

KLAUS RADEMANN

Nanostrukturierte Materialien

Die im Arbeitskreis Rademann synthetisierten nanostrukturierten Materialien dienen der Untersuchung neuer optischer Bauteile, Thermoelektrika sowie der Entwicklung neuer, selektiver, quasihomogener Katalysatoren auf Edelmetallbasis. Ziel ist es, das grundlegende Verständnis über die Einflussfaktoren wie Form, Größe, Kristallstruktur (Polymorphismus) und Material auf die Eigenschaften der Nanomaterialien zu erweitern. Nanomaterialien der Münzmetalle und schweren Elemente der 5. Hauptgruppe (Antimon, Bismut) stellen einen Kernuntersuchungsgegenstand dar.

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Nanostrukturierte Materialien zeigen eine Vielzahl neuer und interessanter Eigenschaften. Dazu gehören neben mechanischen und magnetischen Effekten vor allem optische, katalytische und elektronische Eigenschaften. Ziel ist es, Nanomaterialien

Internet

www.chemie.hu-berlin.de/agrad



Abb. 1

Oben: Dr. Klaus Rademann, Professor für Physikalische und Theoretische Chemie am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin im Labor bei der Herstellung von Goldnanopartikeln.

Links: Neuartige, stabile SIMO-Gläser mit Silbernanopartikeln sind perfekte Substrate für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) von kleinen Molekülen (z. B. Adenin).

(Quelle: A. Simo et al., ChemPhysChem, 12, 1683, 2011)

derart in Form, Größe, Material und Umgebung zu beeinflussen, dass diese Effekte gezielt zu Tage treten und über einen langen Zeitraum stabil bleiben. Die Arbeitsgruppe konzentriert sich dabei auf vier Schwerpunkte: Die Einbettung von Metallnanopartikeln in perfekte Glasmatrixen (Natronkalkgläser), die größen- und ligandenumgebungsgesteuerte Katalyse mit Edelmetallnanopartikeln (z.B. Gold) sowie die Darstellung von Metallnanopartikeln (z.B. Bismut) zur Untersuchung thermoelektrischer Effekte. Ein weiteres Feld der Untersuchungen der Arbeitsgruppe Rademann stellt die Charakterisierung der Oberflächen in ihrer lokalen Struktur im Nanometerbereich dar. Diese Erkenntnisse werden für die oberflächeninduzierte, kontrollierte Bildung polymorpher Modellschubstanzen (z.B. Koffein) genutzt.

Für die Darstellung der Nanopartikel werden neben der klassischen nasschemischen Reduktionsmethode ebenso Laserablation- und Ionenaustauschverfahren mit anschließender Reduktion genutzt. Die gewonnenen Nanomaterialien werden anschließend hinsichtlich der lokalen Struktur mittels UV-Vis-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie (AFM) und

Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht und anschließend hinsichtlich ihrer gewünschten optischen, elektrischen und katalytischen Parameter getestet.

Forschungsprojekte

Nanostrukturierte Materialien haben ein breites Anwendungsspektrum. Die Arbeitsgruppe Rademann beschäftigt sich mit vier Kernprojekten: SIMO-Gläser, Edelmetallnanopartikel in der Katalyse und nanostrukturierte Thermoelektrika sowie oberflächeninduzierter Polymorphismus.

■ SIMO-Gläser

Das Projekt der SIMO-Gläser leistet einen Beitrag zu dem modernen Gebiet der Plasmonik, insbesondere Sensorik. Das Motiv der angestrebten Untersuchungen ist die Erzeugung von definierten Metallcluster-dotierten Schichten innerhalb der Glasmatrix. Ein Schwerpunkt ist dabei die Entwicklung eines quantitativen Verfahrens, welches erlaubt, hohe Konzentrationen neutraler Metallclus-

