

# **Neue Templatphasen zur anisotropen Goldnanopartikelherstellung durch den Einsatz strukturbildender Polymere**

---

**Nicole Schulze geb. Gerber**

**Univ.-Diss.**

**zur Erlangung des akademischen Grades  
"doctor rerum naturalium"  
(Dr. rer. nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin "Kolloidchemie"**

**eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
Institut für Chemie  
der Universität Potsdam  
und  
außeruniversitäres Institut**

Ort und Tag der Disputation: Potsdam, 15. Februar 2018

Hauptbetreuer: Prof. Dr. Koetz

weitere Gutachter: apl. Prof. Dr. Kumke, Prof. Dr. Beuermann

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:  
Namensnennung –Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

*Von Geburt an beginnt das Erlebnis,  
wenn wir uns zur Sonne drehn,  
Es gibt mehr zu sehen,  
als man je sehen kann,  
mehr zu tun,  
soviel mehr zu verstehen.*

*(Elton John, "Der Kreislauf des Lebens")*

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus4-409515](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-409515)  
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-409515>

---

## Danksagungen

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb ist es jetzt an der Zeit, mich bei allen Menschen zu bedanken, die mir die Erstellung meiner Dissertation ermöglicht haben.

In erster Linie gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Joachim Koetz für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen und für die Bereitstellung dieses interessanten Themas. Insbesondere danke ich ihm für seine zahlreichen fachlichen Anregungen, für die vielen konstruktiven Gespräche und Diskussionen, welche maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und für die Möglichkeit, bei Tagungen mein Wissen mit anderen auszutauschen.

Ich danke apl. Prof. Dr. Michael U. Kumke für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr. Sabine Beuermann für ihr Auftreten als Drittgutachterin.

Außerdem danke ich Dr. Brigitte Tiersch, Dr. Claudia Prietzel und Sibylle Rüstig für die zahlreichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen die während meiner Promotionszeit angefertigt wurden und die damit verbundenen konstruktiven Gesprächen bezüglich der Auswertung dieser Aufnahmen.

Bei Prof. Hans-Gerd Löhmannsröben bedanke ich mich für die Möglichkeit, zahlreiche spektroskopische Untersuchungen in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können.

Bei Dr. Dietmar Appelhans (Leibnitz Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) bedanke ich mich für die Bereitstellung der mal-PEI-Proben.

Bei der Firma Lipoid GmbH, Ludwigshafen möchte ich mich bedanken für die Bereitstellung des Lipids Phospholipon 90G.

Ebenso geht mein Dank an die ehemaligen Mitglieder Dr. Mabya Fechner, Dr. Anja Köth, Dr. Oscar Rojas, Dr. Karina Lemke und an die aktuellen Mitgliedern Ferenc Liebig, Tommy Hammann und Dr. Sabine Kosmella, sowie allen anderen Mitglieder der AG Kolloidchemie, für die zahlreichen und unermüdlichen fachlichen Gespräche, Ratschläge und vielen hilfreichen Anmerkungen, die mich auf dem Weg zur fertigen Arbeit immer wieder neue Aspekte und Ansätze entdecken ließen. Aber auch die vielen nicht-wissenschaftlichen und motivierenden Gespräche, die stetige Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre haben meine Arbeit im großen Maße positiv beeinflusst.

---

Für die wertvolle Unterstützung bei EDV-Problemen danke ich besonders unseren „Administrator“ Björn Gamroth.

Auch meinen beiden Praktikanten Susann Baus und Yannik Pfeifer bin ich sehr dankbar für deren konstruktive und technisch versierte Mitarbeit.

Für die partielle finanzielle Förderung meiner Arbeit möchte ich mich des Weiteren beim Koordinationsbüro für Chancengleichheit der Universität Potsdam bedanken.

Darüber hinaus gilt mein Dank meinen Freunden Anne Krüger, Franziska Köhler, Jeanett Köhn und Noah Roman Meyer für die vielseitige Unterstützung im Dissertations- als auch im privaten Bereich.

Schließlich bedanke ich mich von ganzen Herzen bei meiner Familie. Vor allem bei meiner Mutter Uliane Büschke und ihrem Lebensgefährten Klaus Evertz und meinen leider bereits verstorbenen Großeltern, Dagmar und Harry Lipowski. Sie haben mich zu jedem Zeitpunkt in meinem Leben unterstützt und bestärkt, an meine Träume zu glauben und meine Ziele zu verwirklichen.

Weiter Danke ich meiner Schwiegermutter Ariane Schulze, dass sie immer ein offenes Ohr für mich in dieser Phase meines Lebens hatte. Mein Dank gilt ebenfalls meinem Mann Mario Schulze, der mich auf seine Art und Weise immer bestärkt hat, meinen Weg, egal wie schwierig er ist, zu gehen.

Mein größter Dank aber gilt meinen beiden wundervollen Töchtern Caitlin und Allison. Sie sind es, die mir auch nach Rückschlägen und schwierigen Zeiten immer wieder aufs Neue mit ihren Worten und Gesten die Kraft geben, weiter zu machen und mir mit ihrer bedingungslosen Liebe zeigen, dass unsere Familie für sie das Wichtigste auf der Welt ist. Ich liebe euch, ihr seid mein Leben!

---

---

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung .....	1
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Zielsetzung und Struktur der Dissertation.....	2
2.	Theoretische Grundlagen .....	4
2.1	Polyelektrolyte.....	4
2.1.1	Definition, Eigenschaften und Anwendungsgebiete .....	4
2.1.2	Polyethylenimin.....	6
2.1.3	DADMAC-Maleamidsäure-Copolymere.....	7
2.2	Tenside.....	9
2.2.1	Definition, Eigenschaften und Anwendungsgebiete .....	9
2.3	Phospholipide.....	12
2.3.1	Definition, Eigenschaften und Anwendungsgebiete .....	12
2.4	Nanopartikel .....	14
2.4.1	Definition und Anwendung.....	14
2.4.2	Darstellung .....	16
2.4.3	DLVO-Theorie und Stabilität.....	18
2.4.4	Goldnanopartikel.....	21
2.4.4.1	Historie .....	21
2.4.4.2	Optische Eigenschaften.....	22
3.	Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden .....	25
3.1	Chemikalien .....	25
3.2	Methoden .....	26
3.2.1	UV-Vis-NIR-Spektroskopie.....	26
3.2.2	Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential .....	28

---

---

3.2.3	Mikroskopie.....	32
4.	Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase .....	36
4.1	Herstellung der Templatphase.....	37
4.2	Wasser/AOT/PL90G-System ohne Polymerzusatz .....	39
4.2.1	Charakterisierung des Wasser/AOT/PL90G-Systems ohne Polymerzusatz	39
4.3	Mal-PEI-modifiziertes AOT/PL90G-System.....	40
4.3.1	Charakterisierung des AOT/PL90G-Systems mit mal-PEI.....	40
4.4	Copolymer-modifiziertes Tensid/PL90G-System.....	42
4.4.1	Charakterisierung des PalPhBisCarb/SDS/PL90G-Systems .....	42
4.4.2	Charakterisierung des PalPHBisCarb/AOT/PL90G-Systems.....	43
4.5	Schlussfolgerung .....	48
5.	Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen.....	50
5.1	Allgemeine Synthese der Goldnanopartikel .....	51
5.2	Goldnanopartikelsynthese in PalH- und PalPhBisCarb-modifizierten Templatphasen.....	53
5.2.1	Einfluss der Synthesetemperatur (PalH, PalPhBisCarb) .....	53
5.3	Charakterisierung der Goldnanopartikel synthetisiert in der Templatphase mit PalPhBisCarb.....	65
5.3.1	Einfluss der Synthesezeit, des Gold-Templat-Verhältnisses und der Synthesetemperatur.....	66
5.4	Aufgetretene Phänomene .....	72
5.4.1	Biegekonturen .....	72
5.4.2	Stäbchen oder dreieckige Nanoplättchen .....	73
5.4.3	Stapelung der dreieckigen Nanoplättchen .....	74
5.4.4	Verschmelzung einzelner Nanopartikel .....	75
5.5	Schlussfolgerung .....	77
6.	Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen..	79
6.1	Vorgehensweise der kinetischen Untersuchungen.....	80

---

---

6.2	Charakterisierung des Referenzsystems visuell und mit UV-Vis-NIR.....	81
6.2.1	Ohne PalPhBisCarb .....	81
6.2.2	Mit PalPhBisCarb.....	83
6.3	Charakterisierung der Untersuchungen.....	85
6.3.1	DLS und UV-Vis-NIR.....	85
6.3.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	90
6.3.3	Zetapotentialmessungen .....	94
6.4	Schlussfolgerung .....	95
7.	Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung.....	97
7.1	Fällung mittels AOT .....	99
7.2	Fällung mittels Kombination von CTAB und CTAC.....	105
7.2.1	CTAB/CTAC.....	106
7.2.2	CTAC/CTAB.....	110
7.3	Schlussfolgerung .....	115
8.	Zusammenfassung.....	116
A.	Anhang.....	i
A.1	Abbildungsverzeichnis.....	i
A.2	Tabellenverzeichnis .....	v
A.3	Abkürzungsverzeichnis .....	vi
A.4	Symbolverzeichnis .....	viii
A.5	Literaturverzeichnis.....	viii

---

---

Die Ergebnisse der Kapitel 4 bis 6 der vorliegenden Dissertation wurden zum Teil vorab in folgender Form veröffentlicht:

- Kapitel 4: N. Schulze, D. Appelhans, B. Tiersch und J. Koetz, „Morphological transformation of vesicles into tubular structures by adding polyampholytes or dendritic glycopolymers,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 326-332, 2014
- Kapitel 5: N. Schulze, C. Prietzel und J. Koetz, „Polyampholyte-mediated synthesis of anisotropic gold nanoplatelets,“ *Colloid and Polymer Science*, 294, 1297-1304, 2016
- Kapitel 6: N. Schulze und J. Koetz, „Kinetically controlled growth of gold nanotriangles in a vesicular template phase by adding a strongly alternating polyampholyte,“ *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38, 1073-1078, 2017
-



## 1. Einleitung und Zielsetzung

### 1.1 Einleitung

Das 21. Jahrhundert ist das Jahrhundert der Nanotechnologie. Nie wurde so viel in diesem Bereich erforscht und auch publiziert wie in den letzten 20 Jahren. Es ist eine Revolution, welche nicht aufzuhalten ist und die genauso starke Veränderungen mit sich bringen wird, wie seinerzeit die industrielle Revolution im 19. Jahrhundert. Nanotechnologie ist ein fachübergreifendes Zusammenspiel aus Wissenschaft und Technologie und wird als Schlüsseltechnologie angesehen. Sie basiert daher nicht nur auf den klassischen Disziplinen der Chemie, wie der Kolloidwissenschaft, sondern vereinigt ebenfalls Physik, Chemie, Biologie, Medizin und Ingenieurwissenschaften.

Als ein bedeutender Wegbereiter und Initiator der Nanowissenschaft und Nanotechnologie gilt der Nobelpreisträger und Professor für Theoretische Physik Richard P. Feynman. Er inspirierte die Fachwelt am 29. Dezember 1959 durch seinen Vortrag „There's Plenty of Room at the Bottom“ („Viel Spielraum nach unten“) auf dem jährlichen Treffen der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft mit seiner Idee der Miniaturisierung und der Manipulation von Materie auf atomarer Ebene.<sup>[1, 2]</sup> Feynman selbst verwendete den Begriff der Nanotechnologie nicht. Der Begriff „Nanotechnik“ wurde erstmals im Jahr 1974 eingeführt, als sein Urheber gilt der Japaner Norio Taniguchi. Für ihn ist die Nanotechnologie eine Produktionstechnologie mit einer extrem hohen Präzision und für sehr kleine Dimensionen im Nanobereich.<sup>[3]</sup> Somit befasst sich die Nanotechnologie mit Strukturen und Prozessen im Nanometerbereich. Ein Nanometer ist ein milliardstel Meter ( $10^{-9}$  m) und liegt in einem Grenzbereich, in dem quantenphysikalische Effekte eine größere Rolle spielen als die der makroskopischen klassischen Physik. Ein ebenso wichtiger Effekt ist die Veränderung des Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche, was bedeutet, dass Teilchen im nanoskalierten Bereich eine wesentlich größere Oberfläche besitzen als größere Teilchen, wodurch Nanopartikel einzigartige Eigenschaften besitzen. Dadurch eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten in Anwendungsbereichen wie z. B. der chemischen Industrie und der Automobil- und Computerindustrie, die Grundlage für große zukunftsorientierte Projekte sind. Allerdings hat sich schon seit Jahren bereits ein Teil der Nanotechnologie in Kosmetika, Textilien, Reinigungsprodukten, Farben und Oberflächenversiegelungen

---

etabliert. Von großen Interesse hierbei sind aber vor allen die anisotropen Goldnanopartikel, welche unter anderem besondere optische Eigenschaften aufweisen, da sie ein Absorptionsmaximum im nahen IR-Bereich besitzen, das heißt im Bereich des „optischen Fenster“, dadurch ergibt sich eine Vielzahl an Möglichkeiten zum Beispiel im medizinischen Anwendungsbereich. [4, 5]

Für die Synthese von Goldnanopartikeln werden unter anderem Templatphasen eingesetzt. Die so erzeugten Partikel verfügen über definierte Struktureigenschaften. Der Reaktionsraum in Templatphasen ist auf die Nanoebene beschränkt. Hierbei dirigiert die Templatstruktur das anisotrope Wachstum durch selektive Adsorption an spezifischen kristallographischen Plätzen des Metalls, wodurch eine gezielte Einflussnahme auf die Partikelform, die Partikelgröße und die Partikeleigenschaften möglich ist.

## 1.2 Zielsetzung und Struktur der Dissertation

Ziel dieser Dissertation ist die Synthese und Charakterisierung von anisotropen Goldnanopartikeln (Goldnanoplättchen) in einer geeigneten Polyelektrolyt-modifizierten Templatphase mit möglichst geringer Polydispersität und in Abwesenheit von sphärischen Goldnanopartikeln. Es ist von großem Interesse einheitliche Goldnanopartikel herzustellen, um diese für verschiedene Anwendungsgebiete wie der biomedizinischen Diagnostik und der oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) zu nutzen.

Der Mittelpunkt bildet dabei die Auswahl einer geeigneten Templatphase, zur Synthese von einheitlichen und reproduzierbaren anisotropen Goldnanopartikeln mit den daraus resultierenden besonderen Eigenschaften. Bei der Synthese der anisotropen Goldnanopartikel liegt der Fokus in der Verwendung von Vesikeln als Templatphase, wobei hier der Einfluss unterschiedlicher strukturbildender Polymere (mit verschiedener Konformation) und Tenside untersucht werden soll. Darüber hinaus wird untersucht, wie sich Temperatur, Syntheszeit, Zugabevolumina und Zugabegeschwindigkeit auf die Partikelform, Partikelgröße und Ausbeute der entstandenen Partikel auswirken. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgt mit verschiedenen Methoden, wie Ultraviolett-Visuell-Nahinfrarot-Spektroskopie (UV-Vis-NIR), Dynamische Lichtstreuung (DLS), Zetapotential, Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).

---

## 1. Einleitung und Zielsetzung

---

Im Kapitel 2 (Theoretische Grundlagen) und 3 (Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden) werden grundlegende Informationen zu den einzelnen Thematiken, welche in Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen, gegeben. In den nachfolgenden Kapiteln 4 (Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase), 5 (Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen), 6 (Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen) und 7 (Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung) werden die in der Promotionszeit erzielten Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

---

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Polyelektrolyte

#### 2.1.1 Definition, Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Makromoleküle, die eine große Zahl ionischer oder ionisierbarer Gruppen in der Polymerhaupt- oder -seitenkette tragen und zudem eine äquivalente Anzahl niedermolekularer Gegenionen enthalten, werden unter der Substanzklasse der Polyelektrolyte (PEL) zusammengefasst.<sup>[6, 7]</sup> In den meisten Fällen sind diese Moleküle, im Unterschied zu vielen herkömmlichen Polymeren, in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln gut löslich. Dennoch können die Lösungseigenschaften dieser Substanzklasse nicht verallgemeinert werden, da diese von der spezifischen Kombination polymerer Eigenschaften mit langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen der Ladungen abhängen, welche entlang des Polymerrückgrats lokalisiert sind. Unterschiede in der Flexibilität und der Molekülkonformation sowie intramolekulare Interaktionen haben einen Einfluss auf physikochemische Eigenschaften, wie der Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[8, 9]</sup>

Je nach Ladungsart der kovalent gebundenen ionischen Gruppen werden die Polyelektrolyte in kationische oder anionische Polyelektrolyte bzw. Polyampholyte unterteilt (Abbildung 2.1.1-1). Polyampholyte sind Polymere, welche sowohl positive als auch negative Ladungen in der Polymerkette tragen. Darüber hinaus wird in Abhängigkeit des Dissoziationsgrades zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten unterschieden. Ist hierbei die Ladungsdichte am Polymer unabhängig vom pH-Wert der umgebenden Lösung, spricht man von starken Polyelektrolyten. Beispiele für ionische Gruppen starker Polyelektrolyte sind quartäre Ammonium-Funktionen (z.B. Poly(diallyldimethylammoniumchlorid - PDADMAC) oder Sulfonat-Funktionen (z.B. Polystyrolsulfonat). Im Gegensatz dazu sind schwache Polyelektrolyte dadurch gekennzeichnet, dass sich der Dissoziationsgrad der ionischen Gruppen und damit die Ladungsdichte an der Polymerkette mit dem pH-Wert ändert. Beispiele für ionische Gruppen schwacher Polyelektrolyte sind Amin-Funktionen (z.B. Polyethylenimin - PEI) und Carbonsäure-Funktionen (z.B. Poly-(N,N'-Diallyl-N,N'-Dimethyl-alt-Maleamidsäure-Carboxylat) - PalH). So bieten schwache Polyampholyte die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung des Ladungscharakters von

---

## 2. Theoretische Grundlagen

kationisch über amphother nach anionisch durch Änderung des umgebenden pH-Wertes.<sup>[8, 10]</sup>

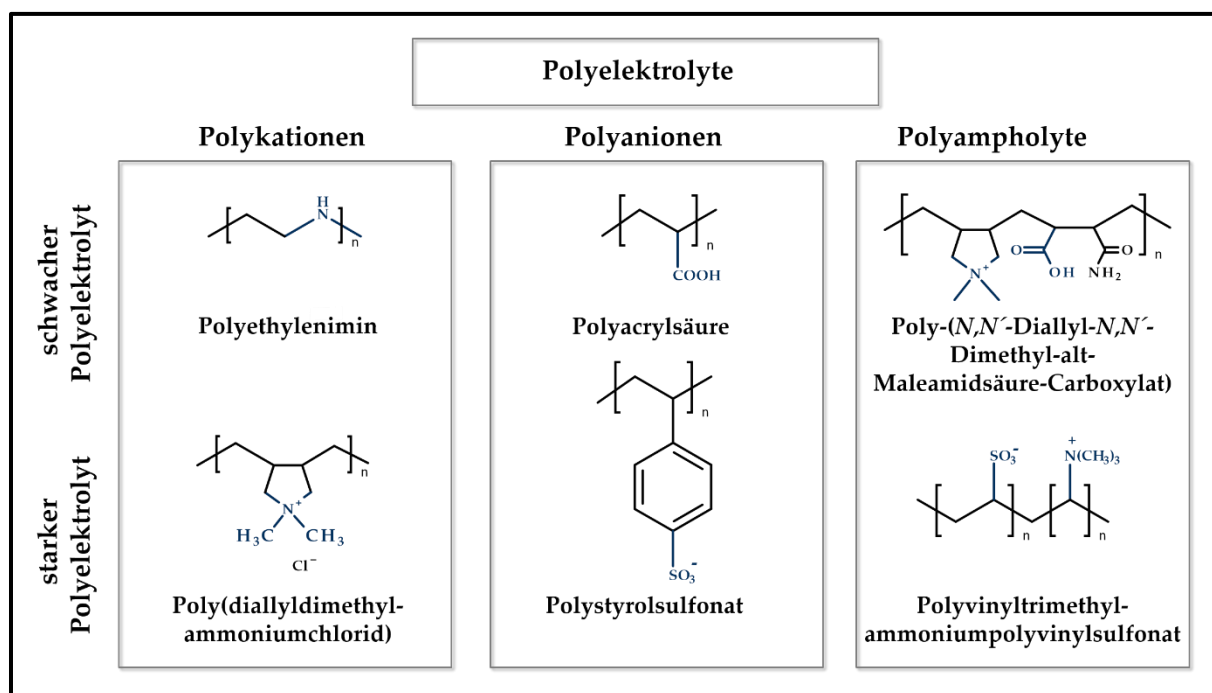


Abbildung 2.1.1-1: Klassifizierung von Polyelektrolyten entsprechend der Ladungsart

Weitere Klassifizierungsmöglichkeiten wären die Unterscheidung nach Herkunft (natürliche und synthetische PEL), Zusammensetzung (Homo- und Copolymere), Molekülarchitektur (lineare, verzweigte oder vernetzte PEL) sowie nach der geometrischen Lage der ladungstragenden Gruppe. Hierbei können die dissoziierbaren Gruppen entweder integraler Bestandteil des Polymerrückgrats (Integraltyp) oder aber an diese seitlich angehängt sein (Pendanttyp).<sup>[11]</sup>

Angesichts der großen Variabilität der Polyelektrolyteigenschaften, wie unter anderem die Fähigkeit zur Ausbildung elektrostatischer Wechselwirkungen mit geladenen, niedermolekularen Molekülen und Gegenionen, geladenen Oberflächen und entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten, spielen Polyelektrolyte sowohl in der Natur, als auch in technischen Prozessen eine große Rolle. Die bekanntesten natürlich vorkommenden Polyelektrolyte sind Proteine, welche wichtige Funktionen in Stoffwechselprozessen übernehmen, sowie Nukleinsäuren wie DNA und RNA, die als Träger der Erbinformation fungieren. In industriellen Anwendungsbereichen finden natürliche und synthetisch hergestellte Polyelektrolyte vielseitige Anwendung. Sie werden als Inkrustationsinhibitoren genutzt, um

## 2. Theoretische Grundlagen

---

die Bildung von anorganischen Salzen zu unterbinden bzw. zu dispergieren. Weiter werden sie als Farbübertragungsinhibitoren, als Ionenaustauscher in Meerwasserentsalzungsanlagen, als Flockungsmittel in der Wasseraufbereitung und als Superabsorber in unterschiedlichsten Hygieneprodukten genutzt. Ebenso kommen sie zur Veredelung von Oberflächen in der Textil- und Papierindustrie und auch als Antistatika und Stabilisatoren in kosmetischen Produkten, Haarpflegemitteln, sowie Wasch- und Reinigungsmitteln zum Einsatz. In der Pharmazie werden Polyelektrolyte unter anderem dazu genutzt, Wirkstoffe durch Beschichtung, vor der Magensäure zu schützen und erst im basischen pH-Bereich des Dünndarms freizusetzen. [8, 12-15]

Ein weiteres Gebiet von besonderem Interesse ist die Anwendung als Reduktions- und Stabilisierungsmittel bei der Herstellung nanostrukturierter Materialien in Templatphasen, wie Vesikeln und Wasser-in-Öl Mikroemulsionen [16-18]

### 2.1.2 Polyethylenimin

Polyethylenimin (PEI) gehört zu den wasserlöslichen Polykationen, deren kationische Eigenschaften vom Protonierungsgrad abhängen. Aufgrund der Aminogruppen zeigt Polyethylenimin eine hohe Reaktivität.

PEI kann sowohl eine lineare, als auch eine verzweigte Struktur aufweisen. Lineares PEI wird durch eine säurekatalysierte Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazolin mit anschließender Hydrolyse des Zwischenprodukts Poly(N-Formylethylenimin) synthetisiert. Da jedoch lineares PEI nur als niedermolekulares PEI synthetisiert werden kann und dies wiederum mit hohen Kosten verbunden ist, ist es wirtschaftlich unbedeutend. [19]

Verzweigtes PEI wird durch eine Ringöffnungspolymerisation von Aziridin (Ethylenimin) unter Säurekatalyse mit kationischen Initiatoren hergestellt. [20] Bei der Synthese entstehen hochverzweigte Polymere mit primären, sekundären und tertiären Aminogruppen. Das Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Aminogruppen beträgt 1:2:1. Von verzweigtem PEI können die unterschiedlichsten Molmassen synthetisiert werden, von niedermolekularen bis hochmolekularen PEI.

Polyethylenimine werden aufgrund ihrer hohen Reaktivität in vielen industriellen Prozessen eingesetzt. Zum einen wird PEI in der Papierindustrie zur Verbesserung der Füllstoff-

---

## 2. Theoretische Grundlagen

---

retention, zur Erzielung einer verbesserten Nassfestigkeit, bei Füll- und Farbstoffprozessen und zur Klärung der Abwässer verwendet. Zum anderen findet PEI Anwendung als Zusatzstoff in Druckfarben, sowie als Flockungs-, Rost- und Schmiermittel. Des Weiteren dient verzweigtes PEI als Carrier-System für Nanopartikel und Farbstoffe. [21]

Aufgrund der hohen Ladungsdichte hat PEI die Fähigkeit DNA zu komplexieren und ermöglicht so das Einbringen von Fremd-DNA in Zellen, die sogenannte Transfektion von Genen. [22-24] Die Verwendung von PEI ist eine günstige Alternative zu kommerziellen Transfektionsreagenzien wie zum Beispiel Lipofectamin und weist im Vergleich zur Lipofektion hohe Transfektionseffizienzen sowohl für siRNA (> 85 %) als auch Plasmid-DNA bei niedriger Toxizität auf. [22, 25, 26] Hierbei spielt die Struktur und Größe von PEI hinsichtlich der Transfektionseffizienz und der Zytotoxizität eine entscheidende Rolle. Niedermolekulares, verzweigtes PEI (z. B. 2 kDa) zeigt eine geringe Toxizität aber auch eine geringe Transfektionseffizienz. [22] Hochmolekulares, verzweigtes PEI (z. B. 800 kDa) ist wiederum durch eine hohe Transfektionseffizienz, jedoch auch durch eine hohe Toxizität, hervorgerufen durch die vielen positiven Ladungen, gekennzeichnet. [27] Die Zytotoxizität kann durch Modifizierung der PEI-Strukturen, wie z. B. mit Polyethylenglycol (PEG) oder Oligosacchariden, verringert werden. [28-30] Darüber hinaus wird Maltosemodifiziertes PEI ebenso erfolgreich als Reduktions- und Stabilisierungsmittel in der Goldnanopartikelsynthese, sowohl in wässrigen als auch in Templatphasen, eingesetzt. [18, 31, 32]

### 2.1.3 DADMAC-Maleamidsäure-Copolymere

Die pH-sensitiven Copolymere, bestehend aus N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammoniumchlorid (DADMAC) und verschiedenen N-substituierten Maleamiden, gehören zu den wasserlöslichen schwachen Polyelektrolyten. Sie sind streng alternierend und amphiphiler Natur, so dass der Ladungszustand und somit die Hydrophobie durch Änderung des pH-Werts gezielt beeinflusst werden kann. Die Synthese der Copolymere erfolgt durch eine freie radikalische Polymerisation von DADMAC, welches zunächst in die Hydroxidform überführt wird, und vier verschiedenen Maleamiden, wie der Maleamidsäure, der Phenylmaleamidsäure, der p-Carboxyphenylmaleamidsäure und der 3,5-Bis-Carboxyphenylmaleamidsäure. Die Strukturen der vier synthetisierten Maleamid-Copolymere mit den entsprechenden Abkürzungsbezeichnungen PalH (Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-

---

## 2. Theoretische Grundlagen

dimethylammonium-alt-maleamidcarboxylat)), PalPh (Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-N-phenylmaleamidcarboxylat)), PalPhCarb (Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-N-p-carboxyphenylmaleamidcarboxylat)) und PalPhBisCarb (Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-N-3,5-bis-carboxyphenylmaleamidcarboxylat)) weisen sowohl unterschiedliche Seitenketten und auch eine unterschiedliche Anzahl an Carboxygruppen auf und sind in Abbildung 2.1.3.-1 dargestellt.

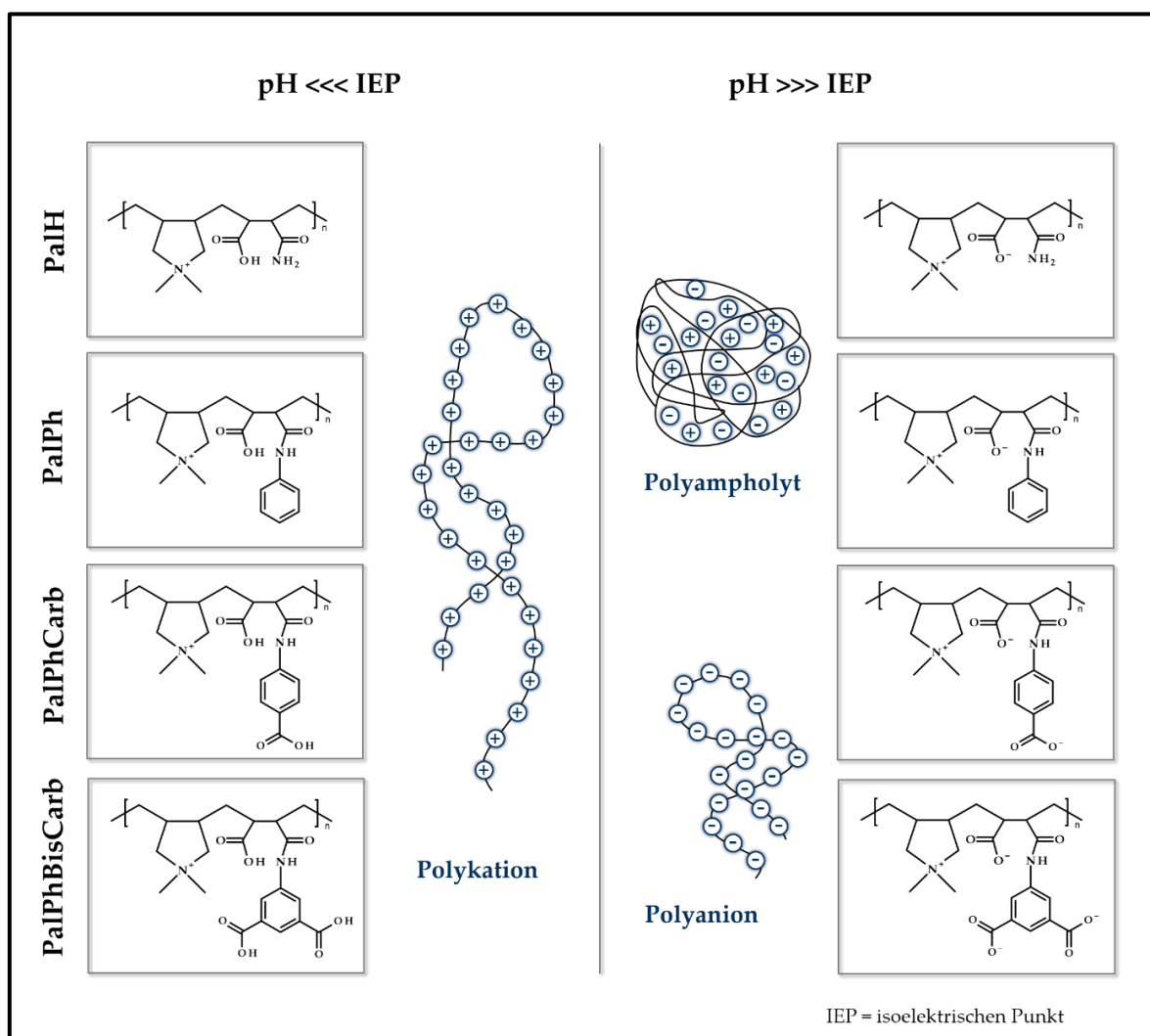


Abbildung 2.1.3-1: Strukturen, Ladungszustand und Konformation der streng alternierenden Maleamid-Copolymere <sup>[33]</sup>

Bei pH-Werten weit unterhalb des isoelektrischen Punktes (bei pH 4), bei dem sämtliche Carboxygruppen (COOH-Gruppen) vollständig protoniert sind, ergibt sich für alle Polyampholyte ein kationischer Ladungscharakter mit einer dementsprechend gestreckten Konformation. Weit oberhalb des isoelektrischen Punktes (bei pH 9) ergeben sich dahin-



gegen unterschiedliche Konformationen. Die Maleamid-Copolymere PalH und PalPh besitzen aufgrund ihres zwitterionischen Ladungscharakters eine eher kompakte, globuläre bzw. eine halskettenähnliche Struktur. Hingegen nehmen das PalPhCarb und das PalPh-BisCarb als Polyanionen eine gestreckte Konformation ein. [33]

Verwendung finden solche Maleamid-Copolymere zum Beispiel bei der gezielten Beeinflussung der Stabilität von Tensidfilmen in W/O-Mikroemulsionen sowie der Tröpfchen-Tröpfchen-Interaktionen, infolge pH-Wert-abhängiger Polyelektrolyt- bzw. Polyampholyt-Tensid-Wechselwirkungen. [34-36] Ebenfalls Anwendung finden diese Polyelektrolyte bei der Beeinflussung des Partikelwachstums und der anschließenden Stabilisierung von Nanopartikeln synthetisiert in Templatphasen. Gleichfalls ist es möglich, dass die Maleamid-Copolymere die Rolle eines pH-abhängigen supramolekularen Schalters in lamellaren flüssigkristallinen Systemen übernehmen, da durch Änderung der Temperatur und / oder des pH-Wertes die supramolekulare Struktur von lamellaren Systemen bewusst beeinflusst werden kann. [37]

## 2.2 Tenside

### 2.2.1 Definition, Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Tenside (lateinisch tensio = Spannung) sind wasserlösliche, oberflächen- und grenzflächenaktive, meist niedermolekulare Verbindungen, die sich durch ihr amphiphiles Verhalten auszeichnen. Die besondere Eigenschaft der Tenside ist bestimmt durch ihren strukturellen Aufbau. Im Allgemeinen besteht ein Tensidmolekül (Abbildung 2.2.1-1) aus einer polaren Kopfgruppe (hydrophiler Teil) und einem unpolaren Molekülrest (hydrophober Teil – Schwanz), die kovalent aneinander gebunden sind. Bei den hydrophilen Anteilen des Moleküls handelt es sich meistens um funktionelle Gruppen wie z.B. Carboxylate, Sulfate, Sulfonate, Alkohole, quartäre Ammoniumsalze und Betaine, während die hydrophoben Teile in der Regel aus einer langen unpolaren Kohlenwasserstoffkette bestehen. Darüber hinaus gibt es auch Tenside, welche mehrere hydrophobe Ketten und bzw. oder Kopfgruppen tragen.

