

Selektives epitaktisches Wachstum von Silbernano­plättchen**

Yuxuan Wang und Jiye Fang*

Epitaktisches Wachstum · Nano­plättchen · Formkontrolle · Silber · Oberflächenverstärkte Raman-Streuung

Die Eigenschaften von Metallnanokristallen (metal nanocrystals, NCs) werden nicht nur durch ihre Größe, Zusammensetzung und Struktur bestimmt (z.B. massiv oder hohl), sondern auch durch ihre Form, die einen Einfluss darauf hat, wie Atome auf der Oberfläche angeordnet und koordiniert sind.^[1,2] Edelmetall-NCs mit maßgeschneiderter Form können einzigartige, von den Kristallfacetten abhängige Eigenschaften aufweisen, veranschaulicht durch eine Reihe von Anwendungen, z.B. für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)^[3–7] und in der Katalyse.^[8–10] Da die Form von Edelmetall-NCs üblicherweise durch Polyeder bestimmt wird, die von {111}- und {100}-Facetten umschlossen sind,^[11] ist es für die Formkontrolle unerlässlich, die Entwicklung dieser niedrig indizierten Ebenen zu beeinflussen. Die formkontrollierende Synthese ist in Bezug auf einige Metalle^[12] wie Platin,^[13] Palladium,^[14,15] Gold und Silber^[16–18] bereits gut untersucht, ein wichtiges Ziel bleibt aber, Edelmetall-NCs herzustellen, die von niedrig indizierten Facetten umschlossen sind, und zudem ihren Bildungsmechanismus im Detail aufzuklären.

Zeng, Xia et al. demonstrierten nun eine einfache Methode, das Facetten-abhängige Wachstum (lateral gegenüber vertikal) von dreieckigen Ag-Nano­plättchen zu steuern (Abbildung 1).^[19] Um den Einfluss von Keimbildungsprozessen zu minimieren, wurden vorsynthetisierte dreieckige Ag-NCs als Impfkristalle zur Untersuchung des epitaktischen Wachstums in einem Lösungssystem verwendet. Der wichtigste Befund dieser Arbeit war die Selektivität eines Liganden mit unterschiedlichen Affinitäten für {111}- und {100}-Facetten: So ist Citrat stärker auf {111}- als auf {100}-Facetten verankert, während Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) stärker an {100}- als an {111}-Facetten von Ag-Nano­plättchen bindet. Natriumcitrat (Na₃CA) als eine Citratquelle stabilisiert die

{111}-Facetten von Ag-Nano­plättchen mit einer Kristallwachstumsrichtung parallel zur oberen (unteren) Ebene, was zur Bildung dünner Ag-Plättchen mit zunehmender lateraler Ausdehnung führt. Dagegen begünstigt PVP die {100}-Facetten und fördert so ein Wachstum entlang der vertikalen Richtung, wodurch dickere Ag-Plättchen erzeugt werden. Mit aufeinanderfolgenden Durchgängen von epitaktischem Wachstum wurde gezeigt, dass die Kantenlänge (definiert als größter Abstand über ein Plättchen) und die Dicke der Ag-Nano­plättchen von (45 ± 15) nm auf (5.0 ± 0.5) µm bzw. von (5.0 ± 0.5) nm auf nahezu 200 nm erhöht werden konnten, indem das Wachstum auf eine laterale oder vertikale Weise beschränkt wurde. Während eines vertikalen Wachstumsprozesses wurden die PVP-bedeckten Ag-Nano­plättchen gestaucht und veränderten bei steigendem Flächenverhältnis von {100}- zu {111}-Facetten ihre Dreiecks- in eine Kreisform und gingen schließlich in eine gestauchte gerade Bipyramide über. Im lateralen Modus war das Wachstum dagegen vorteilhafter für die Bildung von dünnen Ag-Plättchen mit einem großen Flächenverhältnis von {111} zu {100}, wenn Na₃CA vorhanden war. Ein derartiger selektiver Wachstumsvorgang konnte mehrfach wiederholt werden, ohne die Kontrolle über die Morphologie zu verlieren.

Da beide Wachstumsarten – abgesehen vom Einsatz verschiedener Modifizierungsreagentien – unter den gleichen Synthesebedingungen abliefen, wurde die Geschwindigkeit des epitaktischen Wachstums von Ag zwischen zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen auch anhand der Volumenänderung abgeschätzt. Es zeigte sich, dass das vertikale Wachstum in Gegenwart von PVP etwa achtmal schneller verlief als in Gegenwart von Citrat, während beim seitlichen Wachstum das Verhältnis der Geschwindigkeiten 1:70 betrug. Insgesamt ergab PVP eine sehr viel niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit als Citrat. Diese Beobachtung ist in Einklang mit einer früheren Theorie zum Wachstum von Ag-Oktaedern,^[20] derzufolge die katalytische Aktivität der vorher an den Seitenflächen vorhandenen Ag-Atome höher als die Aktivität derjenigen sein sollte, die an den flachen Ober- (oder Unter-)Seiten von Ag-Nano­plättchen lokalisiert sind.

Ein wichtiger Punkt ist auch, dass in dieser Arbeit mit der Verstärkung und Abstimmung von SERS-Signalen eine vielversprechende Anwendung demonstriert wurde. Gemäß früheren Vorschlägen sollten sich die SERS-Signale von Ag- oder Au-NCs mithilfe einer dünnen Metallschicht zusätzlich verstärken lassen.^[5–7] Weiterhin wurde vorherge-

[*] Prof. Dr. J. Fang
Department of Chemistry, Materials Science and Engineering-
Program, State University of New York at Binghamton
Binghamton, New York (USA)
Fax: (+1) 607-777-4478
E-Mail: jfang@binghamton.edu
Homepage: <http://chemiris.chem.binghamton.edu/FANG>

Y. Wang
Materials Science and Engineering Program,
State University of New York at Binghamton (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der NSF unterstützt (DMR-0731382).