ter lokalisiert in grenznahen Schichten im Glas zu erzeugen. Im Besonderen erfolgt ein Screening relevanter Übergangsmetalle zur systematischen und komparativen Analyse der Unterschiede in grundlegenden Bildungsmechanismen. Für ein gezieltes Design optischer Systeme ist ein grundlegendes Verständnis der Bildungsmechanismen von Übergangsmetallclustern im Glas notwendig. Systematische Studien zu Unterschieden in Nukleations- und Wachstumsvorgängen werden durchgeführt, um diese Prozesse dahingehend zu kontrollieren und zu optimieren, dass orts aufgelöst plasmonische Strukturen im Glas erzeugt werden können. Zeitaufgelöste Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung tragen zur Aufklärung der Nukleationsmechanismen von Übergangsmetallen in einer Glas-Matrix bei. Durch Messungen der Kleinwinkelstreuung können dabei direkt Aussagen über Größe und Größenverteilungen getroffen werden und damit mechanistische Erklärungen gewonnen werden. Die so erzeugten plasmonischen Strukturen finden Anwendung in der optischen Nahfeldverstärkung. Die entwickelten Substrate können z.B. für Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) und für die Metall-verstärkte Fluoreszenz (MEF) eingesetzt werden (siehe Abb. 1).

■ Edelmetallnanopartikel-Katalyse

Goldnanopartikel fungieren als Ausgangspunkt katalytischer Untersuchungen der Reduktion von *p*-Nitrophenol mit Natriumborhydrid. Hierbei spielen Form, Größe und Umgebung der Goldnanopartikel eine sehr entscheidende Rolle. Goldnanopartikel auf Basis der Keim-Wachstumsmethode dienen zur Untersuchung der Größenabhängigkeit der Katalyse und sind Grundlage für die Synthese von Kern-Schale-Nanopartikeln. »Nackte« Nanopartikel werden für die Umgebungsabhängigkeit der katalytischen Reduktionsreaktion genutzt. Die spektroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen mittels

Abstract

Novel materials in the form of micro- and nanocrystals are very promising for applications in the fields of catalysis, optics and thermoelectrics. We study the basic formation mechanisms of precious metal nanoparticles (copper, silver, gold). It is a great challenge to control coarsening processes (Ostwald ripening) of nanoparticles and fabricate long-term stable materials, glasses and devices. Bismuth based materials (topological insulators) and their thermoelectric properties are becoming very important for our future research.

SAXS, DLS, UV-Vis-Spektroskopie, TEM und AFM zur Größen- und Morphologiebestimmung bilden die Grundlage für den Aufbau von Kern-Schale-Nanopartikeln und die nachfolgenden katalytischen Untersuchungen. Goldnanopartikel mit selektiv einstellbaren Eigenschaften werden anschließend genutzt, um einzelne die Katalyse beeinflussende

wendeten Materialien zum einen den elektrischen Strom gut leiten, zum anderen aber schlechte Wärmeleiter sind. Da ein guter Stromleiter in der Regel auch ein guter Wärmeleiter ist, sind der Effizienz von thermoelektrischen Elementen bisher enge Grenzen gesetzt. Ein viel versprechender Ansatz dies zu umgehen und beide Anforderungen zu er-

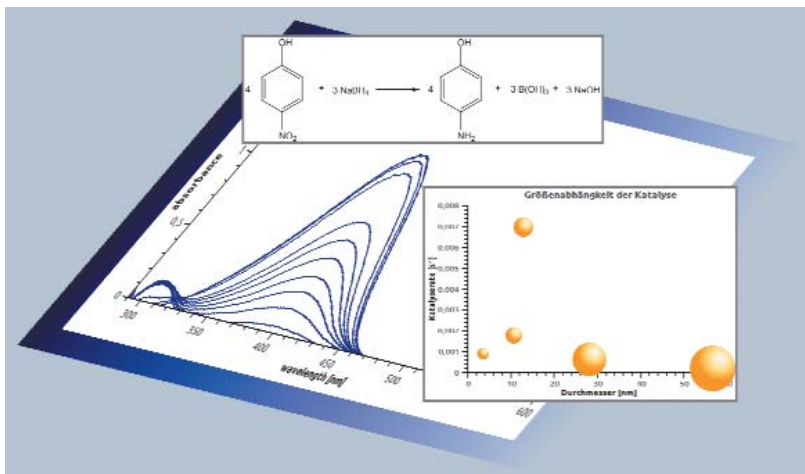


Abb. 2
Größenselektierte Gold-Nanopartikel haben interessante katalytische Eigenschaften. Für die katalytische Umsetzung von p-Nitrophenol zu p-Aminophenol ergibt sich eine ungewöhnliche Größenabhängigkeit. Mittelgroße Nanopartikel sind hier aktiver als kleinere Nanopartikel mit einer entsprechend erhöhten Oberfläche.
(Quelle: R. Fenger, Doktorarbeit, 2011)