---

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Allgemeinen werden Tenside nach der Ladungsstruktur der hydrophilen Kopfgruppe klassifiziert. Dabei erfolgt die Unterteilung in anionische Tenside (Aniontenside), kationische Tenside (Kationtenside), amphotere Tenside (Amphotenside) und nichtionische Tenside (Niotenside). [38-40]

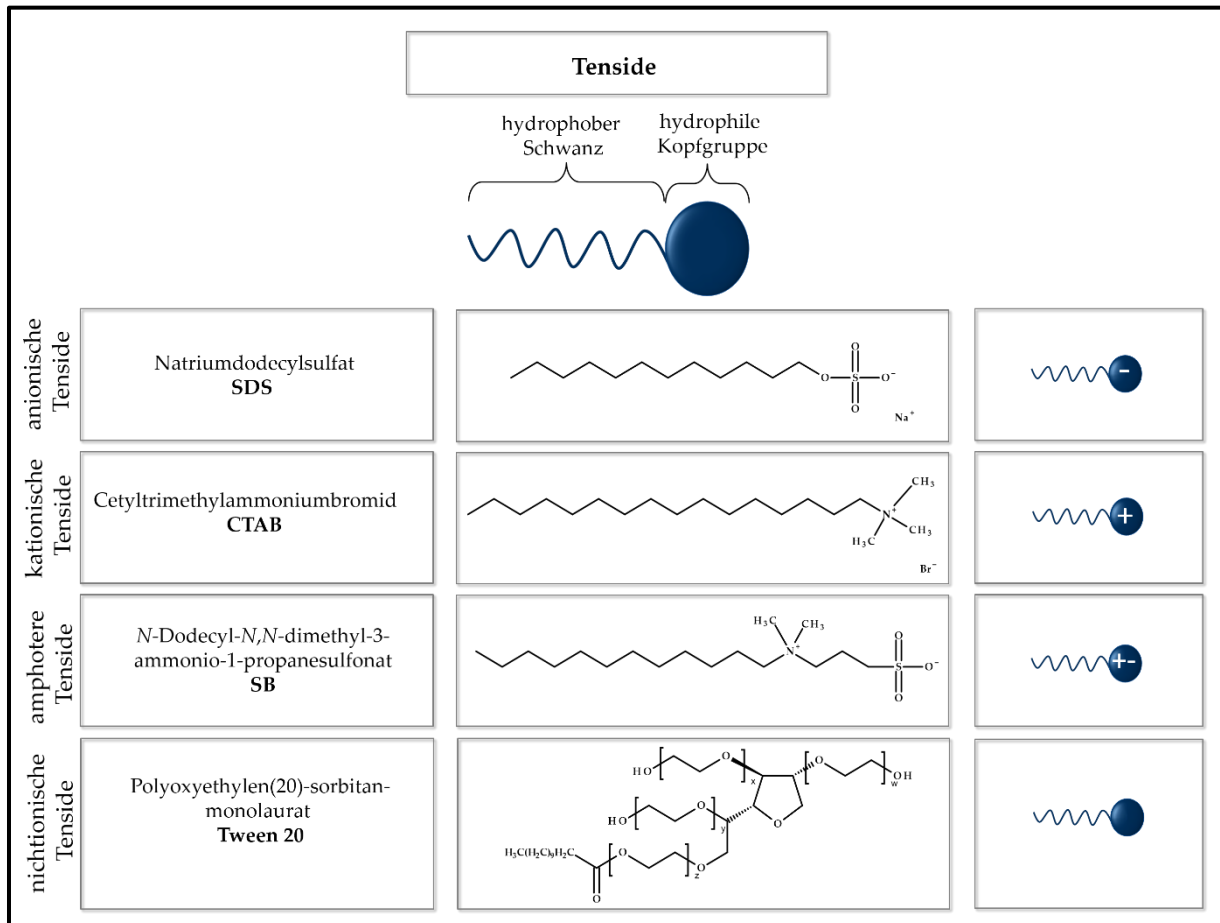


Abbildung 2.2.1-1: Aufbau und Klassifizierung von Tensiden nach Ladungsstruktur

Die Aniontenside weisen eine negativ geladene Kopfgruppe auf und stellen derzeit die bedeutendste Gruppe der grenzflächenaktiven Verbindungen dar. Auf Grund des Preis-Leistungs-Verhältnisses finden sie in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln Anwendung. Ihr größter Nachteil besteht allerdings in ihrer Empfindlichkeit gegenüber hartem Wasser.

Als zweitwichtigste Tensidklasse sind die Niotenside zu nennen. Aufgrund ihrer Toleranz in Bezug auf die Wasserhärte, ihrer biologischen Abbaubarkeit und ihrer vielfach besseren Löslichkeit und den daraus resultierenden Vorteilen der Waschleistung selbst bei niedrigen Temperaturen, gewinnen sie zunehmend an Bedeutung.

## 2. Theoretische Grundlagen

---

Kationtenside weisen eine positiv geladene Kopfgruppe auf, doch aufgrund ihrer unvorteilhaften Wirkung während des Reinigungsprozesses finden sie kaum Anwendung als waschaktive Substanzen. Eher kommen sie als Weichspüler zum Einsatz. Des Weiteren wirken sie konservierend, antiseptisch und zeichnen sich durch ein relativ gutes Haftvermögen aus.

Amphotenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Kopfgruppen und liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert infolge ihres zwitterionischen Charakters als Anion- oder Kationtenside vor. Sie spielen allerdings durch die hohen Herstellungskosten nur eine untergeordnete Rolle und finden aufgrund ihrer ausgeprägten Wasch- und Schaumeigenschaften sowie der guten dermatologischen Verträglichkeit hauptsächlich in Körperpflegemitteln und industriellen Spezialreinigern Anwendung.

Aufgrund ihrer amphiphilen Struktur besitzen Tenside die Fähigkeit, sich an Phasengrenzflächen anzulagern und monomolekulare Schichten auszubilden. Hierbei orientieren sich die hydrophilen Kopfgruppen zur polaren Phase hin, während sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste zur unpolaren Phase ausrichten.

Dadurch setzen Tenside die Grenzflächenspannung herab und verändern infolgedessen die Benetzungseigenschaften. Bei niedriger Tensidkonzentration liegen die Moleküle molekulardispers vor und adsorbieren unter Ausbildung einer Monoschicht an den vorhandenen Grenzflächen. Mit steigender Tensidkonzentration und nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche mit Tensidmolekülen assoziieren die Monomere zu Mizellen. Hierbei bilden die polaren Gruppen der Moleküle eine Kugelschale, während die unpolaren Kohlenwasserstoffreste in das Schaleninnere ragen, um den Kontakt mit der wässrigen Phase zu minimieren. Als kritische Mizellbildungskonzentration (cmc = englisch critical micelle concentration) wird die Tensidkonzentration bezeichnet, bei der diese spontane, reversible Selbstorganisation einsetzt. Oberhalb der cmc befinden sich die Tensidmonomere mit den Mizellen in einem dynamischen Gleichgewicht. Die Gestalt und Größe der gebildeten Mizellstrukturen hängt entscheidend vom Molekülaufbau, der Tensidkonzentration, dem Lösungsmedium, der Temperatur, dem Elektrolytgehalt, sowie von Zusätzen wie zum Beispiel Cotensiden ab. Bei höheren Tensidkonzentrationen bilden sich durch Selbstorganisation aus den Mizellen vielfältige übergeordnete Strukturen (Kugel-, Stäbchen- oder Scheibenmizellen).<sup>[38, 39, 41, 42]</sup>

---

## 2.3 Phospholipide

### 2.3.1 Definition, Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Phospholipide sind komplexe Lipide, welche eine Esterbindung mit Phosphorsäure aufweisen. Sie sind sowohl in der Pflanzen- als auch Tierwelt weit verbreitet. Sie fungieren als Emulgatoren, sind Hauptbestandteil der Doppelmembran von Zellen (Zellmembran) und zählen somit zu den Strukturlipiden. Sie setzen sich aus zwei hydrophoben Schwänzen aus Kohlenwasserstoffketten und einer hydrophilen Kopfgruppe zusammen. Dadurch haben Phospholipide einen amphiphilen Charakter. Sie lassen sich aufgrund ihres Aufbaus in zwei Gruppen klassifizieren: die Phosphoglyceride (Glycerophospholipide) mit einer Glycerin-Gruppe als Grundgerüst und die Sphingomyeline (Sphingophospholipide) mit einer Sphingosin-Gruppe als Grundgerüst. Von großer physiologischer Bedeutung ist die Gruppe der Phosphoglyceride. Ihre Grundstruktur ist in Abbildung 2.3.1-1 dargestellt. Im strukturellen Aufbau ist die Veresterung des Glycerin-Moleküls mit zwei Fettsäure-Molekülen (C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Position) und einem Phosphorsäure-Molekül (C<sub>3</sub>-Position) charakteristisch. Die Fettsäureketten sind in der Anzahl der C-Atome in der Regel geradzahlig und unverzweigt. An der C<sub>1</sub>-Position des Glycerins sind meistens gesättigte Fettsäuren substituiert, an Position C<sub>2</sub> können hingegen auch ungesättigte Fettsäurereste mit cis-Doppelbindungen enthalten sein. Der Phosphorsäure-Rest ist dann mit einem weiteren organischen Molekül (Alkohol) verestert. Je nach Art des organischen Restes unterscheidet man verschiedene Klassen der Phospholipide, wie den Phosphatidylcholinen, den Phosphatidylethanolaminen, den Phosphatidylglycerolen, den Phosphatidylinositolen, den Phosphatidsäuren und den Phosphatidylserinen. Das bekannteste Phospholipid ist das Phosphatidylcholin, das als Lecithin bezeichnet wird.

Auf Grund des amphiphilen Aufbaus von Phospholipiden, gehören auch sie zu den grenzflächenaktiven Substanzen und lagern sich zwischen polaren und unpolaren Phasen an. Sie sind ebenfalls in der Lage, Selbstorganisationsprozesse auszuführen durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Die Gestalt und Größe der gebildeten Aggregatstrukturen hängt ebenfalls vom Phospholipidaufbau, der Konzentration, der Temperatur, der Ionenstärke, der Oberflächenladung und der Geometrie ab. Zum Beispiel bilden Phospholipide mit zylindrischer Geometrie (Grenzflächenbeanspruchung des apolaren und des polaren Bereichs eines Phospholipidmoleküls im Verhältnis etwa zu 1) in Wasser

---

## 2. Theoretische Grundlagen

Bischichtstrukturen (Doppelschichtstrukturen) aus. Die Krümmung dieser Doppelschichtstrukturen führt zur Ausbildung von Vesikelstrukturen, wodurch die hydrophoben Seitenketten nicht mehr mit dem hydrophilen Lösungsmittel in Kontakt treten können. Bei einem Grenzflächenverhältnis  $< 0,7$  (kegelförmige Geometrie mit größerem polaren Bereich) bilden sich Mizellen, die sich von den Vesikeln dadurch unterscheiden, dass ihre großflächigen polaren Bereiche nach außen, d. h. gegen das Wasser, und die Fettsäureketten nach innen orientiert sind. Das Innenvolumen ist apolar und enthält kein Wasser. [38,43] Phospholipide haben ein breites Anwendungsgebiet und werden in der Nahrungs- und Futtermittelproduktion, in der Pharmazie und Medizin sowie in der Kosmetikindustrie und im Nonfood-Bereich eingesetzt. [44]

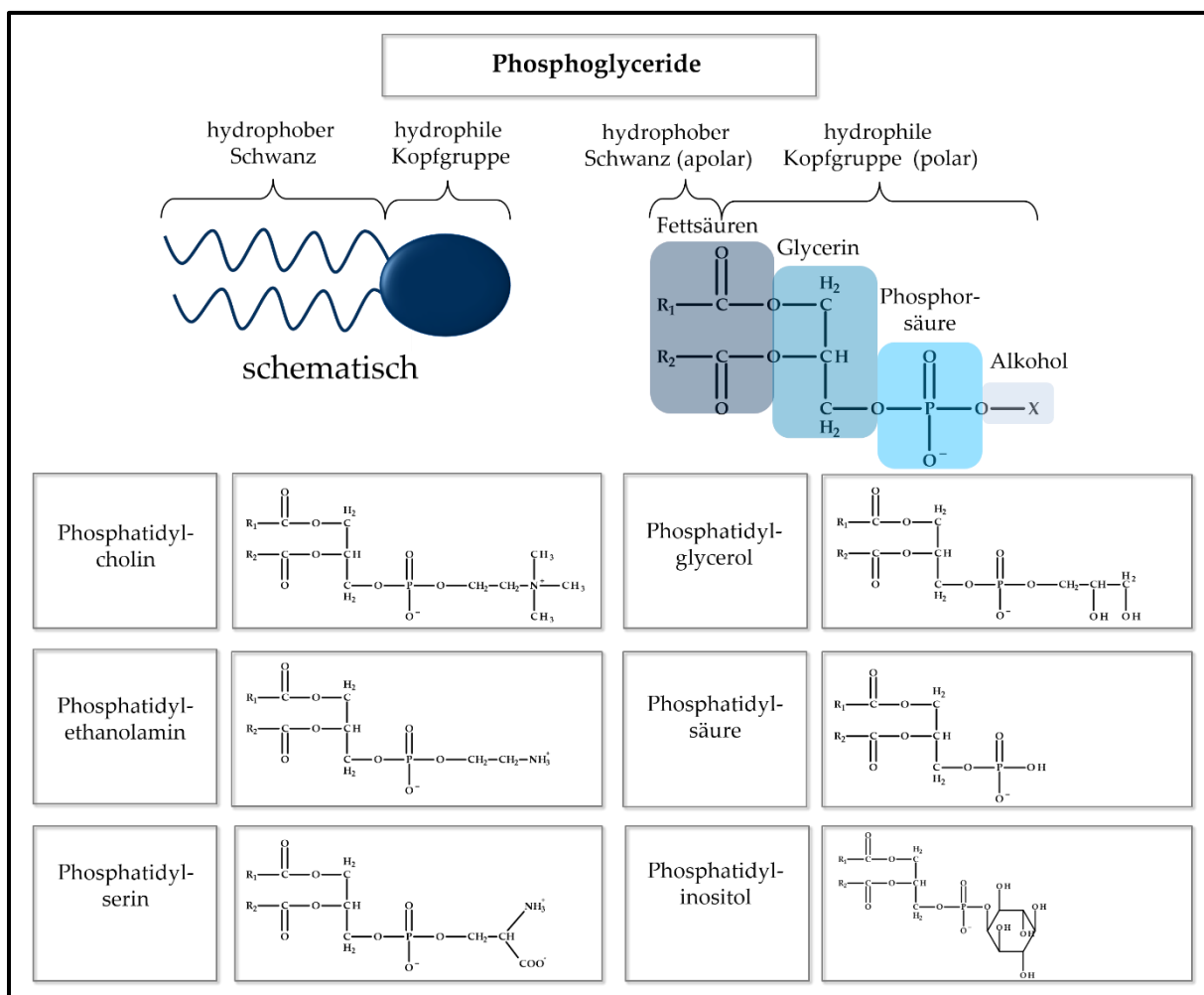


Abbildung 2.3.1-1: Aufbau und Klassifizierung von Phosphoglyceriden

## 2.4 Nanopartikel

### 2.4.1 Definition und Anwendung

Der Terminus Nanopartikel (griechisch nanos = Zwerg oder zwerghaft) ist aus der heutigen Gesellschaft durch zahlreiche populäre Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Nanopartikel sind ein Bestandteil der nach Staudinger klassifizierten Dispersionskolloide. Hierbei handelt es sich um eine Dispersion sehr kleiner Teilchen eines Stoffes in einem anderen Stoff, wobei keine Phasenseparationen auftreten. Die Kolloidteilchen selbst werden als disperse Phase bezeichnet, das umgebende Medium, das die Teilchen aufnimmt, als Dispersionsmittel. Nach IUPAC (englisch International Union of Pure and Applied Chemistry) weisen die Teilchen der kolloiddispersen Phase in der Regel in mindestens einer Dimension eine Größenordnung von 1 - 1000 nm auf. <sup>[45]</sup>

Nanopartikel zeigen aufgrund ihrer Größe im Nanometerbereich ein besonderes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen auf. Bei ihnen sind, im Gegensatz zu Bulk-Materialien, überdurchschnittlich mehr Atome an der Oberfläche als im Inneren, wodurch sie eine große spezifische Oberfläche haben. Dies hat eine drastische Änderung physikalisch-chemischer Eigenschaften zur Folge. Als spezifische Oberfläche (Formel 2.4.1-1) wird dabei das Verhältnis von Oberfläche  $A$  zu Volumen  $V$  einer Kugel definiert. <sup>[46]</sup>

$$\frac{A}{V} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} \quad (\text{Gleichung 2.4.1-1})$$

Daraus folgt eine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche vom reziproken Radius  $r^{-1}$ , das bedeutet, je kleiner das Nanopartikel wird, desto größer wird die spezifische Oberfläche.

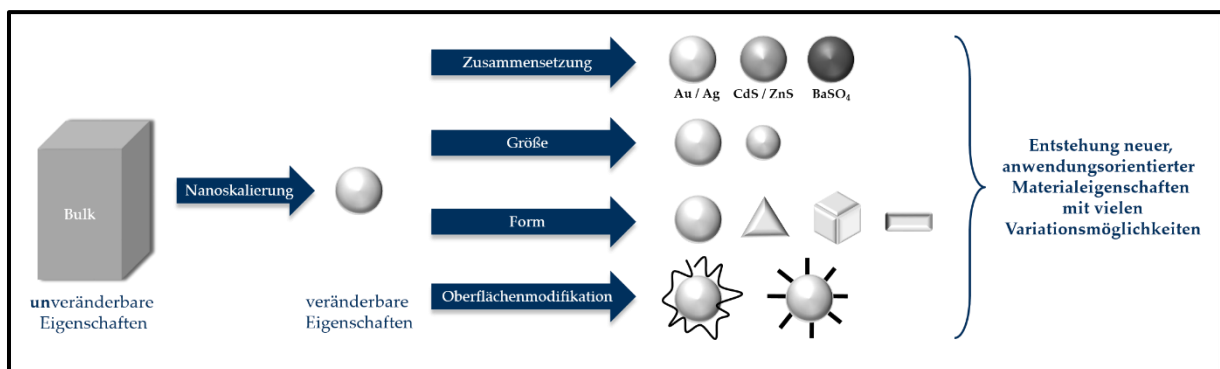
Es wurde schon früh erkannt, dass die physikalischen Eigenschaften von Nanokristallen stark größenabhängig sind, demzufolge befassten sich viele Arbeiten auf diesem Gebiet mit dem nanoskopischen Größeneffekt. <sup>[47-52]</sup> Dass die Eigenschaften von Nanokristallen auch durch ihre Form bestimmt werden, wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts entdeckt, als man auf die Existenz von anisotropen Goldnanopartikeln stieß. Zsigmondy publizierte diese Erkenntnisse in einem bereits 1909 von ihm veröffentlichten Buch. <sup>[53]</sup>

Demnach beeinflussen Größe, Form und Oberfläche der Nanopartikel ihre optischen, elektronischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften, die häufig zwischen denen

## 2. Theoretische Grundlagen

der molekularen Verbindungen und denen der makroskopischen Materialien (Bulk-Materialien) liegen und als mesoskopische Eigenschaften bezeichnet werden. [54-60] Makroskopische Eigenschaften der Bulk-Materialien, wie der Schmelzpunkt sind unveränderbar, im Nanometerbereich kann man diese jedoch modifizieren. [49, 61, 62] Als Resultat weisen nanoskalierte Materialien Eigenschaften auf, die stark von denen der entsprechenden Bulk-Materialien abweichen. Zum Beispiel liegt die Schmelztemperatur von 1,6 nm großen Gold-Nanokristallen bei 350 °C und ist sehr viel niedriger als die von massivem Gold (1064 °C). [63]

Durch die Vielzahl an Möglichkeiten die Eigenschaften von Nanopartikeln durch Veränderung der Zusammensetzung, Größe und Form sowie durch Modifikation der Oberfläche und der daraus entstehenden Funktionalisierung (Abbildung 2.4.1-1) verändern zu können, gehören diese zu den interessantesten Materialien für viele Forschungs- und Anwendungsgebiete. Durch weitere Variation der einzelnen Komponenten untereinander ist das Anwendungspotential für Nanopartikel in verschiedensten Bereichen unvorstellbar groß und noch lange nicht ausgeschöpft. Schon lange hat die Industrie diese für sich entdeckt und somit finden Nanopartikel vielfältig Anwendung im Bereich der Katalyse vieler organischer und anorganischer Reaktionen, bei Oxidationen, Kreuzkupplungen, Elektronentransfers oder Hydrierungen. Speziell Metallnanopartikel werden zudem auch in der Sensorik, Bildgebung, Elektronik und Photonik eingesetzt. [64-71]



**Abbildung 2.4.1-1:** Schematische Darstellung der Eigenschaftsvariationen

Ein weiteres, sehr großes Anwendungsgebiet ist auch die Medizin. Hierbei finden Goldnanopartikel, bevorzugt anisotrope Goldnanopartikel, bereits in der biomedizinischen Diagnostik und in der photothermalem Krebstherapie Anwendung. Grund hierfür ist die

Plasmonenabsorption im nahinfraroten Bereich zwischen 800 und 1300 nm. In diesem Bereich absorbiert Körpergewebe nur gering, was entscheidend für die Anwendung in der Phototherapie ist. Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist jedoch die Toxizität.<sup>[72]</sup> Etlliche Forschergruppen haben sich mit der Toxizität von Goldnanopartikeln verschiedener Arten und Größen beschäftigt.<sup>[73-75]</sup> Die Ergebnisse differieren, aber trotzdem können mehrere wichtige Schlüsse gezogen werden. Der wichtigste Aspekt ist wohl, dass die Toxizität der Goldnanopartikel von der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenliganden abhängt. Das bedeutet, dass häufig die Oberflächengruppe selbst die Toxizität bedingt. So wurde festgestellt, dass CTAB-funktionalisierte Goldkonjugate toxisch wirken. Amin-funktionalisierte Partikel waren hingegen nur schwach toxisch und Carbonsäure-funktionalisierte Partikel wirkten unter allen von Goodman et al. untersuchten Bedingungen nicht toxisch.<sup>[75]</sup>

### 2.4.2 Darstellung

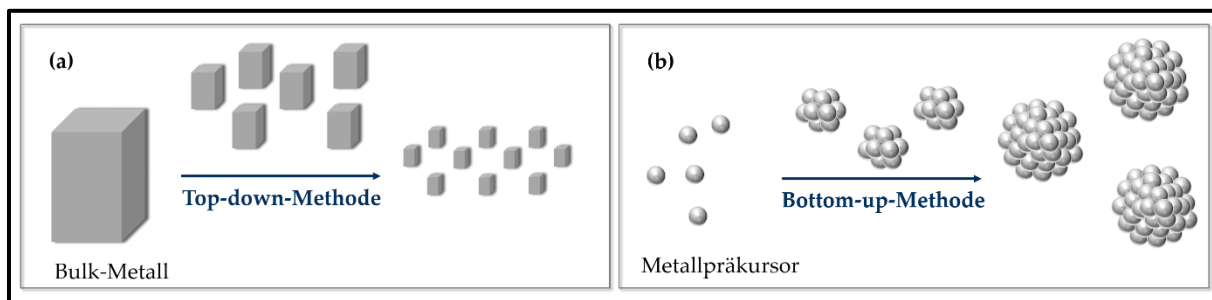
Nanopartikel lassen sich prinzipiell durch zwei verschiedene Methoden erzeugen (Abb. 2.4.2-1). Die erste Möglichkeit, Top-down Methode genannt, besteht in einer Verringerung der Größe durch mechanische Zerkleinerung makroskopischer Materialien (Bulk-Materialien) bis zum Erreichen der nanoskaligen Dimension. Genutzt werden hierbei zum Beispiel Hochenergie-Kugelmöhlen, die makroskopische Festkörper zu feinem Pulver zermahlen.

Die zweite Möglichkeit, die Bottom-up-Methode, beschreibt eine präparative Darstellung von Nanopartikeln durch einen Kristallisations- und Wachstumsprozess, ausgehend von einzelnen Atomen bzw. Ionen. Hierzu zählen neben der Reduktionen von Metallsalzen auch die Zersetzung von metastabilen Vorläufersubstanzen oder auch elektrochemische Verfahren. Da bei der Top-down-Methode, neben den hohen apparativen Aufwänden und schlechten Energiebilanzen, eine kontrollierte Einstellung der Partikelform und der Partikelgrößenverteilung kaum möglich ist, findet die Bottom-up-Methode vorrangig Anwendung für die Nanopartikelsynthese.<sup>[38]</sup> Bei dieser Methode nutzt man häufig Polymere, Dendrimere, Partikel, Mikroemulsionen und Biomoleküle wie Polypeptide und DNA als Templatphasen, da diese Reaktionsräume im Nanometerbereich aufweisen.<sup>[17, 18, 76-81]</sup>

---



## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.4.2-1:** Schematische Darstellung der Synthesemöglichkeiten von Nanopartikeln: (a) Top-down-Methode und (b) Bottom-up-Methode

Die Synthese von Metallnanopartikeln kann vereinfacht in drei Schritten dargestellt werden und der Mechanismus dazu wurde in den 50er Jahren von LaMer et al. vorgeschlagen, welcher bis heute noch für die grundsätzliche Beschreibung von Kristallisationsprozessen von monodispersen Nanopartikeln herangezogen wird.<sup>[82]</sup> Im ersten Schritt (Abb. 2.4.2-2 (a)) wird eine Verbindung des entsprechend darzustellenden Metalls zu Atomen (Primärteilchen) reduziert. Diese Atome bilden die Bausteine des späteren Nanokristalls. Durch die Zersetzung der Vorstufenverbindung zu Metallatomen, typischerweise durch Wärme- oder Ultraschallbehandlung, erhöht sich die Metallatomkonzentration und es erfolgt ein Überschreiten der minimalen Konzentration für die Keimbildung (Abb. 2.4.2-2 (b)). An diesem Punkt (Schritt 2) beginnen sich die Atome „von selbst“ (homogene Keimbildung) zu Kristallisationskeime zusammenzulagern. Diese können einkristalline oder einfach bzw. mehrfach verzwilligte Strukturen sein, was zu unterschiedlich geformten Nanopartikeln führen kann.<sup>[83]</sup> Soll eine Synthese formkontrolliert ablaufen, so kann dies entweder thermodynamisch oder kinetisch erfolgen. Bei der thermodynamisch kontrollierten Synthese erfolgt die Bildung der stabilsten Form aufgrund der Oberflächenenergie, was zu sphärischen Partikeln führt. Bei der kinetisch kontrollierten Synthese entscheidet die Reduktionsgeschwindigkeit der Ausgangsverbindung des zu bildenden Metallnanokristalls über die Struktur. Wird die Reduktionsgeschwindigkeit hinreichend langsam, so bilden sich Kristallisationskeime durch zufällige hexagonale dichte Packungen, wobei es zum Einbau von Stapelfehlern kommt.<sup>[84]</sup> Dadurch entstehen Strukturen wie Metallplättchen, welche thermodynamisch nicht zugänglich sind.

Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus von LaMer et al. wachsen die gebildeten Kristallisationskeime im zweiten Schritt zunächst mit langsamer Geschwindigkeit bis zum Erreichen der maximalen Übersättigung. Ab diesem Punkt erhöht sich die Geschwindigkeit,

## 2. Theoretische Grundlagen

was mit einer Abnahme der Konzentration der Metallatome einhergeht. Sobald diese Konzentration wieder unter die minimale Konzentration der Keimbildung abgesunken ist, wird jede weitere Keimbildung unterbunden und der dritte Schritt, das Wachstum der Kristallisationskeime zu Nanokristallen findet statt (Abb. 2.4.2-2 (c)). Das Wachstum wird durch das Wechselspiel von abnehmender Volumenenergie (fördert Wachstum) und durch die Zunahme der Oberflächenenergie (fördert Auflösung) gesteuert. Durch den Einsatz von Polymeren oder Liganden kann in dieser Phase die Form von Nanopartikeln beeinflusst werden. Einzelne Flächen auf der Oberfläche der Nanokristalle werden dabei durch Chemie- oder Physisorption von Polymeren oder Liganden besetzt. Die Veränderung der Nanopartikeloberfläche hat einen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit, woraus definierte Formen resultieren. Das Wachstum ist beendet, wenn die Konzentration an Primärteilchen unter die Löslichkeitsgrenze fällt.

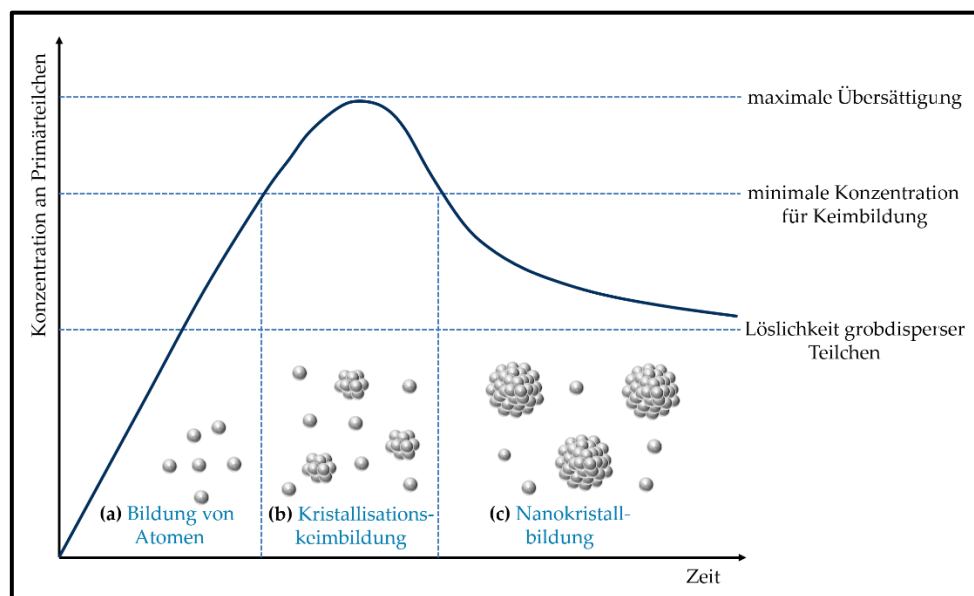


Abbildung 2.4.2-2: Schematische Darstellung der Keimbildung nach LaMer (in Anlehnung an [82, 85])

### 2.4.3 DLVO-Theorie und Stabilität

Aufgrund ihres spezifischen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses sind Nanopartikel thermodynamisch instabil und daher bestrebt ihre spezifische Oberfläche durch Koagulationsprozesse zu verringern. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses (auch Alterung genannt) hängt im Wesentlichen von der Löslichkeit der makroskopischen Phase, der Grenzflächenspannung, der Radien der kolloidalen Teilchen, dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur ab. Hierbei haben kleine Partikel einen höheren Lösungsdruck und somit

## 2. Theoretische Grundlagen

---

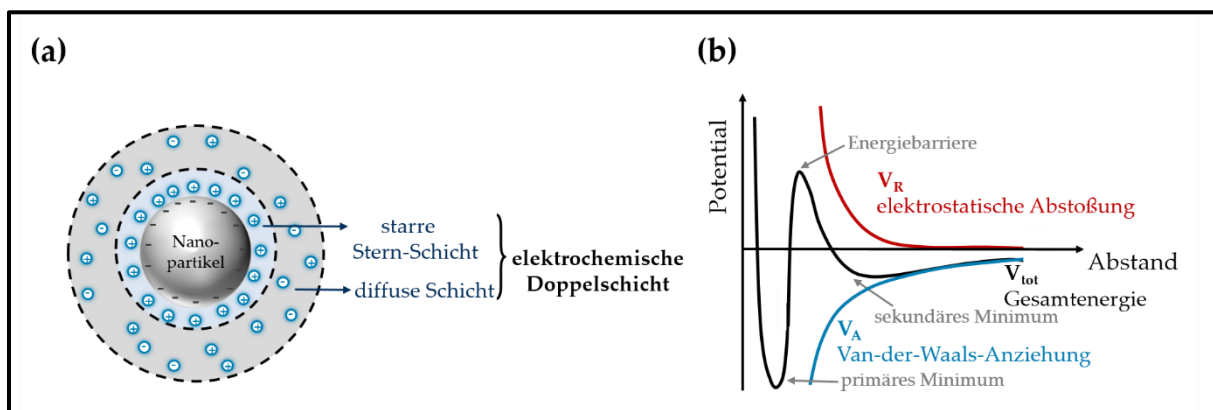
eine höhere Löslichkeit. Eine Temperaturerhöhung erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit, den Diffusionskoeffizienten und die Bewegung (Brownsche Bewegung) der Partikel. Dadurch stoßen die Partikel häufiger zusammen und es wird wahrscheinlicher, dass sich zwei Partikel zusammenlagern. Das Ergebnis ist eine Zunahme der Partikelgröße. Der Alterungsprozess kann ebenfalls durch Elektrolytzugabe (Zusatz freier Ladungsträger) beschleunigt werden, es wird dann von Elektrolytkoagulation gesprochen. Die freien Ladungsträger haben einen Einfluss auf die die elektrostatische Abstoßung, wodurch das System agglomeriert. Die in größeren Agglomeraten vorliegenden Partikel behalten dabei zunächst ihre ursprüngliche Gestalt. In diesem Stadium sind die Partikel noch redispersierbar. Kommt es im weiteren Verlauf zu Rekristallisationsprozessen, ist der Zustand irreversibel und der Endzustand wird als Koagulat bezeichnet. [38] Um die Stabilität oder Instabilität (Alterung) von Nanopartikeln interpretieren zu können, ist die Kenntnis des Ladungsaufbaus eines Nanopartikels notwendig (Abb. 2.4.3-1 (a)). Bedingt durch Adsorption von Ionen bzw. Dissoziation adsorbierter Moleküle trägt ein Partikel in wässriger Phase eine bestimmte Oberflächenladung, die durch die entsprechende Anzahl an Gegenionen kompensiert wird. Dadurch entsteht an der Partikeloberfläche eine elektrische Doppelschicht, die mithilfe des Stern-Modells beschrieben werden kann (vereinigt Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modell). Das Stern-Modell geht von einer starren, direkt an der Partikeloberfläche befindlichen Schicht, der so genannten Stern-Schicht aus, an die sich die diffuse Doppelschicht anschließt. Beide Ladungsträgerschichten zusammen bilden die bereits erwähnte elektrische Doppelschicht aus. Elektrostatische Wechselwirkungen bedingen die Anziehung entgegengesetzter Ladungen sowie die Abstoßung gleichnamiger Ladungen. Überwiegen die Abstoßungskräfte, so ist eine Dispersion als elektrostatisch stabil anzusehen. [86, 87]

