

# Selbstorganisation von Nanokristallen über orientierte Anlagerung\*\*

Rajesh K. Mallavajula und Lynden A. Archer\*

Kristallwachstum · Nanomaterialien · Nanopartikel ·  
Orientierte Anlagerung · Selbstorganisation

**N**anopartikel mit einem Spektrum an Größen, Formen, Masseverteilungen (z.B. hohle oder Rassel-artige Partikel oder Kern-Schale-Partikel) und Zusammensetzungen sind heutzutage durch nasschemische Routineverfahren herstellbar, beispielsweise durch Sol-Gel-, Solvothermal- und Ionothermal-synthesen oder durch Ansätze mit harten und weichen Templaten.<sup>[1]</sup> Die Selbstorganisation und/oder gerichtete Zusammenlagerung dieser nanoskaligen Bausteine in nützliche organisierte Überstrukturen mit bestimmter Symmetrie und einstellbaren Eigenschaften ist vielversprechend im Hinblick auf bestehende und denkbare neue Anwendungen in der biomedizinischen Diagnostik und Sensorik, der Speicherung elektrischer Energie, in nanoskopischen Rechenmaschinen, Optoelektronik, Photonik und Photovoltaik sowie zur Reinigung von Gasen. Die spontane Zusammenlagerung von Nanostrukturen ist auch aus wissenschaftlicher Sicht von Interesse, weil sie unzählige Möglichkeiten zum Aufbau von Metamaterialien eröffnet, die vergleichbare oder sogar bessere Eigenschaften als aus Atomen/Molekülen bestehende Materialien haben könnten.<sup>[2]</sup> Außerdem lässt sich auf diesem Weg das Zusammenspiel aller fundamentalen Kräfte im festen Zustand untersuchen. In den vergangenen zehn Jahren hat eine Unmenge an neuen Resultaten aus Experimenten<sup>[3–6]</sup> sowie Moleküldynamik- und Monte-Carlo-Simulationen zu einander abstoßenden oder schwach anziehenden Partikeln<sup>[4]</sup> in diesem Interesse bestärkt. Sie bestätigten, dass leicht einstellbare Parameter wie Partikelform, Magnetisierung, Symmetrie, Oberflächenchemie und die Konzentration den Zusammenschluss fördernder Bestandteile unabhängig voneinander herangezogen werden können, um die Reichweite und Stärke der Kräfte zwischen den Partikeln vorzugeben, die das Zusammenlagerungsverhalten bestimmen.<sup>[5]</sup> Aktuelle Ergebnisse zum epitaktischen

Wachstum von Filmen sprechen sogar dafür, dass die Regeln für die Kinetik der Zusammenlagerung von Atomen grundsätzlich auch auf kolloide Bausteine und Nanopartikel übertragbar sind.<sup>[6]</sup>

Die Selbstorganisation in Systemen aus Atomen, Molekülen oder Partikeln wird sowohl durch entropische als auch durch enthalpische Faktoren bestimmt; geordnete Phasen bilden sich dann spontan, wenn dadurch die gesamte Freie Energie eines Systems gesenkt wird. In verdünnten Lösungen geht dieser Ordnungsprozess mit einer Einbuße an Translations- und Orientierungsentropie einher, die typischerweise durch gerichtete Wechselwirkungen mit langer Reichweite aufgewogen wird. Entropieeffekte durch die Partikelform und freibleibende Räume sind für die Zusammenlagerung bei hohen Partikelkonzentration an Bedeutung, doch sie sind normalerweise so klein, dass sie eine durch kurzreichweitige Anziehungskräfte induzierte, zufällige Zusammenlagerung nicht verhindern können. Wegen der großen Zahl an Atomen in jedem Nanopartikel bestimmen aber vorwiegend anziehende enthalpische Kräfte das Bild, sobald sich zwei oder mehr Partikeln in einem Bereich annähern, der dem Van-der-Waals-Radius entspricht ( $R_{vdW} \approx A_H A / 48 \pi a k T$ ; in dieser Gleichung ist  $A_H$  der Hamaker-Koeffizient, und  $A$  und  $a$  sind Partikeloberfläche bzw. -radius). Große thermische Kräfte ( $F_T \approx k T/a$ ), die auf einzelne Partikel in einer Suspension wirken, sorgen auch dafür, dass sich kleine Partikel einander in zufälligen Konfigurationen nähern. Bei den hohen Partikelkonzentrationen, die gewöhnlich für den Aufbau zusammenhängender geordneter Überstrukturen benötigt werden, wirken diese beiden Effekte hinderlich, und es entstehen kinetisch kontrolliert fehlgeordnete Strukturen, die bestenfalls entfernt an Gleichgewichtsphasen eines Systems mit minimaler Freier Energie erinnern. Es bedarf daher eines grundlegenden Mechanismus, der eine selektive Anordnung in den abschließenden Schritten des Zusammenlagerungsprozesses durchsetzt.