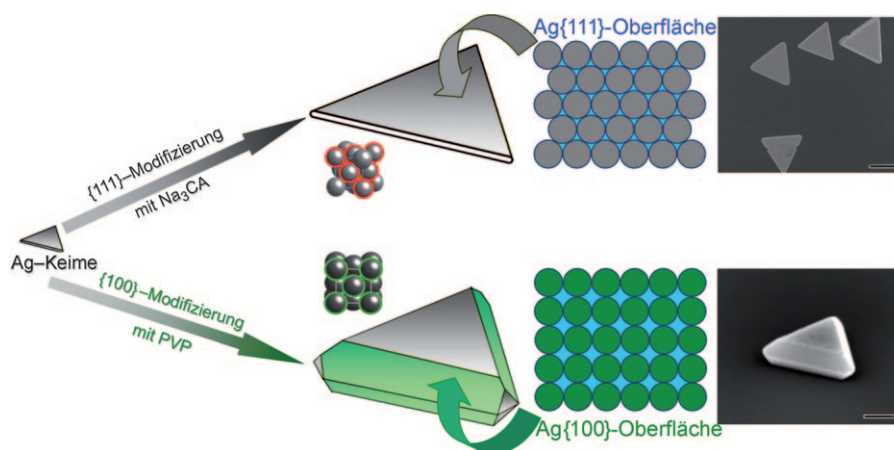


Abbildung 1. Epitaktisches Wachstum von Ag-Nanoplättchen durch zwei Arten der Modifizierung. Maßstabsbalken: 500 (oben) und 200 nm (unten).

sagt, dass eine starke Korrelation zwischen den SERS-Verstärkungsfaktoren (EFs) und der Dicke des Metallsubstrats bestehen sollte.^[21]

Die Ag-Nanoplättchen – als ideale SERS-Substrate mit kontrollierbaren seitlichen Abmessungen – wurden als Träger für 55-nm-Ag-Nanokugeln, die mit 1,4-Benzoldithiol funktionalisiert waren, in der SERS-Untersuchung eingesetzt.^[19] Bei auf 400 nm fixierter Kantenlänge war eine sechsfache Erhöhung der Intensität des SERS-Signals bei 1564 cm^{-1} mit der Zunahme der Dicke der Ag-Plättchen (Substrate) von 18 auf 55 nm zu beobachten; eine weitere Erhöhung der Dicke auf bis zu 100 nm führte nur noch zu einer geringen Verstärkung des SERS-EF. Die Zunahme der Kantenlänge von ungefähr 0.5 auf 1 (oder 2) μm verdoppelte die Intensität des gleichen SERS-Peaks hingegen nur bei einer fixierten Dicke von etwa 20 nm. Noch bedeutsamer war der Befund, dass die SERS-EFs von Ag-Nanokugeln im Allgemeinen fünf- bis dreißigmal verstärkt werden konnten, wenn solche Ag-Nanoplättchen als Ersatz für ein Siliciumwafersubstrat verwendet wurden.

Die hier beschriebene, neue Synthesestrategie kann von großer Bedeutung sein, da sie noch viele weitere Anwendungen finden könnte. Wenn eine (chemische oder elektrochemische) Technik zum epitaktischen Wachstum einer Pt-basierten Legierung auf ober-/unterseitigen {111}-Facetten von Ag-Nanoplättchen zur Verfügung steht, könnte diese Methode – in Anbetracht der Tatsache, dass sich die {111}-Facetten einiger Platinbimetalle wie $\text{Pt}_3\text{Ni}\{111\}$ ^[8,10] durch eine hohe katalytische Sauerstoffreduktionsleistung auszeichnen – beispielsweise einen neuen Zugang zu aktiven Kathodenkatalysatoren für Brennstoffzellen eröffnen.

Eingegangen am 18. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 29. Dezember 2010

- [1] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343–1348.
- [2] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1080–1084.
- [3] J.-H. Lee, M. A. Mahmoud, V. B. Sitterle, J. J. Sitterle, J. C. Meredith, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5654–5663.
- [4] D. Kim, J. Heo, M. Kim, Y. W. Lee, S. W. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 245–248.
- [5] M. K. Kinnan, G. Chumanov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18010–18017.
- [6] K. Kim, J. K. Yoon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20731–20736.
- [7] D. J. Anderson, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13722–13727.
- [8] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493–497.
- [9] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3644–3647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588–3591.
- [10] J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 638–644.
- [11] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153–1175.
- [12] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [13] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732–735.
- [14] Y. Xiong, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3385–3391.
- [15] Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, J. Wang, M. J. Kim, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3665–3675.
- [16] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 454–463.
- [17] Y. Yin, C. Erdonmez, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12671–12673.
- [18] Y. Sun, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3892–3901.
- [19] J. Zeng, X. Xia, M. Rycenga, P. Henneghan, Q. Li, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 258–263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 244–249.
- [20] J. Zeng, Y. Zheng, M. Rycenga, J. Tao, Z.-Y. Li, Q. Zhang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8552–8553.
- [21] F. Le, N. Z. Lwin, J. M. Steele, M. Ka, N. J. Halas, P. Nordlander, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2009–2013.