Mithilfe der DLVO-Theorie, benannt nach den an ihrer Entwicklung beteiligten Forschern Derjagin, Landau, Verwey und Overbeek, lassen sich attraktive und repulsive Wechselwirkungen darstellen und die Stabilität eines kolloidalen Systems interpretieren. Die attraktiven Kräfte sind hierbei die Van der Waals-Wechselwirkungen ( $V_A$ ), die zwischen ähnlichen Teilchen anziehend wirken. Die Rolle der repulsiven Kräfte übernehmen die elektrostatischen Wechselwirkungen ( $V_R$ ), die zwischen ähnlichen Teilchen bzw. gleich geladenen Teilchen abstoßend wirken. Abbildung 2.4.3-1 (b) zeigt die Abhängigkeit der Gesamtwechselwirkungsenergie ( $V_{tot}$ ), die sich aus der Überlagerung der Anziehungs-

---

## 2. Theoretische Grundlagen

( $V_A$ ) und Abstoßungskräfte ( $V_R$ ) zusammensetzt, in Abhängigkeit vom Abstand zweier Partikel (Energie-Abstands-Funktion). Nach der DLVO-Theorie ist eine Dispersion umso stabiler, je größer die Energiebarriere ist. Sowohl am primären als auch am sekundären Minimum liegen die Partikel koaguliert vor. Allerdings ist die Agglomeration (Flockung) im sekundären Minimum reversibel und kann leicht wieder zerstört werden. Im primären Minimum hingegen ist die Agglomeration aufgrund einer vorliegenden Rekristallisation des Partikelsystems irreversibel. [11, 38, 86]



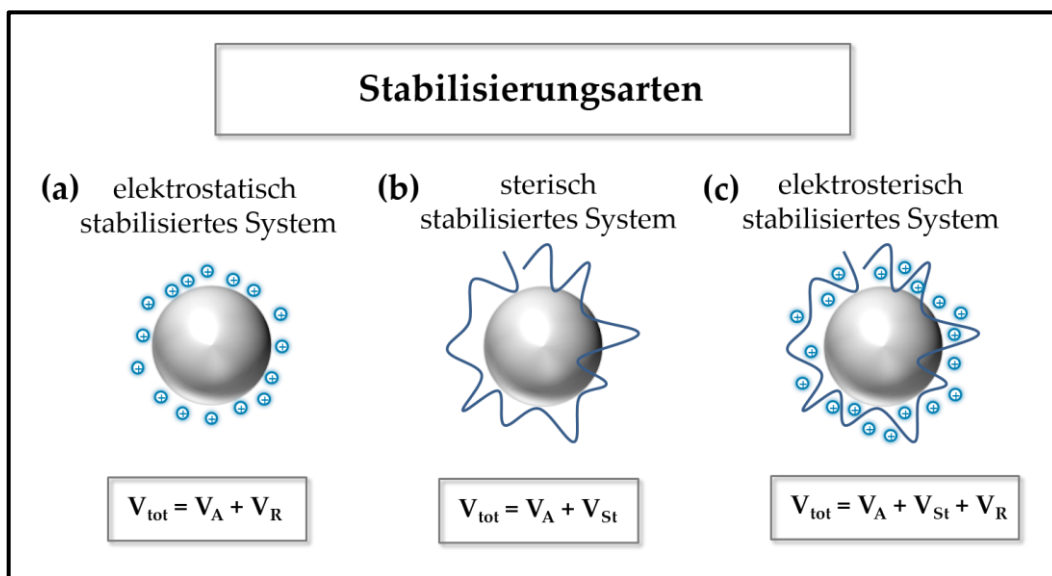
**Abbildung 2.4.3-1:** Schematische Darstellung: (a) Ladungsaufbau eines Nanopartikels und (b) Gesamtwechselwirkungsenergie als Funktion des Oberflächenabstands

Es werden drei Stabilisierungsmechanismen kolloidaler Systeme unterschieden. Diese sind in Abbildung 2.4.3-2 schematisch dargestellt. Wie bereits beschrieben, bilden sich bei der elektrostatischen Stabilisierung (Abbildung 2.4.3-2 (a)) durch Adsorption von Ionen auf der Partikeloberfläche elektrische Doppelschichten aus. Die daraus resultierende Abstoßung zwischen zwei Partikeln erschwert die Annäherung und somit die Koagulation. Je größer die Potentialbarriere, d.h. je größer die Oberflächenladung, desto stabiler sind die Partikel in der Dispersion. Bei der sterischen Stabilisierung (Abbildung 2.4.3-2 (b)) adsorbieren beispielsweise Polymere auf der Oberfläche des Partikels. Das Polymer wirkt hierbei, bedingt durch den sterischen Platzbedarf, wie eine Schutzhülle. Zum einen kommt es bei Annäherung zweier Partikel zum Durchdringen der Schutzhüllen, was zur Einschränkung der Beweglichkeit führt. Dies ist mit einem Entropieverlust verbunden und eine weitere Annäherung der Partikel wird dadurch verhindert. Zum anderen bewirkt das Durchdringen sterisch aufwendiger Schutzhüllen einen lokalen Konzentrationsanstieg der adsorbierten Moleküle, der durch eine vom Lösungsmittel ausgeübte osmotische Kraft wieder abgebaut wird, indem sich Lösungsmittelmoleküle zwischen die Ketten

## 2. Theoretische Grundlagen

einschieben und so eine weitere Annäherung unterbinden. Die dritte Möglichkeit der Stabilisierung von Nanopartikeln besteht in der in der Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung (Abbildung 2.4.3-2 (c)). Dies gelingt beispielsweise durch ionische, langkettige Tenside oder Polyelektrolyte. In diesem Fall ergibt sich Gesamtwechselwirkungsenergie aus der Summe der elektrostatischen und sterischen Abstoßungsenergien und der Van der Waals-Anziehungsenergie.

Stabilisatoren, die dafür genutzt werden, sind unter anderem Tenside, Citrate, Carboxylate, Phosphane, Amine, Thioether, Thiole, Polymere wie Poly(vinylpyrrolidon) und Poly(ethylenglykol).<sup>[88-98]</sup>



**Abbildung 2.4.3-2:** Schematische Darstellung der verschiedenen Stabilisierungsarten von Nanopartikeln mit  $V_{\text{tot}}$  = Gesamtenergie,  $V_A$  = Van der Waals-Anziehungsenergie,  $V_R$  = elektrostatische Abstoßungsenergie,  $V_{\text{St}}$  = sterische Abstoßungsenergie

### 2.4.4 Goldnanopartikel

#### 2.4.4.1 Historie

Gold ist seit jeher eines der interessantesten, meist untersuchten und meist verwendeten Metalle überhaupt. Es stellt das wohl erste beschriebene Nanomaterial der Welt dar, denn bereits im 4. Jahrhundert vor Christus soll es im alten Ägypten bekannt gewesen sein und als „lösliches Gold“ für Heilmittel und ästhetische Zwecke verwendet.<sup>[55]</sup> Auch im Mittel-

alter wurde den Goldsolen eine heilende Wirkung für verschiedene Krankheiten nachgesagt, so dass die Alchemisten sich ebenfalls ausgiebig mit dem „trinkbaren Gold“ beschäftigten.<sup>[99]</sup>

Eine der ersten wissenschaftlichen Studien über Goldnanopartikel geht auf Faraday im Jahre 1857 zurück. Er entdeckte die Empfindlichkeit von kolloidalem Gold gegenüber Elektrolyten, zeigte die schützende Wirkung von Gelatine und anderen Makromolekülen und beobachtete, dass sich kolloidale Goldlösungen in einigen Eigenschaften von Gold als Festkörper unterscheiden.<sup>[55, 100, 101]</sup> Zu Beginn des 20. Jahrhunderts konnte Richard Zsigmondy für den Cassiusschen Goldpurpur eindeutig nachweisen, dass die Ursache für die Rotfärbung des Glases in sehr fein verteilten, metallischen Goldpartikeln liegt.<sup>[102]</sup> Anhand zahlreicher theoretischer Annahmen berechnete Gustav Mie im Jahre 1908 die Absorptionsspektren von kolloidalen Goldlösungen in Abhängigkeit der Partikelgröße.<sup>[103]</sup> Im 21. Jahrhundert erschienen Synthesen zur Herstellung von Goldnanopartikeln durch Reduktion von Goldchloridionen mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln. Die bekannteste und heute noch am häufigsten eingesetzte Synthese ist das Verfahren nach John Turkevich, welches im Jahr 1951 veröffentlicht wurde. Hierbei wird das Goldsalz mithilfe von Citronensäure reduziert.<sup>[104]</sup> Ein weitaus stärkeres Reduktionsmittel, welches auch häufig zum Einsatz kommt, ist Natriumborhydrid. Weitere Reduktionsmittel wären zum Beispiel Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Phosphor, Schwefelwasserstoff, Acetylen, Formaldehyd, Wasserstoffperoxid, Hydrazin sowie Polyelektrolyte.<sup>[70, 105]</sup> In der heutigen Zeit beschäftigen sich die Wissenschaftler nicht nur mit der Synthese an sich, ihr Hauptaugenmerk liegt nun auf der Größen- und Formkontrolle der Goldnanopartikel, der Untersuchung der Eigenschaften, der Anordnung zu Überstrukturen, sowie der Erforschung von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten.

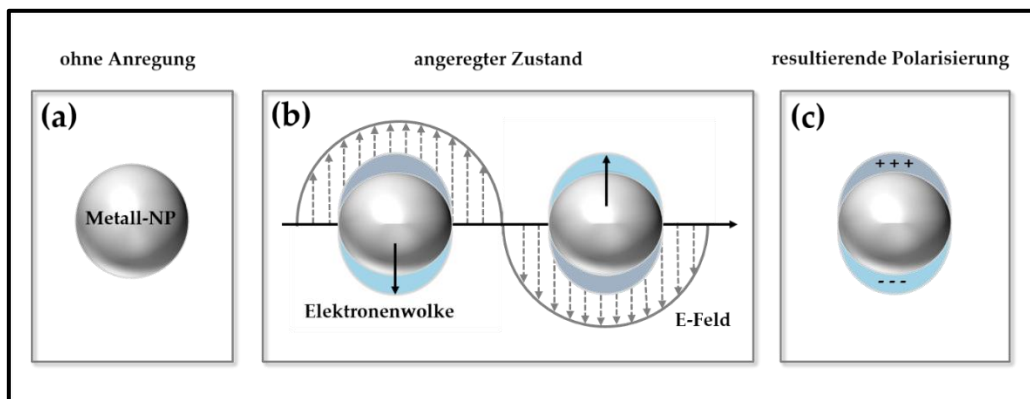
#### **2.4.4.2 Optische Eigenschaften**

Ein charakteristisches Merkmal von Goldnanopartikeldispersionen ist eine deutlich sichtbare und intensive Farbe. Diese variiert für Goldnanopartikel von rubinrot über rotviolett bis zu blau und unterscheidet sich erheblich vom markanten goldenen Glanz von Bulk-Gold. Darauf machten bereits Michael Faraday sowie Richard Zsigmondy aufmerksam.<sup>[100, 106, 107]</sup> Beide beschrieben den Farbumschlag einer rubinroten Dispersion zu einer blauen Lösung und machten Koagulationsprozesse dafür verantwortlich.

---

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Ursache für die Farbigkeit liegt in der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR = englisch localized surface plasmon resonance) der Nanopartikel, die bei Goldnanopartikeln im sichtbaren Spektralbereich liegt. Wird ein Nanopartikel mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt, veranlasst das oszillierende, elektromagnetische Feld der Lichtwelle die Leitungselektronen zu einer kohärenten, kollektiven Schwingung. Somit können metallische Nanopartikel als harmonische Oszillatoren angesehen werden, bei denen die Leitungsbandelektronen mit der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Strahlung schwingen. Das elektrische Feld der einfallenden Strahlung induziert hierbei die Bildung eines Dipols in einem Nanopartikel (dargestellt in Abbildung 2.4.4.2-1). Dadurch baut sich eine Gegenkraft im Partikel zur Kompensation dieses Dipols auf, was eine Polarisierung der Partikel zur Folge hat. [108, 109]



**Abbildung 2.4.4.2-1:** Schematische Darstellung: (a) Nanopartikel ohne externe Anregung, (b) Anregung der Elektronenwolke eines Nanopartikels durch ein elektrisches Feld und (c) resultierende Polarisierung

Das Licht mit der Frequenz, die in Resonanz mit der Oberflächen-Plasmonenschwingung ist, wird durch deren Anregung absorbiert, und es zeigt sich im Absorptionsspektrum eine Plasmonenbande. Für sphärische Goldnanopartikel mit Partikeldurchmessern zwischen 5 und 40 nm tritt die Plasmonenbande typischerweise zwischen 520 und 530 nm auf. [110] Die Plasmonenresonanzfrequenz und somit die Lage der LSPR-Bande im elektromagnetischen Spektrum hängt stark von der Größe, der Form und der Dielektrizitätskonstante des Metalls sowie seiner Umgebung ab. Ändert sich einer dieser Faktoren, so verschiebt sich auch die LSPR-Bande dementsprechend. Die grundlegende Beschreibung dieses Phänomens geht auf Gustav Mie aus dem Jahre 1908 zurück. [103] Er erarbeitete eine Theorie zur exakten Beschreibung der Oberflächenplasmonenresonanzen an isolierten, sphärischen

## 2. Theoretische Grundlagen

---

Metallnanopartikeln, die sogenannte MIE-Theorie. Diese basiert auf einer elektrodynamischen Betrachtung auf der Grundlage der Maxwell-Gleichungen für Wechselwirkung zwischen Licht und sphärischen Metallnanopartikeln. Durch seine theoretischen Berechnungen konnte Mie Aussagen über die Lage der Absorptionsbanden in Abhängigkeit der Größe der sphärischen Nanopartikel machen. Dabei stellte er fest, dass die Plasmonenbande bei größeren Partikeln zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Dies konnte bis heute anhand zahlreicher experimenteller Studien belegt werden.<sup>[111]</sup>

Viel bedeutsamer als eine Größenveränderung wirkt sich im Absorptionsspektrum bei Goldnanopartikeln, wie oben bereits geschrieben, eine Veränderung der Form aus. Aufgrund ihrer isotropen Form besitzen sphärische Metallnanopartikel nur eine Plasmonenbande, die sogenannte transversale LSPR-Bande. Bei anisotropen Metallnanopartikel hängt die Plasmonenresonanz zusätzlich von der räumlichen Orientierung des elektrischen Feldes relativ zum Partikel ab, somit besitzen diese eine transversale sowie eine longitudinale LSPR-Bande. Zum Beispiel weisen Nanostäbchen zwei Absorptions-Peaks auf, für das transversale Plasmonenband bei 520 nm und das longitudinale Plasmonenband bei 700-1300 nm, je nach Seitenverhältnis.<sup>[112]</sup>

Die Lage der longitudinalen LSPR-Bande hängt vom Aspekt-Verhältnis (AV) der Nanopartikel ab.<sup>[72, 109, 113-115]</sup> Als Aspekt-Verhältnis wird das Längen-zu-Breiten-Verhältnis eines Partikels bezeichnet. Allerdings kann es bei anisotropen Nanopartikeln auch dazu kommen, dass nicht immer die Ausbildung von transversalen und longitudinalen Resonanzbanden beobachtet wird. Kein konstantes Aspekt-Verhältnis wäre eine Ursache dafür. Meist kommt es dann zu einer Rotverschiebung und Verbreiterung der Oberflächenplasmonenbande im Vergleich zu den freien Partikeln.<sup>[109]</sup> Dies wird ebenfalls bei polydispersen Proben beobachtet, da die Plasmonenbanden sich gegenseitig überlagern.

---



### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

#### 3.1 Chemikalien

##### *Maltose-modifiziertes Polyethylenimin*

Maltose-modifiziertes Polyethylenimin (mal-PEI) mit einer Molmasse von 5000 g/mol wurde durch eine reduktive Aminierung von verzweigtem PEI synthetisiert. Das molare Verhältnis zwischen PEI und Maltose beträgt 2 : 1. Genauere Details zur Synthese und Charakterisierung der Maltose-modifizierten Polymere wurden von Appelhans et al. publiziert.<sup>[30]</sup>

##### *DADMAC-Maleamidsäure-Copolymere (Maleamid-Copolymere)*

Die stark alternierenden Maleamid-Copolymere (PalH, PalPh, PalPhCarb, PalPhBisCarb) bestehend aus N,N'-diallyl-N,N'-Dimethylammonium-Chlorid (DADMAC) und Maleinsäure-Derivaten wurden durch Polymerisation freier Radikale synthetisiert, unter Verwendung der von Fechner et al. beschriebenen Methode.<sup>[33]</sup> Das Molekulargewicht der alternierenden Maleamid-Copolymere liegt zwischen 10.000 und 21.000 g/mol, geschätzt auf Basis von Messungen der intrinsischen Viskosität und unter Verwendung verfügbarer Konstanten des Homopolymers PDADMAC für die Kuhn–Mark–Houwink–Sakurada-Gleichung. Dies stimmt mit den Daten aus der Feld-Fluss-Fraktionierung, sowie mit den Messungen in der analytischen Ultrazentrifuge überein.<sup>[33]</sup>

##### *Phospholipid*

Das Phospholipon 90G (PL90G) wurde von der Firma Phospholipid GmbH als kostenloses Muster zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es besteht zu 97,3 % aus Phosphatidylcholin und 1,5 % Lysophosphatidylcholin.

##### *Weitere Substanzen*

Die in Tabelle 3.1-1 aufgelisteten Substanzen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

---

### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

**Tabelle 3.1-1:** Übersicht der verwendeten Chemikalien

Chemikalie* <sup>1</sup> (Abkürzung)	Hersteller	Reinheit
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Roth	≥ 99 %
Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT)	Sigma Aldrich	98 %
Tetrachlorogoldsäure	Sigma Aldrich	p. a.
Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	Fluka	> 99 %
Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC)	VWR	≥ 96 %

\*<sup>1</sup> Alle wässrigen Lösungen wurden mit Reinstwasser hergestellt, das mit Hilfe des Milli-Q Reference A+ Wasserreinigungssystems (Millipore) gereinigt wurde.

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

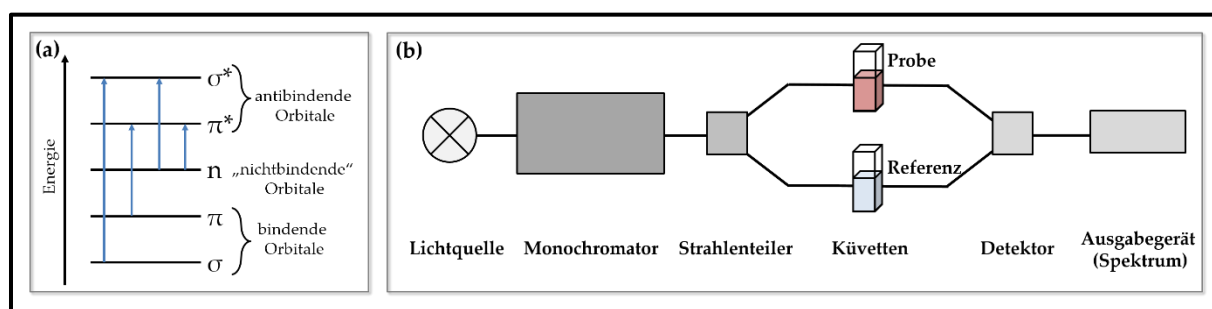
Bei der UV-Vis-NIR-Spektroskopie werden Teilchen mit elektromagnetischen Wellen im Bereich des ultravioletten (UV, ca. 200-380 nm), sichtbaren (Vis, ca. 380-780 nm) und nahen infraroten (NIR, ca. 780-1400 nm) Lichts bestrahlt. [116] Dies führt, durch die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen, zu Elektronenanregungen der Valenzelektronen ( $\sigma$ -,  $\pi$ -, n-Elektronen). Mögliche Elektronenübergänge durch Absorption sind in Abbildung 3.2.1-1(a) dargestellt. Dabei erfolgt, unter Erfüllung der Resonanzbedingungen (oder auch Bohrsche Frequenzbedingung genannt), eine Anregung aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO = engl. highest occupied molecular orbital) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO = engl. lowest unoccupied molecular orbital). Die Erfüllung der Resonanzbedingung (Gleichung 3.2.1-1) bedeutet, dass die Energie des einfallenden Photons der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO entspricht. [117, 118]

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Gleichung 3.2.1-1})$$

- $\Delta E$  = Energiedifferenz zwischen den Orbitalen
- $E_{1,2}$  = Energie der beteiligten Niveaus
- $h$  = Plancksches Wirkungsquantum
- $\nu$  = Frequenz
- $c$  = Lichtgeschwindigkeit
- $\lambda$  = Wellenlänge

### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

Das angeregte Elektron fällt nach der Bestrahlung durch spontane oder induzierte Emission von Energie in Form von Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder durch strahlungslose Emission der Energie in den Grundzustand zurück. In Abbildung 3.2.1-1(b) ist der schematische Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers dargestellt. Um ein Spektrum zu erhalten, wird zunächst das von der Lichtquelle (Deuterium-, Xenon- oder Wolframlampe) kommende polychromatische Licht in einen Monochromator (Prisma, Gitter) geleitet und spektral zerlegt, dadurch wird der gewünschte Wellenlängenbereich kontinuierlich abgefahren. Mithilfe des Strahlenteilers wird der Lichtstrahl in zwei gleiche Lichtstrahlen unterteilt. Diese durchlaufen die Küvetten (Probe und Referenz), welche für die entsprechenden Wellenlängen durchlässig sind und der daran angeschlossene Detektor registriert die Intensitäten der eintretenden sowie der austretenden Strahlung. Das dabei aufgezeichnete UV-Vis-NIR-Spektrum ist dann die Absorption als Funktion der Wellenlänge.



**Abbildung 3.2.1-1:** Schematische Darstellung: (a) der möglichen Übergänge, welche durch Absorption elektromagnetischer Strahlung induziert werden können und (b) Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV-Vis-Spektrometers

Bei Molekülen in Lösung werden keine scharfen Absorptionsbanden beobachtet, sondern es kommt aufgrund von Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen meistens zu breiten Banden im Absorptionsspektrum. Die Bandenform und -lage hängt sowohl von der Polarität des Lösungsmittels als auch von der Einführung von Substituenten am Chromophor ab. Ein Chromophor ist der für die Lichtabsorption verantwortliche Molekülteil. Oft sind dies ungesättigte Gruppen, wie Doppelbindungen, aromatische Systeme, aber auch schwere Heteroatome mit freien Elektronenpaaren.

Metallische Nanopartikel, welche Oberflächenplasmonenresonanz aufweisen, lassen sich mit dieser spektroskopischen Methode ebenfalls analysieren. Die Oberflächenplasmonen auf den Nanopartikeln werden durch Absorption der elektromagnetischen Wellen ange-

### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

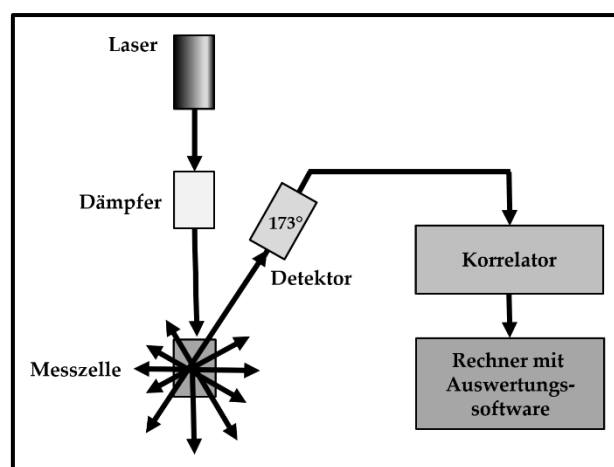
regt. Aufgrund der Lage sowie der Form der Plasmonenabsorptionsbanden können Hinweise über Morphologie, Partikelgröße, Dispersität der Probe sowie zum Teil über die Zusammensetzung der Probe gemacht werden. <sup>[118]</sup>

Die UV-Vis-NIR-Messungen der Goldnanopartikel in dieser Dissertation wurden am Lambda 750 der Firma Perkin Elmer (Spektren Kapitel 5) und Carry 500 der Firma Varian (Spektren Kapitel 6 und 7), jeweils in einem Wellenlängenbereich zwischen 400-1200 nm durchgeführt. Sowohl die Goldnanopartikel als auch die Templatphasen bzw. das Wasser (als Referenz) wurden in einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm untersucht.

#### 3.2.2 Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential

##### *Dynamische Lichtstreuung*

Eine Methode zur Charakterisierung der Partikelgröße kolloidaler Systeme (im Bereich von 1-1000 nm) und deren Größenverteilung ist die dynamische Lichtstreuung, auch als Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS) bekannt. Abbildung 3.2.2-1 zeigt den schematischen Messaufbau. Hierbei wird eine kolloidale Lösung mit Laserlicht bestrahlt und die Schwankung der Intensität des gestreuten Lichtes zur Vermeidung des Einflusses von Mehrfachstreuung unter einem Streuwinkel von  $173^\circ$  detektiert. Es wird die Geschwindigkeit gemessen, mit der die Partikel in einer Dispersion gemäß der Brownschen Bewegung diffundieren. Abhängig von der Größe der Teilchen findet eine unterschiedlich starke Bewegung in der Dispersion statt.



**Abbildung 3.2.2-1:** Schematischer Messaufbau zur Partikelgrößenbestimmung mit dem Malvern Zetasizer Nano ZS (in Anlehnung an <sup>[119]</sup>)

### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

---

Die Streuintensität wird zeitabhängig innerhalb sehr kleiner Zeitintervalle bestimmt und die Fluktuation der Streuintensität kann dann mithilfe der Intensitätszeitautokorrelationsfunktion  $g_2(t)$  (Gleichung 3.2.2-1) analysiert werden.

$$g_2(t) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (\text{Gleichung 3.2.2-1})$$

$I(t)$  = Intensitätssignal

$I(t + \tau)$  = das um  $\tau$  zeitlich versetzte Intensitätssignal

Bei monodispersen Systemen mit sphärischen Teilchen kann die Autokorrelationsfunktion durch eine einfache Exponentialfunktion (Gleichung 3.2.2-2) beschrieben werden.

$$g_2(t) = \exp(-q^2 \cdot D \cdot t) \quad (\text{Gleichung 3.2.2-2})$$

$q$  = Streuvektor

$t$  = Korrelationszeit

$D$  = Diffusionskoeffizient

Für polydisperse Proben besitzen Teilchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe entsprechende Diffusionskoeffizienten, dadurch kann die Autokorrelationsfunktion nicht mehr durch nur eine Exponentialfunktion beschrieben werden, sondern wird durch Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen dargestellt.

Mit dem Diffusionskoeffizient  $D$  ist es möglich, mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung den hydrodynamischen Radius  $r_h$  zu berechnen (Gleichung (3.2.2-3)).<sup>[38, 117, 119]</sup>

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_h} \quad (\text{Gleichung 3.2.2-3})$$

$k$  = Boltzmann-Konstante

$T$  = Temperatur

$\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels

Die dynamischen Lichtstreuemessungen in dieser Dissertation wurden bei 25 °C und einem festen Winkel von 173° unter Verwendung des Zetasizers Nano ZS 3600 der Firma Malvern durchgeführt, welcher mit einem Helium-Neon-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) und einem digitalen Autokorrelator ausgestattet ist. Die Partikelgrößenverteilungen wurden unter Nutzung des „multimodalen“ Modus durch Verwendung der Intensität-, Volumen- und Zahlenverteilung bestimmt.

---

---

### *Zetapotential*

Eine weitere charakteristische Größe für Partikel ist die Oberflächenladung, die mit Hilfe des Zetapotentials  $\zeta$  beschrieben wird. Mit diesem ist es möglich, eine Aussage über die elektrostatische Stabilität von kolloid-dispersen Systemen zu treffen. Durch Vorhandensein von geladenen Liganden wie z. B. ionischen Tensiden kann es zur Anwesenheit von Ladungen auf der Partikeloberfläche kommen, dadurch kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen mit in der Nähe befindlichen Gegenionen. Dies führt zur Entstehung einer elektrochemischen Doppelschicht (siehe Kapitel 2.4.3), die eng mit dem Zetapotential verknüpft ist.

In Abbildung 3.2.2-2 (a) wird schematisch der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur Partikeloberfläche dargestellt. Nach dem Sternmodell unterteilt sich die elektrochemische Doppelschicht in die starre Sternschicht und in eine anschließende diffuse Schicht. In der Sternschicht existiert ein linearer Zusammenhang zwischen dem Potential und dem Abstand von der Partikeloberfläche. Im diffusen Bereich sinkt dann die Konzentration entgegengesetzt geladener Ionen mit zunehmendem Abstand, bis eine gleichmäßige Verteilung erreicht wird. In diesem Bereich verändert sich das Potential exponentiell, da in der diffusen Schicht sowohl positive als auch negative Ladungsträger existieren. [38, 87, 120]

Das Zetapotential bezieht sich auf den Potentialsprung zwischen dem beweglichen und dem starren Teil der elektrochemischen Doppelschicht. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer zusätzlichen Bewegung der geladenen Partikel und dabei mit zunehmender Partikelgeschwindigkeit zu einer zunehmenden Abstreifung der diffusen Schicht. Die Geschwindigkeit der Partikel wird in Form ihrer elektrophoretischen Mobilität  $U_E$  (Gleichung 3.2.2-4) gemessen und hängt ebenfalls von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes ab.

$$v_w = U_E \cdot E \quad (\text{Gleichung 3.2.2-4})$$

$v_w$  = Wanderungsgeschwindigkeit  
 $E$  = elektrische Feldstärke

Nach der Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität kann mit Hilfe der Henry-Funktion (Hückel- bzw. Smolochowski-Näherung) das Zetapotential nach Gleichung 3.2.2-5 berechnet werden.

---

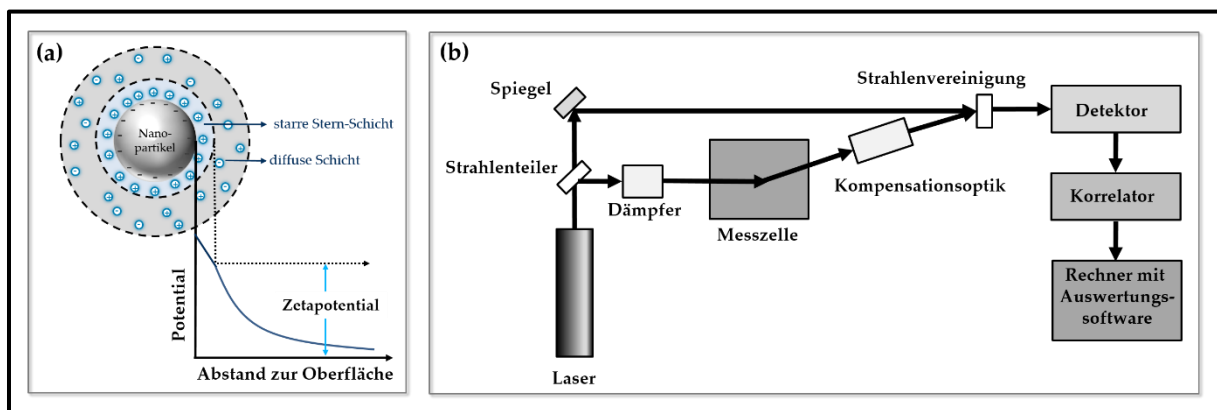
## 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

$$U_E = \frac{2\varepsilon \cdot \zeta \cdot f(ka)}{3 \cdot \eta_0} \quad (\text{Gleichung 3.2.2-5})$$

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante  
 $f(ka)$  = Henry-Funktion  
 $\eta_0$  = Viskosität der Lösung

Ein Zetapotential größer als  $\pm 30$  mV bedeutet, dass eine Dispersion elektrostatisch ausreichend stabilisiert ist.

Abbildung 3.2.2-2 (b) zeigt den schematischen Messaufbau zur Zetapotentialbestimmung. Durch einen Strahlenteiler wird der Laserstrahl in einen Mess- und Referenzstrahl aufgetrennt. Der Messstrahl wird durch die Messzelle geleitet und das gestreute Licht wird in einem Winkel von  $17^\circ$  detektiert. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes an die Probe erhält man ein fluktuierendes Intensitätssignal, bei dem die Fluktuationsrate proportional zur Geschwindigkeit der Partikel ist. Mithilfe der Software wird daraus ein Frequenzspektrum ermittelt und anschließend darauf basierend die elektrophoretische Mobilität und das Zetapotential berechnet. <sup>[119]</sup>



**Abbildung 3.2.2-2:** Schematische Darstellung: (a) des Potentialverlaufs in Abhängigkeit vom Abstand zur Partikeloberfläche und (b) Messaufbau zur Zetapotentialbestimmung mit dem Malvern Zetasizer Nano ZS (in Anlehnung an <sup>[119]</sup>)

Die Zetapotentialmessungen in dieser Dissertation erfolgten unter einem festen Winkel von  $173^\circ$  bei  $25^\circ\text{C}$  und wurden mit dem Zetasizer Nano Series ZS 3600 der Firma Malvern, welcher mit einem Helium-Neon-Laser ( $\lambda = 633$  nm) ausgestattet ist, durchgeführt.