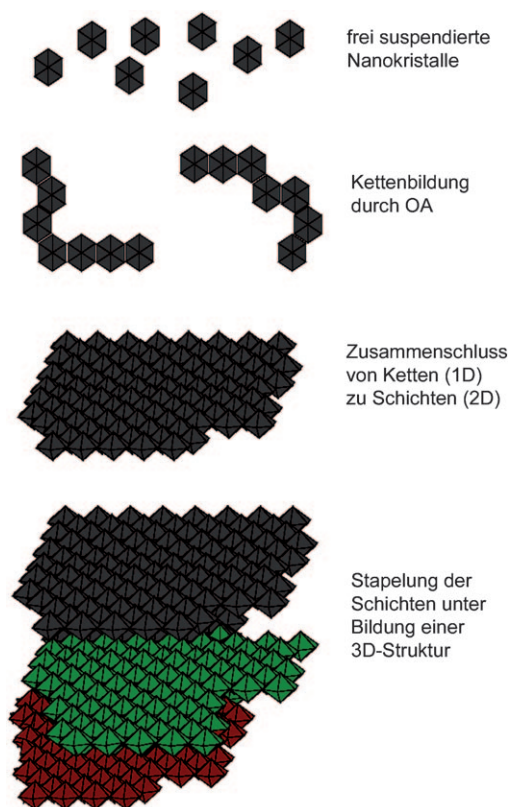
Lou und Mitarbeiter berichten nun in diesem Heft über die Synthese 100 nm großer Nanokristalle aus Hämatit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) unter Bildung organisierter 1D-, 2D- und 3D-Überstrukturen.<sup>[7]</sup> Bemerkenswerterweise blieb die kristallographische Orientierung dieser geordneten Nanopartikelphasen auch über die Partikelgrenzen hinweg in nahezu perfekter Abstimmung; außerdem waren die Aggregate irreversibel verbunden. Diese Art der Zusammenlagerung erinnert an das Wachstum von Kristallen aus viel kleineren Nanokristallen

[\*] Prof. L. A. Archer  
School of Chemical and Biomolecular Engineering  
348 Olin Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)  
Fax: (+1) 607-255-9166  
E-Mail: laa25@cornell.edu  
Homepage: <http://www.cheme.cornell.edu/people/profile/index.cfm?netid=laa25>

R. K. Mallavajula  
School of Chemical and Biomolecular Engineering  
120 Olin Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA)

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation (DMR-1006323) für Unterstützung.

durch orientierte Anlagerung (OA). Nach der Entdeckung durch Penn und Banfield vor über zehn Jahren<sup>[8]</sup> wurde diese OA als grundlegender Prozess des Kristallwachstums eingehend studiert. Vermutlich aggregieren in einem frühen Stadium des Wachstums winzige Kristallite (< 20 nm) spontan, irreversibel und mit fast perfekt abgestimmter Orientierung der Kristallflächen. Die Anlagerung findet dabei hauptsächlich in eine Richtung statt. Üblicherweise verbinden sich die Kristallite über ihre energiereichsten Flächen, sodass durch deren Kombination die Gesamtenergie gesenkt wird (Abbildung 1). Weil die Zusammenlagerung von Partikeln in einer

