



## 3D-Anordnung anorganischer kolloidaler Nanokristalle zu Gelen und Aerogelen

Vladimir Sayevich, Bin Cai, Albrecht Benad, Danny Haubold, Luisa Sonntag, Nikolai Gaponik, Vladimir Lesnyak\* und Alexander Eychmüller

**Abstract:** Wir stellen in dieser Arbeit eine effiziente Anordnungsstrategie verschiedener elektrostatisch stabilisierter Halbleiternanokristalle (NK) vor, welche sich über geeignete Ionen zu einem mehrfach verzweigten Gelnetzwerk verbinden. Diese rein anorganischen, ungeordneten 3D-Strukturen profitieren von starken interpartikulären Wechselwirkungen, was in einem verbesserten Ladungstransport zwischen verschiedenen NK, mit unterschiedlichen Morphologien, Zusammensetzungen, Größen sowie funktionalisierten Liganden resultiert. Darüber hinaus weisen die erhaltenen getrockneten Gelmonolithe (Aerogelen) eine hochporöse Netzwerkstruktur auf, ohne dass dabei die Quantenbeschränkung der Baueinheiten beeinträchtigt wird. Insbesondere anorganische Halbleiter-aerogele, wie hier aus kolloidalen, 4.5 nm großen CdSe-NK aufgebaut, die anschließend mit Iodidliganden modifiziert und über  $Cd^{2+}$ -Ionen verbrückt wurden, zeigen eine große spezifische Oberfläche von  $146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Kolloidale Halbleiternanokristalle (NK) wecken aufgrund ihrer guten Größen- und Oberflächenkontrolle ein enormes Interesse in Naturwissenschaft und Technik, da die optischen, elektrischen oder magnetischen Eigenschaften vielseitig beeinflussbar sind.<sup>[1]</sup> Das Übertragen dieser spezifischen Charakteristika durch Selbstanordnung in 3D-Überstrukturen schafft nicht nur eine Verbindung zwischen Makro- und Nanowelt, sondern etabliert auch völlig neue Eigenschaften als Folge der kollektiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.<sup>[2]</sup> Dies konnte bereits anhand aufgebauter Gele und Aerogelen mit unterschiedlichen NK demonstriert werden.<sup>[3]</sup>

Heutzutage ist die Anordnung einer Vielzahl an Nanopartikeln, insbesondere für Edelmetall- und Halbleiter-NK, mit funktionalisierten ungeordneten Strukturen unter Beibehaltung der nanoskaligen Eigenschaften gut erforscht. Nichtdestotrotz müssen die resultierenden Gele häufig weiterbehandelt werden, damit diese für die gewünschte Anwendung einsetzbar sind. Die Oberflächenmodifikation der NK spielt bei der Herstellung solcher funktionalisierten Gele eine entscheidende Rolle. Zur Stabilisierung werden meist verschiedene organische Moleküle während der kolloidalen

Synthese der Nanopartikel eingesetzt. Diese Liganden führen schlussendlich zu einem größeren Anteil an organischen Bestandteilen innerhalb der Gelstruktur und infolgedessen zu einer eingeschränkten Zugänglichkeit der aktiven NK-Oberfläche. Letzteres ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Anwendung dieser Materialien, insbesondere als Katalysatoren. Jedoch können durch weitere Behandlungsschritte der nassen NK-Gele Nebenprodukte aus den organischen Liganden entstehen, die wiederum zu unerwünschten Veränderungen der Eigenschaften des finalen Materials führen.

Als effiziente Alternative bietet es sich an, die organischen Moleküle durch kürzere und günstigere anorganische Liganden an der NK-Oberfläche zu ersetzen. Bedingt durch die elektrostatische Stabilisierung wird der Einsatz polarer Lösungsmittel begünstigt. Diese neuartigen Liganden haben eine große Affinität zur NK-Oberfläche, wobei die elektronische Struktur und photophysikalischen Charakteristika der NK erhalten bleiben.<sup>[4]</sup> Darüber hinaus ermöglicht die Vielfalt an potentiellen anorganischen Spezies eine Steuerung vieler Eigenschaften, beispielsweise den dominierenden Ladungsträger sowie dessen Mobilität, die Photolumineszenz (PL) und die katalytische Aktivität.<sup>[5]</sup> Außerdem weisen diese eng gepackten NK-Festkörper, wenn geeignete anorganische Liganden verwendet werden, starke Kopplungen und dadurch extreme elektronische Merkmale auf. Diese großen Wechselwirkungen können entscheidend für die zukünftige Halbleitertechnologie sein.<sup>[4a,6]</sup>

Dies motivierte uns, neue Methoden zur Herstellung von ungeordneten 3D-Strukturen aus anorganisch modifizierten NK zu entwickeln. Dazu wurden umfangreiche Materialstudien der rein anorganischen Halbleiter-NK bezüglich unterschiedlicher Morphologien, Zusammensetzungen, Größen und Funktionalisierungsliganden der Baueinheiten in Hinblick auf die Bildung rein anorganischer Gele angefertigt. Es wurden insbesondere sphärische NK, Nanostäbchen und Nanoplättchen eingesetzt.