### 3.2.3 Mikroskopie

Je kleiner Partikel und Strukturen werden, desto schwieriger ist es aufgrund des Auflösungsvermögens, diese mikroskopisch abzubilden. Das Auflösungsvermögen  $\delta$  eines Mikroskops ist von der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung und der numerischen Apertur  $n \cdot \sin\alpha$  abhängig und kennzeichnet den kleinsten, mit ausreichendem Kontrast darstellbaren, Abstand zwischen zwei Objektpunkten. Anhand dessen und unter Berücksichtigung des Rayleigh-Kriteriums ist das Auflösungsvermögen nach Gleichung 3.2.3-1 definiert. <sup>[121]</sup>

$$\delta = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin\alpha} \quad (\text{Gleichung 3.2.3-1})$$

Aus dieser Gleichung resultiert, dass Lichtmikroskope durch ihr Funktionsprinzip nur Strukturen abbilden können, die größer als ca. 200 - 300 nm sind, was der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichts entspricht. Um dennoch kleine Strukturen abbilden zu können, muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung verkleinert werden. Die Grundlagen der Elektronenmikroskopie beruhen auf dem Welle-Teilchen-Dualismus, der besagt, dass Elektronen neben Teilcheneigenschaften auch Eigenschaften von Wellen aufweisen. Es gilt für die Wellenlänge von Elektronen die de-Broglie-Beziehung (Gleichung 3.2.3-2). Entsprechend dieser Gleichung kann das Auflösungsvermögen nur dadurch erhöht werden, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen vergrößert wird.

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad (\text{Gleichung 3.2.3-2})$$

$m_e$  = Elektronenmasse  
 $v$  = Geschwindigkeit der Elektronen

Resultierend daraus verwenden Elektronenmikroskope statt Licht Elektronen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, wodurch Auflösungen bis in den Bereich von unter 1 nm möglich sind. <sup>[38, 117]</sup> Damit der Elektronenstrahl keiner Wechselwirkung mit Gasmolekülen ausgesetzt ist, werden die Elektronenmikroskope unter Hochvakuum betrieben.



### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

---

#### *Transmissionselektronenmikroskop*

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Methode, bei der der Objektbereich im Vergleich zum Lichtmikroskop mit Hilfe eines Elektronenstrahls statt eines Lichtstrahls zur Strukturabbildung durchstrahlt wird. Somit ähneln sich beide in der Funktionsweise und auch im Aufbau, welcher in Abbildung 3.2.3-1 (a) schematisch dargestellt ist. Anstelle von Glaslinsen, wie beim Lichtmikroskop üblich, werden magnetische Elektronenlinsen verwendet, welche den Elektronenstrahl brechen. Als Elektronenquelle dient z.B. eine Glühkathode, welche die Elektronen emittiert, die dann im elektrischen Feld beschleunigt werden.

Mit einem hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM = engl. high resolution transmission electron microscopy) sind höherauflösende Aufnahmen zugänglich, da hier die Elektronen eine noch höhere Energie und somit eine kürzere Wellenlänge besitzen. <sup>[122, 123]</sup>

#### *Rasterelektronenmikroskop*

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Methode, bei der die Oberfläche des Untersuchungsobjektes mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert wird. Der Aufbau ist in Abbildung 3.2.3-1 (b) dargestellt. Die Elektronen werden in einer Elektronenquelle (z.B. Glühkathode) erzeugt und durch Hochspannung beschleunigt. Auch hier werden die Elektronen, ähnlich wie der Lichtstrahl im Lichtmikroskop, von einem magnetischen Elektronenlinsensystem fokussiert und auf die Probe gelenkt. Die auf die Probenoberfläche auftreffenden Elektronen (Primärelektronen) des Elektronenstrahls werden zum einen zurückgestreut (Rückstreuielektronen) und setzen zum anderen Elektronen (Sekundärelektronen) aus der Oberfläche frei. Die Ausbeute an Sekundärelektronen ist je nach Beschaffenheit der Probe an jedem Punkt unterschiedlich und es entsteht mit Hilfe von Verstärkern und Detektoren ein Hell-Dunkel-Kontrastbild. <sup>[122, 124]</sup>

---

## 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

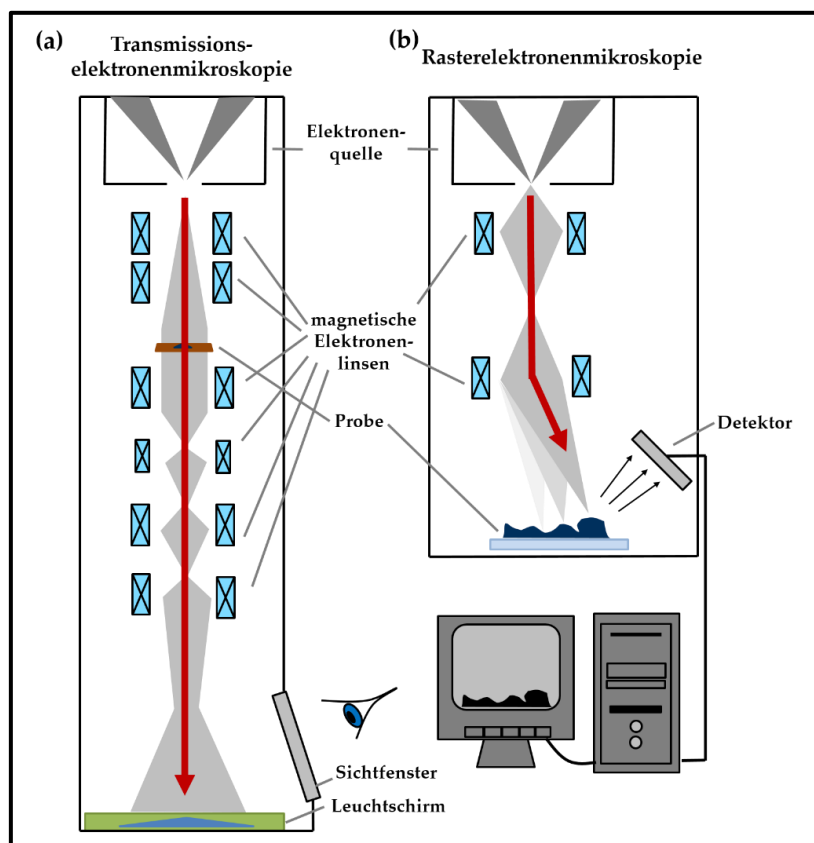


Abbildung 3.2.3-1: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Elektronenmikroskops: (a) Transmissionselektronenmikroskop und (b) Rasterelektronenmikroskop (in Anlehnung an<sup>[122]</sup>)

Die Struktur der Vesikelphase wurde in dieser Dissertation mit einem optischen Mikroskop (Leica DMLB mit Leica DFC 295 Echtzeitkamera) charakterisiert, das über ein Bildanalysemodul verfügt.

Für die TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel wurde die Suspensionspräparation eingesetzt. Dazu wurden sehr kleine Volumina der Goldnanopartikellösung auf ein Kupfernetz, welches zuvor mit einem dünnen Kohlenstofffilm überzogen wurde, aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die TEM-Aufnahmen wurden am JEM-1011 der Firma JEOL, ausgestattet mit einer Wolfram-Haarnadelkathode und einer CCD-Kamera MegaView G2 von Olympus, aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung lag bei 80 kV.

Die hochauflösenden Aufnahmen wurden am Transmissionselektronenmikroskop JEM 2200FS der Firma JEOL aufgenommen. Das Gerät ist mit einer Schottky-Feldemissionskathode, einem in-column-Energiefilter und einer UltraScan-CCD-Kamera der Firma Gatan ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung lag bei 200 kV.

### 3. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

---

Zur tomographischen Rekonstruktion wurde eine Kippwinkelserie von  $-70^\circ$  bis  $+62^\circ$  in Schritten von  $1^\circ$  aufgezeichnet.

Zur Charakterisierung der Templatphase wurde in dieser Dissertation ein hochauflösendes Kryo-Rasterelektronenmikroskop (S-4800, Hitachi), ausgestattet mit einer kalten Feldemissionskathode und SE-Detektoren, genutzt. Zur Kryo-REM-Vorbereitung wurde jede Probe in schmelzendem Stickstoff bei Atmosphärendruck eingefroren. Anschließend wurden die Proben bei  $-180^\circ\text{C}$  gefriergebrochen und 45 Sekunden bei  $-98^\circ\text{C}$  gefriergeätzt. Danach wurden sie in der GATAN Alto 2500 Kryovorbereitungskammer mit Platin besputtert, in das Kryo-REM transferiert und dann bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV untersucht.

---

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

Die Wissenschaft von heute ist ohne Frage sehr innovativ, allerdings kann diese noch immer nicht mit dem größten Erfinder – der Natur – mithalten, sondern weiterhin nur von dieser lernen. In vielen wissenschaftlichen und technologischen Bereichen wird sich deshalb an biologischen Systemen orientiert. So zeigt zum Beispiel die Morphogenese (griechisch „Entstehung von Form“) die Entwicklung von Organismen, Organen und Organellen sowie anderen Strukturen und Merkmalen im Verlauf der Ontogenese von Lebewesen. Dieses faszinierende Phänomen legt dar, dass neben der genetischen Kodierung auf molekularem Maßstab auch Prinzipien der Selbstorganisation an der Strukturbildung beteiligt sind. Eines der bekanntesten Beispiele hierfür ist der Aufbau von Zellmembranen, deren lamellenartige Ordnung durch ein Wechselspiel hydrophober und hydrophiler Komponenten amphiphiler Phospholipide entsteht. Durch das Wechselspiel dieser Komponenten untereinander entstehen komplexe Strukturen, wie etwa Vesikelstrukturen, Röhren- und Netzwerkstrukturen, die in der resultierenden Gesamtheit leistungsfähiger sind als die Summe der Einzelkomponenten, da erst ihr konstruktives Zusammenwirken die Eigenschaften und Möglichkeiten des Ganzen bestimmt. Phospholipide besitzen die Fähigkeit zur Selbstorganisation und können dadurch erfolgreich in „drug delivery“-Systemen, Bioreaktoren und Biosensoren verwendet werden. <sup>[125-128]</sup>

Wenn man sich an das Konzept der Natur hält, können durch Selbstorganisationsprozesse Templatphasen im Nanometerbereich gebildet werden. Diese wiederum können für Partikelbildungsprozesse, wie zum Beispiel die kontrollierte Synthese von Goldnanopartikeln eingesetzt werden. <sup>[129-131]</sup> Da in Templatphasen der Reaktionsraum auf eine Größe im Nanometerbereich begrenzt ist, kann ein kontrolliertes Wachstum von monodispersen, einheitlich geformten Partikeln anvisiert werden. Erfolgreich eingesetzt wurden Templatphasen auf der Grundlage von Mikroemulsionen, Gelstrukturen und Polymeren, wie zum Beispiel Dendrimeren. <sup>[81, 132-138]</sup> Allerdings sind phospholipidbasierte Vesikelstrukturen weiterhin eine der wichtigsten Arten selbst gebildeter Templatphasen. Hierbei sind Größe und Form der Vesikel, sowie die Konzepte zur Übertragung einer supramolekularen Struktur auf eine andere, wie z. B. auf eine Röhrenstruktur, als auch ihre Biokompatibilität von großer Bedeutung.

---

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

---

Köth et al. experimentierten mit Vesikelstrukturen, welche aus Natriumdodecylsulfat (SDS) und Phosphatidylcholin (PL90G) bestanden und mit zuckermodifiziertem, hochverzweigtem Polyethylenimin (mal-PEI) oder verzweigtem PEI modifiziert wurden. Beim mal-PEI konnte gezeigt werden, dass diese morphologische Transformationen von Vesikelstrukturen in Röhrenstrukturen anstoßen kann. Beim handelsüblichen verzweigten PEI wurde nur eine schwache Tendenz zur Bildung röhrenförmiger Netzwerkstrukturen beobachtet, so dass daraus geschlossen wurde, dass der Röhrenbildner eine verzweigte Struktur mit Funktionsgruppen haben sollte, die für die elektrostatischen Interaktionen in Kombination mit Wasserstoffbindungen verantwortlich ist. Der Mechanismus der Morphogenese ist jedoch im Zusammenhang mit synthetischen Polymeren noch nicht umfassend erforscht. Es wird davon ausgegangen, dass der künstliche Röhrenbildner mit einem Durchmesser von etwa 5–6 nm, in einem solchen Transformationsprozess in geringer Menge verwendet, als Fusionsmittel zwischen den Vesikelgebilden in wässriger Lösung agiert. <sup>[139]</sup>

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollen in diesem Kapitel verschieden zusammengesetzte Templatphasen bestehend aus Phosphatidylcholin, einem Tensid sowie als Polymerkomponenten ein Glycopolymer und verschiedene Polyampholyte untersucht werden. Hierbei soll die Rolle des Polymers bzw. der Komponenten des Templatsystems hinsichtlich der Transformationsprozesse beobachtet werden.

### 4.1 Herstellung der Templatphase

Das Grundprinzip der Herstellung der Vesikelphase, welche als Templatphase genutzt werden soll, erfolgte über zwei Schritte und ist in Abbildung 4.1-1 dargestellt. Im Hydratationsschritt wurde das Phospholipid PL90G und das Tensid im Verhältnis 1:1 in deionisiertem Wasser oder einer wässrigen Polymerlösung (0,01 wt.%) dispergiert und zwei Tage lang bei Raumtemperatur geschüttelt.

Um die Vesikelgrößen anzupassen, wurden die entstandenen trüben Dispersionen in der Regel mit einem Ultraschallfinger (5 Minuten bei 20 % Output, anschließend Abkühlung auf Raumtemperatur) behandelt. Durch die Ultraschallbehandlung wurde die Lösung optisch klar.

---

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

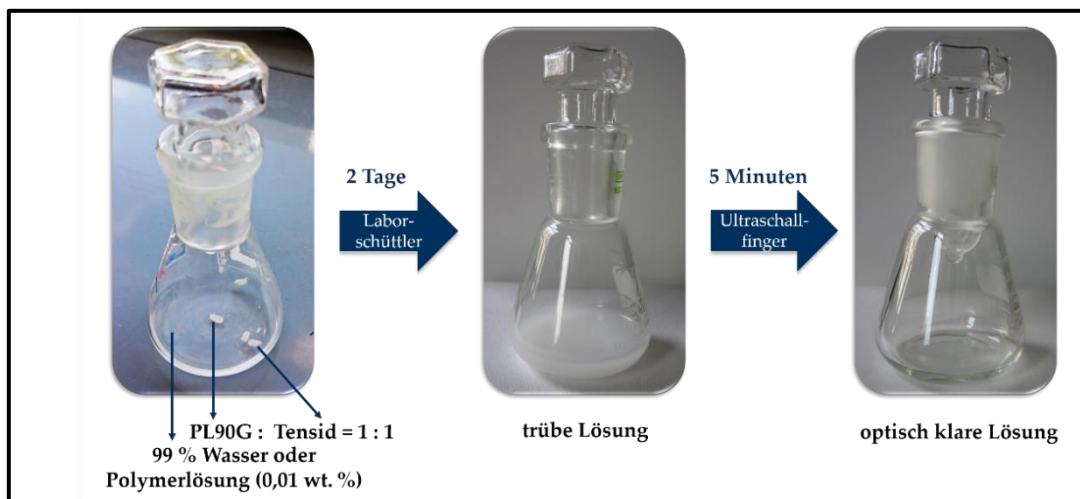


Abbildung 4.1-1: Fotografische Aufnahmen vom Grundprinzip der Herstellung der verwendeten Templatphasen

Als Polymerkomponenten wurden das Glycopolymer mal-PEI sowie verschiedene Maleamid-Copolymere (PalH, PalPh, PalPhCarb und PalPhBisCarb) genutzt. Mal-PEI gilt als Reduktions- und Stabilisierungsmittel. Hierbei wurde das Oligosaccharid-modifizierte Polyethylenimin verwendet, welches strukturell überwiegend aus sekundären Aminogruppen besteht (Abb. 4.1-2) und im späteren Verlauf bei der Goldnanopartikelsynthese als Hauptreduzierungskomponente identifiziert wurde. [18] Mal-PEI wurde von Dr. Appelhans (Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

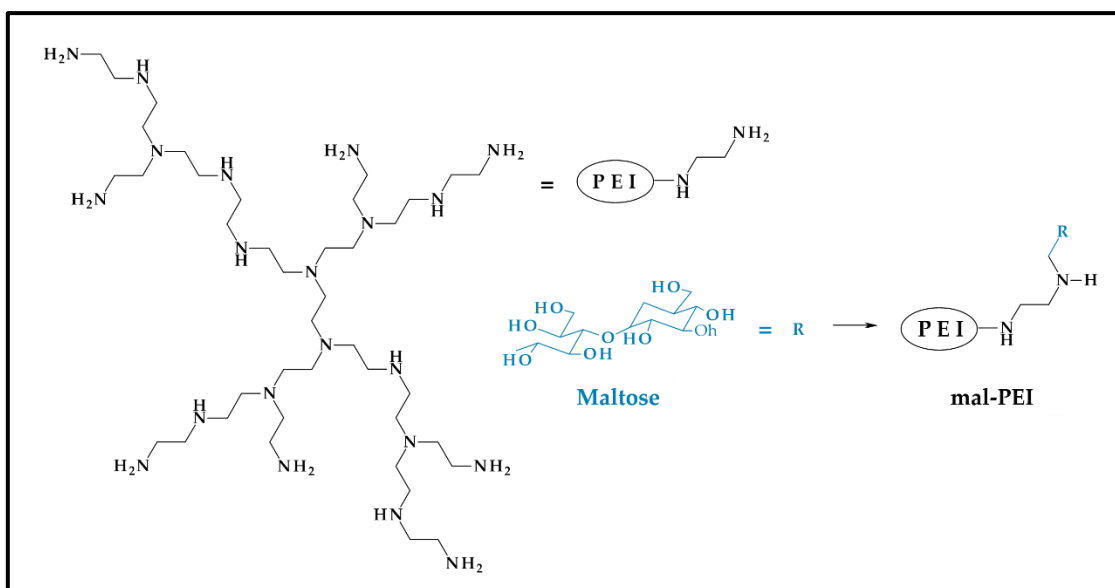


Abbildung 4.1-2: Chemische Struktur des zuckermodifizierten Poly(ethylenimin) mal-PEI (in Anlehnung an [18])

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

Die Maleamid-Copolymere sind, wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben, stark alternierende Polyampholyte mit einer kationischen  $N,N'$ -Diallyldimethylammonium-Einheit und verschiedenen N-substituierten Maleamiden (Struktur siehe Abb. 2.1.3-1) in verschiedener Hydrophobie und Ladungsverteilung entlang der Hauptkette. Die Maleamid-Copolymere wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Koetz, wo diese Dissertation entstanden ist, synthetisiert, charakterisiert und für die Experimente zur Verfügung gestellt.

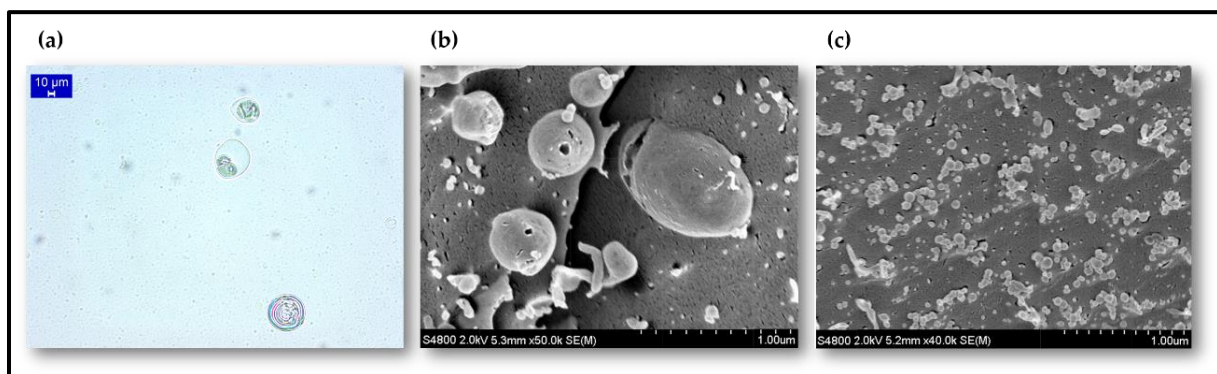
### 4.2 Wasser/AOT/PL90G-System ohne Polymerzusatz

Anders als bei den Ergebnissen von Köth et al. wurde das dort genutzte Tensid SDS in den gemischten Vesikeln durch das anionische Tensid AOT ersetzt, um anionische Vesikel zu bilden, die für den Transformationsprozess in Echtzeit genutzt werden können.<sup>[139]</sup> Zudem wurde hier die Templatphase nicht mit einem Polymerzusatz modifiziert, um so die Rolle bzw. den Einfluss der einzelnen Komponenten der Templatphasen genauer untersuchen zu können.

#### 4.2.1 Charakterisierung des Wasser/AOT/PL90G-Systems ohne Polymerzusatz

##### *Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie*

Abbildung 4.2.1-1 (a) zeigt die Beobachtungen der wässrigen Templatphase im Lichtmikroskop nach dem Hydratationsschritt. Die Aufnahmen zeigen große, multilamellare und multivesikuläre Vesikel im Mikrometerbereich. In Abbildung 4.2.1-1 (b) dargestellte Kryo-REM-Aufnahmen zeigen Vesikelstrukturen nach dem Hydratationsschritt und vor der Ultraschallbehandlung.



**Abbildung 4.2.1-1:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahmen des Wasser/AOT/PL90G-Systems vor der Ultraschallbehandlung und Kryo-REM-Aufnahme des Wasser/AOT/PL90G-Systems (b) vor und (c) nach der Ultraschallbehandlung<sup>[140]</sup>

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

---

Es werden verschiedene Vesikelgrößen bis in den Mikrometerbereich abgebildet. Nach der Ultraschallbehandlung wurde die Vesikelgröße deutlich auf 20 bis 50 nm verringert (Abb. 4.2.1-1 (c)), was zu einem optisch klaren System führt.

### *Dynamische Lichtstreuung*

Durch dynamische Lichtstreuung wurden die Ergebnisse aus den Mikroskopieuntersuchungen untermauert. In der trüben Dispersion wurde eine breite Verteilung mit Vesikelgrößen zwischen 100 bis 250 nm sowie 350 bis 3500 nm festgestellt. Nach der Ultraschallbehandlung verkleinerten sich die Vesikelgrößen auf 25 bis 50 nm und 80 bis 105 nm.

Im wässrigen System ohne Polymerkomponente liegen keine Beweise für die Bildung röhrenförmiger Strukturen oder gar Netzwerke vor.

### **4.3 Mal-PEI-modifiziertes AOT/PL90G-System**

In der Literatur der Autoren Köth et al. führte die Zugabe von mal-PEI zu trüben SDS/Phospholipid-Vesikeldispersionen nicht zu einem nennenswerten Transformationsprozess in Echtzeit. Dies war der Grund, in der vorliegenden Arbeit SDS durch AOT zu ersetzen, um mehr Informationen über den morphologischen Transformationsprozess zu erhalten, bzw. darüber, ob der Fusionsprozess zwischen vesikulären Strukturen tatsächlich so vonstattengeht, wie in der Literatur beschrieben. <sup>[139]</sup>

In diesem Abschnitt soll nun die Rolle des zuckermodifizierten PEI in der AOT-basierten Vesikelphase untersucht werden. Das System wurde hierbei vor der Ultraschallbehandlung charakterisiert.

#### **4.3.1 Charakterisierung des AOT/PL90G-Systems mit mal-PEI**

##### *Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie*

Im Gegensatz zum wässrigen System ohne Polymerkomponente konnten unter dem optischen Mikroskop zeitabhängige Strukturveränderungen der AOT/Phospholipidvesikel mit dem Röhrenbildner mal-PEI beobachtet werden (Abb. 4.3.1-1). Eine Vielzahl an aufgezeichnete Videoaufnahmen bestätigten zeitabhängige Verlängerungseffekte sowie zeitabhängige Vesikel/Vesikel-Interaktionen.

---



#### 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

Riesenvesikel im Mikrometerbereich scheinen dazu zu tendieren zu schrumpfen und Phasenkanäle zwischen den Vesikeln in ihrer Länge zuzunehmen, wie bei einem „lebenden“ System.

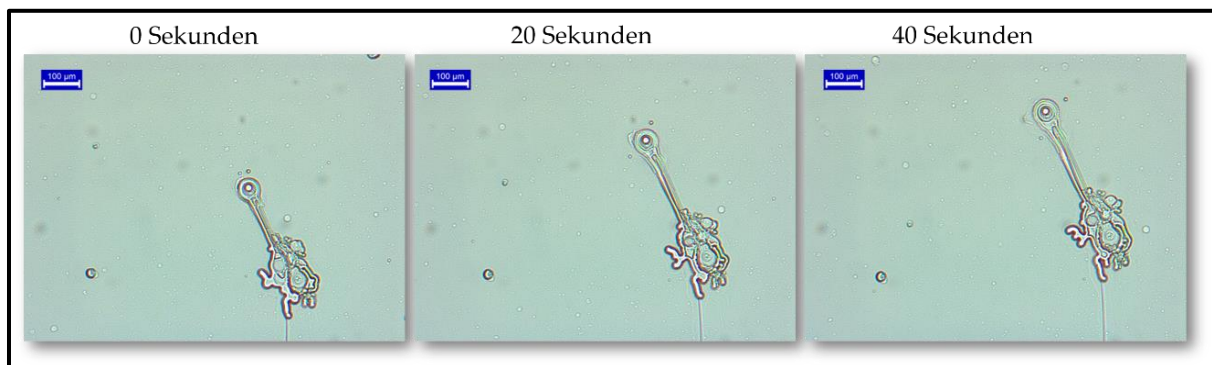


Abbildung 4.3.1-1: Zeitverzögerte optische Mikroskopaufnahmen des mal-PEI/AOT/PL90G-Systems <sup>[140]</sup>

Kryo-REM-Aufnahmen (Abb. 4.3.1-2) der gleichen Probe bestätigen außerdem, dass die mikrometergroßen Vesikel brechen und gestreckte längliche Strukturen bilden. In Abb. 4.3.1-2 (a und b) sind sowohl das Brechen eines Vesikels von etwa 900 nm Größe, als auch die verlängerten Strukturen erkennbar, welche durch den „Verbrauch“ der Vesikeldoppelschicht entstanden sind. Dies führt zu einer partiellen Netzwerkbildung.

Insgesamt kann in dieser vorliegenden Arbeit festgestellt werden, dass in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Köth et al. mal-PEI bei verschiedenen Bedingungen als vielseitiger Röhrenbildner betrachtet werden kann. <sup>[139]</sup> Indem das kationische und wasserstoffgebundene aktive mal-PEI genutzt wird, können zwei verschiedene vesikuläre Systeme zu (teilweisen) Röhrennetzwerken transformiert werden.

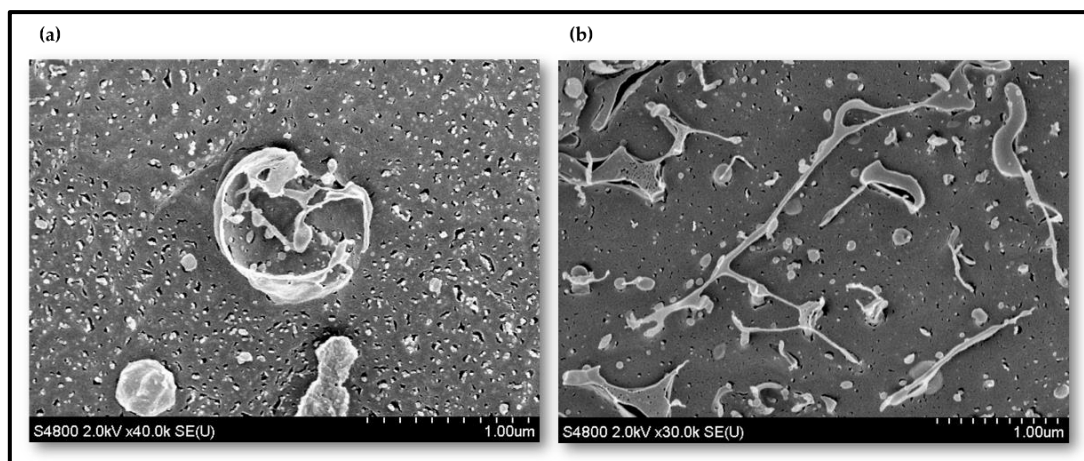


Abbildung 4.3.1-2: Kryo-REM-Aufnahme des mal-PEI/AOT/PL90G-Systems: (a) brechen eines Vesikels und (b) verlängerten Strukturen <sup>[140]</sup>

#### 4.4 Copolymer-modifiziertes Tensid/PL90G-System

Entsprechend den Versuchen aus dem vorangegangenen Kapitel mit trüben mal-PEI-haltigen Vesikeldispersionen wurden auch die röhrenbildenden Eigenschaften von Polyampholyten mit stark alternierender Struktur untersucht (vgl. Abbildung 2.1.3-1).

Die Untersuchungen wurden mit allen vier zur Verfügung stehenden Maleamid-Copolymeren bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Als Tensid-Komponente kam sowohl SDS als auch AOT zum Einsatz. Die Ergebnisse zeigten im kompletten pH-Bereich keinerlei Transformationseffekte durch Zugabe der Maleamid-Copolymere mit nur einer bzw. zwei Carboxygruppen (Proben mit PalH, PalPh und PalPhCarb). Daraus kann geschlossen werden, dass die Maleamid-Copolymere PalH, PalPh und PalPhCarb in Form eines Polykations ( $\text{pH} < \text{IEP}$ ) in der gestreckten Form nicht geeignet sind, um Konformationsveränderungen der Vesikelphase zu induzieren. Das gleiche gilt für die Maleamid-Copolymere (PalH und PalPh) in Form eines Polyampholyten ( $\text{pH} > \text{IEP}$ ) in kompakter Knäuelform und für PalPhCarb in Form eines Polyanions ( $\text{pH} > \text{IEP}$ ) in gestreckter Form. Aus diesem Grund wurde von einer tiefergehenden Untersuchung PalH-, PalPh- und PalPhCarb-modifizierter Systeme abgesehen. Dahingehend verdeutlichen Untersuchungen von Fechner et al. zum Ladungscharakter von PalPhBisCarb, dass dieses die Bedingungen eines „klassischen“ Polyampholyts erfüllt, und infolge eines Überschusses an Carboxygruppen von einer ausgedehnten Konformation eines Polykations bei geringem pH-Wert zu einer ausgedehnten Konformation eines Polyanions bei hohem pH-Wert übergehen kann. [33]

##### 4.4.1 Charakterisierung des PalPhBisCarb/SDS/PL90G-Systems

###### *Lichtmikroskopie*

Für das PalPhBisCarb-modifizierte Phosphatidylcholin-SDS-System wurden vor der Ultraschallbehandlung unter dem Lichtmikroskop (Abb. 4.4.1-1 (a)) nur sehr vereinzelt Vesikel beobachtet und es gibt keinerlei Anhaltspunkte für die Ausbildung von Netzwerk- oder Röhrenstrukturen. Bei beiden untersuchten pH-Werten ( $\text{pH} 4$  und  $9$ ) wurden ähnliche Beobachtungen ohne deutlichen Unterschied gemacht.

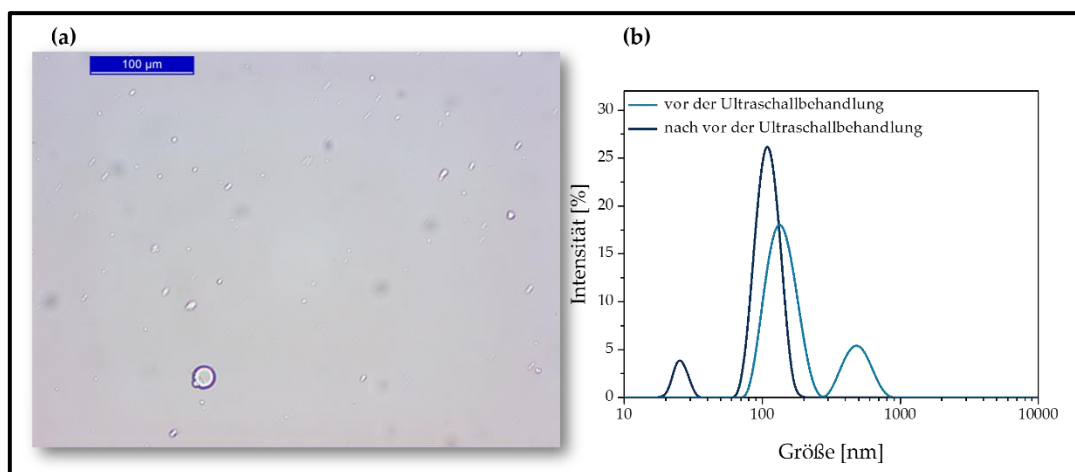
---

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

### *Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential*

Die trübe Dispersion beim SDS-basierten System weist eine breite bimodale Vesikelgrößenverteilung mit Maxima von 150 und 500 nm auf (Abb. 4.4.1-1(b)). Nach der Ultraschallbehandlung entsteht eine optisch klare Lösung, deren Vesikelgrößenverteilung deutlich schmaler und zu kleineren Größen verschoben ist. Die mittlere Vesikelgröße beträgt hier 23 und 117 nm.

Aussagen über die Stabilität der Vesikel können durch Zetapotentialmessungen getroffen werden. Ein Zetapotential von  $-108 \pm 2$  mV lässt die Einlagerung der SDS-Moleküle in die Vesikel erkennen und zeigt, dass hier ein elektrostatisch-stabilisiertes System vorliegt.



