

# Bildung dimetallischer Nanopartikel durch kinetische Kontrolle\*\*

Xiaowang Liu und Xiaogang Liu\*

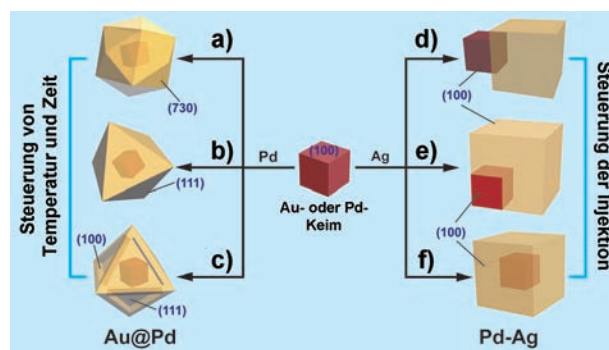
Dimetallische Nanopartikel · Heterostrukturen · Keimvermitteltes Wachstum · Kinetische Kontrolle

**D**imetallische Nanopartikel spielen schon heute eine wichtige Rolle in diversen Anwendungsbereichen, von plasmonischen Materialien bis hin zur Katalyse.<sup>[1]</sup> Zum Beispiel zeigen dimetallische Systeme in vielen chemischen Reaktionen selbst bei niedrigen Temperaturen deutlich höhere katalytische Aktivitäten als monometallische Partikel.<sup>[2]</sup> Die effizientere Katalyse durch Hybridnanopartikel konnte der elektronischen Kupplung zwischen den beiden Metallen in Kombination mit geometrischen Effekten aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten zugeschrieben werden.<sup>[3]</sup>

Dimetallische Nanopartikel können in drei Arten von Systemen eingeteilt werden. Die erste Klasse sind dimetallische Legierungen bestehend aus einem Gemisch oder einer festen metallischen Lösung aus zwei unterschiedlichen Verbindungen.<sup>[4]</sup> Bei diesen Systemen tritt der Vorteil auf, dass aufgrund der hohen Oberflächenenergie der Nanopartikel auch makroskopisch nichtmischbare Metalle an der Oberfläche legiert werden können. Die zweite Klasse umfasst dimetallische Dimere mit asymmetrischer Materialzusammensetzung.<sup>[5]</sup> Die dritte und komplexeste Klasse dimetallischer Nanopartikel sind Kern-Schale-Strukturen. Bei diesen Systemen können die chemische Reaktivität und die physikalischen Eigenschaften des Nanopartikels über die Zusammensetzung, Dicke und Oberflächenstruktur der Schale präzise eingestellt werden.<sup>[6]</sup>

Methoden für die Herstellung von dimetallischen Nanopartikeln mit kontrollierter Größe, Form und Struktur werden intensiv erforscht. Unter den vielen Synthesemethoden wurde die kristallkeimvermittelte Bildung in breitem Umfang für die Synthese von dimetallischen Nanopartikeln eingesetzt.<sup>[7]</sup> Beim Entwurf der Synthese muss der Grad der Gitterfehlpassung zwischen dem Kristallkeim und dem zweiten Material berücksichtigt werden. Wenn die Gitterfehlpassung klein ist (< 5%), kommt es typischerweise zur heterogenen Nukleation und der Bildung dimetallischer Kern-Schale-