In letzter Zeit entwickelte unsere Gruppe Strategien wie die schonende und gut kontrollierbare Destabilisierung von NK-Kolloiden<sup>[7]</sup> und deren Verknüpfung durch Komplexbildung von geeigneten Metallionen,<sup>[8]</sup> um mehrfach verzweigte, offene Netzwerke aufzubauen. Während der Vorarbeiten zu diesem Thema berichtete bereits die Gruppe um Milliron über die erste erfolgreiche Synthese von rein anorganischen Gelen. Diese basierten auf CdSe-NK mit  $[Ge_2Se_6]^{4-}$ -Oberflächengruppen, die durch Koordination an  $Pt^{2+}$ -Ionen miteinander verbunden wurden.<sup>[9]</sup> Durch diese Herangehensweise können jedoch optoelektronische Merkmale der NK beeinträchtigt werden. Außerdem muss ein potentieller Kationenaustausch mit den verbrückenden Ionen berücksichtigt

[\*] V. Sayevich, B. Cai, A. Benad, D. Haubold, L. Sonntag, Prof. N. Gaponik, Dr. V. Lesnyak, Prof. A. Eychmüller  
Physikalische Chemie und Center for Advancing Electronics Dresden (cfaED), TU Dresden  
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Germany)  
E-Mail: vladimir.lesnyak@chemie.tu-dresden.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600094> zu finden.

werden, was zu unerwünschten Modifikationen innerhalb der NK im Gel führt.

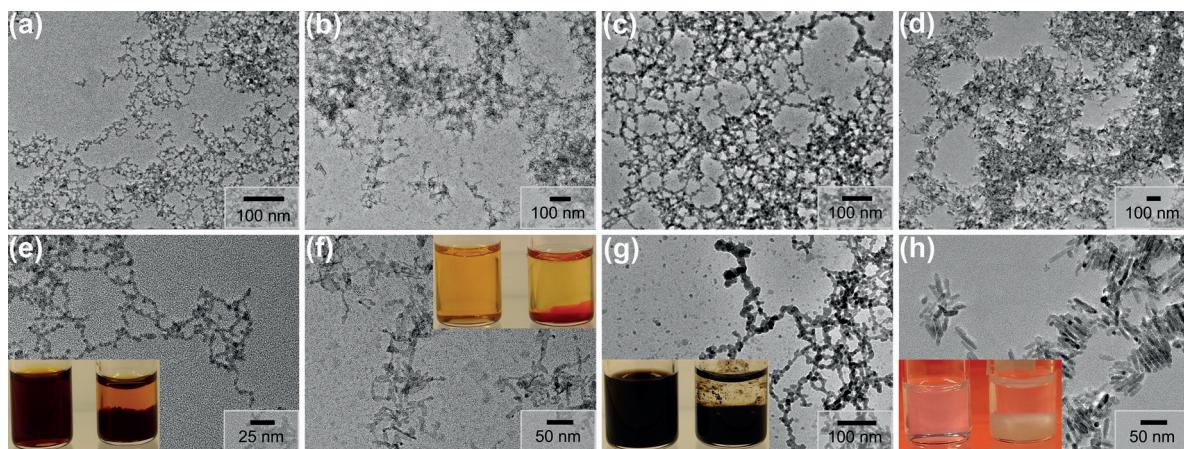
In diesem Bericht wurden sowohl sphärische CdSe-, PbS-, PbSe- und ZnO-Halbleiter-NK mit einer engen Größenverteilung, als auch CdSe-Nanoplättchen und ZnO-Nanostäbchen genutzt, die mit typischen langkettigen, isolierenden organischen Liganden stabilisiert wurden. (Genaue Parameter der einzelnen Synthesen werden in den Hintergrundinformationen vorgestellt.) Anschließend wurden die Moleküle vollständig durch verschiedene anorganische Liganden, beispielsweise  $S^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ , Ga-I- und In-Cl-Komplexe, ersetzt. Aufgrund der nukleophilen Natur und der hohen Affinität zur NK-Oberfläche wird die elektrostatische Stabilisierung der Partikel in einem weiten Konzentrationsbereich des polaren Lösungsmittels *N*-Methylformamid (MFA) unterstützt. Der Ligandenaustausch zu anorganisch stabilisierten NK beeinflusst jedoch nicht die Größe, Form und Größenverteilung der ursprünglichen Partikel, was anhand von transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen gezeigt wird (Abbildung SI1). Ebenfalls konnte durch Aufnahme von Absorptionspekten der modifizierten NK dasselbe exzitonische Verhalten nachgewiesen werden (Abbildung SI2). Die vollständige Umfunktionalisierung wurde wie in früheren Studien mithilfe von Infrarotspektroskopie untersucht. Die für organische Liganden signifikanten C-H-Streckschwingungen (2700 bis 3000 cm<sup>-1</sup>) tauchen nach der anorganischen Modifikation nicht mehr auf, womit ein vollständiger Austausch bestätigt wird (Abbildung SI3).<sup>[4c,10]</sup> Um die erfolgreiche Funktionalisierung der NK-Oberfläche nachzuweisen, wurden des Weiteren elektrophoretische Messungen durchgeführt. In diesem Zusammenhang spiegeln die gemessenen Werte charakteristische elektrokinetische Potentiale ( $\xi$ ) und damit verbundene Oberflächenladungsdichten wider (Abbildung SI4, Tabelle SI1).