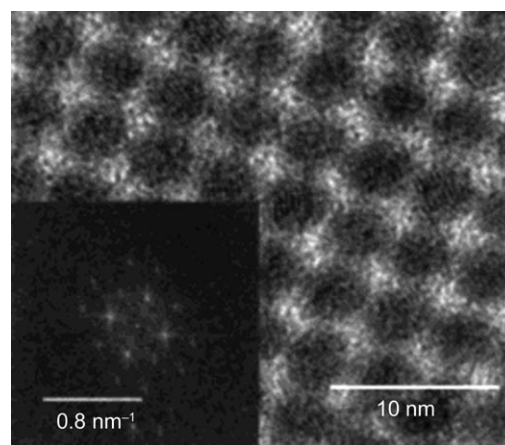


**Abbildung 1.** Aggregation von Nanokristallen durch orientierte Anlagerung. Die beiden oberen Bilder zeigen die zusammenlagernden Partikel in Aufsicht, das unterste Bild ist die Seitenansicht einer Struktur aus mehreren Schichten.

bestimmten Konfiguration energetisch stark begünstigt ist, führt dieser Prozess außergewöhnlich selektiv zu sekundären einkristallinen Strukturen. Im weiteren Verlauf der Kristallisation tritt die OA dann im allgemeinen Modell zugunsten der Ostwald-Reifung in den Hintergrund, bei der größere Kristalle zu Lasten kleinerer Kristalle wachsen, was gewöhnlich mit dem zufälligen Lösen und neuerlichen Abscheiden molekularer Spezies erklärt wird. Die Studie von Lou und Mitarbeitern ist insofern bemerkenswert, als sie andeutet, dass die OA auch in den späten Stadien des Kristallwachstums, wenn bereits größere Kristalle vorliegen, noch der vorherrschende Prozess sein kann. Weil es sich bei der OA um einen enthalpiegetriebenen Vorgang handelt, kann die OA mit nanoskaligen Bausteinen auch als ein aussichts-

reiches Hilfsmittel betrachtet werden, um den spontanen Zusammenschluss problematischer Metalloxid-Vorstufen herbeizuführen.

Die meisten üblichen Verfahren zum Aufbau von organisierten Nanopartikel-Überstrukturen beruhen auf dem druck- und/oder temperaturgesteuerten Verdampfen eines Lösungsmittels aus einer Suspension. Idealerweise soll dieser Prozess die Viskosität des Mediums allmählich erhöhen und das Volumen verringern, das den Primärpartikeln zur Verfügung steht. Infolgedessen verlast das System langsam, wodurch entropieselektierte Strukturen eingefroren werden, die Gleichgewichtsstrukturen in der flüssigen Phase ähnlich sind. Schutzgruppen auf der Oberfläche der Primärpartikeln sorgen für eine ausreichende sterische oder elektrostatische Abstoßung, aus der ein bestimmter Abstand zwischen den Partikeln und folglich eine perfekte Anordnung im Endprodukt resultiert. Nach dieser Methode wurden hoch geordnete 3D-Übergitter aus CdSe-Nanokristallen erhalten (Abbildung 2).<sup>[9]</sup> Ähnliche Ansätze nutzten die Selbstorganisation



**Abbildung 2.** TEM-Bild eines 3D-Übergitters aus CdSe-Nanokristallen in der (100)-Projektion; Einschub: durch Fast-Fourier-Transformation des TEM-Bilds erhaltenes Muster.<sup>[9]</sup>

anderer Nanokristalle in quasikristalline Phasen wie elastische oder glasartige Festkörper mit kurzreichweitiger Positionsordnung und Orientierung. Dieses Schema wurde für unregelmäßig geformte, anisotrope Partikeln angepasst. Dabei erzeugte ein adsorbiertes kationisches Tensid langreichweitige Abstoßungskräfte zwischen Partikeln in Lösung, die einer vorzeitigen Aggregation entgegenwirkten.<sup>[10]</sup> Ein Nachteil all dieser Methoden besteht aber darin, dass abgesehen von den kurzreichweitigen Entropieeffekten, die die Orientierung und Translationsordnung von Partikeln gleichartiger Symmetrie antreiben, kein Mechanismus vorhanden ist, der eine selektive Zusammenlagerung der Nanostrukturen sichert. Eine Selektivität analog zu derjenigen, die spontan beim Zusammenschluss durch OA auftritt, lässt sich für Nanostrukturen auf künstlichem Weg erreichen, indem man Einzelstrang-DNA an die Partikel knüpft und deren Zusammenlagerung durch den Zusatz multifunktionaler Linker mit komplementären DNA-Strängen auslöst.<sup>[11]</sup> Analog zur OA führt die schwächere enthalpische Stabilisierung bei der Bildung von

