösungen. Während in wässrigen Tensidlösungen gewöhnlich „perfekte“ stäbchenförmige, einkristalline oder Zwillings-Morphologien entstehen, zeigen die in [EMIM]-[ES] hergestellten Nanostäbchen eine ungleichmäßige Kopf-Schwanz-Geometrie, bei der der (vermutliche) Keimkristall („Kopf“) vom aufgewachsenen Stäbchen („Schwanz“) unterschieden werden kann.<sup>[14]</sup> Um die Ursache dieser unterschiedlichen Partikelformentwicklung herauszufinden, haben wir hochauflösende Elektronenmikroskopie (HRTEM) eingesetzt und damit Nanostäbchen nach  $t = 30$  min untersucht, die aus Keimkristallen mit  $\langle d \rangle_{S2} = (6.5 \pm 2.1)$  nm und mit  $x_{\text{Ag}} = 0.08$  synthetisiert wurden (siehe auch TEM-Bild in Abbildung 2b). Die Abbildung 4 bestätigt, dass die Nanostäbchen hauptsächlich als Einkristalle vorliegen



**Abbildung 3.** a)–c) Hellfeld-TEM-Bilder von Gold-Nanostäbchen in [EMIM][ES], die in Gegenwart unterschiedlicher molarer Anteile an  $\text{Ag}^{\text{l}}$  nach  $t = 30$  min und Zugabe von Keimkristallen der Größe  $\langle d \rangle_{S3} = (3.9 \pm 1.6)$  nm erhalten wurden. Die Einschübe zeigen die Verteilungen der Partikel-Anisotropie ( $\nu$  ist die normalisierte Partikelhäufigkeit). a)  $x_{\text{Ag}} = 0.04$ ,  $\langle a \rangle = 4.2$ ,  $\langle L \rangle = (17.8 \pm 5)$  nm. b)  $x_{\text{Ag}} = 0.08$ ,  $\langle a \rangle = 6.1$ ,  $\langle L \rangle = (32.2 \pm 4.1)$  nm. c)  $x_{\text{Ag}} = 0.16$ ,  $\langle a \rangle = 10.9$ ,  $\langle L \rangle = (45.9 \pm 6.2)$  nm. d) Durchschnittliche Stäbchen-Anisotropie als Funktion von  $x_{\text{Ag}}$ ;  $\langle a \rangle$  steigt ungefähr linear mit  $x_{\text{Ag}}$  an. Der Einschub zeigt den Anstieg der Nanostäbchen-Ausbeute (definiert als zahlenmäßiger Anteil an stäbchenförmigen Partikeln). Die gestrichelten Linien dienen der Verdeutlichung des Verlaufs.

und die Wachstumsrichtung entlang  $\langle 100 \rangle$  liegt. Dies weist darauf hin, dass [EMIM][ES] eine ähnliche Rolle in der Regulierung der Partikelform spielt wie CTAB in wässriger



**Abbildung 4.** HRTEM von Gold-Nanostäbchen, hergestellt in [EMIM][ES]: a) {111}-Gitterstruktur (Gitterabstand 0.236 nm; Skalierung entspricht 5 nm); b) {100}-Gitterstruktur (Skalierung entspricht 5 nm). Die Bilder belegen die einkristalline Struktur der Nanostäbchen und die primäre Partikelwachstumsrichtung entlang {100}. Der Einschub in (a) verdeutlicht die entsprechenden kristallographischen Richtungen. c) Vergrößerte Ansicht des [010]-Profils, die die Bildung von atomaren Oberflächenstufen entlang der (001)-Kristallfläche verdeutlicht. Pfeile kennzeichnen die Stellen der Oberflächenstufen (Skalierung entspricht 2 nm). d) Ungefährige atomare Positionen, abgeleitet aus Bild (c).