Im Folgeschritt wurden die kolloidalen NK zu einem 3D-Netzwerk angeordnet. Für die Herstellung poröser und mehrfach verzweigter Gele war die Wahl des Salzes mit einem geeigneten Kation von entscheidender Bedeutung. Diesbezüglich berichtete die Gruppe um Talapin, dass Cd<sup>2+</sup>-

Ionen unter der Vielzahl an untersuchten Kationen die größte Affinität zu S<sup>2-</sup>-modifizierten CdSe-NK aufweisen, was wiederum zur stärksten Oberflächenladungsinversion führt.<sup>[5]</sup> Wir nehmen deswegen an, dass die chemische Ähnlichkeit zum jeweiligen Ion während dieses Prozesses entscheidend ist. Aus diesem Grund wurden für die Gelierung der anorganisch funktionalisierten CdSe-, PbSe- und ZnO-NK die wasserfreien Acetatsalze von Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> bzw. Zn<sup>2+</sup> verwendet. Darüber hinaus können auch andere Salze mit schwach nukleophilen Anionen, beispielsweise Nitrate und Perchlorate, eingesetzt werden, sodass auf organische Komponenten vollständig verzichtet wird. Obwohl mit diesen Salzen erfolgreiche Gelierungen von CdSe(I<sup>-</sup>)-NK durchgeführt wurden, sind durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in den genutzten Lösungsmitteln (oder Lösungsmittelgemischen) Vergleichsstudien hinsichtlich der Vernetzung der verschiedenen NK nicht möglich (siehe Hintergrundinformationen). Nicht zuletzt lässt sich, wie bereits in früheren Arbeiten unserer Gruppe gezeigt, diese Vernetzungsmethode ebenfalls mit weiteren Kationen durchführen.<sup>[8b]</sup>

Um die durch Metallionen unterstützte Anordnung von CdSe(I<sup>-</sup>)-NK auszulösen, wurde in einer 3 mg mL<sup>-1</sup> NK/MFA-Dispersion mittels einer 0.2 M Cadmiumacetatlösung eine Konzentration von 20 mM Cd<sup>2+</sup> eingestellt. Allgemein wurde diese Herangehensweise für die Gelierung anderer NK mit entsprechenden Ionen genutzt, jedoch hingen die Vernetzungseffizienz sowie die Geschwindigkeit stark von der Partikelkonzentration, Größe, Morphologie und Oberflächenladungsdichte ab (Abbildung 1, Tabelle SI2).

Beide Konzentrationen, sowohl die der verbrückenden Kationen als auch der NK, spielen eine wichtige Rolle zur Bestimmung der Kinetik während der Netzwerkbildung und der daraus resultierenden Strukturen. Die Verringerung einer oder gar beider Konzentrationen führte selbst nach Monaten zu keiner Destabilisierung. Demgegenüber führte die Erhöhung der Cd<sup>2+</sup>- oder der NK-Konzentration zu einer schlagartigen Fällung zu einem dichten Sediment. Erst durch Einstellen des passenden Verhältnisses von Kation und NK wurde innerhalb einer Woche ein Gel erhalten, das 80 % aller NK enthält.