Aggregaten mit zahlreichen ungepaarten Nucleotiden dazu, dass die Partikel die gewünschten regelmäßigen Überstrukturen einnehmen. Ein klarer Vorteil des Ansatzes von Lou und Mitarbeitern – namentlich im Hinblick auf Anwendungen – liegt darin, dass systemfremde Substanzen wie DNA, schützende Oberflächenliganden, Tenside und Polymere vermieden werden, die sich auf die Partikelkontakte und die Reinheit der erzeugten Überstruktur auswirken.<sup>[12]</sup>

Die von Lou und Mitarbeitern untersuchten  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel haben eine hexagonale Symmetrie, und sie sind über die {110}-Flächen miteinander verbunden. Es lässt sich leicht zeigen, dass sich  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel jenseits einer kritischen Größe ( $a^* > (3kT/4\pi\Delta\rho g)^{1/4} \approx 400\text{ nm}$ ;  $\Delta\rho$  ist die Dichtedifferenz von Partikeln und suspendierendem Lösungsmittel) aus einer wässrigen Suspension im Schwerfeld absetzen. Wir vermuten, dass die untersuchten Primärpartikel sich zunächst in Gruppen zu vier oder fünf aggregieren, die dann absinken und als Keime für die beschriebenen 2D-Schicht- und 3D-Stapelstrukturen dienen. Die Bildung geordneter Strukturen durch OA setzt voraus, dass dieser Mechanismus auch in den späteren Stadien der Kristallisation bestimmend bleibt; folglich sollte sich ein Partikel nach dem anderen an die Keime anlagern. Durch Synthese bei höherer Konzentration und Temperatur wurden stabförmige Primärpartikel erhalten, die uneinheitliche würfelähnliche Gebilde aufbauten; mit fortschreitendem Reaktionsverlauf wurden sich diese Gebilde aber immer ähnlicher. Diese Beobachtung ist typisch für Kristallisationsprozesse, in denen durch Ostwald-Reifung einheitlich geformte Partikel entstehen; allerdings war die kristallographische Orientierung benachbarter Stäbe in den ursprünglichen, uneinheitlichen Würfeln auch hier nahezu perfekt abgestimmt, was auf eine OA hindeutet. Wir sehen in dem dynamischen Charakter von „lebenden“ Nanopartikeln (wie den durch Lou und Mitarbeiter untersuchten), die in einem Medium mit reichlich Synthesestufen entstehen und sich spontan zusammenlagern, einen wichtigen Vorteil

für die Herstellung einkristalliner Strukturen im großen Maßstab mithilfe von OA. Außerdem sind wir davon überzeugt, dass auch andere „lebende“ Nanopartikelsysteme eine OA eingehen können.

Eingegangen am 16. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 22. Dezember 2010

- [1] a) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362; b) X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987.
- [2] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321; E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55.
- [3] Eine Übersicht über frühere Studien zur spontanen Zusammenlagerung von Nanopartikeln: C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [4] S. C. Glotzer, M. J. Solomon, N. A. Kotov, *AIChE J.* **2004**, *50*, 2978.
- [5] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600.
- [6] R. Ganapathy, M. R. Buckley, S. J. Gerbode, I. Cohen, *Science* **2010**, *327*, 445.
- [7] J. S. Chen, T. Zhu, C. M. Li, X. W. Lou, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 650.
- [8] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Z. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751; R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969; R. L. Penn, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12707.
- [9] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868.
- [10] F. M. van der Kooij, K. Kassapidou, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **2000**, *406*, 868.
- [11] E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042; S. Y. Park, A. K. Lytton-Jean, B. Lee, S. Weigand, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2008**, *451*, 553.
- [12] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417; Highlight: S. L. Brock, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7484.