

# Nanokristallwachstum: mehr Komplexität bei gleichbleibend hoher Symmetrie\*\*

Luis M. Liz-Marzán\*

Kolloide · Kristallwachstum · Materialwissenschaften ·  
Nanopartikel · Nanostrukturen

Professor Soledad Penadés und Profes-  
sor Manuel Martín-Lomas gewidmet

**K**ristallwachstum ist ein komplexer Vorgang, der letztlich von der begrenzten Löslichkeit chemischer Spezies in Lösung verursacht wird. Es gibt vielzählige Wege, um von gelösten Ionen zu festen Kristallen zu gelangen. Kristallographen kennen die Schwierigkeiten, die mit der Erzeugung großer Einkristalle verbunden sind, welche zur Strukturaufklärung z.B. von metallorganischen Komplexen oder Proteinen genutzt werden können. Tatsächlich ist die Steuerung des Kristallwachstums ein entscheidender Faktor bei der Synthese vielzähliger Produkte – dabei gilt es aber, eine große Zahl von Parametern zu berücksichtigen; Beispiele sind die Temperatur oder die Konzentration bzw. das Vorhandensein von Fremdstoffen, die als Keimbildungszentren oder Hemmstoffe wirken können. Ein spezieller Fall ist die Bildung von kristallinen Nanopartikeln, auch bekannt als Nanokristalle. Definitionsgemäß sind Nanokristalle klein, daher besteht das Hauptproblem darin, das Kristallwachstum so zu modulieren, dass es zu einer gewünschten Größe und Morphologie führt. Die präzise Steuerung der Nanokristallmorphologie erfordert oft die Trennung von Keimbildungs- und Wachstumsphase auf solche Weise, dass die Keimbildung abgeschlossen ist, bevor das Wachstum einsetzt, sodass während der Wachstumsphase keine neuen Kristallkeime gebildet werden.

Nanopartikel weisen großenabhängige Eigenschaften auf, was auf ihre räumlich abgeschlossenen Dimensionen zurückzuführen ist. Markante Beispiele sind die optischen und elektronischen Eigenschaften von Metallen und Halbleitern. Bei Halbleitern führt der räumliche Abschluss zur Aufspaltung der Valenz- und Leitungsbänder in diskrete Elektronenzustände, und die Energielücke zwischen HOMO und LUMO vergrößert sich mit abnehmender Nanokristallgröße. Bei Metallen sind ähnliche Effekte zu finden, hinzu kommen lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen oder stark erhöhte katalytische Aktivitäten und Selektivitäten. Neben der

Kristallgröße spielt auch die Form (Anisotropie) eine mindestens ebenso wichtige Rolle für das Auftreten dieser Effekte. Anisotrope Metalle und Halbleiter zeigen überraschende Phänomene, weshalb zahlreiche Synthesemethoden für gestreckte Nanokristalle wie Nanostäbchen und Nanodrähte entwickelt wurden.<sup>[1]</sup> Im Wesentlichen gibt es drei Konzepte, um ein gerichtetes Kristallwachstum zu erreichen: 1) anisotrope Template, 2) flächenspezifische Adsorption und 3) Wachstumskinetik. Nach dem ersten Konzept wurden beispielsweise poröse Membranen wie anodisiertes Aluminiumoxid, aber auch Lösungen von zylindrischen Mizellen als Template zur Bildung von anisotropen Materialien verwendet. Bezuglich des zweiten Konzepts wurde die Adsorption stabilisierender Moleküle („capping“) wie Tenside oder Polymere oft als Ursache dafür genannt, dass bestimmte Kristallflächen schneller als andere wachsen, woraus gerichtetes Wachstum und Anisotropie resultieren. Bei Halbleitern ist dieser Mechanismus gut nachzuvollziehen, da die Kristallformen überwiegend anisotrop sind und sich die Energien der einzelnen Flächen erheblich unterscheiden können. Bei Metallen erscheint dies jedoch schwieriger, aufgrund der isotoneren Gitter und einheitlicheren Oberflächenenergien. Neuere Studien haben gezeigt, dass nicht nur die Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen relevant ist, sondern auch andere in Lösung vorliegende Komponenten wie Gegenionen und Fremdmetallionen maßgeblich beitragen. Die Wachstumskinetik – als drittes Konzept – wird gewöhnlich durch die Art der Vorstufen und somit durch die Art der Reaktionen bestimmt, die an der Entstehung des den Kristall bildenden Materials beteiligt sind, aber auch durch die Gegenwart von Katalysatoren, die diese Reaktionen beeinflussen können. Offensichtlich können diese Konzepte nicht unabhängig voneinander betrachtet werden, da sie eng miteinander verflochten sind.