**Abbildung 1.** TEM-Aufnahmen verschiedener rein anorganischer NK-Gele, hergestellt mit geeigneten Gegenionen: CdSe(I<sup>-</sup>)-NK/Cd<sup>2+</sup> (a,e); CdSe-Nanoplättchen(I<sup>-</sup>)/Cd<sup>2+</sup> (b,f); PbSe(I<sup>-</sup>)-NK/Pb<sup>2+</sup> (c,g); ZnO-Nanostäbchen(F<sup>-</sup>)/Zn<sup>2+</sup> (d,h). Die eingefügten Photographien zeigen jeweils die zugehörigen NK-Dispersionen vor (links) und nach (rechts) der Gelierung.

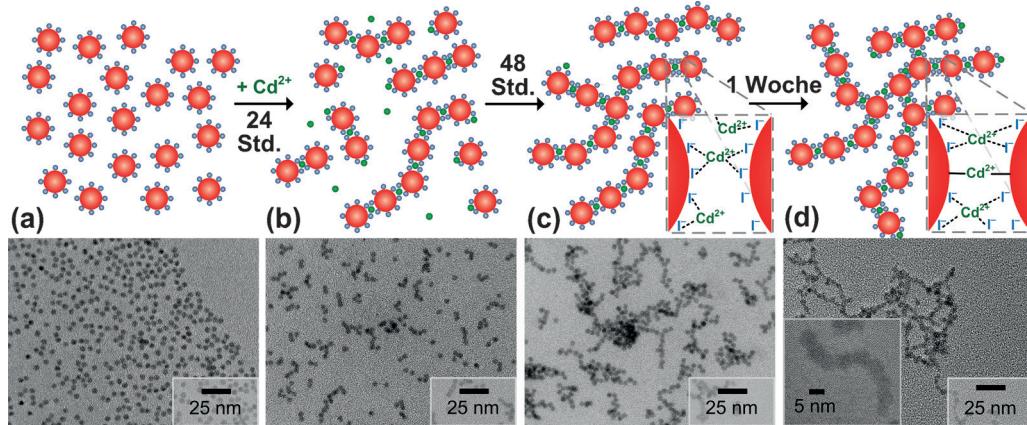
An dieser Stelle zeigt sich der große Vorzug der geladenen, rein anorganischen NK als Baueinheiten, denn durch den Einsatz geeigneter Gegenionen können einfach verbrückte Makrostrukturen aus NK mit unterschiedlicher Größe, Zusammensetzung, Morphologie und gleicher Ladung erhalten werden (Abbildung SI5). Zur besseren Veranschaulichung des Mechanismus dienen beispielhaft S<sup>2-</sup>-modifizierte CdSe-NK, die durch Cd<sup>2+</sup> ladungsinvertiert werden, sprich positiv geladen werden, in unserer Schreibweise CdSe(S<sup>2-</sup>)(Cd<sup>2+</sup>). Diese Partikel lassen sich im Anschluss durch Zusatz von verbrückenden S<sup>2-</sup> wiederum gelieren. Die Ursache liegt im metastabilen Verhalten (in Hinblick auf den Festkörper) der eigentlich lyophoben NK, die sich lediglich stabil im kinetischen Sinne in der Lösung befinden. Die Kinetik der Gelierung (Koagulation) wird hauptsächlich durch die Überwindung der Potentialbarriere zwischen den NK bestimmt, welche in diesem Fall aus der gegenseitigen Abstoßung der NK resultiert. Nach der Zugabe des Vernetzungsreagens adsorbieren die Kationen an einigen Facetten der NK-Oberfläche, die negativ geladen ist, wodurch die Anziehungskräfte zunehmen. Zusätzlich sollte das effektive Verbrücken gleichzeitig mit einer Ladungsneutralisation einhergehen, sodass ausreichend freie Stellen zwischen benachbarten Partikeloberflächen entstehen und sich diese dann über Adsorption an den positiv geladenen Bereichen miteinander verbinden können. Dabei ist eine Verbrückung über mehrere Punkte erwünscht. Stabile Lösungen werden begünstigt, wenn einerseits die Konzentration der NK gering ist, wodurch die Stoßwahrscheinlichkeit der Partikel sinkt, und andererseits wenn die Konzentration an Gegenionen hoch ist. In diesem Fall kann sich die Oberflächenladung umkehren, und dies resultiert in wieder stabilisierten Partikeln. Dagegen führen hohe NK und Ionenkonzentrationen zu kompakten und dichten Aggregaten, die durch eine hohe durchschnittliche Zahl an verbrückenden Kationen pro Partikel zusammengehalten werden.<sup>[5]</sup> Deshalb sind optimale Konzentrationen von NK und Gegenionen von entscheidender Bedeutung, um offenporige Strukturen zu erzielen. Während der voranschreitenden Gelierung ändert sich auch ständig die lokale Koordinationsumgebung der verbrückten Ionen innerhalb des Netzwerkes, die von Umlagerungen und Verstärkungen der Bindungen zwischen den Struktur-