Lösung, bei der das anisotrope Wachstum mit einer höheren Bindungsaffinität des Tensids an den hochenergetischen {100}- und {110}-Kristallflächen in Verbindung gebracht wurde.<sup>[14]</sup>

Die HRTEM-Untersuchungen geben Aufschluss über den Ursprung der eher unregelmäßigen Stäbchenform der in [EMIM][ES] hergestellten Gold-Nanostäbchen. Die Abbildungen 4b und c zeigen eine Profilansicht entlang der [010]-Richtung von Gold-Nanostäbchen, die auf einen löchrigen Kohlenstofffilm aufgebracht sind. Die vergrößerte Profilansicht macht deutlich, dass die „unregelmäßige“ Struktur der {100}-Stäbchenkristallflächen durch atomare Oberflächenstufen verursacht wird (gekennzeichnet durch Pfeile in Abbildung 4c). Ein solche Abweichung von Kristallflächen von Gold-Nanostäbchen von einer „idealen“, atomar ebenen Atomanordnung aufgrund von Oberflächenrelaxations- und Rekonstruktionsprozessen wurde als erstes von El-Sayed und Mitarbeitern an einkristallinen Gold-Nanostäbchen gezeigt, die über elektrochemische Abscheidung in porösen Membranen erhalten wurden.<sup>[20]</sup> Grundsätzlich beschreiben Oberflächenrelaxation und Rekonstruktion Prozesse, durch die atomare Schichten in der Nähe der Oberfläche Abstände (Relaxation) oder Anordnungen (Rekonstruktion) einnehmen, die sich von denen der Atome im Volumenmaterial unterscheiden, um so die freie Energie des Systems zu minimieren. Obwohl Relaxations- und Rekonstruktionsprozesse viel Aufmerksamkeit bei Untersuchungen von planaren Metalloberflächen gefunden haben, wurden die Auswirkungen auf das Wachstum von Nanokristallen nur selten untersucht. Kürzlich konnten Keul et al. das Auftreten einer (1 × 2)-„Missing-Row“-Rekonstruktion an {110}-Kristallflächen von durch Keimwachstum erzeugten Gold-Nanostäbchen nachweisen.<sup>[21]</sup> Die Autoren folgerten, dass die Oberflächenrekonstruktion ein konkurrierender Mechanismus während des Partikelwachstums ist, der den Übergang von anisotropem zu isotropem Wachstum verursacht, wie er in wässrigen Lösungen beobachtet wird.<sup>[21]</sup> Wir nehmen an, dass der Ursprung

der unterschiedlichen Partikelformen von Nanostäbchen aus [EMIM][ES] und aus wässriger Lösung in geringfügigen Unterschieden der spezifischen Bindungsaffinitäten von [EMIM][ES] und CTAB mit den Kristallflächen liegt (vielleicht vermittelt durch die Bildung einer Ag-Adsorptionschicht), wodurch die entsprechenden Oberflächenrekonstruktions- und Relaxationsprozesse variieren. Des Weiteren weisen aus [EMIM][ES] erhaltene Nanostäbchen weit mehr Oberflächenstufen auf den [010]-Kristallflächen auf (siehe Abbildung 4c) als Nanostäbchen aus wässrigem Medium. Dies weist auf eine höhere Effektivität der Oberflächenrekonstruktion in [EMIM][ES]-Lösung hin. Es ist möglich, dass die höhere Defektkonzentration der Oberfläche einen Einfluss auf das Partikelwachstum hat und zu unregelmäßigeren Morphologien führt. Wir merken an, dass es sich hier um eine vorläufige Aussage handelt, da keine umfassende Statistik aus der HRTEM-Untersuchung aufgestellt werden konnte. Generell wird erwartet, dass der Wechsel des Lösungsmittels und des Tensids zusätzlich zu Oberflächenrekonstruktionsprozessen auch einen komplexen und vielschichtigen Einfluss auf den Reaktionsprozess hat, so z. B. auf Diffusionsprozesse und die thermodynamische Triebkraft.