**Abbildung 4.4.1-1:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahmen des PalPhBisCarb/SDS/PL90G-Systems bei pH 9 vor der Ultraschallbehandlung und (b) dynamische Lichtstreuungsuntersuchungen dieses Systems vor und nach der Ultraschallbehandlung

### 4.4.2 Charakterisierung des PalPHBisCarb/AOT/PL90G-Systems

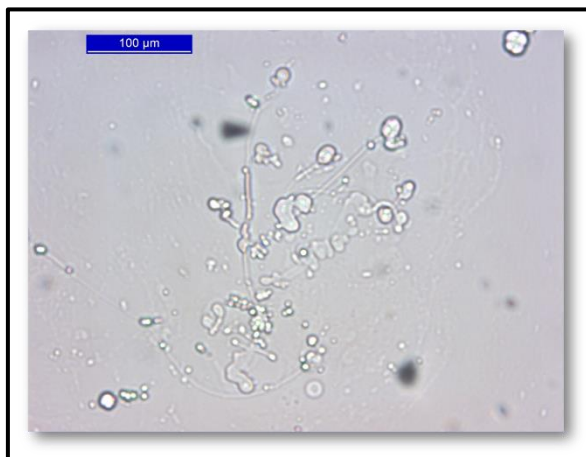
Lichtmikroskopische Untersuchungen der AOT/PL90G-Templatphase, welche mit PalPhBisCarb bei einem pH-Wert von 4 modifiziert wurde, lassen keinen erwähnenswerten Effekt feststellen. Durch Verschiebung des pH-Werts auf pH 9, bei dem das Maleamid-Copolymer PalPhBisCarb in Form eines Polyanions in gestreckter Konformation vorliegt, kann ein deutlich anderes Verhalten beobachtet werden.

Zur erfolgreichen Nutzung eines neuen Röhrenbildners wird eine vollständig ausgehende Polymerkette angestrebt, bei der kationische und anionische Gruppen entlang der Hauptkette nutzbare elektrostatische Interaktionen mit den anionischen Vesikeln bei verschiedenen pH-Werten eingehen können.

#### 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

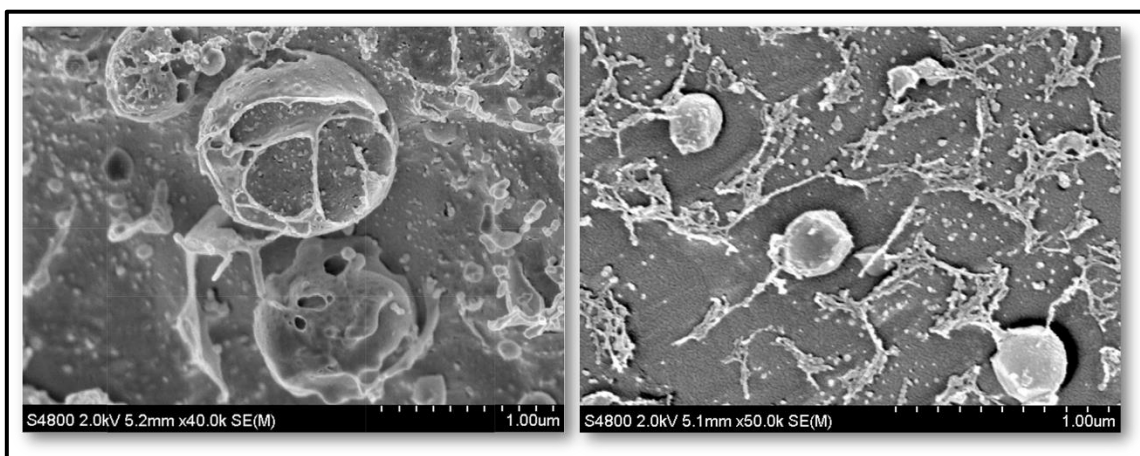
##### *Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie*

Ähnlich wie bei den Untersuchungen mit mal-PEI konnte hier die Strukturausbildung zeitabhängig beobachtet werden. Allerdings wurden weitaus verzweigtere und langgezogenere Strukturen mit Schnittpunkten beobachtet (Abb. 4.4.2-1).



**Abbildung 4.4.2-1:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei pH 9 vor der Ultraschallbehandlung <sup>[140]</sup>

Kryo-REM-Aufnahmen (Abb. 4.4.2-2) zeigen beeindruckend, wie die zunächst gebildeten Riesenvesikel mit einer Größe von bis zu 1 μm in Anwesenheit von PalPhBisCarb bei pH 9 verformt bzw. zerstört werden. Als Folge daraus werden stäbchenartige Strukturen beobachtet, was auf eine Transformation von einer vesikulären in eine röhrenartige Struktur bei pH 9 hindeutet.



**Abbildung 4.4.2-2:** Kryo-REM-Aufnahmen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei pH 9 <sup>[140]</sup>

Daraus kann geschlossen werden, dass der Polyampholyt tatsächlich die Bedingungen eines Röhrenbildners erfüllt, allerdings nur unter der Voraussetzung, das PalPhBisCarb in

#### 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

---

der ausgedehnten Form vorliegt und somit mit einer definierten Ladungsverteilung entlang der Hauptkette, welche sich gut in die gegenüberliegende Ladungsverteilung an der Vesikeloberfläche bei pH 9, einfügt. Auf Basis dieser molekularen Transformationsprozesse des Polyampholyts PalPhBisCarb bei pH 9 zeigt Abbildung 4.4.2-3 ein vereinfachtes Modell des Transformationsmechanismus von vesikulären zu röhrenartigen Strukturen. In einem ersten Schritt werden mit den amphiphilen Komponenten PL90G und AOT unilamellare gemischte Vesikel (zur Illustration vereinfacht dargestellt) gebildet (Abb. 4.4.2-3(a)). Durch elektrostatische Wechselwirkungen der funktionalen Gruppen wird ein negativ geladener Tensidfilm gebildet. Es kann davon ausgegangen werden, dass negativ geladene Sulfonatgruppen des AOT mit terminalen positiven Gruppen des Phospholipids alternieren. Gesteuert von der Bildung (moderater) ionischer Interaktionen adsorbiert im zweiten Schritt der bei pH 9 anionische Polyampholyt PalPhBisCarb an der Vesikeloberfläche (Abb. 4.4.2-3(b)). Die einfachste Erklärung zur Bestimmung der wichtigsten Interaktionen zur Initiierung der morphologischen Transformation bei pH 9 könnte wie folgt sein: Zum einen kann davon ausgegangen werden, dass eine elektrostatische Feinabstimmung zwischen den Carboxygruppen der Polyampholyte und der terminalen kationischen Aminogruppen des Phospholipids stattfindet. Dadurch kommt es zu einer lokalen Schwäche der ionischen Wechselwirkungen an der Vesikeloberfläche sowie zur Freisetzung einer zusätzlichen anionischen Ladung durch den Ladungsüberschuss des anionischen Polyampholyts und der Sulfonatgruppen der AOT-Moleküle. Zum anderen ist ebenfalls möglich, dass es zu einer ionischen Interaktion der starken Sulfonatgruppe des AOTs mit den DADMAC-Einheiten des Polyampholyts kommt. Auch hier entsteht überschüssige anionisch-abstoßende Ladung und die Oberflächenkomposition des anionischen Vesikels wird geschwächt. Wie in Abbildung 4.4.2-3(c) dargestellt umformt das Maleamid-Copolymer im anschließenden Schritt den Tensidfilm. Voraussetzung für diese Art der morphologischen Transformation sind jedoch schwache elektrostatische Interaktionen mit Feinabstimmung. Aus diesem Grund scheinen alternierende und bei entsprechendem pH-Wert anionisch geladene Polyampholyte bevorzugte Bestandteile eines solchen Prozesses bei pH 9 zu sein. Daraus resultiert, dass die Oberfläche bzw. die Masse des Vesikels aufgebraucht wird und sich letzten Endes ein röhrenförmiges Netzwerk bildet (Abb. 4.4.2-3 (d)). In den Kryo-REM-Aufnahmen sind das gebildete Netzwerk und die noch nicht vollständig aufgebrauchten Vesikel innerhalb der Netzwerkstruktur deutlich

---

## 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

sichtbar. Hierbei ist anzumerken, dass das Polymer einen bedeutenden Einfluss auf den Transformationsprozess hat.

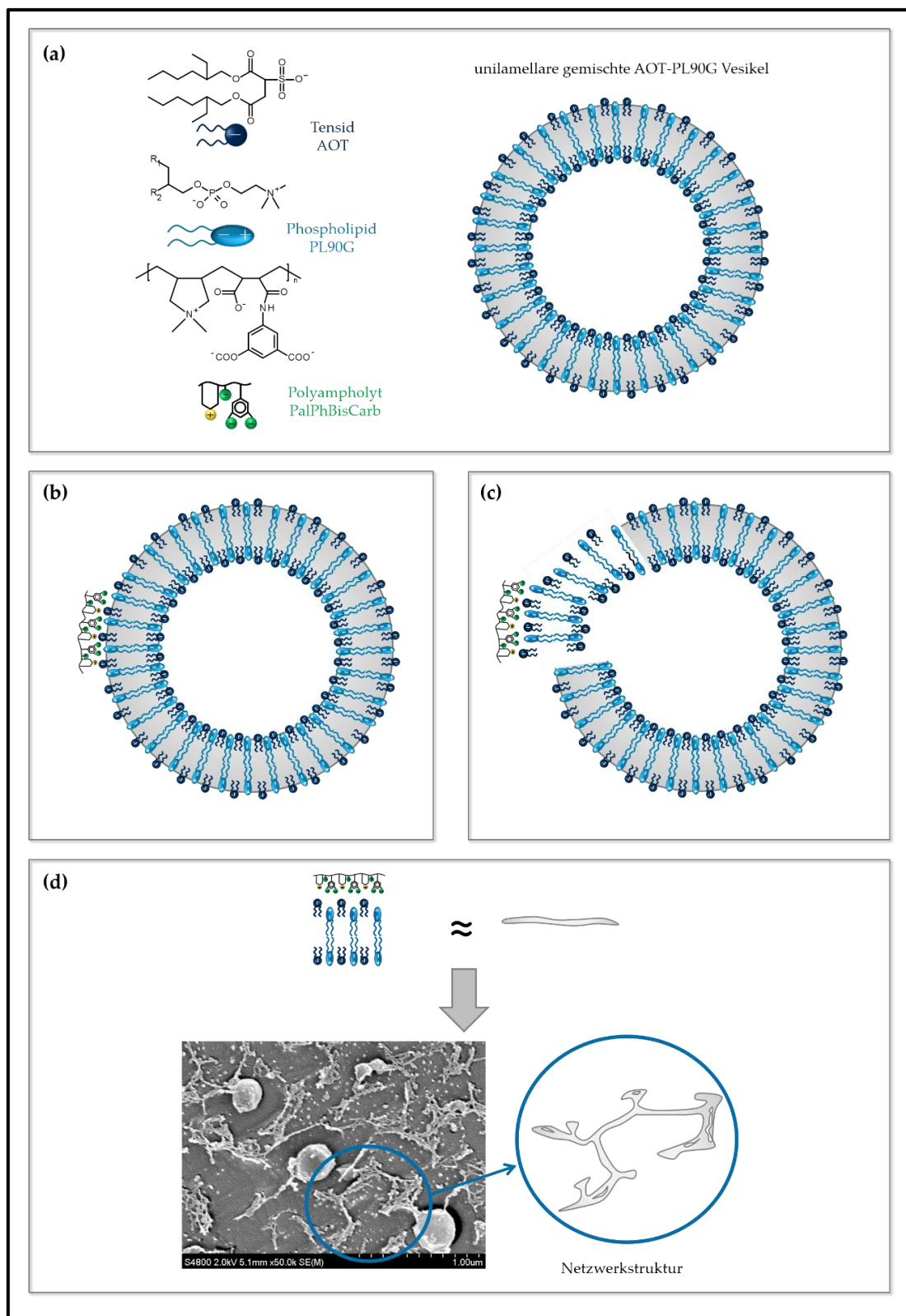


Abbildung 4.4.2-3: Vereinfachtes Modell des Transformationsmechanismus von einer vesikulären Struktur (a) zu einer tubulären Netzwerkstruktur (d) [140]

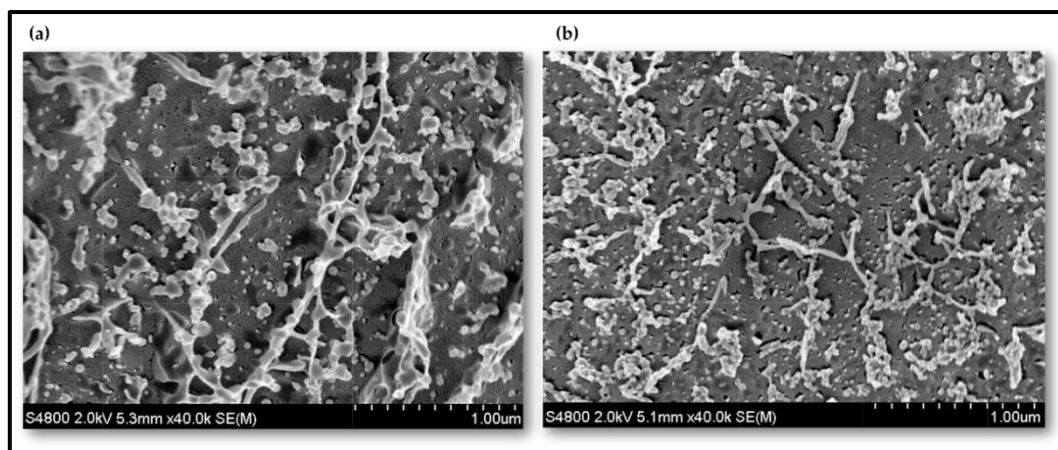
#### 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

Um die zuvor diskutierten Ergebnisse bei pH 9 zu bestätigen, wurden die gleichen Versuche nach der Ultraschallbehandlung durchgeführt, unter Verwendung einheitlicherer kleiner Vesikel im Nanometerbereich.

In einem ersten Versuchsablauf wurde das Polyampholyt PalPhBisCarb nach der Ultraschallbehandlung zur optisch klaren AOT/PL90G/Wasser-Phase zugegeben. Die einzelnen Vesikel sind jetzt in den Kryo-REM-Aufnahmen ähnlich einer Perlenkette in einer linearen Formation angeordnet (Abb. 4.4.2-4 (a)). Zusätzlich ist erkennbar, dass sich die so gebildete "Vesikelkette" bereits teilweise zu einer röhrenförmigen Struktur umgebildet hat.

In einem zweiten Versuchsablauf wurden alle Komponenten, also das Tensid AOT, das Phospholipon PL90G, Wasser und PalPhBisCarb, vor Beginn der Ultraschallbehandlung zusammengemischt. Die entstehenden Strukturen (Abb. 4.4.2-4 (b)) sehen zwar ähnlich aus wie die im ersten Versuchsablauf, aber die Tendenz, ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden, ist hierbei stärker ausgeprägt.

Die Untersuchungen bestätigen somit, dass die Zugabe des Polyampholyts PalPhBisCarb bei pH 9 einen starken Einfluss auf die Umbildung einzelner kleiner Vesikel in eine röhrenförmige Netzwerkstruktur hat.



**Abbildung 4.4.2-4:** Kryo-REM-Aufnahmen des Wasser/AOT/PL90G-Systems: (a) Zugabe von PalPh-BisCarb erfolgte nach der Ultraschallbehandlung und (b) vor der Ultraschallbehandlung, d. h. zum Zeitpunkt der Vermischung aller Komponenten <sup>[140]</sup>

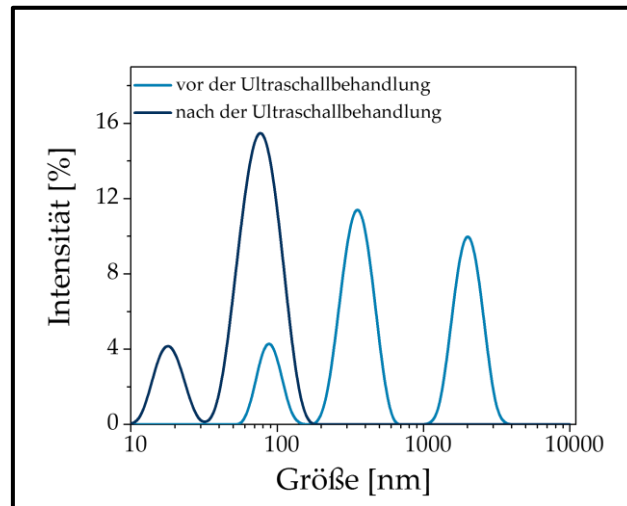
#### *Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential*

Wie bereits am SDS-basierten System (Vgl. 4.4.1) ist zu erkennen, dass nach der Ultraschallbehandlung die Vesikelgrößenverteilung deutlich zu kleineren Größen verschoben

#### 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

---

ist und der mittlere Durchmesser bei ca. 19 und 80 nm liegt. In der trüben und noch unbehandelten Dispersion wird eine breite trimodale Größenverteilung mit Maxima bei 100, 350 und 2000 nm erhalten.



**Abbildung 4.4.2-5:** Dynamische Lichtstreuungsuntersuchungen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei pH 9 vor und nach der Ultraschallbehandlung

Das gemessene Zetapotential fällt zwar mit  $-68 \pm 4$  mV geringer aus als beim SDS-basierten System, allerdings zeigt dieser Wert, dass auch mit dem Tensid AOT ein elektrostatisch-stabilisiertes System vorliegt.

#### 4.5 Schlussfolgerung

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass neben hochverzweigten zucker-modifizierten Polykationen auch lineare Polyampholyte die Bedingungen eines Röhrenbildners erfüllen können. Das heißt, dass sie eine morphologische Transformation von Vesikeln in eine röhrenförmige Netzwerkstruktur induzieren, was anhand von Kryore-M-Aufnahmen anschaulich demonstriert wurde. In der Literatur ist zwar bereits beschrieben, dass starke elektrostatische Interaktionen zwischen gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten und Vesikeln zur Neuladung der Vesikel führen, jedoch wurde nirgends eine morphologische Transformation erwähnt.<sup>139, 141]</sup> Vorliegende Untersuchungen verdeutlichen, dass die Morphogenese nur stattfindet, wenn eine entsprechende elektrostatische Feinabstimmung zwischen den funktionellen Gruppen des Polyampholyts und des Tensidfilms des Vesikels vorliegt. Aus diesem Grund sind stark alternierende Polyampholyte die bevorzugte Komponente, da sie die Anforderungen eines Röhrenbildners zur

---



#### 4. Polyelektrolyt-modifizierte Templatphase

---

Morphogenese von vesikulären zu röhrenförmigen Strukturen bei höheren pH-Werten erfüllen. Die entstehenden Netzwerke eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten zum mikrofluiden Transport oder der Verwendung als Templatphasen zur formgesteuerten Bildung von Nanopartikeln. In den nächsten Kapiteln sollen diese Netzwerke als Templatphasen für die anisotrope Goldnanopartikelbildung dienen.

---

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Sphärische Goldnanopartikel sind schon seit Jahrhunderten und anisotrope Goldnanopartikel seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt. Allerdings hat das Interesse an der Erforschung der anisotropen Nanopartikel erst in den letzten Jahrzehnten rasant zugenommen. Der Unterschied zu den sphärischen Goldnanopartikeln liegt in den strukturellen, optischen, elektronischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften.

Eine Möglichkeit der Synthese für anisotrope Goldnanopartikel ist die Bottom-up-Methode, welche auf Templatphasen oder oberflächenstabilisierende Reagenzien zurückgreift. Hierbei dirigiert die Templatstruktur das anisotrope Wachstum durch selektive Adsorption an spezifische kristallographische Plätze des Metalls. Die Templatstrategie wurde schon vielfach erfolgreich eingesetzt. <sup>[142-144]</sup>

Das angestrebte Ziel einer anisotropen Goldnanopartikel-Synthese ist immer, eine Methode zu entwickeln, in der sowohl die Größe als auch die Form der Nanopartikel gezielt eingestellt werden kann. Ist dies geschafft, so wird an den Reaktionsbedingungen gefeilt. Bei einigen Anwendungen, vor allem in der Medizin, ist es nicht von Vorteil, wenn Nanopartikel infolge der Verwendung entsprechender Reaktionspartner toxisch sind. Größe und Form der Nanopartikel sind jedoch auch hier von Bedeutung. <sup>[72, 73, 75]</sup>

In der Literatur wurde unter anderem gezeigt, dass bei Vorhandensein gemischter Vesikel und einem milden Reduktionsmittel die Bildung dreieckiger Goldnanopartikel in einem einstufigen Prozess möglich ist. <sup>[131]</sup> Der Großteil der gebildeten Nanopartikel ist jedoch sphärisch. Durch Zugabe eines Polykations, genauer gesagt mal-PEI, kann die Anzahl der dreieckigen Plättchen deutlich erhöht werden. <sup>[31]</sup> Kryo-REM-Versuche zeigten, dass die Zugabe des Polykations mal-PEI die Umbildung der Vesikelphase in eine röhrenförmige Netzwerkstruktur mit sich bringt. <sup>[139]</sup> Daraus wurde geschlossen, dass die röhrenförmige Netzwerkstruktur eine bevorzugte Templatphase zur Bildung dreieckiger Goldnanopartikel ist.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass nur das stark alternierende Maleamid-Copolymer PalPh-BisCarb einen Übergang einer gemischten Vesikelphase in eine röhrenförmige Netzwerkstruktur induzieren kann. Für PalH, PalPh und PalPhCarb konnte dieses Verhalten

---

nicht nachgewiesen werden. In diesem Kapitel soll nun die vesikuläre Templatphase durch Zugabe verschiedener Polyampholyte modifiziert und der Einfluss auf Morphologie und Größe synthetisierter anisotroper Goldnanoplättchen untersucht werden. Es sollen die optimalen Bedingungen zur einstufigen Bildung dreieckiger Nanoplättchen mit definierter Kantenlänge bestimmt werden. Dabei werden sowohl die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Dauer und Konzentration der Komponenten, als auch die Zusammensetzung und Morphologie der Templatphase variiert.

### 5.1 Allgemeine Synthese der Goldnanopartikel

Zu Beginn wurden alle vier Maleamid-Copolymere (PalH, PalPh, PalPhCarb und PalPhBisCarb) bei verschiedenen Polymerkonzentrationen genutzt. Das Phospholipon PL90G im Verhältnis 1:1 zum Tensid, war Bestandteil jeder Templatphase. Als Tensidkomponente kamen die zwei Tenside SDS und AOT zum Einsatz. Weiterhin erfolgte der Zusatz der Maleamid-Copolymere bei pH-Werten oberhalb- und unterhalb des IEP, d. h. bei pH 4 und pH 9. Allerdings zeigten sich bei pH 4 bereits im UV-Vis-NIR-Spektrum keine interessanten Peaks im favorisierten Bereich der anisotropen Nanostrukturen, so dass im Folgenden ausschließlich Untersuchungen bei einem pH-Wert von 9 durchgeführt wurden.

Der Einfluss der Polymerkonzentration (0,01 wt. % und 0,05 wt. %) aller vier Polymere wurde ebenfalls untersucht. Jedoch konnte in den Charakterisierungsmethoden kein bedeutender Trend festgestellt werden. Lediglich ein negativer Einfluss auf die Ausbeute anisotroper Strukturen konnte infolge der Erhöhung der Ausbeute festgestellt werden. So verringerte sich die Ausbeute bei hoher Polymerkonzentration (0,05 wt. %) beim PalPhBisCarb teilweise sogar um 50%.

Ferner wurde auch der Einfluss der Goldkonzentration untersucht (2, 3 und 5 mM). Ähnlich wie bei der Polymerkonzentration konnte kein nennenswerter Trend festgestellt werden und auch die Ausbeute sowohl an anisotropen Strukturen, als auch an dreieckigen Nanoplättchen blieb unverändert.

Die besten Ergebnisse wurden mit den in Tabelle 5.1-1 gelisteten Proben unter Einsatz der Maleamid-Copolymere PalH und PalPhBisCarb und einer Polymerkonzentration von 0,01 wt. % erzielt. Diese Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

---

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

**Tabelle 5.1-1:** Übersicht der Syntheseparameter (AuL: Goldlösung; TP: Templatphase; RT: Raumtemperatur  $\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), geänderte Syntheseparameter für die Diskussion in Kapitel 5.3 wurden "fett" hervorgehoben

Probe	Polymer		Tensid	Gold-Lösung		Synthese	
	Name	Konz. [wt.%]	Name	Konz. [mM]	Verhältnis (AuL:TP)	T [°C]	Zeit [min]
<b>a1</b>	PalH	0,01	SDS	2	3:1	RT	120
<b>a2</b>	PalH	0,01	SDS	2	3:1	45	30
<b>a3</b>	PalH	0,01	AOT	2	3:1	RT	120
<b>a4</b>	PalH	0,01	AOT	2	3:1	45	30
<b>b1</b>	PalPhBisCarb	0,01	SDS	2	3:1	RT	120
<b>b2</b>	PalPhBisCarb	0,01	SDS	2	3:1	45	30
<b>b3</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	RT	120
<b>b4</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	45	30
<b>c1</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	45	<b>60</b>
<b>c2</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	45	<b>120</b>
<b>c3</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	<b>4:1</b>	45	30
<b>c4</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	<b>5:1</b>	45	30
<b>c5</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	<b>60</b>	30
<b>c6</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	<b>80</b>	30
<b>c7</b>	PalPhBisCarb	0,01	AOT	2	3:1	<b>100</b>	30

### Finale Synthesebedingungen

Das Grundprinzip der Herstellung der Goldnanopartikel in der Templatphase ist in Abbildung 5.1-1 dargestellt. Die Templatphase wird wie in Kapitel 4 beschrieben hergestellt. Die optisch klare Lösung (Templatphase nach der Ultraschallbehandlung) wird nun mit einer frisch vorbereiteten wässrigen Tetrachlorogold-Präkursor-Lösung in einem definierten Masseverhältnis mit der Templatphase vermischt. Anschließend wurde die Lösung bei einer bestimmten Temperatur einen definierten Zeitraum gerührt. Als Standardpolymerkonzentration dient eine 0,01 wt.% Lösung, die im Verhältnis 3:1 (Gold-Lösung zu

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Templatphase) mit einer 2 mM Goldchlorid-Lösung vermischt wird. Die Synthesebedingungen waren zum einen 120 Minuten bei Raumtemperatur (25 °C) auf der Schüttelplatte und zum anderen 30 Minuten bei 45 °C im Silikonölbad.

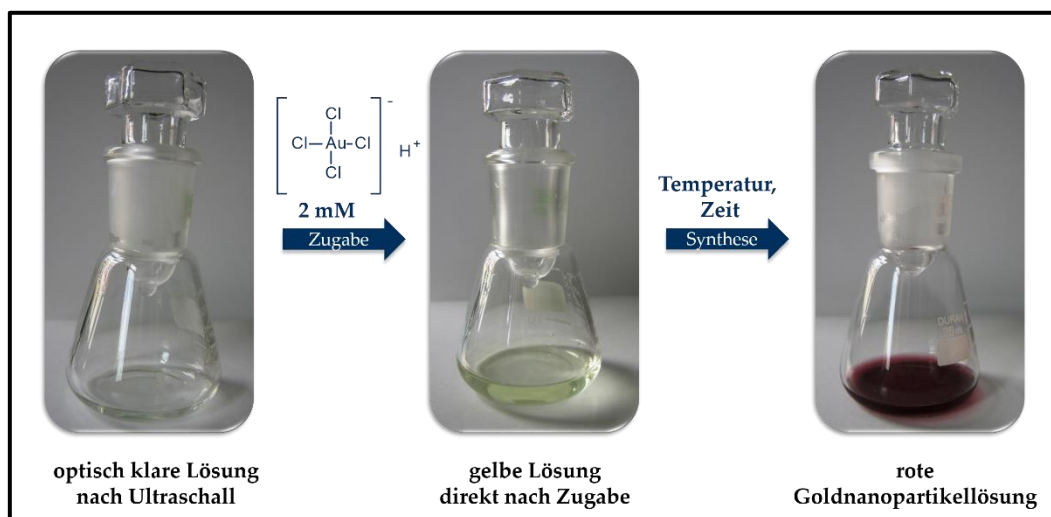


Abbildung 5.1-1: Fotografische Aufnahmen der während der Synthese beobachteten Farbveränderungen der Synthese der Goldnanopartikel

## 5.2 Goldnanopartikelsynthese in PalH- und PalPhBisCarb-modifizierten Templatphasen

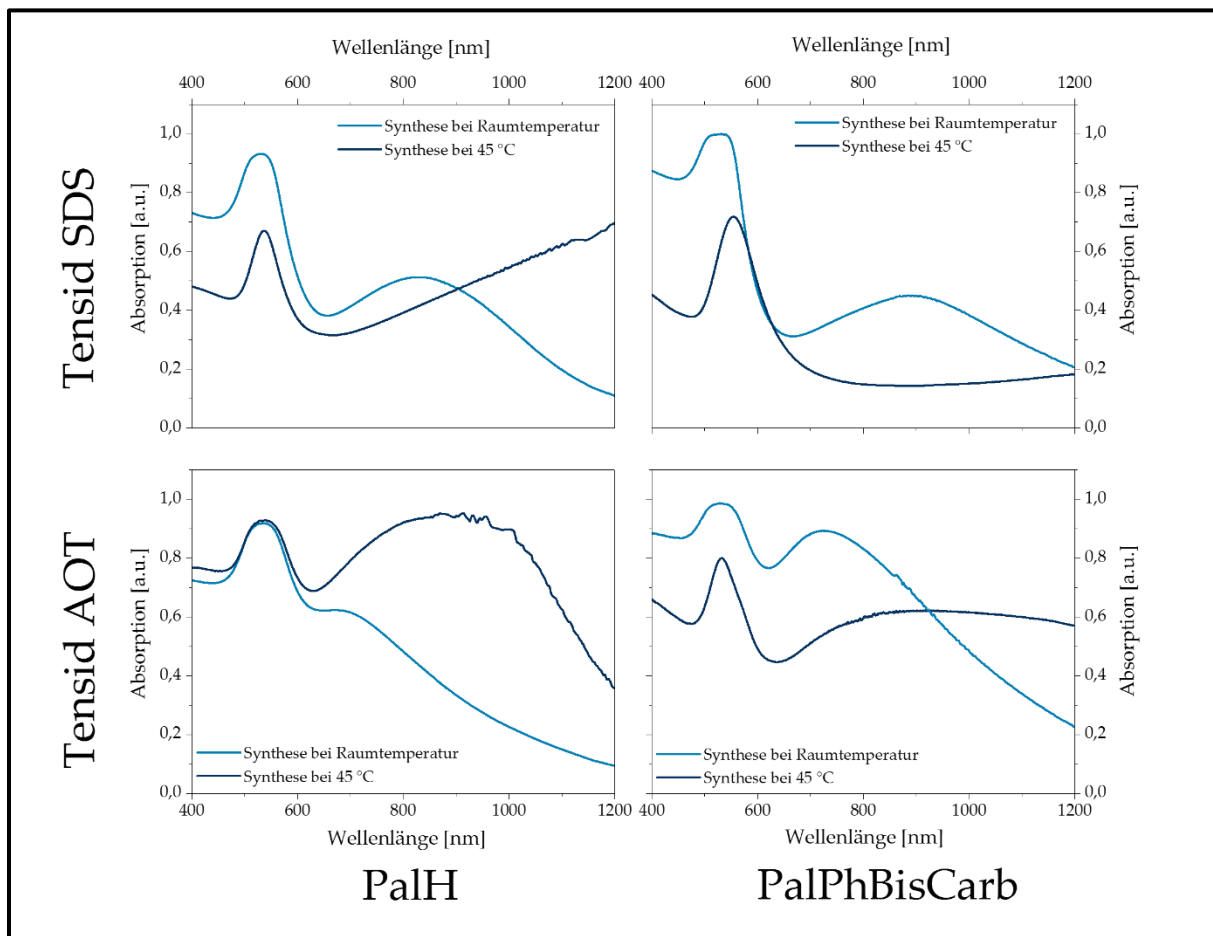
### 5.2.1 Einfluss der Synthesetemperatur (PalH, PalPhBisCarb)

#### UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Mithilfe der UV-Vis-NIR-Spektroskopie können erste Aussagen über die zu erwartenden Morphologien der Partikel getroffen werden. In der vorliegenden Arbeit werden die erhaltenen Spektren nur qualitativ behandelt. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, liefert sowohl die Lage, als auch die Anzahl und Form der Plasmonenabsorptionsbanden Hinweise zu Partikelform und -größe sowie zur Dispersität der Probe. Zum Beispiel besitzen sphärische Goldnanopartikel mit Partikeldurchmessern zwischen 5 und 40 nm eine charakteristische Plasmonenabsorptionsbande zwischen 520 und 530 nm, während anisotrope Nanopartikel, wie Nanostäbchen, zwei Absorptions-Peaks zeigen: die querlaufende Plasmonenbande bei 520 nm und die längslaufende bei 700-1300 nm, je nach Seitenverhältnis<sup>[110, 112]</sup> Für eine exakte Bestimmung der Partikelform und -größe wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben angefertigt.

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

In Abbildung 5.2.1-1 sind UV-Vis-NIR-Spektren gebildeter Goldnanopartikel für die Maleamid-Copolymere PalH und PalPhBisCarb mit den beiden Tensiden SDS und AOT bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen zusammengefasst. Die entsprechenden Maxima sind in Tabelle 5.2.2-1 aufgelistet. Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen in allen Fällen zunächst den charakteristischen Absorptions-Peak bei 530 nm, der auf die Bildung sphärischer Goldnanopartikel zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 5.2.1-1:** UV-Vis-NIR-Spektren der bei RT und bei 45 °C gebildeten Goldnanopartikel in der Templatphase, welche SDS/PL90G oder AOT/PL90G mit PalH (Proben a1-a4) oder PalPhBisCarb (Proben b1-b4) enthalten

Im SDS-basierten PalH-System kann bei Raumtemperatur (Probe a1) darüber hinaus ein längerer Wellenlängen-Absorptions-Peak bei 827 nm identifiziert werden. Bei Erhöhung der Synthesetemperatur (Probe a2) kann lediglich ein linearer Anstieg der Absorption beobachtet werden, ohne charakteristisches Maximum. Wird das Tensid ausgetauscht (SDS → AOT), so verschiebt sich der Peak bei RT (Probe a3) nach 680 nm, wohingegen bei höheren Temperaturen (Probe a4) eine breite Bande von 770 bis 1000 nm festzustellen ist.