Parameter zu untersuchen. Die katalytischen Untersuchungen erstrecken sich bis hin zur Untersuchung der Substratabhängigkeit. Dabei werden Nitrofunktionen in Gegenwart leicht reduzierbarer Gruppen wie Carboxylfunktionen und Alkoholen selektiv zu den entsprechenden Amino-funktionalisierten Stoffen umgesetzt (siehe Abb. 2).

■ Nanostrukturierte Materialien als Thermoelektrika

Thermoelektrika bestehen aus einer Kombination von verschiedenen elektrischen Leitern. Legt man eine Spannung an, so kühlt sich eine Seite des thermoelektrischen Elements ab, während sich die andere Seite erwärmt. Umgekehrt kann ein starker Temperaturgradient genutzt werden, um aus der sonst ungenutzten Abwärme (z.B. von Kraftwerken) Strom zu erzeugen. Eine ausreichend hohe Effizienz kann nur erreicht werden, wenn die ver-

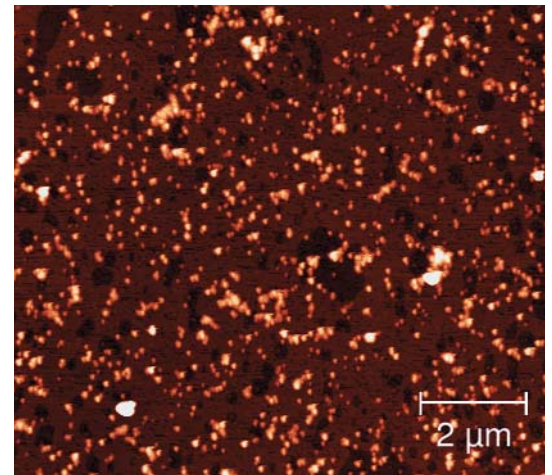


Abb. 3
Kupfernanoartikel (5–50 nm) unter dem Rasterkraftmikroskop.
(Quelle: C. Schaumburg, Diplomarbeit, 2011)

füllen, liegt in der Verwendung von Nanopartikeln. Es konnte gezeigt werden, dass sich über die Laserablation von in organischen Lösungsmitteln suspendiertem Metalloxidpulver fein verteilte metallische Nanopartikel herstellen lassen (siehe Abb. 3). Werden diese kolloidalen Lösungen eingetrocknet und entsprechend verdichtet, so können die thermoelektrischen Eigenschaften dieser neuen Materialien untersucht werden. Diese Methode wurde zunächst für die Münzmetalle entwickelt und soll nun auf weitere Elemente ausgedehnt werden. Auf Grund ihrer thermoelektrischen Eigenschaften stehen insbesondere die Elemente Bismut und Antimon im Zentrum der aktuellen Forschung.