einheiten begleitet werden. Dieser Prozess ist als Altern bekannt; er hängt von der Natur der Struktureinheiten, der Liganden, der Konzentration, Oberflächenladung und andrem ab und verläuft je nach Probe unterschiedlich (Tabelle SI2).

Die Alterungszeit ist für die hier vorgestellten Gelsysteme von größter Bedeutung, da diese keine große Komplexierungsfähigkeit besitzen. Es liegt die Vermutung nahe, dass während des Alterns die NK zu einem stabilen Netzwerk verschmelzen und dadurch die stark kovalenten Bindungen wie I-Cd-I und Se-Cd-Se ersetzt werden (Abbildung 2). Dass es sich um einen irreversiblen Vorgang handelt, wurde durch den Einsatz starker Komplexbildner (EDTA oder dessen Salze) und der ausbleibenden Redispersierung der Gelstruktur unter Zerfall in die einzelnen NK nachgewiesen. Darüber hinaus ließ sich die Gelierung von CdSe(I<sup>-</sup>)-NK auch mit anderen Kationen wie Pb<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> auslösen, obgleich sich die Kinetik und die optischen Eigenschaften der entstehenden Netzwerke von denen der Cd<sup>2+</sup>-verbrückten Gele unterschieden.

Aufgrund des starken Zusammenhangs zwischen kolloidaler Stabilität der geladenen NK und deren Elektrolytkonzentration (beschrieben in der Schulze-Hardy-Regel) untersuchten wir in einem weiterem Experiment CdSe(I<sup>-</sup>)-NK in einer 60 mM NaOAc-Lösung, welche die gleiche Ionenstärke hat wie eine 20 mM Cd(OAc)<sub>2</sub>-Lösung. Es wurde jedoch keine Aggregation der NK festgestellt, was ein Ausfällen der Partikel bedingt durch die steigende Ionenstärke widerlegt und damit die Verbrückung über Cd<sup>2+</sup> bestätigt. Nichtsdestotrotz wurde die mögliche Gelbildung bei Änderungen von Ionenstärke, Dielektrizitätskonstante und Temperatur als Parameter der Oberflächenladungsdichte und der Größe der elektrischen Doppelschicht in Betracht gezogen.

Ferner wurde die Aggregation von CdSe(I<sup>-</sup>)-NK mittels TEM verfolgt. Anfangs reihen sich die NK zu Ketten auf (nach 24 h), mit anschließender Verzweigung und Bildung höherer fraktaler Aggregate (48 h), welche die Baueinheiten für das nach einer 1 Woche erhaltene, stark verbrückte Netzwerk darstellen (Abbildung 2, Abbildung SI6). Die NK weisen innerhalb der Gelstruktur eine zufällige Orientierung auf, was mithilfe von hochauflösenden TEM-Aufnahmen (Abbildung 2d, Abbildung SI7) bestätigt wird. Zukünftig



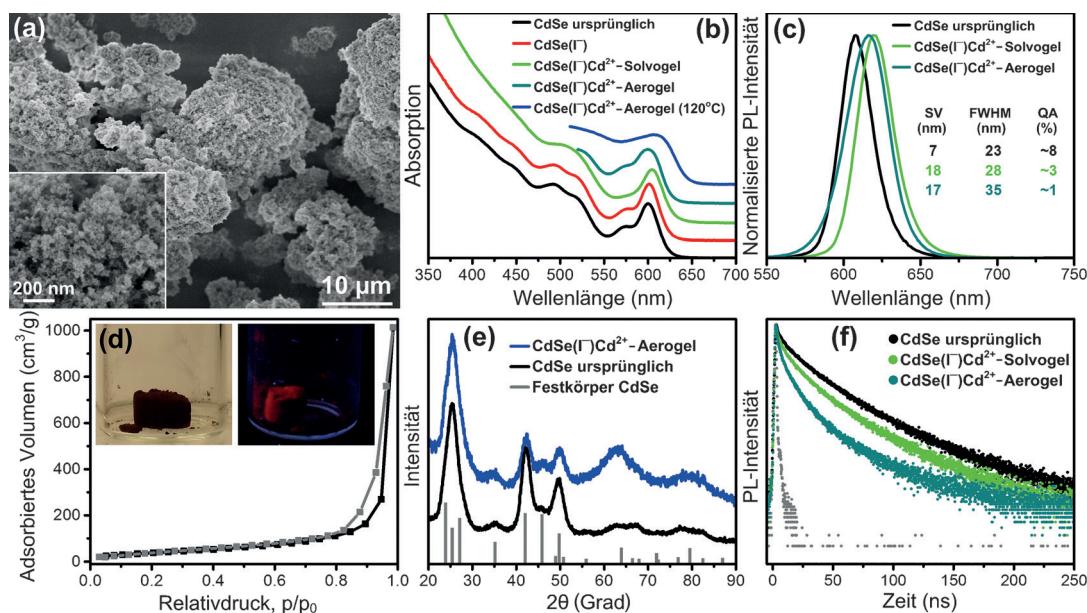
**Abbildung 2.** Schema zur Gelierung von CdSe(I<sup>-</sup>)-NK (a) nach 24 h (b), 48 h (c) und 1 Woche (d) nach der Zugabe von verbrückenden Cd<sup>2+</sup>-Ionen und dazugehörige TEM-Aufnahmen.