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Betrachtet man nun das PalPhBisCarb-System mit SDS, kann bei Raumtemperatur (Probe b1) ein sehr ähnliches Verhalten wie bei PalH beobachtet werden. Das zweite Absorptionsmaximum liegt bei 876 nm. Wird die Synthesetemperatur erhöht (Probe b2), verschwindet der zweite Absorptions-Peak gänzlich. Bei Verwendung von AOT verlagert sich das Maximum bei RT (Probe b3) zu niedrigeren Werten, d. h. 722 nm, und bei 45 °C (Probe b4) kann ein Absorptions-Plateau im oberen Wellenlängenbereich beobachtet werden.

**Tabelle 5.2.1-1:** UV-Vis-NIR-Ergebnisse in Abhängigkeit des Polymers und des Tensids (Proben a1-a4 und b1-b4)

		PalH	PalPhBisCarb		
		UV-Vis-NIR			
		$\lambda^1_{\max}$	$\lambda^2_{\max}$	$\lambda^1_{\max}$	$\lambda^2_{\max}$
		(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
SDS	RT	534	827	531	876
	45 °C	537	-	554	-
AOT	RT	535	680	531	722
	45 °C	539	905	532	913

Diese Ergebnisse zeigen allgemeine Entwicklungen in Abhängigkeit der verwendeten Tenside und Polymerbestandteile. Das Ersetzen von SDS durch AOT hinsichtlich des zweiten Peaks wird von einer Blauverschiebung des UV-Maximums begleitet, was auf die abnehmenden Dimensionen der asymmetrischen Nanopartikel zurückzuführen ist. Hinzu kommt, dass nur bei AOT auch bei höheren Synthesetemperaturen ein zweites Peak-Maximum erhalten wird. In Kombination mit den Carboxygruppen, die der Polyampholyt PalPhBisCarb enthalten, werden die vielversprechendsten Ergebnisse somit im AOT-basierten System erhalten, was nahelegt, dass anisotrope Nanopartikel vor allem in der röhrenförmigen Templatphase gebildet werden.

### *Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential*

Die UV-Vis-NIR-spektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, dass zwei Arten von Nanopartikeln in den Lösungen vorliegen, welche wiederum unterschiedliche Größen

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

und/oder Formen haben. DLS-Versuche können zur Bestätigung dieser Ergebnisse hinsichtlich der Partikelgröße genutzt werden, wobei jedoch beachtet werden muss, dass sich die zeitabhängige Autokorrelationsfunktion auf sphärische Nanopartikel im Größenbereich zwischen 1 nm und 1 µm bezieht. Nur die sogenannte Depolarisations DLS ermöglicht die Messung der rotierenden Brownschen Bewegung anisotroper Streupartikel. Hier genutzte DLS-Daten dienen der Identifizierung zwei verschiedener Arten von Goldnanopartikeln, den kleinen Partikeln bei denen es sich um sphärische Strukturen handeln sollte und den großen Partikeln, welche vorwiegend anisotrop sein sollten.

Die Anzahlverteilung der DLS-Messergebnisse verdeutlicht welche Partikelgrößen am meisten vertreten sind. Dahingegen wird in der Intensitätsverteilung nach Größe gewichtet. So streuen große Partikel das einfallende Licht stärker und verursachen Signale höherer Intensität. Durch Kombination beider Verteilungsfunktionen können zusätzliche Informationen zur Menge der unterschiedlichen Partikelsorten in der Lösung gewonnen werden.

So zeigt sich in Tabelle 5.2.1-2, dass der Hauptteil der Partikel, sowohl bei PalH als auch PalPhBisCarb aus kleinen Goldnanopartikeln mit Dimensionen von < 10 nm bestehen, was auf ein Absorptionsmaximum von ungefähr 530 nm zurückzuführen ist und sich bereits in den UV-Vis-NIR-Spektren nachweisen ließ. So werden unter den beschriebenen Synthesebedingungen noch immer größtenteils sphärische Nanopartikel gebildet.

**Tabelle 5.2.1-2:** DLS Resultate (Proben a1-a4 und b1-b4) für unterschiedliche Tenside und Maleamid-Copolymere (\*1 nicht gemessen)

		PalH		PalPhBisCarb	
DLS – mittlere Partikelgröße					
		Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)
SDS	RT	2,7 ± 0,4	3,0 ± 0,4	3,7 ± 0,7	4,3 ± 0,7
			43,3 ± 16,0		46,3 ± 12,3
AOT	RT	*1	*1	5,8 ± 1,0	6,4 ± 0,8
					52,2 ± 8,9
	45 °C	2,9 ± 0,4	3,0 ± 0,2	4,4 ± 0,9	5,3 ± 1,0
			28,2 ± 0,4		55,6 ± 26,1

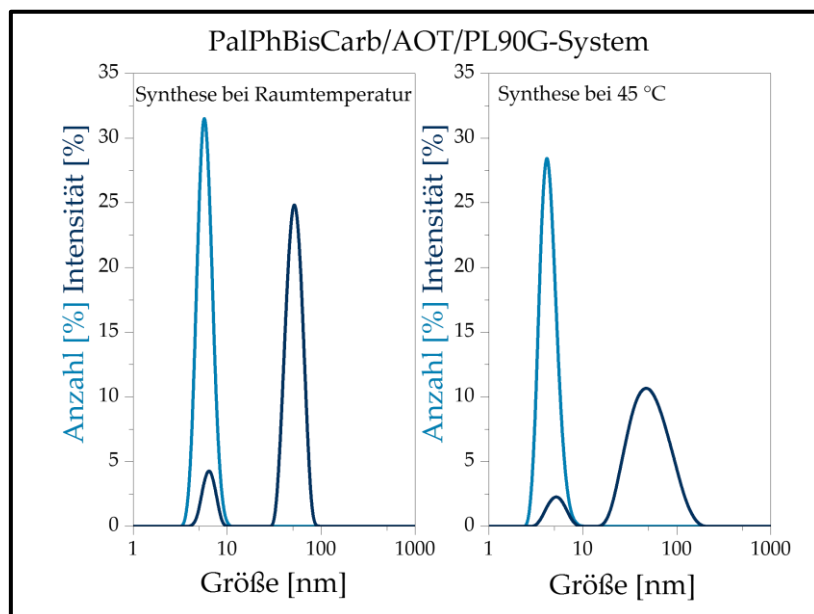


## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Im Intensitäts-Plot erhalten wir dazu noch einen zweiten Peak, welcher auf größere anisotrope Partikeldimensionen hinweist. Da bei einigen Proben kein oder nur ein wenig ausgeprägtes zweites Absorptionsmaximum erhalten wurde, wurden für diese Proben keine weiteren DLS-Untersuchungen durchgeführt.

In Abbildung 5.2.1-2 sind die DLS Spektren des Goldnanopartikel-Systems mit AOT als Tensidkomponente und PalPhBisCarb (Proben b3 und b4) dargestellt. Hier ist analog zu den Werten aus Tabelle 5.2.1-2 ersichtlich, dass die kleinen sphärischen Partikel die Hauptfraktion (Anzahl-Plot) bilden. Im Intensitäts-Plot zeigen sich dahingegen die anisotropen Teilchen. Der Peak anisotroper Teilchen verbreitert sich bei höherer Temperatur, was mit einem breiteren UV-Absorptions-Plateau einhergeht (vergleiche Abb. 5.2.1-1). Dieser Effekt wird von einer Zunahme des negativen Zetapotentials nach Integration von AOT-Molekülen an der Partikeloberfläche von  $-59 \pm 3$  mV bei RT zu  $-68 \pm 3$  mV bei  $45^\circ\text{C}$  begleitet, was eine elektrostatische Stabilisierung gebildeter Partikel belegt.

Zetapotentialmessungen des PalPhBisCarb-Systems unter Zusatz von SDS weisen bei RT Zetapotentialwerte von  $-89 \pm 3$  mV und bei  $45^\circ\text{C}$  Zetapotentialwerte von  $-89 \pm 4$  mV auf und belegen somit auch hier eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel durch Tensidmoleküle (SDS).



**Abbildung 5.2.1-2:** DLS-Spektren (Anzahl- und Intensitäts-Plots) der Goldnanopartikelösung synthetisiert bei RT und bei  $45^\circ\text{C}$  im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System (Proben b3 und b4)

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

---

### *Transmissionselektronenmikroskopie*

Um die spektroskopischen und DLS-Ergebnisse qualitativ zu diskutieren und die Form der Partikel detaillierter zu charakterisieren, ist die Transmissionselektronenmikroskopie von großem Nutzen, denn es werden Informationen über Form und Größe kolloidaler Partikel erhalten.

Vorangegangene Untersuchungen haben bereits verdeutlicht, dass das PalPhBisCarb-System das interessanteste unter allen beschriebenen Systemen zu sein scheint, weshalb dieses näher diskutiert werden soll. Allgemein ist aber noch für beide Polymere (PalH und PalPhBisCarb) anzumerken, dass der Trend aus den anderen Methoden, der gezeigt hat, dass hauptsächlich sphärische Partikel vorliegen, hiermit auch bestätigt wird. Neben den isotropen Strukturen werden aber, je nach Syntheseparametern (Polymer und Tensid), auch eine bestimmte Menge an anisotropen Strukturen wie Nanoplättchen in Form von Fünfecken, Sechsecken, den sogenannten „unfertigen“ Dreiecken (oder auch gestutzten Dreiecken) und „fertigen“ Dreiecken gefunden. Zu beachten ist außerdem, dass die Dreiecke relativ runde Ecken haben, wie in Abb. 5.2.1-3 ersichtlich ist. Allerdings zeigt PalH eine geringere Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen im Vergleich zu PalPhBisCarb. Ebenfalls ist anzumerken, dass durch den Zusatz von SDS die Neigung zur Bildung von Stäbchen ausgeprägter ist, als bei AOT.

Um die verschiedenen Syntheserouten zu vergleichen, wurden die Gesamtausbeute anisotroper Partikel und die Ausbeute dreieckiger Partikel durch manuelles Auszählen von mindestens 600 Partikeln anhand zahlreicher TEM-Aufnahmen bestimmt. Beim Vergleich der Tenside SDS und AOT fällt auf, dass mit AOT insgesamt wesentlich mehr anisotrope Strukturen erhalten werden (Tab. 5.2.1-3) und die Ausbeute an dreieckigen Goldnanoplättchen doppelt so hoch ist. Das SDS-basierte System wurde gewählt, da bereits in vorangegangenen Untersuchungen von Köth et al. gezeigt werden konnte, dass im mal-PEI/SDS/PL90G-System gegenüber dem PEI/SDS/PL90G-System eine Erhöhung der Ausbeute anisotroper Strukturen von 10% auf 40% sowie dreieckiger Nanoplättchen auf 6% erzielt werden konnte.<sup>[31]</sup> Dieser Trend lässt sich für die hier untersuchten PalH- und PalPhBisCarb-modifizierten SDS-basierten Systeme nur für dreieckige Nanoplättchen nachweisen. So führt ein Wechsel des Maleamid-Copolymers vom mal-PEI zum PalH bzw. PalPhBisCarb zu einer Reduzierung der Ausbeute auf  $23 \pm 2 \%$  bzw.  $16 \pm 1 \%$  (vgl. Tab. 5.2.1-3). Ähnliche Ausbeuten an dreieckigen Nanoplättchen lassen sich dahingegen

---

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

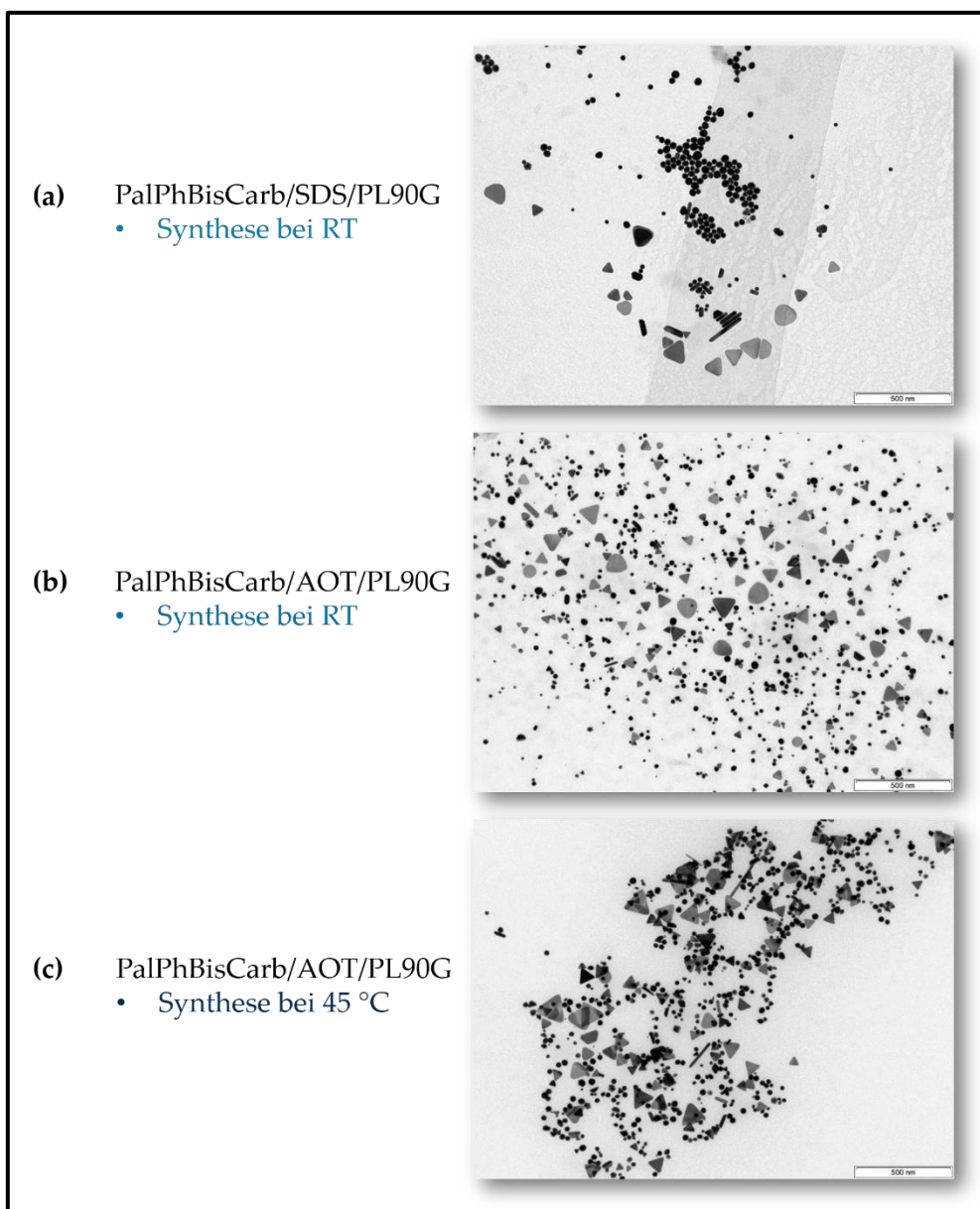
für PalH und PalPhBisCarb nachweisen. Beim Wechsel des Tensides von SDS zu AOT ist sowohl die Menge der anisotropen Partikel im Allgemeinen als auch der Anteil dreieckiger Partikel im Besonderen drastisch erhöht, und zwar für beide Maleamid-Copolymere (PalH und PalPhBisCarb). Bei Raumtemperatur werden  $29 \pm 2$  % anisotrope Strukturen erhalten, davon sind  $16 \pm 1$  % dreieckige Nanoplättchen. Bei Erhöhung der Temperatur erhöht sich auch die Gesamtausbeute der anisotropen Strukturen auf  $52 \pm 2$  %, davon sind  $19 \pm 1$  % Dreiecke. Dies übertrifft die Ergebnisse im mal-PEI/SDS/PL90G-System. <sup>[31]</sup>

**Tabelle 5.2.1-3:** Resultate der TEM-Auszählung in Abhängigkeit der Syntheseparameter (\*1 nicht weiter untersucht und somit bestimmt)

		PalH		PalPhBisCarb	
TEM					
		Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)
SDS	RT	$23 \pm 2$	$5 \pm 1$	$16 \pm 1$	$8 \pm 2$
AOT	RT	_*1	_*1	$29 \pm 2$	$16 \pm 1$
	45 °C	$39 \pm 4$	$11 \pm 2$	$52 \pm 2$	$19 \pm 1$

Bei genauer Betrachtung der TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 5.2.1-3) fällt auf, dass beim Tensid SDS eine Zusammenlagerung der Teilchen nach Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Kupfernetz stattfindet. Beim AOT hingegen stapeln sich die Nanopartikel teilweise übereinander. Auf Grund des höheren Zetapotentials im AOT-basierten PalPh-BisCarb-modifizierten Systems lässt sich dieses Ergebnis nur durch besondere Wechselwirkungen zwischen den beiden Bestandteilen erklären, wie bereits in Kapitel 4 diskutiert. SDS scheint hier als eine Art Abstandhalter zu fungieren, was mit den Ergebnissen aus der Literatur von Köth et al. bei den Untersuchungen mit mal-PEI übereinstimmt. <sup>[31]</sup>

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

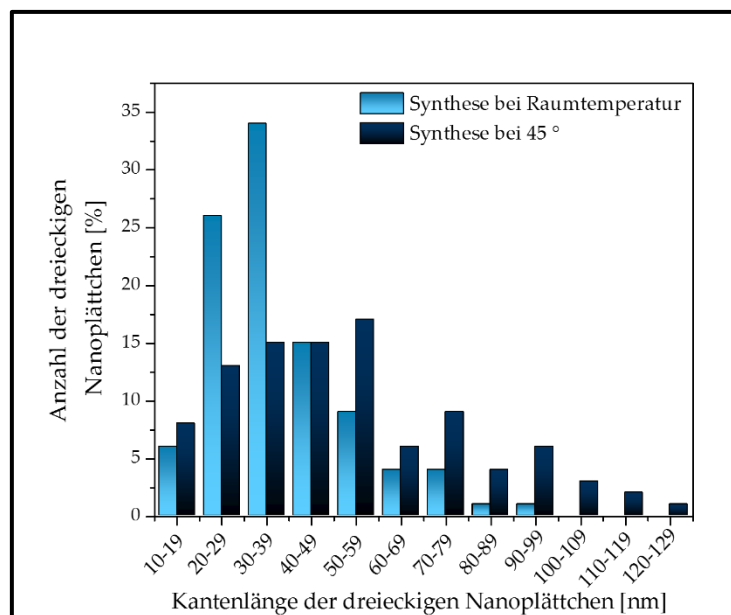


**Abbildung 5.2.1-3:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBisCarb/PL90G-System (a) mit SDS bei RT (Probe b1), im PalPhBisCarb/PL90G-System mit AOT bei (b) RT (Probe b3) und (c) 45 °C (Probe b4) [145]

Eine Bestimmung der Kantenlänge der Nanoplättchen der vielversprechendsten Proben des PalPhBisCarb/AOT-Systems belegt, dass sich bei Raumtemperatur kleinere Dreiecke mit einem mittleren Durchmesser von  $38 \pm 18$  nm bilden (vgl. Abb. 5.2.1-4). Im Vergleich dazu lässt sich bei 45°C eine breitere Verteilung mit einer mittleren Kantenlänge von  $53 \pm 25$  nm nachweisen. Der gleiche Trend wird auch spektroskopisch anhand einer Rotverschiebung des zweiten Absorptions-Maximums durch Erhöhen der Temperatur beobachtet (vgl. Abb. 5.2.1-1) und lässt sich ebenfalls in einer Verschiebung der DLS-Peaks

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

(vgl. Abb. 5.2.1-2) nachweisen. Obwohl bei Raumtemperatur eine engere Verteilung vorliegt, ergibt sich für beide Proben eine Polydispersität von 46 %.



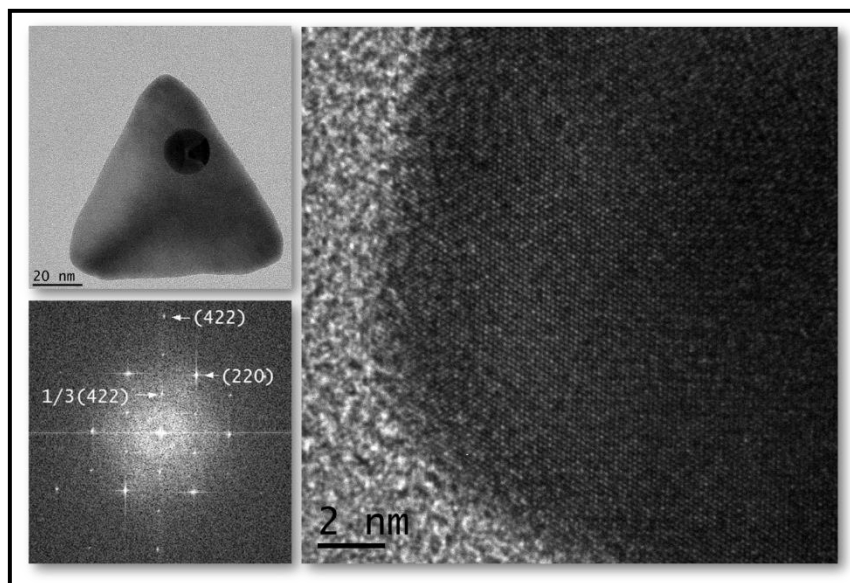
**Abbildung 5.2.1-4:** Kantenlänge der dreieckigen Nanoplättchen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems für eine Synthese bei RT (Probe b3) und 45 °C (Probe b4) [145]

### *Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie*

Mittels hochauflösender TEM-Aufnahmen von Nanopartikeln können kristallographische Aussagen getroffen werden.

In Abbildung 5.2.1-5 ist eine HRTEM-Aufnahme eines Golddreiecks des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei 45 °C dargestellt, sowie die darauf basierende Fourier-Transformation (FFT). Die FFT zeigt  $1/3 \{422\}$  Reflexe und  $\{220\}$  Reflexe entsprechend der jeweiligen Gitterabstände von 0,250 nm und 0,144 nm für Gold. Die  $1/3 \{422\}$  Reflexe sind für einen perfekten Kristall verboten und treten nur bei Gitterdefekten auf. Für Silber- und Goldnanoplättchen wurde dies bereits vielfach beobachtet. Anhand zahlreicher Untersuchungen konnte belegt werden, dass die  $1/3 \{422\}$  Reflexe charakteristisch für Zwillings Ebenen sind, welche parallel zum Substrat orientiert sind. Daraus kann geschlossen werden, dass die unteren und oberen Flächen aus  $\{111\}$  Flächen bestehen. [146-148]

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen



**Abbildung 5.2.1-5:** HRTEM-Aufnahme und zugehörige FFT eines dreieckigen Nanoplättchens des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei der Synthese bei 45 °C (Probe b4) [145]

Um zu verstehen, warum in diesem System dreieckige Nanoplättchen erhalten werden, muss sich der Weg vom Kristallisationskeim zum Nanokristall angeschaut werden. Es gibt verschiedene Mechanismen, welche eine Erklärung für das Entstehen verschiedenster Partikelmorphologien, unter anderem auch dreieckiger Nanoplättchen, liefern können.

Im Aufsatz von Xia et al. wird ein umfassender Überblick über das Gebiet der formkontrollierten Synthese von Metallnanokristallen gegeben. Dabei wird Folgendes zur Nanopartikelbildung zusammengefasst. Sobald sich ein Kristallkeim gebildet hat, kann er durch die Anlagerung weiterer Metallatome wachsen. So konnte ermittelt werden, dass die Anlagerung von Atomen an eine Oberfläche erfolgt, indem die Adatome auf der Oberfläche diffundieren, bis sie einen Platz an einer Stufe gefunden haben, an der ihr Einbau möglich ist. Gesteuert wird das Wachstum eines Kristalls durch die Konkurrenz zwischen der Abnahme der Volumenenergie, was wachstumsfördernd ist, und der Zunahme der Oberflächenenergie, was auflösungsfördernd ist. Dieses dynamische Zusammenspiel von Wachstum und Auflösung bestimmt die Entwicklung von Kristallkeimen zu Nanokristallen. [85]

Die sogenannten fcc-Metalle haben eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur, weshalb ihnen die intrinsische Triebkraft zur Bildung von eindimensionalen (1D) oder zweidimensionalen (2D) Nanokristallen fehlt. Somit können bestimmte anisotrope Formen nur

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

---

dann erhalten werden, wenn die kubische Gittersymmetrie auf irgendeine Weise gebrochen wird. Ein solcher Symmetriebruch ist durch den Einbau von Zwillingsdefekten oder Stapelfehlern in den Nanokristall möglich. Kristallkeime mit Stapelfehlern können zu dünnen Plättchen heranwachsen, die oben und unten durch {111}-Flächen und an den Seiten von einer Kombination aus {100}- und {111}-Flächen begrenzt sind (Abbildung 5.2.1-6). Aufgrund der sechszähligen Symmetrie des fcc-Systems resultieren aus solchen Kristallkeimen gewöhnlich dünne sechseckige Plättchen. Durch Eliminierung der {100}-Seitenflächen bei fortgesetztem Wachstum ist es möglich, dass die Endprodukte eine Dreiecksform annehmen (vgl. Abb. 5.2.1-6 schematisch dargestellt).<sup>[85, 146, 148]</sup> Der Anwesenheit von Liganden wurde hierbei eine wichtige Rolle beim anisotropen Wachstum zugeschrieben. Ihre Wirkung besteht in der bevorzugten Adsorption an bestimmte Kristallflächen. Ein gutes Beispiel hierfür sind unter anderem die Arbeiten von Zeng et al., in der die Synthese von dreieckigen Silbernanoplättchen in Anwesenheit verschiedener Liganden mit einer Affinität für {111}- und {100}-Flächen beschrieben wurde. Citrat ist stärker auf {111}- als auf {100}-Flächen verankert, während Polyvinylpyrrolidon (PVP) stärker an {100}- als an {111}-Flächen von Silbernanoplättchen bindet. Natriumcitrat stabilisiert die {111}-Flächen von Silbernanoplättchen mit einer Kristallwachstumsrichtung parallel zur oberen (bzw. unteren) Ebene, was zur Bildung dünner Silbernanoplättchen mit zunehmender lateraler Ausdehnung führt. Dagegen begünstigt PVP die {100}-Flächen und fördert so ein Wachstum entlang der vertikalen Richtung, wodurch dickere Silbernanoplättchen erzeugt werden.<sup>[85, 149]</sup> Da im PalPhBisCarb ähnliche funktionelle Gruppen wie im Citrat vorliegen, und zwar die Carboxygruppen, welche vermutlich ebenfalls bevorzugt auf die {111}-Flächen verankert sind und diese stabilisieren und die {100}-Flächen durch fortschreitendes Wachstum eliminiert werden, so könnten sich auch hier relativ dünne (8-10 nm) und teilweise recht große (> 100 nm) dreieckige Nanoplättchen bilden. Da die Oberflächenenergie im fcc-Metall in der Reihenfolge  $\gamma_{(110)} > \gamma_{(100)} > \gamma_{(111)}$  abnimmt, hat die Eliminierung der {100}-Seitenflächen auch einen energetischen Vorteil.

Im Fall von Tensiden als Liganden wird das anisotrope Wachstum durch den räumlichen Einschluss der Reaktion in Mizellen begünstigt, also der Tensiddoppelschicht, welche die Oberfläche der Goldnanopartikel umgibt. Bei Polymeren und Tensiden als Liganden können auch die Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten von besonderer Relevanz sein.<sup>[85, 150-152]</sup>

---

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

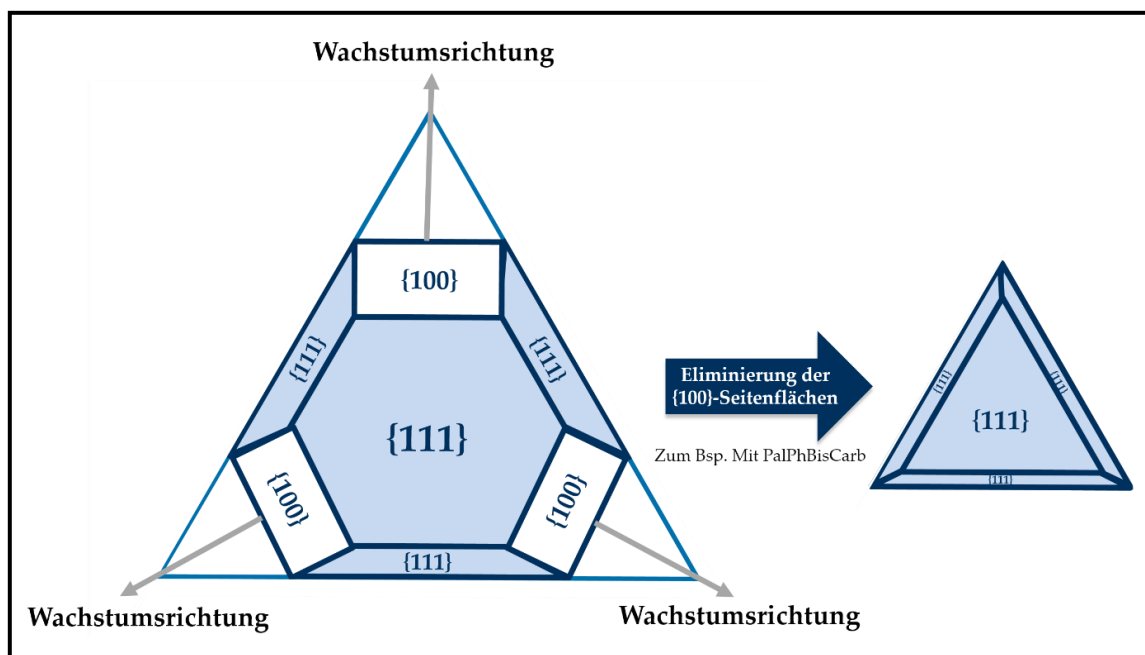


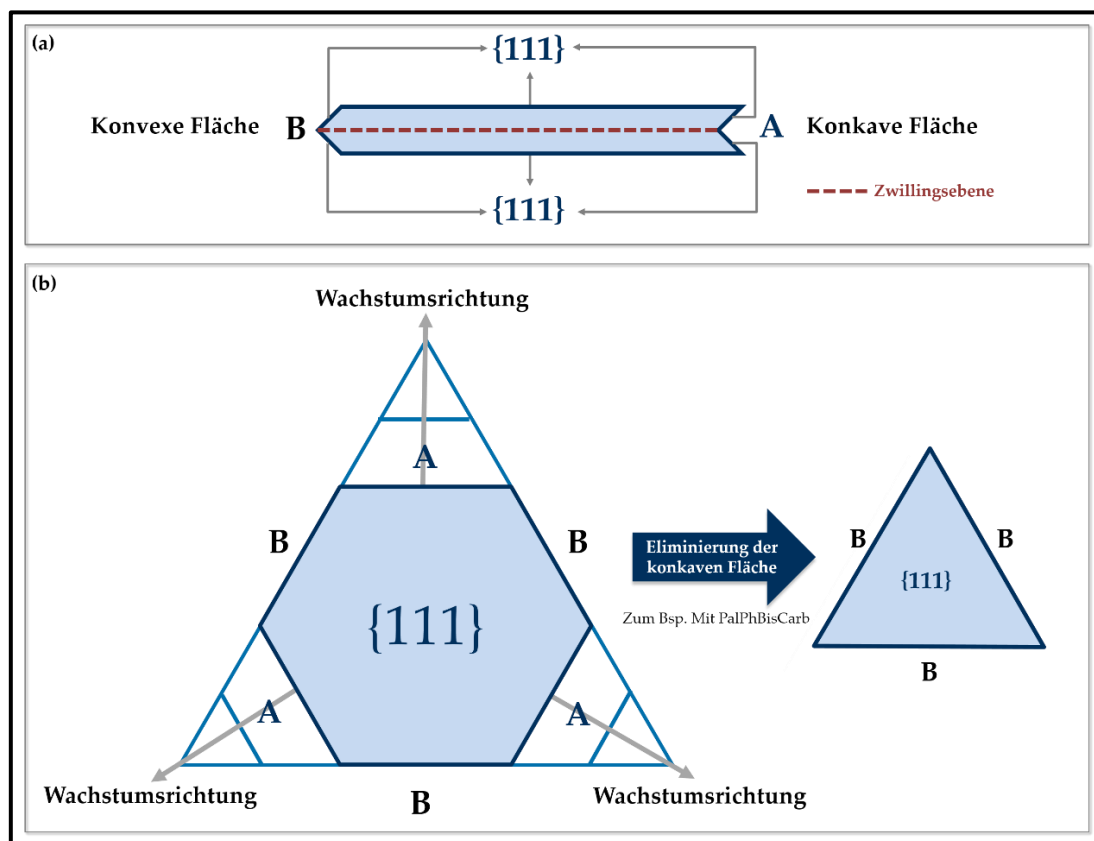
Abbildung 5.2.1-6: Schematische Darstellung eines dreieckigen Nanoplättchens aus einem sechseckigen Plättchen bei Eliminierung der {100}-Seitenflächen (in Anlehnung an <sup>[31, 146]</sup>)

Im Aufsatz von Xia et al. wird weiter angeführt, dass Silber und auch Gold von allen fcc-Metallen diejenigen sind, welche die niedrigste Energiebarriere für den Einbau von Stapelfehlern haben, schlussfolgernd daraus können Ebenendefekte leicht eingebaut werden. Auch hier bleibt es bei der Aussage, dass sich beim Vorliegen eines einzelnen Schichtdefekts (z. B. eines Zwillings- oder Stapelfehlers) und wegen der sechszähligen Symmetrie des fcc-Gitters hexagonale Plättchen bilden. Allerdings wird die Bildung von dreieckigen Nanoplättchen von einem anderen Gesichtspunkt aus betrachtet. In Abbildung 5.2.1-7 ist das Modell nach Lofton et al. dargestellt. In Abbildung 5.2.1-7 (a) ist der Querschnitt eines Plättchens dargestellt, wobei hier die konkave (A) und die konvexe Seite (B) zu sehen sind, sowie die Zwillingssebene. Nach Lofton et al. wird durch den Einbau einer Zwillingssebene ein hexagonales Plättchen mit sechs Seitenflächen gebildet (Abbildung 5.2.1-7 (b)). Die Seitenflächen stellen das Ende der Defektschicht dar, sodass sich konkave und konvexe Oberflächentypen abwechseln. Jeder Platz auf einer konvexen Oberfläche hat nur drei nächste Nachbarn, somit ist die Stabilisierungsenergie für die Atomanlagerung an dieser Oberfläche vergleichsweise klein. Dies bedeutet, dass die Atome auf dieser Oberfläche leicht wieder in die Lösung gelangen und dass umgekehrt eine hohe Energiebarriere für die Anlagerung von Atomen vorliegt. Demgegenüber entspricht die konkave Oberfläche einer Fur-



## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

che, an der die Zahl der nächsten Nachbarn eines Adatoms und somit die Stabilisierungsenergie erhöht ist. In diesem Fall wird die Atomanlagerung begünstigt. Zusammengefasst kann die schnelle Anlagerung an die konkaven Seitenflächen bei einem Nanokristall mit einem einzelnen Schichtdefekt, analog zur Diskussion mit den Kristallflächentypen, letztlich zum Verschwinden gerade dieser Flächen führen, sodass ein dreieckiges Plättchen mit drei konvexen Seitenflächen entsteht (vgl. Abb. 5.2.1-7 schematisch dargestellt).<sup>[85, 153]</sup>



**Abbildung 5.2.1-7:** Modell nach Lofton: (a) Schematische Darstellung einer Zwillingssebene im Querschnitt, wodurch eine konkave (A) und eine konvexe (B) Seite entstehen und (b) schematische Darstellung eines dreieckigen Nanoplättchens aus einem sechseckigen Plättchen bei Eliminierung der konkaven Seitenflächen (in Anlehnung an<sup>[153]</sup>)

### 5.3 Charakterisierung der Goldnanopartikel synthetisiert in der Templatphase mit PalPhBisCarb

Bei den bisherigen Untersuchungen zeichnete sich ab, dass PalPhBisCarb in der Templatphase für eine vielversprechende Synthese an anisotropen Nanopartikeln, insbesondere von dreieckigen Nanoplättchen, das Polymer der Wahl ist. Deshalb wurden im folgenden

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Kapitel weitere Untersuchungen durchgeführt, um die Reaktionsbedingungen für eine hohe Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen zu optimieren.