Nanopartikel, weil die heterogene Nukleation infolge einer niedrigeren Energiebarriere günstiger ist als die homogene Nukleation.<sup>[8]</sup> Ist hingegen die Gitterfehlpassung relativ groß (> 14%), beginnt die homogene Nukleation der zweiten Komponente mit der heterogenen Nukleation zu konkurrieren.<sup>[9]</sup> Folgerichtig wird ein Gemisch von Reaktionsprodukten gebildet. Auf der Grundlage dieser Prinzipien haben Huang und Mitarbeiter die Synthese von Au/Pd-Kern-Schale-Nanopartikeln mit ungewöhnlichen oktaedrischen und tetrahexaedrischen Morphologien mit Au-Nanowürfeln als Keime aufgezeigt (Abbildung 1 a–c).<sup>[10]</sup> Zu bemerken ist, dass die Symmetrie dimetallischer Kern-Schale-Nanopartikel auch durch Einführung einer exzentrischen Polymerhülle gesteuert werden kann.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.** Auswahl von kristallkeimvermittelten Strategien für die Synthese von dimetallischen Nanopartikeln. a–c) Au/Pd-Kern-Schale-Nanopartikel mit unterschiedlichen Morphologien, entwickelt von Huang und Mitarbeitern<sup>[10]</sup> durch Steuerung von Reaktionstemperatur und -zeit. d–f) Dimetallische Pd/Ag-Nanopartikel mit gezielt einstellbaren Strukturen, entwickelt von Xia und Mitarbeitern<sup>[14]</sup> durch Steuerung der Injektionsgeschwindigkeit der Vorstufe.

Eine beträchtliche präparative Herausforderung ist das Wachstum einer zweiten Komponente an selektiven Bereichen eines Nanopartikelkeims, der über nur eine Art von kristallographischer Fläche verfügt. Eine neue Methode, die derzeit rasche Verbreitung erfährt, besteht darin, das Nanopartikelwachstum unter kinetischer Kontrolle ablaufen zu lassen. Zum Beispiel gelang es Lee et al., Pd-Nanokristalle bevorzugt an den Ecken eines würfelförmigen Pt-Nanopartikels anstatt an den sechs äquivalenten (100)-Ebenen zu bilden, indem sie die Geschwindigkeit der Reduktion einer

[\*] X. Liu, Prof. X. Liu  
Department of Chemistry, National University of Singapore  
3 Science Drive 3, Singapore 117543 (Singapur)  
E-Mail: chmlx@nus.edu.sg

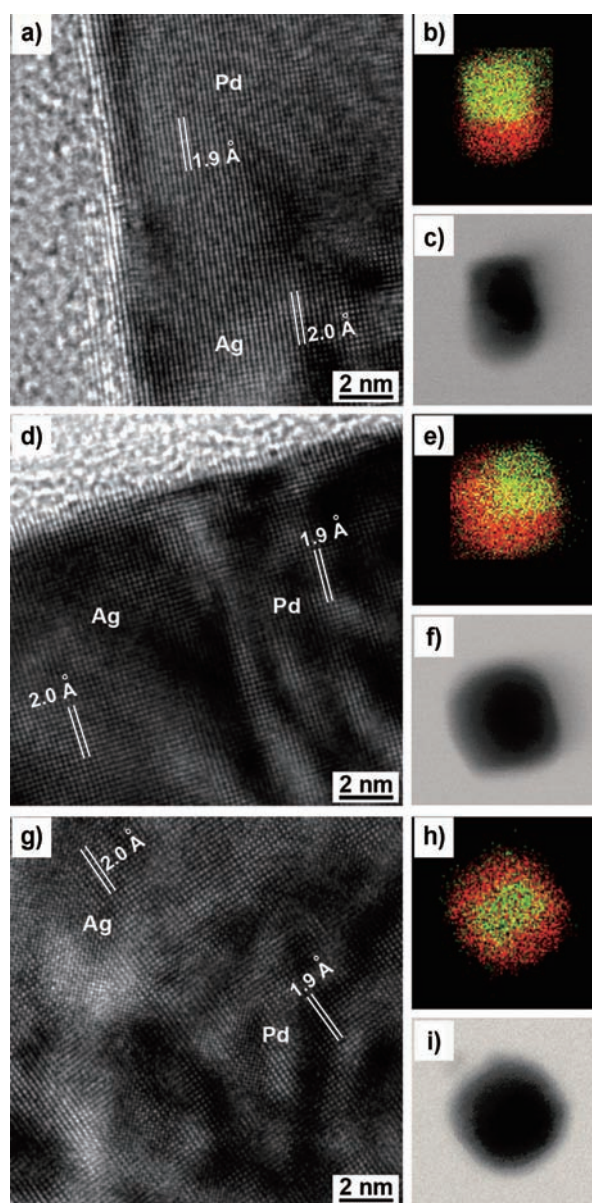
Prof. X. Liu  
Institute of Materials Research and Engineering  
3 Research Link, Singapore 117602 (Singapur)