werden ausführliche Studien benötigt, um die Triebkraft und deren spezifischen Einzelbeiträge aufzuklären. Auf diese Weise wird ein besseres Verständnis über den Gelierungsprozess gewonnen. Für das gesamte Wechselwirkungspotential ließen sich dann Rechnungen auf der Grundlage der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)-Theorie anstellen, die bereits auf ladungsstabilisierte Au-NK angewendet wurde.<sup>[11]</sup> Anderweitig kommt es zu Veränderungen der exzitonischen Merkmale im Vergleich zu scheinbar identischen, auf CdSe-NK basierten Solvogelen. Die anorganische Funktionalisierung bewirkt jedoch komplexe Wechselwirkungen zwischen NK, anorganischen Liganden und Verbrückungsliganden in der zusammengelagerten Struktur. Diese Wechselwirkungen sind nicht rein elektrostatischer Natur, wie ausschließlich in der DLVO-Theorie beschrieben, und könnten daher völlig neue Anwendungsfeldern eröffnen(Abbildung SI2).

Um die Aerogele aus dem nassen CdSe-NK-Gel zu erhalten, wurde zunächst MFA durch Aceton ausgetauscht, gefolgt von einer überkritischen Trocknung des Solvogels, die vergleichbar mit der bereits veröffentlichten Präparationstechnik ist.<sup>[7b]</sup> Dadurch wird die feine Nanostruktur vor dem Kollabieren bewahrt und es wird ein selbsttragender Aerogelmonolith erhalten, wie in den rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen erkennbar ist (Abbildung 3a). Zudem werden die Absorptionsspektren, die stationären und zeitaufgelösten PL-Spektren der CdSe-NK vor und nach der Oberflächenmodifikation mit  $I^-$  sowie das CdSe( $I^-$ )/Cd<sup>2+</sup>-Solvogel in MFA und das daraus erhaltene Aerogel vor und nach der Aktivierung im Vakuum (bei 120°C für 24 h, diese Probe wurde weiter für die BET-Messung genutzt) gezeigt (Abbildung 3b,c,f).

In allen Fällen werden die exzitonischen Merkmale, abgesehen von kleinen Verschiebungen und Verbreiterungen der Peaks, beibehalten. Dies gilt besonders für das CdSe-Aerogel. Zuerst wird die PL nach dem Ligandenaustausch mit Iodid vermindert und danach im Solvogel erneut erhöht. Dabei spielen die Cd<sup>2+</sup>-Ionen eine Rolle als Vernetzungs- und Passivierungsreagens. Auf diese Weise werden durch Anionen verursachte strahlunglose Übergänge unterdrückt (Quantenausbeute (QA) ≈ 3%). Im gleichen Zuge kommt es zu einer Rotverschiebung des Maximums im PL-Spektrum (um 18 nm), wahrscheinlich bedingt durch den bevorzugten Exzitonenergietransfer vom kleinen (Donor-) zum größeren (Akzeptor-) NK. Bei zu starkem Waschen treten kleine Verschiebungen zu höheren Energien, geringe Peakverbreiterungen und eine Abnahme der PL (QA ≈ 1%) durch eine partielle Oberflächenätzung, Ligandendesorption und breitere Größenverteilung auf. Diese Veränderungen in der QA stimmen gut mit den zeitaufgelösten PL-Daten überein. Die Verringerung der PL-Lebenszeiten von den ursprünglichen CdSe-NK über das Solvogel bis hin zum Aerogel lässt sich auf die vermehrte Bildung von Kanälen für strahlunglose Desaktivierungen durch Energieübergänge und schnelle Rekombination an nicht passivierten Oberflächenzuständen zurückführen.