### 5.3.1 Einfluss der Synthesezeit, des Gold-Templat-Verhältnisses und der Synthesetemperatur

#### UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Ergebnisse der UV-Vis-NIR Untersuchungen aus Tabelle 5.3.1-1 lassen einige Trends beobachten. So kann auch hier analog zu den Ergebnissen aus Tabelle 5.2.1-1 festgestellt werden, dass sich das Peak-Maximum für die isotropen Partikel nicht gravierend ändert, wodurch geschlussfolgert werden kann, dass die untersuchten Faktoren keinen bedeutenden Einfluss auf die sphärischen Nanopartikel haben. Sowohl eine Erhöhung der Synthesezeit von 30 über 60 nach 120 Minuten, als auch eine sukzessive Erhöhung des Gold-Templat-Verhältnisses von 3:1 über 4:1 nach 5:1 führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionspeaks anisotroper Strukturen. Demzufolge ist zu vermuten, dass unter diesen Bedingungen größere anisotrope Partikel entstehen. Unter Anbetracht der bisherigen Ergebnisse, welche eine Tendenz zur Rotverschiebung aufwiesen, geht interessanterweise eine Erhöhung der Synthesetemperatur mit einer Blauverschiebung für die anisotropen Partikel einher. Dies wird sowohl in Tabelle 5.3.1-1 als auch in Abbildung 5.3.1-1 ersichtlich.

**Tabelle 5.3.1-1:** UV-Vis-NIR-Ergebnisse des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems in Abhängigkeit verschiedener Synthesebedingungen (Proben b4 und c1-c7)

Einfluss Synthesezeit					
30 min		60 min		120 min	
$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)	$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)	$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)
532	913	535	990	523	1086
Einfluss Gold-Templat-Verhältnis					
3:1		4:1		5:1	
$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)	$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)	$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)
532	913	533	1072	539	1086

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Einfluss Synthesetemperatur					
60 °C		80 °C		100 °C	
$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)	$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)	$\lambda^1_{\max}$ (nm)	$\lambda^2_{\max}$ (nm)
541	819	543	782	549	702

Dies könnte im Umkehrschluss die Vermutung zulassen, dass durch Erhöhung der Synthesetemperatur kleinere anisotrope Strukturen erhalten werden. Die UV-Vis-NIR-Spektroskopie alleine vermag darüber alleine keine ausreichenden Aussagen machen können, so dass weitere Charakterisierungsmethoden herangezogen werden müssen.

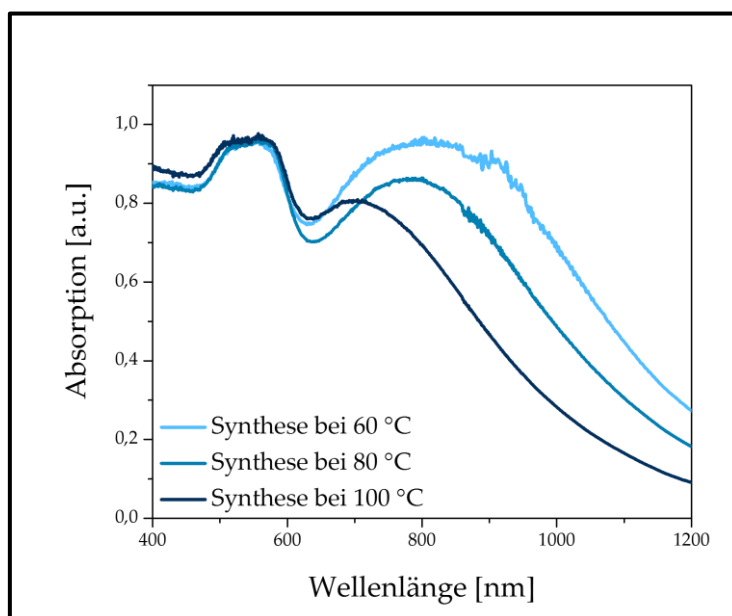


Abbildung 5.3.1-1: UV-Vis-NIR-Spektren des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (Proben c5-c7) <sup>[145]</sup>

### Dynamische Lichtstreuung und Zetapotential

Wie bereits in Kapitel 5.2-1 erläutert, können DLS-Ergebnisse nur bedingt Aussagen über die Größen der entstandenen Nanopartikel machen. In den UV-Vis-NIR-Ergebnissen konnten bereits Trends beobachtet werden.

Die DLS-Ergebnisse in Tabelle 5.3.1-2 bestätigen die Trends, die bereits in den UV-Vis-NIR Untersuchungen beobachtet werden konnten. Analog zu den Ergebnissen der UV-Vis-NIR Untersuchungen führt eine Verlängerung der Syntheszeit zu größeren Partikeln. Der zweite Peak im Intensitätsplot wird mit zunehmender Zeit breiter, was mit einer

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung einhergeht. Es ist anzunehmen, dass sich durch die Verlängerung der Synthesezeit zum einen die Partikel weiter vergrößern und zum anderen genug Zeit vorhanden ist, um dass sich neue Keime bilden können. Ebenfalls führt eine Erhöhung des Anteils der Goldkomponente im Gold-Templat-Verhältnis zu größeren Partikeln. Aber auch hier geht die Verschiebung des Peaks zu größeren Partikeln mit einer enormen Verbreiterung jenes Peaks einher. Hierbei könnte vermutet werden, dass durch den Mehranteil an Goldlösung im Gegensatz zum Standardsystem (Verhältnis 3:1) mehr Edukte für die Bildung von Gold-Nanoteilchen vorhanden sind.

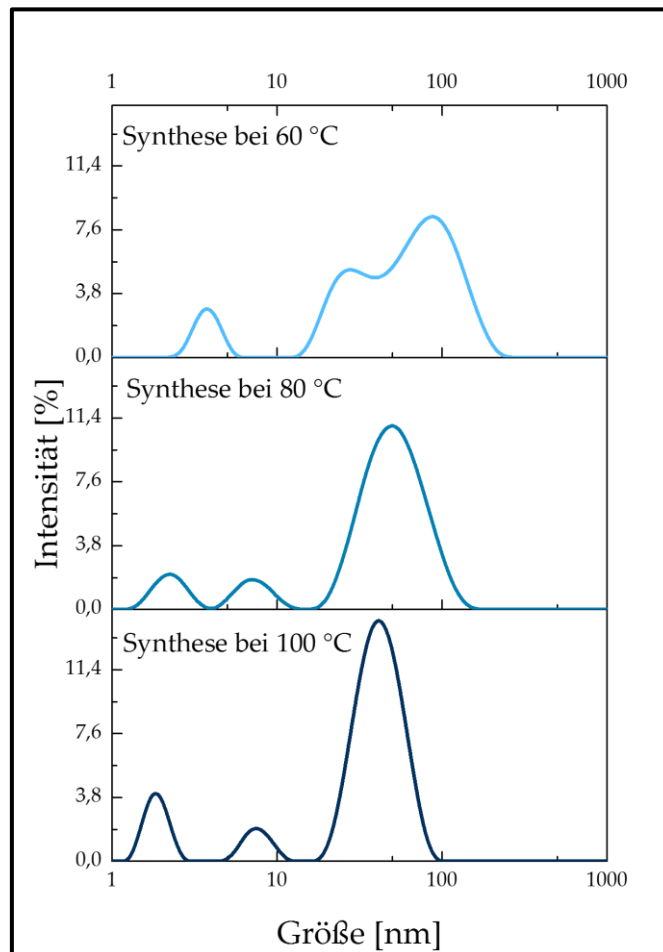
**Tabelle 5.3.1-2:** DLS-Ergebnisse des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems in Abhängigkeit verschiedener Synthesebedingungen (Proben b4 und c1-c7)

Einfluss Synthesezeit					
30 min		60 min		120 min	
Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)
4,4 ± 0,9	5,3 ± 1,0	5,5 ± 1,2	7,2 ± 1,7	2,9 ± 0,6	4,0 ± 1,1
	55 ± 27		70 ± 30		100 ± 100
Einfluss Gold-Templat-Verhältnis					
3:1		4:1		5:1	
Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)
4,4 ± 0,9	5,3 ± 1,0	6,5 ± 1,9	8,9 ± 2,3	1,2 ± 0,3	4,8 ± 1,3
	55 ± 27		70 ± 40		110 ± 110
Einfluss Synthesetemperatur					
60 °C		80 °C		100 °C	
Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)	Anzahl-Plot (nm)	Intensitäts-Plot (nm)
10,9 ± 2,2	13,4 ± 2,7	1,8 ± 0,4	2,3 ± 0,5	1,7 ± 0,3	1,9 ± 0,3
	85 ± 38		7,3 ± 1,6		7,6 ± 1,3
			55 ± 22		43 ± 13

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Eine Anhebung der Reaktionstemperatur führt zu einer Verschiebung des Haupt-Peaks (für die anisotropen Gold-Strukturen) hin zu kleineren Partikeldimensionen (Abb. 5.3.1-2), was mit der beobachteten Blauverschiebung im UV-Vis-NIR-Spektrum korreliert. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass eine Temperaturerhöhung von 60 °C zu 80 °C und 100 °C, zu einer Aufspaltung des Hauptpeak anisotroper Partikel führt, was auf eine Bildung kleiner anisotroper Partikel von kleiner 10 nm hindeutet.

Das Zetapotential dieser Proben ist stark negativ ( $-111 \pm 2$  bei 60 °C,  $109 \pm 2$  bei 80 °C und  $-104 \pm 3$  bei 100 °C) was, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, auf ein elektrostatisch stabilisiertes System hindeutet.



**Abbildung 5.3.1-2:** DLS-Spektren des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (Proben c5-c7) <sup>[145]</sup>

### Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen sowie Untersuchungen der Anzahl- und Größenverteilung verdeutlichen, dass die Syntheszeit bei einer Reaktionstemperatur von 45 °C keinen deutlichen

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Einfluss auf die Ausbeute sowohl der anisotropen als auch der dreieckigen Nanoplättchen hat (vgl. Tab. 5.3.1-3). Allerdings kann eine Vergrößerung der mittleren Kantenlänge, welche mit einer Erhöhung der Polydispersität einhergeht, mit zunehmender Syntheszeit beobachtet werden. Wird bei einer Zeit von 30 Minuten bei 45 °C ein Wert von  $53 \pm 25$  nm (PD: 46 %) für die mittlere Partikelgröße an dreieckigen Nanoplättchen erhalten, so zeigt eine 60-minütige Syntheszeit einen Wert von  $55 \pm 25$  nm (PD: 46 %) und eine 120-minütige Syntheszeit einen Wert von  $57 \pm 28$  nm (PD: 50 %). Dies korreliert sowohl gut mit den Ergebnissen der UV-Vis-NIR als auch mit den DLS-Ergebnissen.

Während die Gesamtausbeute anisotroper Partikel durch eine Erhöhung des Gold-Templatverhältnisses von 3:1 über 4:1 nach 5:1 zunächst unverändert bleibt und sich anschließend leicht erhöht, lässt sich für den Anteil an dreieckigen Nanoplättchen der gegenteilige Effekt nachweisen. Ebenfalls nimmt auch hier die mittlere Kantenlänge ( $53 \pm 27$  nm bei 4:1 und  $55 \pm 28$  nm bei 5:1) sowie die Polydispersität (50 % bei 4:1 und 51 % bei 5:1) zu.

Der größte Einfluss auf die Ausbeute zeigt hingegen die Synthesetemperatur, mit einem Maximum für die Gesamtausbeute bei 80 °C und für dreieckige Nanoplättchen bei 100 °C.

**Tabelle 5.3.1-3:** Gesamtausbeuten anisotroper Partikel und Anteile dreieckiger Nanoplättchen in Abhängigkeit der Synthesebedingungen, Ergebnisse wurden durch manuelles Auszählen anhand von TEM-Aufnahmen erzielt (Proben b4 und c1-c7)

Einfluss Syntheszeit					
30 min		60 min		120 min	
Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)
$52 \pm 2$	$19 \pm 1$	$54 \pm 2$	$18 \pm 1$	$50 \pm 3$	$18 \pm 1$
Einfluss Gold-Templat-Verhältnis					
3:1		4:1		5:1	
Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)
$52 \pm 2$	$19 \pm 1$	$50 \pm 2$	$24 \pm 2$	$56 \pm 2$	$24 \pm 2$

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Einfluss Synthesetemperatur					
60 °C		80 °C		100 °C	
Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)
57 ± 3	22 ± 2	61 ± 3	26 ± 2	56 ± 3	29 ± 2

Häufigkeitsverteilungen dreieckiger Nanoplättchen sind in Abb. 5.3.1-3 in Abhängigkeit der Synthesetemperatur dargestellt. Wie bereits anhand der beobachteten Blauverschiebung in den UV-Vis-NIR-Spektren sowie den Ergebnissen der DLS-Untersuchungen vermutet, werden mit zunehmender Temperatur tatsächlich kleinere Partikel gebildet. So zeigt sich in der Häufigkeitsverteilung dreieckiger Nanoplättchen eine deutliche Zunahme des Anteils an Partikel mit einer Größe zwischen 0 und 29 nm. Darüber hinaus lässt sich mit steigender Temperatur eine Verringerung der Verteilungsbreite, d.h. eine abnehmende Polydispersität verzeichnen. Während bei 60 °C dreieckige Nanopartikel mit einer mittleren Kantenlänge von  $44 \pm 21$  nm (48 % Polydispersität) gebildet werden, lassen sich bei 80°C mittlere Kantenlängen von  $39 \pm 18$  nm (46% Polydispersität) und bei 100 °C von  $31 \pm 14$  nm (44% Polydispersität) nachweisen.

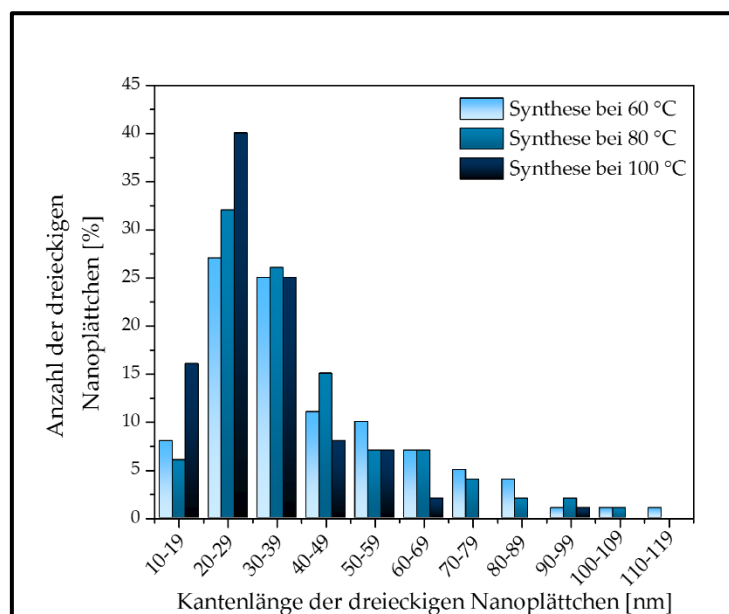
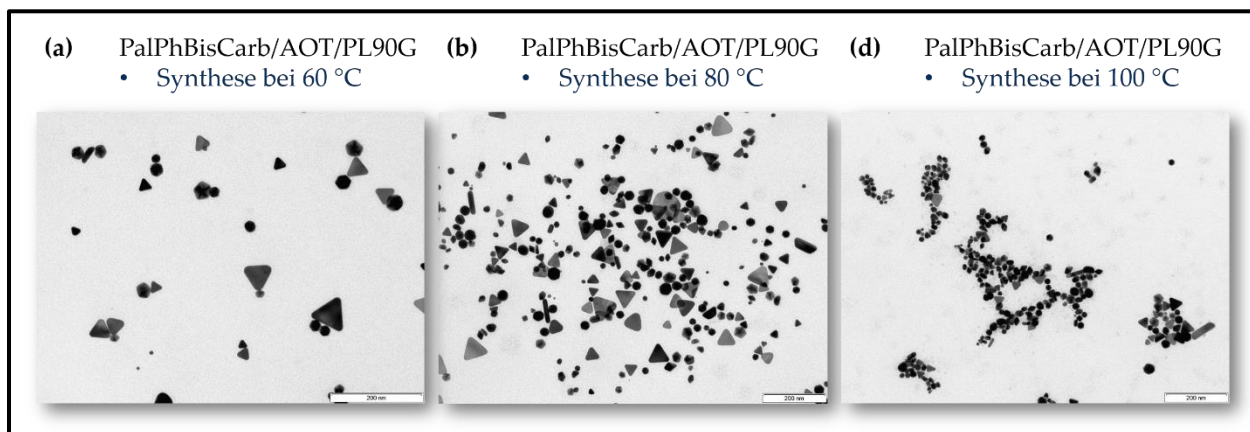


Abbildung 5.3.1-3: Kantenlänge der dreieckigen Nanoplättchen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei Synthesetemperaturen 60 °C, 80 °C und 100 °C (Proben c5-c7) <sup>[145]</sup>

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Beschriebene Tendenzen der Anteil- und Größenverteilung lassen sich anhand beispielhafter TEM-Aufnahmen (Abb. 5.3.1-4) für die verschiedenen Synthesetemperaturen erst bei genauerer Betrachtung erkennen. Während dreieckige Nanoplättchen in (a) direkt ins Auge fallen, sind dergleichen in (b) und (c) nicht sofort erkennbar.



**Abbildung 5.3.1-4:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System bei (a) 60 °C, (b) 80 °C und (c) 100 °C (Proben c5-c7)

## 5.4 Aufgetretene Phänomene

Bei den TEM-Aufnahmen, besonders beim PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System konnten diverse interessante Phänomene beobachtet werden. Diese waren keine Einzelfälle, sondern traten im wiederholten Maße auf, so dass diese in diesem Kapitel etwas detaillierter beschrieben und analysiert werden sollen.

### 5.4.1 Biegekonturen

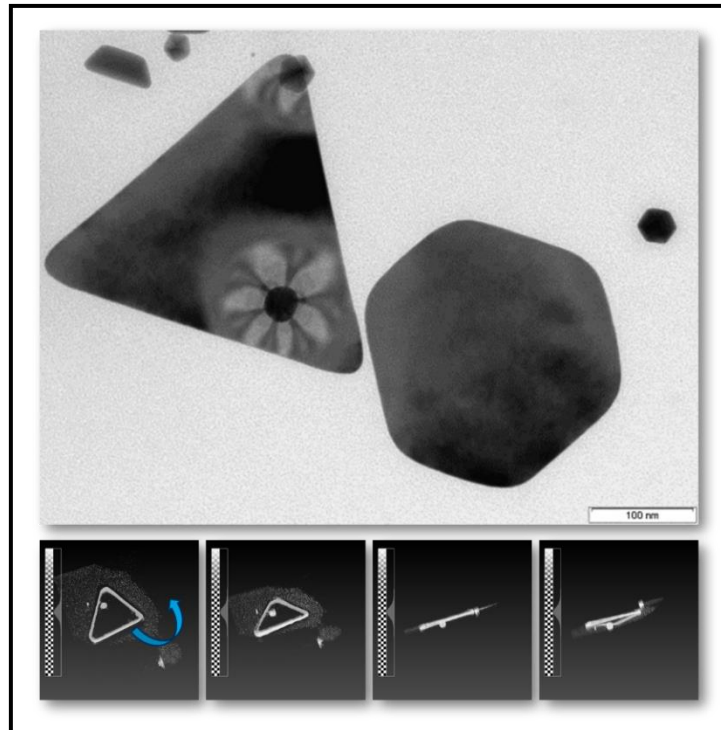
Immer wieder wurden diverse „Blumen“-ähnliche Strukturen, sogenannte Biegekonturen, wie in Abbildung 5.4.1-1 dargestellt, gefunden.

Mittels TEM-Tomographie (Abb. 5.4.1-1) ist es möglich, diese Strukturen detaillierter zu beschreiben. Durch kippen der Ebene konnte zum einen festgestellt werden, dass die Nanoplättchen mit ca. 10 nm relativ dünn zu sein scheinen und zum anderen ein kleines sphärisches Partikel an der Oberfläche der flachen dreieckigen Nanoplättchen adsorbiert wurde. Die „Blumenstruktur“ erklärt sich durch eine Krümmung der flachen Dreiecke an einem sphärischen Partikel. Da diese „Blumen“-ähnlichen Strukturen überwiegend in Anwesenheit von PalPhBisCarb auftreten, ist dies ein Hinweis, dass der Polyampholyt eine



## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

verstärkte Adsorption des sphärischen Partikels auf den flachen Nanoplättchen verursacht. <sup>[154]</sup>



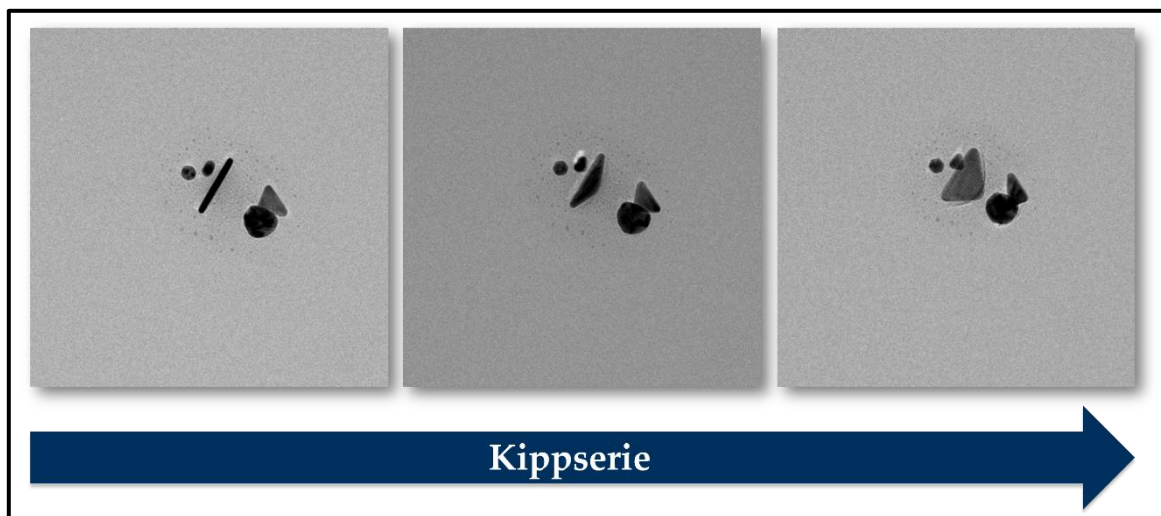
*Abbildung 5.4.1-1:* TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System und rekonstruierte Tomographie-Aufnahme (Probe b4)

### 5.4.2 Stäbchen oder dreieckige Nanoplättchen

In diesem Kapitel soll geklärt werden, ob auch Stäbchen als anisotrope Partikel erhalten werden. Bei den Arbeiten von Köth et al. wurden mit dem zuckermodifizierten Polymer mal-PEI in einem Templatsystem neben 6 % dreieckiger Nanoplättchen ebenfalls 6 % an Stäbchen gefunden, so dass es durchaus möglich ist, dass auch im vorliegenden System neben den dreieckigen Nanoplättchen andere anisotrope Partikel, wie Stäbchen entstehen. <sup>[31]</sup>

Nach dem ersten Anschein könnte geschlussfolgert werden, dass im vorliegenden System ebenfalls eine definierte Anzahl an Stäbchen erhalten wird. Allerdings konnte anhand einer Kippserie gezeigt werden, dass es sich bei den Stäbchen (welche in den Auszählungen stets den anisotropen Partikeln zugewiesen wurden) eventuell auch um aufrecht stehende Dreiecke handeln könnte. Dazu muss das Dreieck aber exakt senkrecht stehen.

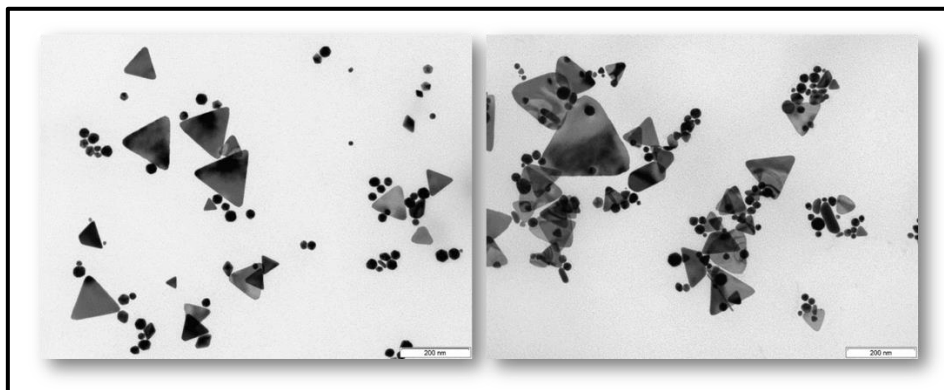
## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen



*Abbildung 5.4.2-1:* TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System, Analyse der Partikelmorphologie durch Kippserie (Probe b4)

### 5.4.3 Stapelung der dreieckigen Nanoplättchen

Ein anderes bereits in Kapitel 5.2.1 beschriebenes Phänomen ist die Stapelung zweier flacher Plättchen. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5.4.3-1 dargestellt.

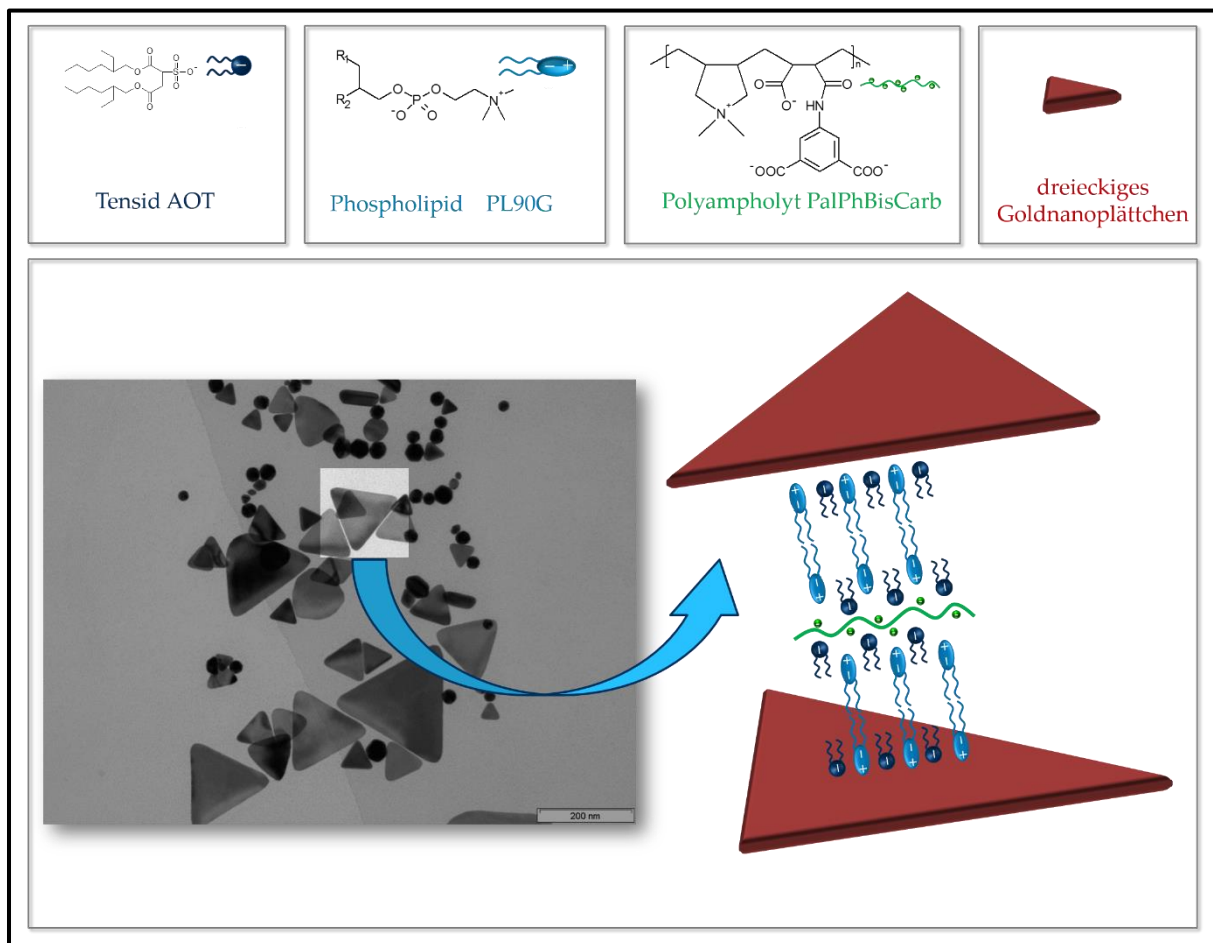


*Abbildung 5.4.3-1:* Exemplarische TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System

Solche Strukturen können durch Wechselwirkungen zwischen dem Polyelektrolyt PalPh-BisCarb und dem AOT als Tensid an der Schnittstelle der beiden Plättchen erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 4.4.2 gezeigt werden konnte, adsorbiert PalPhBisCarb an die AOT/Phospholipon-Doppelschicht. Unter Berücksichtigung dieser Modellvorstellung kann der Mechanismus der Stapelung der Plättchen mit dem Maleamid-Copolymer viel

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

besser verstanden werden. Eine schematische Darstellung des Mechanismus ist in Abbildung 5.4.3-2 dargestellt.



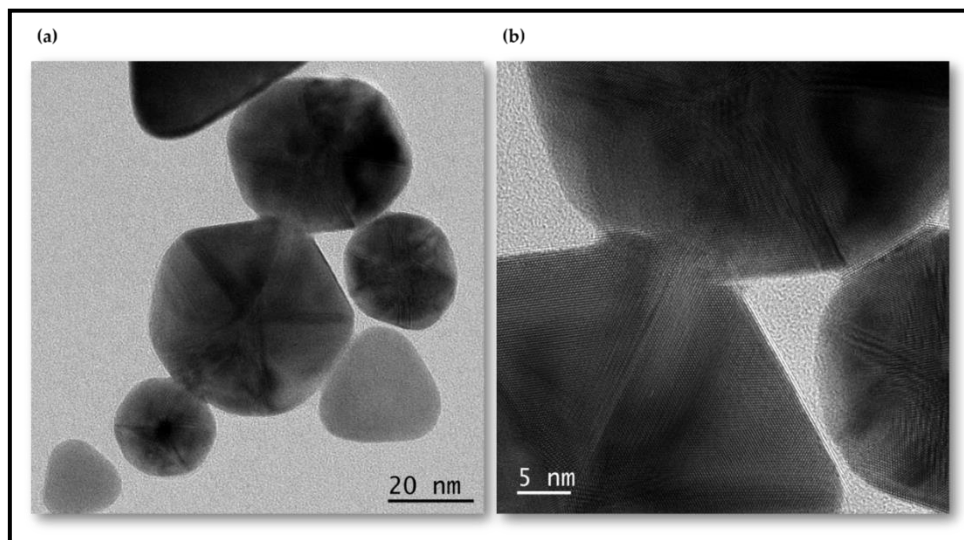
**Abbildung 5.4.3-2:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel (hervorgehobener Ausschnitt: Stapelung zweier Plättchen) synthetisiert im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System sowie dem entsprechenden Schema der Stapelung <sup>[145]</sup>

### 5.4.4 Verschmelzung einzelner Nanopartikel

Ein weiterer interessanter Effekt vom PalPhBisCarb ist bei höheren Temperaturen zu beobachten (bei ca. 70 °C). Die TEM-Aufnahmen (Abb. 5.4.4-1) zeigen Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, bei denen sich die Goldnanopartikel zu größeren Partikelansammlungen zusammenschließen, was sich in einer bathochromen Verschiebung des UV-Vis-NIR-Peaks der entsprechenden Partikel niederschlägt. Allerdings sind die Kanten der dreieckigen Nanoplättchen und der Nanopartikel nicht nur in Kontakt miteinander, was relativ oft vorkommt in solchen Systemen, wenn durch den Präparationsprozess das Lösungsmittel auf dem Kupfernetz verdunstet, sondern durchdringen sich gegenseitig.