■ Oberflächeninduzierter Polymorphismus

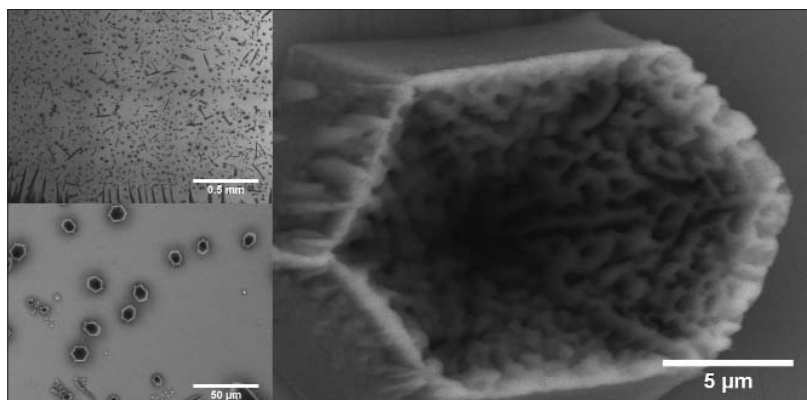
Synchrotron-Röntgenbeugung, Einkristallröntgenstrukturanalyse und Raman-Spektroskopie sind die Werkzeuge, um Polymorphismus von pharmazeutisch relevanten Substanzen, wie Koffein, Nifedipin, *o*-Terphenyl und »ROY« aufzuklären. Gegenstand des Forschungsvorhabens ist das Aufspüren neuer metastabiler Kristallphasen und die mechanistische Aufklärung der zugehörigen Kristallwachstumsmoden an ausgewählten organischen Molekülverbindungen (siehe Abb. 4). Die tief unterkühlte Schmelze, die übersättigte Lösung und die Gasphase bilden die Precursorphase für die Kristallisation. In dieser synergistisch angelegten Untersuchung stehen die Fragen nach dem Übergang von diffusionskontrollierter zu diffusionsfreier Kristallisation, nach den Möglichkeiten von substrat- und oberflächeninduziertem Polymorphismus und der Kristallbildung unter Levitationsbedingungen (im frei schwebenden Tropfen) im Zentrum. Strukturchemische Charakterisierungen am frei schwebenden Tropfen bieten einen neuen und einzigartigen Zugang, Kristallisationsvorgänge ohne die störenden Einflüsse von Gefäßwänden zu untersuchen. Geplant sind zeitaufgelöste in-situ-Messungen mit Hilfe eines breiten Spektrums von experimentellen Methoden (AFM, STM, ESEM, WAXS, SAXS an der μ -Focus-Beamline bei BESSY, DSC, dielektrische Spektroskopie und NMR).

Kooperationen

- DFG SPP 1415 (Polymorphismus)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM (Prof. Panne, Prof. Kneipp, Dr. Emmerling, Dr. Müller)
- Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) (Dr. Hoell, Dr. Rappich)
- Fritz-Haber-Institut Berlin, International Max Planck Research School (Prof. H.-J. Freund)

■ Molekulare Nanopartikel

Umfangreiche Untersuchungen zur Clusterbildung im Molekularstrahl und zur Clusterstreuung an Oberflächen unter UHV-Bedingungen werden von der integrierten Arbeitsgruppe Dr. Wolfgang Christen (<http://wolfgang-christen.net/home.php>) durchgeführt.



Publikation

Long-Term Stable Silver Subsurface Ion-Exchanged Glasses for SERS Applications; Anne Simo, Virginia Joseph, Robert Fenger, Janina Kneipp, Klaus Rademann, *ChemPhysChem*, Volume 12, Issue 9, pages 1683–1688, June 20, 2011

Abb. 4

Ein eingetrockneter Kaffeetropfen zeigt am Rand herrlich lange kristalline Nadeln des Coffeins. Im inneren Bereich des Tropfens entstehen neue Formen der Coffeinkristalle (Hexagone), deren Bildung durch die Oberfläche kontrolliert wird. Die höchsten Ausbeuten an Coffein-Hexagonen finden sich an SIMO-Glasoberflächen. (Quelle: A. Sarfraz et al. /Cryst. Growth Des./ *2011*, BACG2010. DOI: 10.1021/cg101358q)

Prof. Dr. Klaus Rademann

Jg. 1953. 1981 Diplom Chemiker, FU Berlin; 1983 Dr. rer. nat in Chemie, FU Berlin (Prof. H. Baumgärtel); 1984 Postdoc an der Universität Tel Aviv, Israel (Prof. U. Even und J. Jortner); 1989 Habilitation in Physikalischer Chemie an der Universität Marburg (Prof. F. Hensel); seit 1993 Lehrstuhlinhaber für Physikalische und Theoretische Chemie an der HU Berlin; 1988 Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen; 1990 Otto-Klung-Preis; 1998 Leibniz-Preis der Deutschen Forschungsgemeinschaft (zusammen mit Prof. N. P. Ernsting); 2010 Wilhelm Ostwald Fellowship der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: klaus.rademann@chemie.hu-berlin.de • www.chemie.hu-berlin.de/agrad