Obwohl Keimbildung und Kristallwachstum auf recht verschiedenen Zeitskalen ablaufen können, wurde festgestellt, dass erst die vollständige Trennung beider Vorgänge – d.h. Bildung klar definierter Kristallkeime und selektives (durch Impfen eingeleitetes) Wachstum – die Möglichkeit bietet, die Wachstumsbedingungen so genau festzulegen, dass eine empfindliche Steuerung der resultierenden Nanokristallmorphologie gelingt. Wichtig ist, dass bei den Impf-Methoden die Impfkristalle typischerweise eine Doppelrolle spielen, nämlich als Keimbildungszentren und als Katalysatoren, sodass Kristallwachstum ausschließlich an den vor-

[\*] Prof. Dr. L. M. Liz-Marzán  
Bionanoplasmonics Laboratory, CIC biomaGUNE  
Paseo de Miramón 182, 20009 Donostia-San Sebastián (Spanien)  
und  
Ikerbasque, Basque Foundation for Science  
14003 Bilbao (Spanien)  
E-Mail: llizmarzan@cicbiomagune.es

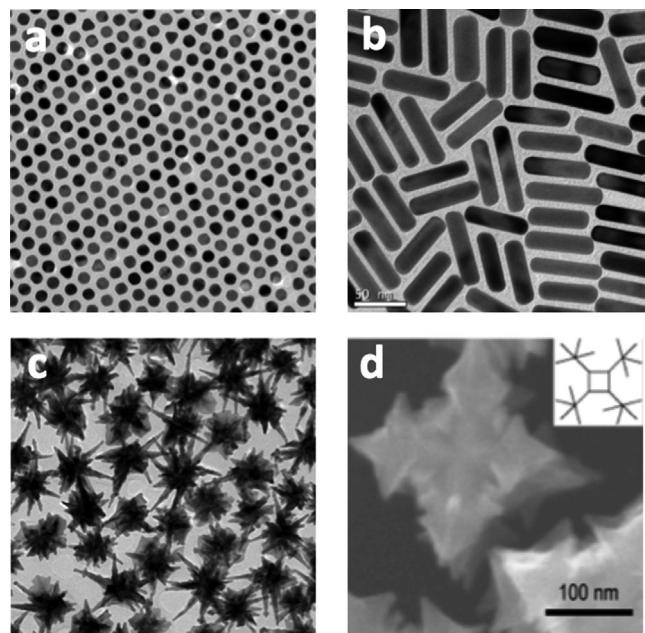
[\*\*] European Research Council (ERC Advanced Grant Nr.267867 Plasmaquo).

handenen Kristallkeimen stattfindet. Dies ist besonders attraktiv im Fall von Metallen, da metallische Impfkristalle die Reduktion zugesetzter Metallsalze mittels schwacher Reduktionsmittel katalysieren können. Viele Beispiele hierfür wurden beschrieben, darunter das bekannte Impfkristallausgelöste Wachstum von Gold-Nanostäbchen, das jedoch noch nicht gänzlich verstanden ist.<sup>[1]</sup>

Mit einem zunehmend besseren Verständnis der am Nanokristallwachstum beteiligten Vorgänge gelang es, auch die morphologische Komplexität zu steigern. Eine Reihe von verzweigten Nanopartikeln wurde beschrieben, darunter Tetrapoden und Multipoden, aber auch „Nanoblumen“ und „Nanosterne“, neben vielen anderen Phantasienamen. Auch hier ist die Steigerung der Komplexität leichter bei Halbleitern zu realisieren, da z.B. Chalkogenide wie CdSe unterschiedliche kristalline Formen ausbilden können. So kann ein tetraedrischer Zinkblende-Kern als Impfkristall für das Wachstum von vier Wurtzit-Armen aus den vier äquivalenten (111)-Flächen dienen.<sup>[2]</sup> Obwohl auch einige verzweigte Metall-Nanopartikel erhalten wurden (von Bipyramiden bis zu Nanosternen mit mehreren stark spitz zulaufenden Armen), war in praktisch allen Berichten der Ursprung der Verzweigung unklar.<sup>[3]</sup> Für die rationale Entwicklung von Metall-Nanostrukturen ist diese Unkenntnis hinderlich.

Interessanterweise können klassische Konzepte der Chemie auf die Entwicklung von Nanopartikelsynthesen angewendet werden.<sup>[4]</sup> Beispiele umfassen die gerichtete Selbstorganisation (wobei Nanopartikel analog als künstliche Atome betrachtet werden), aber auch Konzepte der Molekülsynthese, z.B. bei der Synthese von chiralen Nanostrukturen oder der Verwendung von Schutzgruppen zur Synthese von Janus-Nanopartikeln. Das ideale molekulare Modell für verzweigte Nanopartikel wären Dendrimere,<sup>[5]</sup> bei denen die Verzweigung durch funktionelle Gruppen bewirkt wird, die von einer Generation auf die nächste übertragen werden, sodass eine hochsymmetrische Geometrie resultiert. So einfach das Konzept erscheinen mag, so schwierig ist dessen Umsetzung zur Synthese kolloidaler Nanokristalle. Selbst bei Chalkogenid-Halbleitern wäre eine äußerst empfindliche Steuerung erforderlich, um den Grad an Perfektion zu erreichen, der bei organischen Dendrimeren vorliegt.<sup>[2b]</sup> Angesichts des bereits hohen Perfektionsgrades, der in der Synthese von Metall-Nanokristallen mit regulärer (platonischer) Geometrie erreicht wurde,<sup>[4]</sup> sollte die Grundlage geschaffen sein, um auch die präzise Synthese von anisotropen Metall-Nanokristallen zu erforschen. Eine Voraussetzung ist, dass wir über geeignete chemische Reaktionen für das ortsselektive Wachstum nachfolgender „Dendrimer-Generationen“ verfügen.