[\*\*] Wir danken dem Ministry of Education (MOE2010-T2-083) und der Singapore-MIT Alliance für finanzielle Unterstützung.

Palladiumvorstufe steuerten.<sup>[12]</sup> Ein anderes interessantes Beispiel stammt von Xia und Mitarbeitern, die zwei unterschiedliche Reduktionsmittel einsetzten, um zu einer kontrollierten Synthese dimetallischer Pd/Au-Nanokristalle mithilfe von kubischen Pd-Nanopartikelkeimen zu gelangen.<sup>[13]</sup> Mit dem starken Reduktionsmittel (L-Ascorbinsäure) wurden Kern-Schale-Nanostrukturen gebildet, da Au-Vorstufen zur wahllosen Kristallbildung auf den sechs niedrig indizierten (100)-Ebenen der Pd-Nanowürfel neigen. In Gegenwart des schwachen Reduktionsmittels (Zitronensäure) entstanden hingegen Pd/Au-Dimere als Hauptprodukt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit gingen Xia und Mitarbeiter nun einen Schritt weiter und berichteten über die Synthese von dimetallischen Nanopartikeln mit bemerkenswerter Kontrolle über die Oberflächenszusammensetzungen und -strukturen.<sup>[14]</sup> Sie fanden, dass die Verwendung einer Spritzenpumpe zur präzisen Steuerung der Konzentration der Metallvorstufen noch deutlich wirkungsvoller als die Verwendung unterschiedlicher Reduktionsmittel ist. Sie verwendeten monodisperse Pd-Nanowürfel von rund 18 nm Größe als Keime, und abhängig von der Injektionsgeschwindigkeit der Ag-Vorstufe wurden in schneller Reaktion drei Arten von Nanostrukturen auf dem würfelförmigen Pd-Nanopartikelkeim gebildet (Abbildung 1 d–f). Beim langsamen Injizieren der Ag-Vorstufe wurde die Bildung von Pd/Ag-Dimeren beobachtet. Die Autoren vermuten, dass sobald Ag-Metall an einer der sechs äquivalenten Flächen der Pd-Nanowürfel nukleiert, weiteres Ag bevorzugt an diese Fläche anlagert. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei verlängerter Reaktionszeit größere Ag-Partikel gebildet werden. Wird hingegen schnell injiziert, kommt es aufgrund der nun hohen Vorstufenkonzentration zum wahllosen Ag-Wachstum an allen Flächen des Pd-Nanowürfels, und man erhält Pd/Ag-Kern-Schale-Nanopartikel. Etwas überraschend ist, dass es bei mittlerer Injektionsgeschwindigkeit zu einer relativ ungewöhnlichen Form von epitaxialem Wachstum kommt, das zu exzentrischen dimetallischen Nanopartikeln mit Ag-Überwachungen an drei benachbarten Flächen des Pd-Nanowürfels führt.

Um die Beobachtung zu bestätigen, dass durch Verändern der Injektionsgeschwindigkeit der Vorstufe drei charakteristische Strukturen erhalten werden, setzten die Autoren hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Rastertunnelelektronenmikroskopie (STEM) ein. Wie in Abbildung 2 gezeigt ist, bestätigen die Ergebnisse der Elementkartierung mittels EDX die präzise Kontrolle über das Wachstum der dimetallischen Pd/Ag-Nanopartikel. Des Weiteren wurden lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzspektren der drei Strukturen aufgenommen, die im Einklang mit theoretischen Studien waren (Methode der Näherung diskreter Dipole). Es bleibt aber unklar, ob die Bildung der exzentrischen Pd/Ag-Struktur auf kinetisch dominierte Reaktionsbedingungen oder auf die Migration von Ag-Atomen oder beides zurückzuführen ist. Gesichert ist, dass die präzise Steuerung der Konzentration an Ag-Atomen essenziell ist und geringfügige Konzentrationsänderungen das Kristallwachstum drastisch beeinflussen können.