Die hier beschriebene Herstellung stäbchenförmiger Gold-Nanopartikel mit hoher Ausbeute in [EMIM][ES] und in Abwesenheit formgebender Tensiden zeigt neue Möglichkeiten für ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittelsysteme für die Synthese von Nanomaterialien auf. Größe und Form können gesteuert werden, indem man die höhere Bindungsaffinität des Imidazoliumions an geringer besetzte (und daher hochenergetische) Gold-Kristallflächen durch Verwendung schwacher Reduktionsmittel nutzt. Dies könnte z. B. für die Synthese von Gold-Nanostäbchen für biomedizinische Anwendungen von Interesse sein, da hier momentan ein grundlegendes Problem hinsichtlich der Zytotoxizität der formgebenden Stabilisatoren besteht. Erste toxikologische Studien zu Imidazolium-basierten ILs liefern ermutigende Resultate, sodass Syntheseansätze mit ionischen Flüssigkeiten kompatibler mit biomedizinischen Anwendungen sein könnten.<sup>[22]</sup>

## Experimentelles

[EMIM][ES] (99%) wurde von Alfa Aesar bezogen und vor Verwendung im Vakuum bei 60°C 48 h getrocknet. HAuCl<sub>4</sub> (99.99%), AgNO<sub>3</sub> (99.99%), Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (99%), NaBH<sub>4</sub> (99.99%) und Ascorbinsäure (99.9%) wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle Reaktanten lösen sich in [EMIM][ES] nach 1 h Rühren und Erhitzen auf 60°C und bleiben auch nach Abkühlung auf Raumtemperatur in Lösung.

Citratstabilisierte Keimkristalle mit  $\langle d \rangle_1 = (9.4 \pm 3)$  nm wurden durch Zugabe von 0.5 mL Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (50 mM in [EMIM][ES]) zu 5 mL HAuCl<sub>4</sub> (1 mM in [EMIM][ES]) hergestellt. Die Lösung wurde 120 min bei 85°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Partikel mit  $\langle d \rangle_2 = (6.5 \pm 2.1)$  nm wurden durch Zugabe von 0.1 mM NaBH<sub>4</sub> zur Citratlösung in Gegenwart von CTAB (0.3 mM) hergestellt. Partikel mit  $\langle d \rangle_3 = (3.9 \pm 1.6)$  nm wurden durch Zugabe von 0.5 mL NaBH<sub>4</sub> (0.5 mL, 0.2 mM) zu 5 mL HAuCl<sub>4</sub> (1 mM in [EMIM][ES]) in Gegenwart von CTAB (1 mM) bei 0°C hergestellt. Die Lösung wurde 60 min bei 0°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Eine sekundäre Wachstumslösung wurde durch Zugabe von 30 µL Ascorbinsäure (1M in [EMIM][ES]) zu

2.5 mL HAuCl<sub>4</sub>-Lösung (5 mM in [EMIM][ES]) bereitet. Die Zugabe des Reduktionsmittels führt zu einem Farbumschlag von Gelb nach Farblos innerhalb von 60 s, was auf eine vollständige Reduktion von Au<sup>III</sup> zu Au<sup>I</sup> hinweist. Au<sup>I</sup> ist selbst in Gegenwart eines Überschusses an Ascorbinsäure stabil in [EMIM][ES]. Ag<sup>I</sup> wurde durch Zugabe von 0, 12.5, 25 oder 50 µL AgNO<sub>3</sub>-Lösung (40 mM in [EMIM][ES]) zu 2.5 mL Au<sup>I</sup>-Lösung in die Wachstumslösung eingebracht, entsprechend molaren Anteilen  $x_{\text{Ag}} = c(\text{Ag}^{\text{I}})/c(\text{Au}^{\text{I}})$  von 0, 0.04, 0.08 bzw. 0.16. Um das Stäbchenwachstum zu induzieren, wurden bei 25°C unter Röhren 12 µL Keimlösung zu der sekundären Wachstumslösung gegeben.

UV/Vis-Spektroskopie: CARY 500; Transmissionselektronenmikroskopie: JEOL 2000 FX bei 200 kV. Zur Probenpräparation für die TEM wurde eine zehnfach verdünnte Partikellösung tropfenweise auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz aufgebracht. HRTEM: Philips Tecnai bei 200 kV.