Dies gilt besonders für das Aerogel. Die Wärmebehandlung der Aerogele führt zu einem vollständigen PL-Löschen und Verbreitern des ersten Exzitonenpeaks. Dies könnte durch die hier verstärkten elektronischen Kopplungen zwischen den NK, bedingt durch deren teilweise Verschmelzung, verursacht werden. Zudem könnte dies auch mit dem Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und (oder) anderen Faktoren, und damit verbunden der NK-Größenverteilung



**Abbildung 3.** REM Aufnahmen von  $I^-$ -modifizierten CdSe-NK-Aerogelen, verbunden über Cd<sup>2+</sup>-Ionen (a). Absorptionsspektren von CdSe-NK vor und nach dem Ligandenaustausch mit  $I^-$ , mit folgender Gelierung mittels Cd<sup>2+</sup> in MFA und Trocknung sowie Tempern der erhaltenen Aerogele (b). Die Spektren sind zur besseren Anschaulichkeit senkrecht gestaffelt. PL-Spektren der nassen CdSe-NK, CdSe( $I^-$ )/Cd<sup>2+</sup>-Gels und -Aerogele mit Werten für Stokes-Verschiebung (SV), FWHM und PLQA (c). N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme des CdSe( $I^-$ )/Cd<sup>2+</sup>-Aerogels (d). Die eingefügten Photographien zeigen den CdSe-Aerogelmonolith unter Tageslicht (links) und UV (rechts; PLQA ≈ 1%). Die experimentellen Diffraktogramme der ursprünglichen CdSe-NK und der rein anorganische CdSe-NK-Aerogele (e). Die experimentellen Diffraktogramme stimmen mit der CdSe-Wurtzit-Struktur-Referenz (card # 9011664) überein. Zeitaufgelöste PL-Kurven der CdSe-NK, des nassen CdSe( $I^-$ )/Cd<sup>2+</sup>-Gels und des Aerogels (f).

zusammenhängen. Interessanterweise zeigen die Aerogele aus CdSe(I<sup>-</sup>)-NK, die mit Zn<sup>2+</sup>- oder Pb<sup>2+</sup>-Ionen verbrückt wurden, im Unterschied zu den Cd<sup>2+</sup>-verbrückten Netzwerken deutlich geringere QA ( $\approx 0.5\%$  und  $< 0.1\%$ , verglichen mit 3%). Hier wird die Bedeutung der chemischen Ähnlichkeit des eingesetzten Kations wieder ersichtlich.

Insbesondere der Vergleich zwischen reinen CdSe(I<sup>-</sup>)-NK in Bezug auf steigenden Cadmiumgehalt im CdSe(I<sup>-</sup>)/Cd<sup>2+</sup>-Aerogel bestärkt die entscheidende Rolle bei der Vernetzung mit Cd<sup>2+</sup> (Tabelle SI3). Dass es während der Gelierung jedoch zu keiner Strukturänderung kommt, kann anhand von Pulvverrörtingendiffraktometrie (XRD) gezeigt werden. Des Weiteren wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt, bei denen erwartungsgemäß ein geringerer Massenverlust von 10% für 4.5 nm große CdSe(I<sup>-</sup>)-NK und 5% beim Cd<sup>2+</sup>-verbrückten Aerogel im Vergleich zu den ursprünglichen Partikeln (24% Massenverlust) auftrat (Abbildung SI8).

Darüber hinaus hat das resultierende CdSe(I<sup>-</sup>)/Cd<sup>2+</sup>-Aerogel eine große Oberfläche von  $146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (siehe N<sub>2</sub>-Physisorption in Abbildung 3d, bestimmt über Mehrpunkt-BET-Analyse). Der Verlauf der Isotherme entspricht dem Typ II, mit einem steilen Anstieg im Bereich hoher Relativdrücke, was analog mit den von Brock und Mitarbeitern hergestellten CdSe Aerogelen übereinstimmt.<sup>[3c]</sup> Der steile Anstieg (ohne abschließendes Plateau) lässt auf das Vorliegen von Makroporen schließen, die in REM-Aufnahmen der CdSe-Aerogele in der schwammartigen 3D-Struktur deutlich zu erkennen sind.