Die Gruppe von Skrabalak veröffentlichte vor kurzem eine elegante Methode, um im Verlauf eines keimvermittelten Wachstums von Metall-Nanokristallen eine Verzweigung herbeizuführen.<sup>[6]</sup> Die Methode basierte auf der Koreduktion zweier Metallsalze – in diesem Fall  $\text{HAuCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  –, und es wurde beobachtet, dass an den Eckpunkten der ursprünglichen Impfkristalle ein selektives Kristallwachstum stattfindet, das in einer gleichmäßigen Verzweigung resultiert. Der genaue Mechanismus wurde nicht aufgeklärt, aber es gibt eine klare Analogie zum anisotropen Wachstum von



**Abbildung 1.** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln ansteigender Komplexität: a) Kugeln, b) Stäbchen, c,d) verzweigte Nanokristalle niedriger (c) und hoher (d) Symmetrie. Maßstab in (a)–(c): 50 nm. Abdruck von (d) aus Lit. [7].

Gold-Nanostäbchen, wo die Gegenwart von Silberionen entscheidend für die effektive Nanostäbchenbildung ist. Die gleiche Arbeitsgruppe wendete diese Methode nun in sequenzieller Weise an, um dendrimerartige Nanokristalle mit hierarchischer Verzweigung zu erhalten (Abbildung 1).<sup>[7]</sup> Das aus jedem Koreduktionsschritt resultierende Produkt wird als Kristallkeim für das Wachstum der nächsten Generation genutzt, und die Verzweigung setzt sich bis mindestens zur dritten Generation vollkommen kontrolliert fort. Obwohl dies die bisher einzige Demonstration dieses Konzeptes darstellt, darf man davon ausgehen, dass durch einfaches Variieren verschiedener Reaktionsparameter ein breites Spektrum von Nanostrukturen zugänglich sein wird. In Frage kommenden Parameter sind z.B. die Morphologie des Kristallkeims, der Reaktionsfortschritt in jeder Generation oder die Zusammensetzung, definiert durch die Art der Kristallkeime und der koreduzierten Metalle. Man könnte argumentieren, dass die Methode grundlegend dadurch eingeschränkt ist, dass in jeden einzelnen Nanokristall zwei Metalle eingebaut werden, sodass die resultierenden Eigenschaften unvermeidlich beeinflusst werden. Das gleiche Argument kann aber auch als Vorteil gesehen werden, da sich die Möglichkeit bietet, mehrere Funktionalitäten gleichzeitig zu nutzen – z.B. die Plasmonenresonanz von Gold zusammen mit der hohen katalytischen Aktivität und spezifischen Adsorption von Palladium. Tatsächlich wurde gezeigt, dass solche Kombinationen zum hochempfindlichen plasmonischen Nachweis von Wasserstoffgas genutzt werden können.<sup>[8]</sup>

Als wichtigstes Fazit bleibt, dass wir aufgeschlossen sein sollten für die unzähligen Möglichkeiten, die die Anwendung klassischer Konzepte der Chemie für das breite Feld der Nanokristallsynthese bieten kann. Obwohl wir schon weit

gekommen sind, vermögen uns neue Entdeckungen immer noch in Erstaunen zu versetzen – z. B. diejenige, dass wir unter Beibehaltung sehr hoher Symmetrie die Komplexität auf der Nanometerskala steigern können.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3860–3861  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3930–3932

- [1] S. E. Lohse, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1250–1261.
- [2] a) L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700–12706; b) H. Li, A. G. Kanaras, L. Manna, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1387–1396.
- [3] A. Guerrero-Martínez, S. Barbosa, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 118–127.

- [4] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62–108.
- [5] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157.
- [6] C. J. DeSantis, A. A. Peverly, D. G. Peters, S. E. Skrabalak, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2164–2168.
- [7] R. G. Weiner, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1181–1184; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1197–1200.
- [8] M. E. Nasir, W. Dickson, G. A. Wurtz, W. P. Wardley, A. V. Zayats, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3532–3537.

Eingegangen am 8. Dezember 2014  
Online veröffentlicht am 16. Februar 2015