Eingegangen am 9. Mai 2008

Online veröffentlicht am 19. August 2008

**Stichwörter:** Formsteuerung · Gold · Ionische Flüssigkeiten · Kristallwachstum · Nanostäbchen

- [1] a) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025; b) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, Y. Xia, N. J. Halas, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 338; c) X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115; d) C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. Alkilany, B. E. Kinard, P. Hankins, *Chem. Commun.* **2008**, 544.
- [2] a) R. Cortesi, E. Esposito, E. Menegatti, R. Gombari, C. Nastuzzi, *Int. J. Pharm.* **1996**, *139*, 69; b) T. Niidome, M. Yamagata, Y. Okamoto, Y. Akiyama, H. Takahashi, T. Kawano, Y. Katayama, Y. Niidome, *J. Controlled Release* **2006**, *114*, 343.
- [3] a) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427; b) J. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228.
- [4] M. C. Kroon, J. van Spronsen, C. J. Peters, R. A. Sheldon, G. J. Witkamp, *Green Chem.* **2006**, *8*, 246.
- [5] a) K. S. Kim, D. Demberelynyamba, H. Lee, *Langmuir* **2004**, *20*, 556; b) R. Tatum, H. Fujihara, *Chem. Commun.* **2005**, 83; c) C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixiera, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011; d) K.-S. Kim, S. Choi, J.-H. Cha, S.-H. Yeon, H. J. Lee, *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1315.
- [6] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026.
- [7] Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten wurden bereits zur Stabilisierung von durch Sputtern abgeschiedenen Au<sup>0</sup>-Partikeln verwendet, allerdings in Abwesenheit von Reduktionsmitteln.<sup>[8]</sup>
- [8] K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, T. Torimoto, *Chem. Commun.* **2008**, 691.
- [9] a) L. Stolberg, J. Lipowski, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *238*, 333; b) A. Iannelli, J. Lipowski, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 675.
- [10] Die bevorzugte Koordination von N-Heterocyclen an Gold-Oberflächen mit niedrigen Atomdichten wurde mit der parallelen Koordination des aromatischen Rings in Verbindung gebracht.<sup>[9]</sup>
- [11] a) V. O. Santos, Jr., M. B. Alves, M. S. Carvalho, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20379; b) H. S. Schrecker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. L. Schrecker, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.
- [12] a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065; b) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1389.
- [13] Der detaillierte Wachstumsmechanismus von anisotropen Partikeln, die mit der in Lit. [12] beschriebenen Methode hergestellt werden, ist noch nicht aufgeklärt. Es wird vermutet, dass die bevorzugte Anbindung des Tensids (CTAB) an hochenergetische Kristallflächen (in Verbindung mit langsamer Wachstumskinetik und der Bildung von Ag-Adsorptionsschichten) zu einem Symmetriebruch führt, der das anisotrope Partikelwachstum des in fcc kristallisierenden Goldes induziert.<sup>[14]</sup>
- [14] a) M. A. El-Sayed, B. Nikooobakht, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957; b) C. J. Murphy, T. K. Sau, *Langmuir* **2004**, *20*, 6414; c) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1389; d) J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzan, S. Carnie, D. J. C. Chan, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 571; e) J. Chen, B. J. Wiley, Y. Xia, *Langmuir* **2007**, *23*, 4120; f) M. Liu, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22192.
- [15] Eine Nanostäbchenbildung wurde auch bei der Herstellung von Keimkristallen in wässriger Lösung mit CTAB als Stabilisator beobachtet.
- [16] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654.
- [17] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Vol. 25, Springer, New York, **1995**, Springer Series in Materials Science.
- [18] N. R. Jana, *Small* **2005**, *1*, 875.
- [19] J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M. J. Yacaman, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3906.
- [20] Z. L. Wang, R. P. Gao, B. Nikooobakht, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5417.
- [21] H. Keul, M. Möller, M. R. Bockstaller, *Langmuir* **2007**, *23*, 10307.
- [22] J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2183.