Die hier entwickelte Methode ermöglicht den Zugang zu rein anorganischen 3D-Netzwerkstrukturen aus unterschiedlichen NK. Die Darstellung erfolgt hierbei über die Verknüpfung von mit anorganischen Liganden stabilisierten Nanopartikeln durch die Zugabe von geeigneten Gegenionen. Als Beispiel wurden CdSe(I<sup>-</sup>)/Cd<sup>2+</sup>-Aerogele vorgestellt, die trotz der hohen Porosität und der chemischen Vernetzung der NK weiterhin die typischen Merkmale der jeweiligen Quantenpunkte aufweisen. Darüber hinaus konnten wir die Flexibilität dieser Gelierungsstrategie an verschiedenen NK, mit unterschiedlichen Morphologien, Zusammensetzungen und Größen, demonstrieren. Diese Methode bietet somit einen vielversprechenden Zugang zu vielseitigen Materialien für Sensorik und Katalyse sowie für (opto)elektronische und thermoelektrische Anwendungen.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) („Cluster of Excellence Center for Advancing Electronics Dresden“ (cfAED)) und dem Europäischen Forschungsrats (ERC-2013-AdG-Projekt AEROCAT) unterstützt. Wir danken Nasser Mohamed-Noriega für die Hilfe mit der DLS und Renate Schulze für die ICP-OES-Messungen.

**Stichwörter:** Aerogele · Anorganische Liganden · Gele · Halbleiter納okristalle · Vernetzte Partikel

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6334–6338  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6442–6446

- [1] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545; b) M. V. Kovalenko, L. Manna, A. Cabot, Z. Hens, D. V. Talapin, C. R. Kagan, V. I. Klimov, A. L. Rogach, P. Reiss, D. J. Milliron, P. Guyot-Sionnest, G. Konstantatos, W. J. Parak, T. Hyeon, B. A. Korgel, C. B. Murray, W. Heiss, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1012; c) D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389.
- [2] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. R. Kagan, C. B. Murray, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 115.
- [3] a) N. Gaponik, A.-K. Herrmann, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 8; b) J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397; c) I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 801; d) W. Liu, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 154; e) C. Zhu, D. Du, A. Eychmüller, Y. Lin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8896; f) S. Sánchez-Paradinas, D. Dorfs, S. Fribe, A. Freytag, A. Wolf, N. C. Bigall, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6152; g) A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1200; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1217.
- [4] a) M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417; b) A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10612; c) V. Sayevich, N. Gaponik, M. Plötner, M. Kruszynska, T. Gemming, V. M. Dzhagan, S. Akhavan, D. R. T. Zahn, H. V. Demir, A. Eychmüller, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4328; d) A. T. Fafarman, W.-k. Koh, B. T. Diroll, D. K. Kim, D.-K. Ko, S. J. Oh, X. Ye, V. Doan-Nguyen, M. R. Crump, D. C. Reifsnyder, C. B. Murray, C. R. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15753; e) S. J. Oh, N. E. Berry, J.-H. Choi, E. A. Gaulding, H. Lin, T. Paik, B. T. Diroll, S. Muramoto, C. B. Murray, C. R. Kagan, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1559.
- [5] A. Nag, D. S. Chung, D. S. Dolzhnikov, N. M. Dimitrijevic, S. Chattopadhyay, T. Shibata, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13604.
- [6] a) D. S. Dolzhnikov, H. Zhang, J. Jang, J. S. Son, M. G. Panthani, T. Shibata, S. Chattopadhyay, D. V. Talapin, *Science* **2015**, *347*, 425; b) J.-H. Choi, A. T. Fafarman, S. J. Oh, D.-K. Ko, D. K. Kim, B. T. Diroll, S. Muramoto, J. G. Gillen, C. B. Murray, C. R. Kagan, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2631.
- [7] a) T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1903; b) N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4257.
- [8] a) V. Lesnyak, S. V. Voitekhovich, P. N. Gaponik, N. Gaponik, A. Eychmüller, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4090; b) V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13413; c) A. Wolf, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2188; d) S. V. Voitekhovich, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Small* **2015**, *11*, 5728.
- [9] A. Singh, B. A. Lindquist, G. K. Ong, R. B. Jadrich, A. Singh, H. Ha, C. J. Ellison, T. M. Truskett, D. J. Milliron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14840; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15053.
- [10] V. Sayevich, C. Guhrenz, M. Sin, V. M. Dzhagan, A. Weiz, D. Kasemann, E. Brunner, M. Ruck, D. R. T. Zahn, K. Leo, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 2163.
- [11] H. Zhang, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3984; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4048.

Eingegangen am 5. Januar 2016  
Online veröffentlicht am 21. April 2016