**Abbildung 2.** Dimetallische Pd/Ag-Nanopartikel im Elektronenmikroskop. a, d, g) Hochauflöste TEM-Bilder der frisch hergestellten Nanopartikel. b, e, h) Elementkartierung der Nanopartikel durch EDX. Pd grün, Ag orange. c, f, i) Hellfeld-STEM-Bilder der Nanopartikel.<sup>[14]</sup>

Es ist nicht davon auszugehen, dass die von Xia und Mitarbeitern beschriebenen Effekte auch bei dimetallischen Systemen mit stark unterschiedlichen Gitterkonstanten auftreten werden. Dennoch bedeuten solche Entdeckungen der selektiven Abscheidung von Edelmetallen auf einer oder mehreren Flächen eines katalytischen Nanopartikelkeims einen großen Fortschritt für das rationale Design von dimetallischen Nanomaterialien mit neuen katalytischen und optischen Eigenschaften. Die gezielte Synthese von definierten Nanopartikelkatalysatoren ermöglicht vor allem auch Untersuchungen des Katalyseverhaltens in Abhängigkeit von der mikroskopischen Oberflächenstruktur und -zusammensetzung.

Abgesehen davon, dass diese Befunde Einblicke in die Entwicklung neuartiger dimetallischer Systeme geben, werfen sie auch wichtige neue Fragestellungen auf. Vor dem Hintergrund, dass lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen die Upconversion-Lumineszenz von Lanthanoid-dotierten Nanokristallen stark erhöhen können,<sup>[15]</sup> wäre es ein lohnendes Ziel, trotz der großen Gitterfehlpasungen oberflächenspezifisch Metallschichten auf diesen Upconversion-Nanokristallen abzuscheiden. Wenn es gelänge, diese Herausforderung zu meistern, könnte eine beträchtliche Emissionsverstärkung erreicht werden, wodurch sich breitere praktische Anwendungen von Upconversion-Nanomaterialien erschließen würden.<sup>[16]</sup>

Eingegangen am 8. Dezember 2011

Online veröffentlicht am 14. Februar 2012

- 
- [1] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marković, *Science* **2007**, *315*, 493.  
 [2] L. Guzzi, *Catal. Today* **2005**, *101*, 53.  
 [3] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 223.

- [4] X. Huang, H. Zhang, C. Guo, Z. Zhou, N. Zheng, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4808.  
 [5] H. Gu, Z. Yang, J. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 34.  
 [6] M. B. Cortie, A. M. McDonagh, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3713.  
 [7] a) V. Mazumder, M. Chi, K. L. More, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7848.  
 [8] F. Fan, D. Liu, Y. Wu, S. Duan, Z. Xie, Z. Jiang, Z. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6949.  
 [9] M. Tsuji, D. Yamaguchi, M. Matsunaga, K. Ikeda, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1995.  
 [10] C.-L. Lu, K. S. Prasad, H.-L. Wu, J. A. Ho, M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14546.  
 [11] S. Xing, Y. Feng, Y. Y. Tay, T. Chen, J. Xu, M. Pan, J. He, H. H. Hng, Q. Yan, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9537.  
 [12] H. Lee, S. E. Habas, G. A. Somorjai, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5406.  
 [13] B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. Wang, M. J. Kim, Z.-Y. Li, M. Rycenga, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2506.  
 [14] J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z.-Y. Li, Y. Zhu, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ange.201107061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201107061.  
 [15] X. Xue, F. Wang, X. Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13107.  
 [16] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 968.