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

Hochauflösende TEM-Aufnahmen zeigen Details der Verschmelzung zwischen zwei Partikeln (Abb. 5.4.4-1 (b)). Dies steht im Kontrast zu der vorher diskutierten Stapelung der Nanopartikel durch den Polyampholyten PalPhBisCarb. In der Literatur wurden ähnliche Effekte von Laza et al., durch Zugabe von Blockcopolymeren zu Gold-Nanostäbchen mit Stabilisierung durch eine CTAB-Doppelschicht, beobachtet. Der Effekt des Blockcopolymeres auf Nanostäbchen und somit auf die Verschmelzung wird dort eingehend diskutiert. Durch Abschwächung der Physisorption des kationischen Tensids CTAB auf die Nanostäbchen, verursacht durch die Wechselwirkungen zwischen CTAB und dem Blockcopolymer, kommt es zu einer Art „Reinigung“ der Oberfläche der Nanostäbchen. Die Oberfläche der Nanostäbchen ist nicht mehr vollständig durch CTAB-Moleküle bedeckt, so dass es in Folge dessen zu einer Verschmelzung durch orientierte Anlagerung von Nanostäbchen kommt und sich dadurch mikrometerlange Gold-Nanodrähte ausbilden. [155]



**Abbildung 5.4.4-1:** (a) TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System bei 70 °C und (b) entsprechende höhere Auflösung der Kante-zu-Kante-Verschmelzung zweier Nanopartikel [145]

Im untersuchten PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System könnte bei höheren Temperaturen von 70 °C eine Reorientierung des PalPhBisCarb in der AOT/Phospholipon-Doppelschicht stattfinden, was zu einer teilweisen Desorption der Tensidmoleküle an den Kanten der dreieckigen Nanoplättchen führt. Dadurch könnte es auch in diesem System zu einer „Reinigung“ der Kanten kommen, was, analog zum Laza et al. beschriebenen System, ebenfalls zu einer Verschmelzung einzelner Nanopartikel durch orientierte Anlagerung von Kante-an-Kante führt.

## 5.5 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel ging es darum, eine geeignete Templatphase zu finden, um durch eine Ein-Schritt-Synthese dreieckige Nanoplättchen zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang wurden gemischte Vesikelphasen mit den Tensiden AOT und SDS und verschiedenen Maleamid-Copolymeren (PalH, PalPh, PalPhCarb und PalPhBisCarb), unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Templatphase mit einem pH Wert von 9, einer Polyampholytkonzentration von 0,01 wt.% sowie einer Tensid- und Phospholiponkonzentration von je 0,5 wt.% stellte sich als effektivste Wahl für die Bildung dreieckiger Nanoplättchen in einem Ein-Schritt-Reduktions-Prozess heraus. PalPhBisCarb ist der Polyampholyt der vier untersuchten Maleamid-Copolymere mit den meisten überschüssigen aktiven Carboxygruppen.

Eine Veränderung der Reaktionsbedingungen wie Synthesezeit, Goldkonzentration und das Gold-Templat-Verhältnis brachten nicht den gewünschten Erfolg. Einzig die Synthesetemperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung anisotroper Nanopartikel. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Ausbeute an anisotropen Nanopartikeln auf über 50% sowie an dreieckigen Nanoplättchen auf fast 30% gesteigert werden. Ebenso kann mithilfe der Synthesetemperatur ein Einfluss auf die Kantenlänge dreieckiger Nanoplättchen genommen werden. Mit steigender Synthesetemperatur bilden sich kleinere Partikel und es lässt sich eine Verringerung der Verteilungsbreite dieser Partikel beobachten.

Die spezifischen Wechselwirkungen zwischen AOT mit PalPhBisCarb sind verantwortlich für eine ausgeprägtere Bildung anisotroper flacher Nanoplättchen sowie für Stapel effekte zwischen zwei Plättchen bzw. zwischen Plättchen und sphärischen Nanopartikel, wodurch „Blumen“-ähnliche Strukturen in den TEM-Aufnahmen entstehen.

Vom mechanistischen Standpunkt aus betrachtet, kann angenommen werden, dass die Bildung der dreieckigen Nanoplättchen an der Kontaktstelle vom Röhrennetzwerk beginnt, welches durch die Templatphase gebildet wird. Durch die lokale Umgebung der AOT/Phospholipon-Doppelschicht (schwaches Templat) und der Tatsache, dass Gold zu den Metallen mit der niedrigsten Energiebarriere für den Einbau von Stapelfehlern gehört, werden in der Vorstufe zunächst Nanoplättchen-Keime mit Zwillingebenen, welche parallel zum Substrat orientiert sind, gebildet. Die unteren und oberen Flächen bestehen aus

---

## 5. Goldnanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Templatphasen

---

{111}-Flächen. Nach dem Model von Lofton et al. wachsen die Partikel schnell seitlich an den konkaven Flächen (erhöhte Stabilisierungsenergie) in lateraler Richtung weiter, so dass aus den hexagonalen Nanopartikeln durch Eliminierung dieser konkaven Flächen dreieckige Nanoplättchen entstehen.<sup>[153]</sup> Weiterhin ist anzumerken, dass PalPhBisCarb mit seinen Carboxygruppen die {111}-Flächen stabilisiert, wodurch ein vertikales Wachstum der Plättchen verhindert und das Wachstum in lateraler Ausdehnung dirigiert wird. Als Resultat werden dünne Nanoplättchen mit eine Dicke von 8 bis 10 nm erhalten.

---

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

Goldnanopartikel zeichnen sich aufgrund ihrer Größe und Form durch besondere optische und physikochemische Eigenschaften aus. Diese werden, wie bereits in Kapitel 2.4.4 geschildert, durch ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis definiert und sind dementsprechend größen- und formabhängig. Darauf basierend ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten in vielfältigen Technologiebereichen. Eine größen- und formkontrollierte Synthese von Goldnanopartikeln steht in vielen Forschungsbereichen im Mittelpunkt, denn für zahlreiche Anwendungen ist eine monodisperse Größenverteilung unerlässlich. <sup>[55]</sup>

Thermodynamische oder kinetische Prozesse spielen bei der formkontrollierten Synthese eine wichtige Rolle. Da für die Bildung anisotroper Partikel eine höhere Aktivierungsenergie notwendig ist, sollten sich aus energetischen Gründen vorzugsweise sphärische Partikel bilden. <sup>[156]</sup> Die Bildung von energetisch ungünstigen anisotropen Nanostäbchen oder Nanoplättchen kann allerdings durch Zugabe von symmetriebrechenden Komponenten erzwungen werden. Zu den symmetriebrechenden Komponenten gehören neben Polymeren, wie PVP auch Tenside, wie CTAB sowie Ionen, wie Jod. Sie können die Rolle eines steuernden Hilfsstoffes für das anisotrope Wachstum übernehmen und {111}-Kristallflächen der Goldnanopartikel blockieren. <sup>[77, 112, 157, 158]</sup> Auch durch die Verwendung von Templatphasen kann das anisotrope Wachstum in eine Richtung gelenkt werden. Mizellare Template können dies auf charakteristische Weise tun. <sup>[159]</sup>

Ein anderer, allgemeiner Weg, um an anisotrope Nanokristalle zu kommen, ist die kinetische Herangehensweise. In diesem Fall werden bei einer geringen Reaktionsrate durch Zugabe milder Reduktionsmittel anisotrope Goldnanopartikel gebildet. Das Wachstum kann so direkt in laterale Richtung gelenkt werden, um flache Nanoplättchen oder abgeschnittene Tetraederdoppel zu bilden. <sup>[156]</sup> Das kinetisch kontrollierte Wachstum von Nanopartikeln eröffnet die Möglichkeit zur Bildung von anisotropen Gold-Kristalliten, wie Stäbchen, Würfel, Scheiben, Käfigen, Pyramiden oder Dreiecken. <sup>[112, 160]</sup>

Im vorhergehenden Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich dreieckige Goldnanoplättchen in einer vesikulären Templatphase bei Vorhandensein des stark alternierenden Polyampholyten PalPhBisCarb bilden. Bedauerlicherweise ist die Rolle von PalPhBisCarb in diesem Prozess noch nicht vollständig geklärt. Fest steht, dass das Polymer die Bildung

---

einer röhrenförmigen Netzwerkstruktur induziert und die Ausbeute gebildeter Nanodreiecke erhöhen kann.

Die Rolle des Polyampholyten soll in diesem Kapitel genauer untersucht werden, insbesondere in Bezug auf das kinetisch gesteuerte Wachstum von Nanokristalliten bei verschiedenen Dosieraten. Ziel ist es, den symmetriebrechenden Effekt von PalPhBisCarb in Bezug auf das Modell von Lofton et al. und das Wachstum in laterale Richtung zu verstehen.<sup>[153]</sup>

## 6.1 Vorgehensweise der kinetischen Untersuchungen

Eine schematische Darstellung der Herangehensweise kinetischer Untersuchungen ist in Abbildung 6.1-1 dargestellt. Die Vesikelphase wird, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, durch Auflösen einer PL90G/AOT-Mischung (1:1) in Wasser hergestellt und zwei Tage lang bei RT gerührt. Untersuchungen erfolgten jeweils mit und ohne PalPhBisCarb. Die trübe Dispersion wird in einem Zwischenschritt mittels Ultraschallfinger geklärt. Als Gold-Präkursor-Lösung wird eine wässrige frisch zubereitete 2 mM Tetrachlorogoldsäure-Lösung verwendet. Für die Untersuchung des Temperatureinflusses der Nanopartikelbildung kam ein Templat/Präkursor-Referenzsystem mit und ohne PalPhBisCarb (Abb. 6.1-1 (a)) zum Einsatz.

In Verfahren I (Abb. 6.1-1 (b)) wird die Gold-Präkursor-Lösung als Stammlösung vorgelegt und die vesikuläre Templatphase mit PalPhBisCarb unter Rühren mit definiertem Volumen pro Minute bei verschiedenen Temperaturen (RT, 45 °C und 70 °C) hinzugegeben, bis ein Gesamtvolumen von 4 mL erreicht ist.

In Verfahren II erfolgt die Vorlage in umgekehrter Reihenfolge (Abb. 6.1-1 (c)). Die vesikuläre Templatphase mit PalPhBisCarb dient als Stammlösung und die wässrige Gold-Präkursor-Lösung wird schrittweise bei verschiedenen Temperaturen hinzugegeben.

In Abbildung 6.1-1 (d) ist das Verfahren III schematisch dargestellt. In dieser Variante wird zunächst die Goldnanopartikellösung ohne Zusatz von PalPhBisCarb in der Templatphase hergestellt und die wässrige PalPhBisCarb-Lösung (0,01 wt.%, pH 9) im Anschluss schrittweise mit definiertem Volumen pro Minute bei verschiedenen Temperaturen hinzugegeben.

---



## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

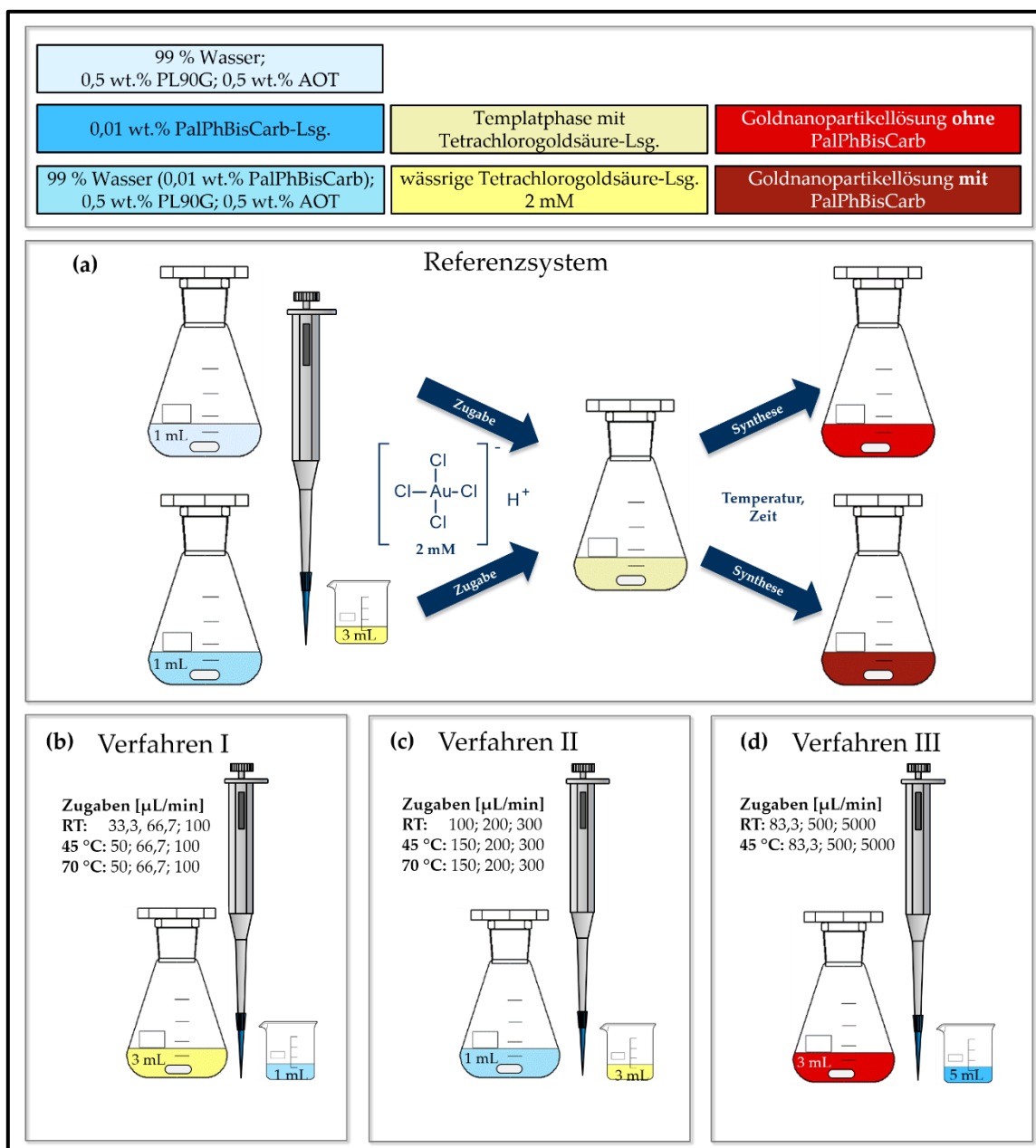


Abbildung 6.1-1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise der kinetischen Untersuchungen

## 6.2 Charakterisierung des Referenzsystems visuell und mit UV-Vis-NIR

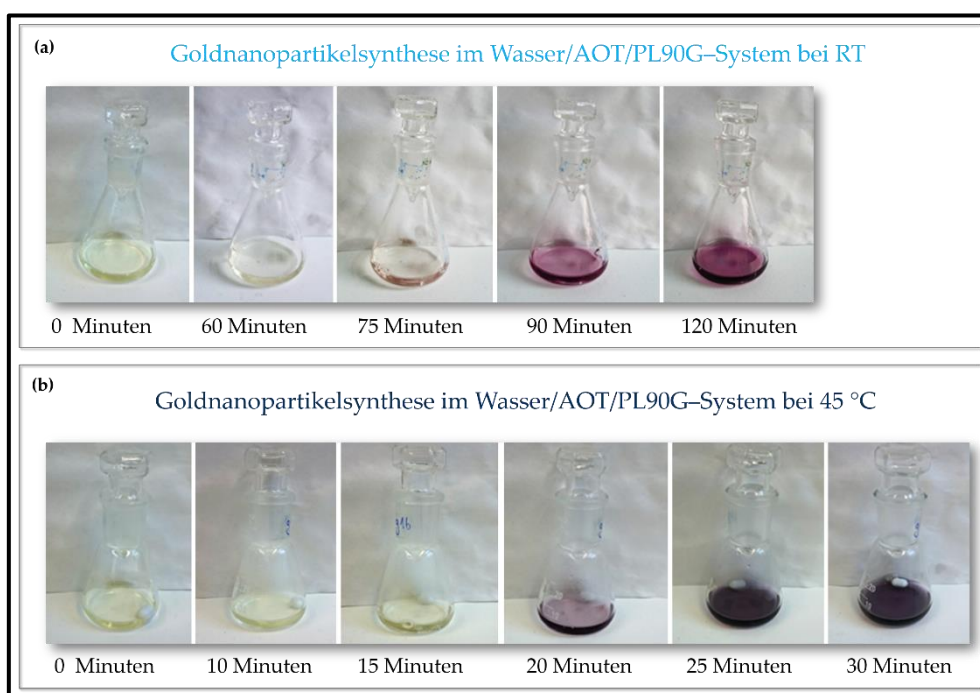
## 6.2.1 Ohne PalPhBisCarb

Die zeitabhängige Untersuchung der templatgestützten Goldnanopartikelsynthese in Abwesenheit des Polyampholyten PalPhBisCarb zeigte bei Raumtemperatur folgende Ergebnisse. Werden nur die Farbeffekte der Lösung in Abhängigkeit der Zeit betrachtet, die in Abbildung 6.2.1-1 (a) dargestellt sind, zeigt sich, dass sich die optisch klare Lösung bei RT

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

nach 60 bis 75 Minuten beginnt, rot zu färben. Nach 90 Minuten ist die Lösung bereits tiefrot gefärbt. Gleichzeitig beginnt sich ab einer Zeit von ca. 65 Minuten ein Absorptionspeak im UV-Vis-NIR-Spektrum (Abb. 6.2.1-2) bei etwa 520 nm auszubilden, was auf eine Bildung von sphärischen Goldnanopartikeln hindeutet. Dieser Peak verstärkt sich in der nächsten halben Stunde drastisch.

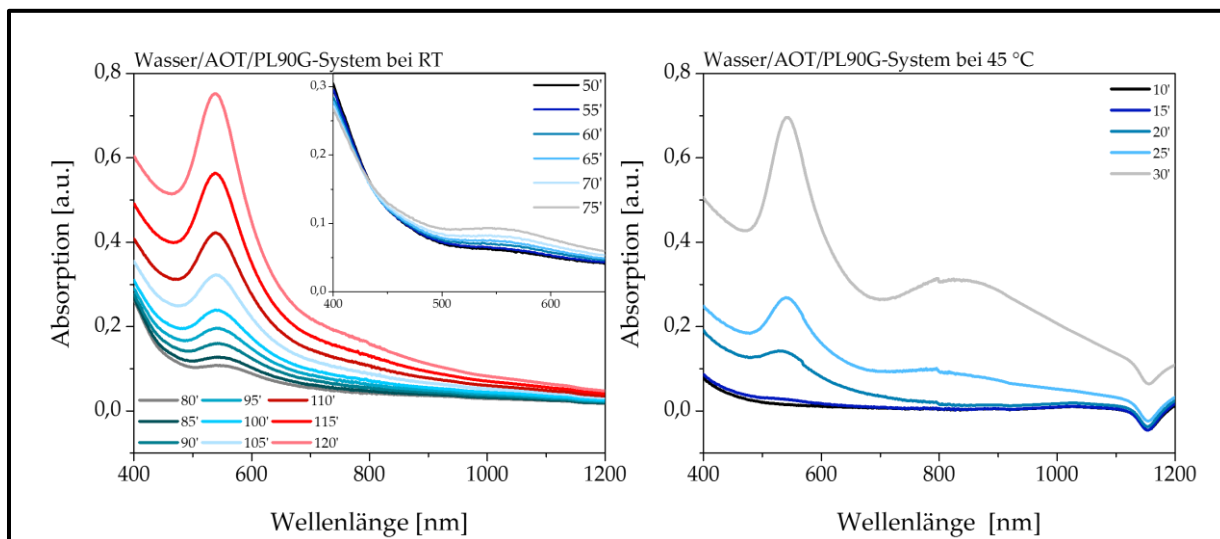
Wird der gleiche Versuch bei 45 °C durchgeführt, beginnt die Nanopartikelbildung bereits zwischen 15 und 20 Minuten, was an der Rotfärbung (Abb. 6.2.1-1(b)) und der UV-Absorption (Abb. 6.2.1-2) bei 520 nm erkennbar ist.



**Abbildung 6.2.1-1:** Fotografische Aufnahmen der Farbumwandlung während der Goldnanopartikel-synthese des Wasser/AOT/PL90G-Systems bei (a) RT und bei (b) 45 °C

Im Gegensatz zu den Versuchen bei Raumtemperatur ist nach 25 Minuten ein zweiter Absorptionspeak zwischen 700 und 1000 nm identifizierbar, der charakteristisch für anisotrope Goldnanopartikel ist. Schlussfolgernd daraus kann gesagt werden, dass sich die Goldnanopartikel bei höheren Temperaturen viel schneller ausbilden und sich die benötigte Syntheszeit somit von 120 auf 30 Minuten verringert.

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen



**Abbildung 6.2.1-2:** Zeitabhängige UV-Vis-NIR-Spektren des Wasser/AOT/PL90G-Systems bei RT und bei 45 °C (Spektren wurden unverdünnt und während der Synthese aufgenommen)

### 6.2.2 Mit PalPhBisCarb

Durch Zusatz des Polyampholyten zur Templatphase zeigt sich bei RT ebenfalls nach 75 Minuten eine Farbveränderung der Lösung (Abb. 6.2.2-1 (a)). Damit einhergehend lässt sich im UV-Vis-NIR-Spektrum ein Absorptionspeak erkennen, der den isotropen Goldnanopartikeln zugeordnet werden kann (Abb. 6.2.2-2). Im Gegensatz zum Referenzsystem ohne PalPhBisCarb kann nach 120 Minuten ein zweites UV-Absorptionsmaximum bei 700 nm beobachtet werden, das auf die Bildung von anisotropen Strukturen hinweist. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 45 °C vergrößert sich der Absorptionspeak, was auf einen höheren Ertrag entsprechender Strukturen hinweist (Abb. 6.2.2-2). Ergebnisse aus Kapitel 5. belegen, dass es sich dabei um Nanoplättchen handelt.

Gleichzeitig kann bei 45 °C bereits nach 10 Minuten eine vorangeschrittene Farbveränderung ausgemacht werden (Abb. 6.2.2-1 (b)). Nach weiteren 5 Minuten ist die Lösung bereits tief rot gefärbt. In den entsprechenden UV-Vis-NIR-Spektren (Abb. 6.2.2-2) kann bereits nach 10 Minuten ein erster Absorptionspeak bei der für sphärische Goldnanopartikel charakteristischen Wellenlänge nachgewiesen werden.

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

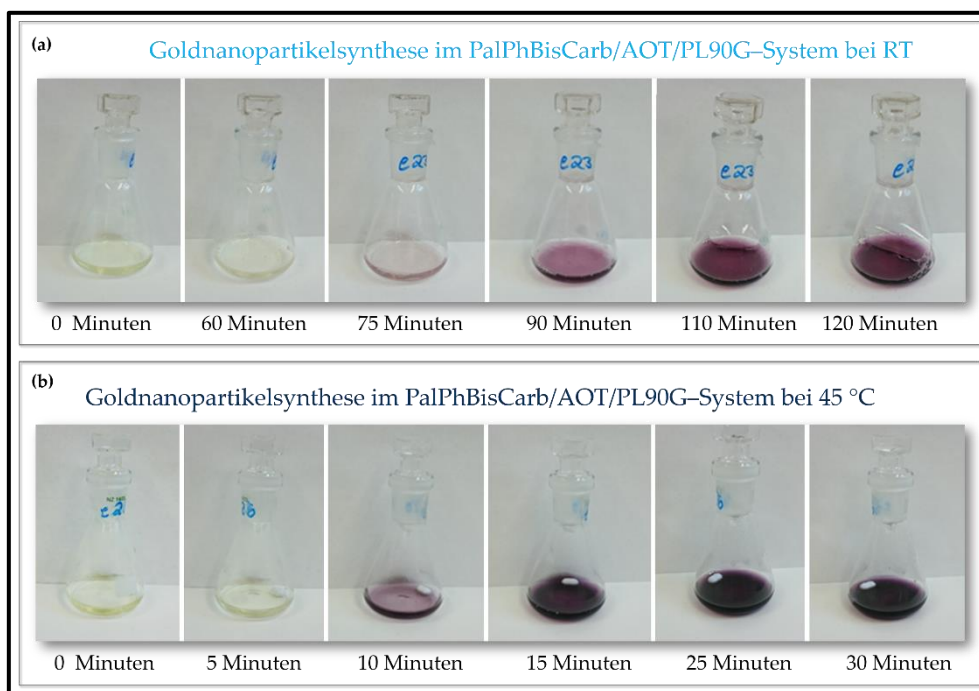


Abbildung 6.2.2-1: Fotografische Aufnahmen der Farbumwandlung während der Goldnanopartikel-synthese des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei (a) RT und bei (b) 45 °C

Nach 20-minütiger Reaktionszeit lässt sich, im Unterschied zum PalPhBisCarb-freien System, bei 45 °C ein zweiter für anisotrope Partikel charakteristischer Absorptionspeak identifizieren. Dies ist ein weiterer deutlicher Hinweis, dass in Anwesenheit des Polyampholyten vermehrt anisotrope Partikel erhalten werden.

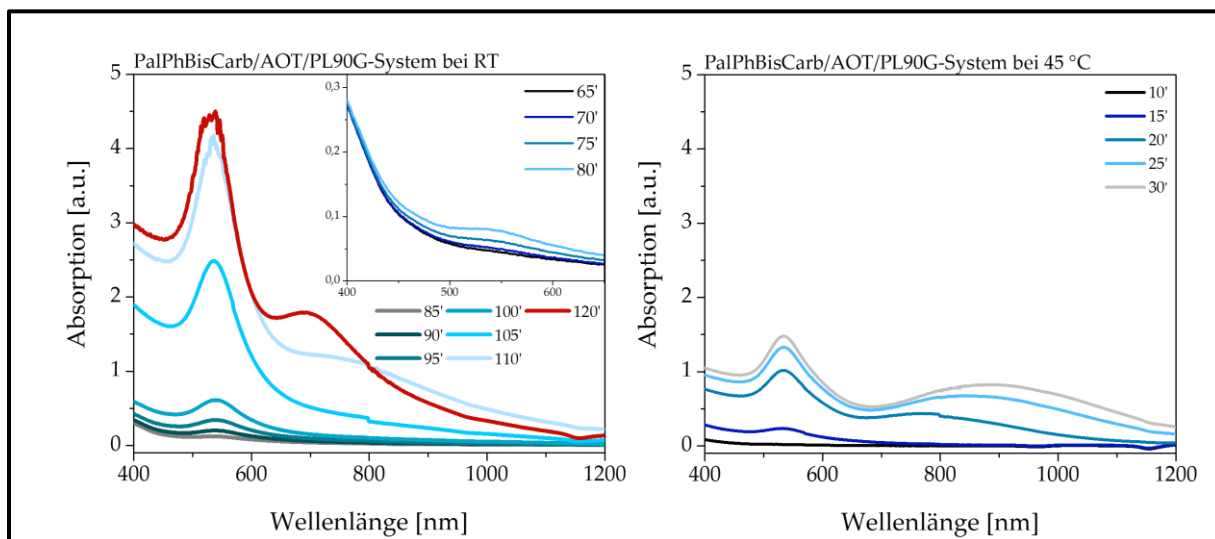


Abbildung 6.2.2-2: Zeitabhängige UV-Vis-NIR-Spektren des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei RT und bei 45 °C (Spektren wurden unverdünnt und während der Synthese aufgenommen) <sup>[161]</sup>

## 6.3 Charakterisierung der Untersuchungen

### 6.3.1 DLS und UV-Vis-NIR

#### *Verfahren I*

Wird die PalPhBisCarb-haltige Templatphase schrittweise zu einer Goldchlorid-Präkursor-Lösung addiert, so spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Bei Raumtemperatur zeigt sich ein Resonanz-Peak bei 520 nm, der unabhängig von der Dosierrate zu sein scheint (Abb. 6.3.1-1 (a) links) und einer Fraktion kleiner, sphärischer Goldnanopartikel mit einer Größe von 5 nm zugeordnet werden kann, die sich auch in den DLS-Ergebnissen nachweisen lässt (6.3.1-1 (a) rechts). Ein zweiter, kleinerer Peak zwischen 750 und 800 nm deutet auf die Bildung anisotroper Partikel hin. Dieser Peak verschiebt sich geringfügig bei Erhöhung der Dosierrate.

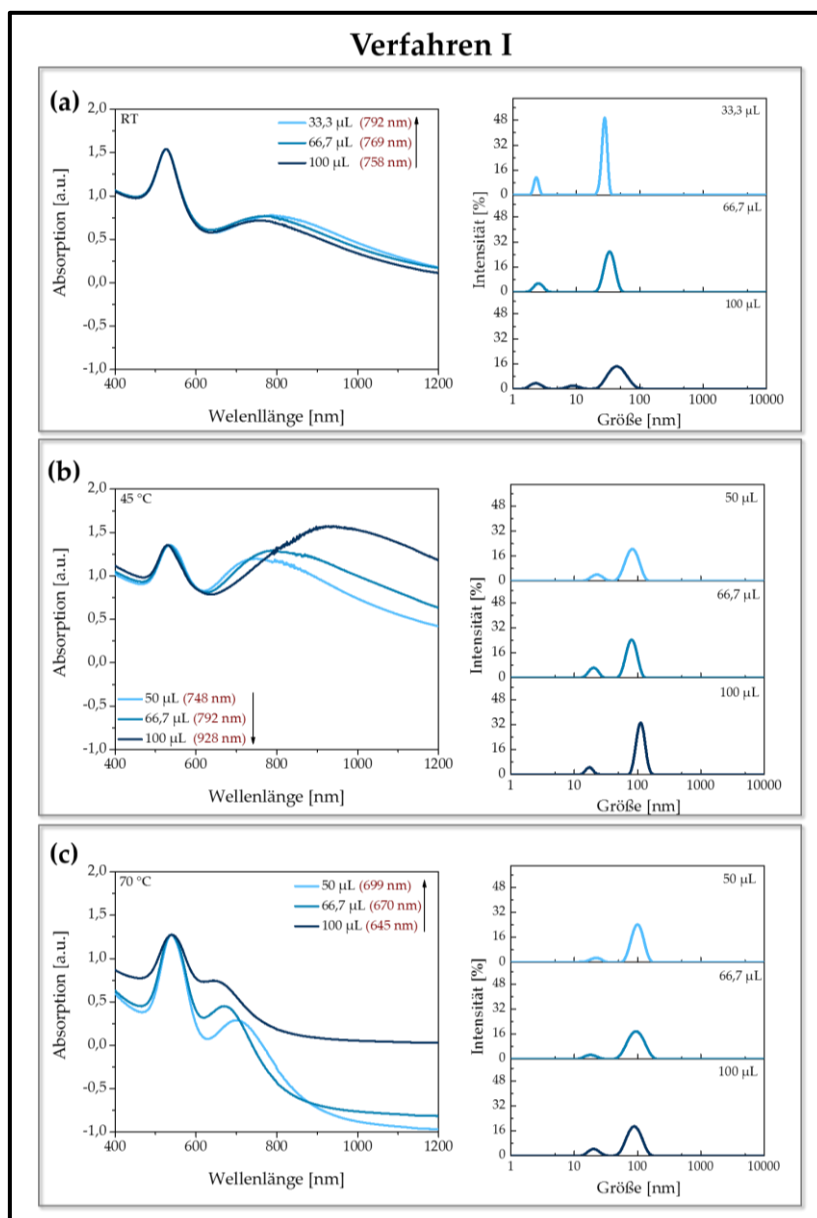
Während der Einfluss auf Lage und Intensität der Absorptionspeaks isotroper Nanopartikel bei einer Temperaturerhöhung auf 45 °C (Abb. 6.3.1-1 (b)) eher von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint, lässt sich ein gravierender Effekt auf Lage und Intensität der Absorptionspeaks anisotroper Partikel nachweisen. So wird bei geringer Dosierrate der asymmetrische Peak bei 748 nm dominant und im Folgenden mit größer werdender Dosierrate zu größeren Wellenlängen (792 nm → 928 nm) verschoben. Diese Daten belegen, dass größere asymmetrische Nanopartikel mit höherer Dosierrate erhalten werden sowohl bei RT, als auch bei 45 °C. Dies steht im Gegensatz zu den kinetischen Untersuchungen von Hong et al., in welchen durch die keimvermittelte Synthese von Nanoplättchen mit CTAB die besten Ergebnisse, d. h. die größten anisotropen Partikel bei der geringsten Zugabe-Rate, erhalten wurden. <sup>[156]</sup>

Da bereits in Kapitel 5 nachgewiesen werden konnte, dass bei 70 °C eine Verschmelzung anisotroper Partikel stattfindet, die mit einer bathochromen Verschiebung des charakteristischen Absorptionspeaks einhergeht, und diese Bedingungen somit eine Sonderstellung einnehmen, war auch eine Untersuchung des kinetischen Verhaltens von Interesse. In Abbildung 6.3.1-1 (c) ist das UV-Vis-NIR-Spektrum der Goldnanopartikelsynthese bei 70 °C dargestellt. Ein Temperaturanstieg auf 70 °C hat einen negativen Effekt auf die Ausbeute gebildeter anisotroper Nanopartikel. So führt eine Erhöhung der Dosierrate zu einer Verschiebung der Peak-Maxima zu niedrigeren Absorptionwerten. Eine Verschiebung

---

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

des zweiten Absorptionspeaks zu größeren Wellenlängen, wie infolge von Verschmelzungen zu vermuten wäre, lässt sich nicht nachweisen. Auch zeigt sich der Peak großer Nanopartikel im DLS-Spektrum unverändert.



**Abbildung 6.3.1-1:** UV-Vis-NIR-Spektren (links) und DLS-Spektren (rechts) gemäß des kinetischen Verfahrens I bei (a) RT, (b) 45 °C und (c) 70 °C und verschiedenen Dosierarten <sup>[161]</sup>

### Verfahren II

In dieser Untersuchungsvariante wird die Templatphase als Stammlösung vorgelegt und die Goldchlorid-Präkursor-Lösung mit steigender Dosierrate schrittweise addiert. Während der Peak bei 530 nm von der Dosierrate unbeeinflusst bleibt, zeigt sich bei RT eine

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

---

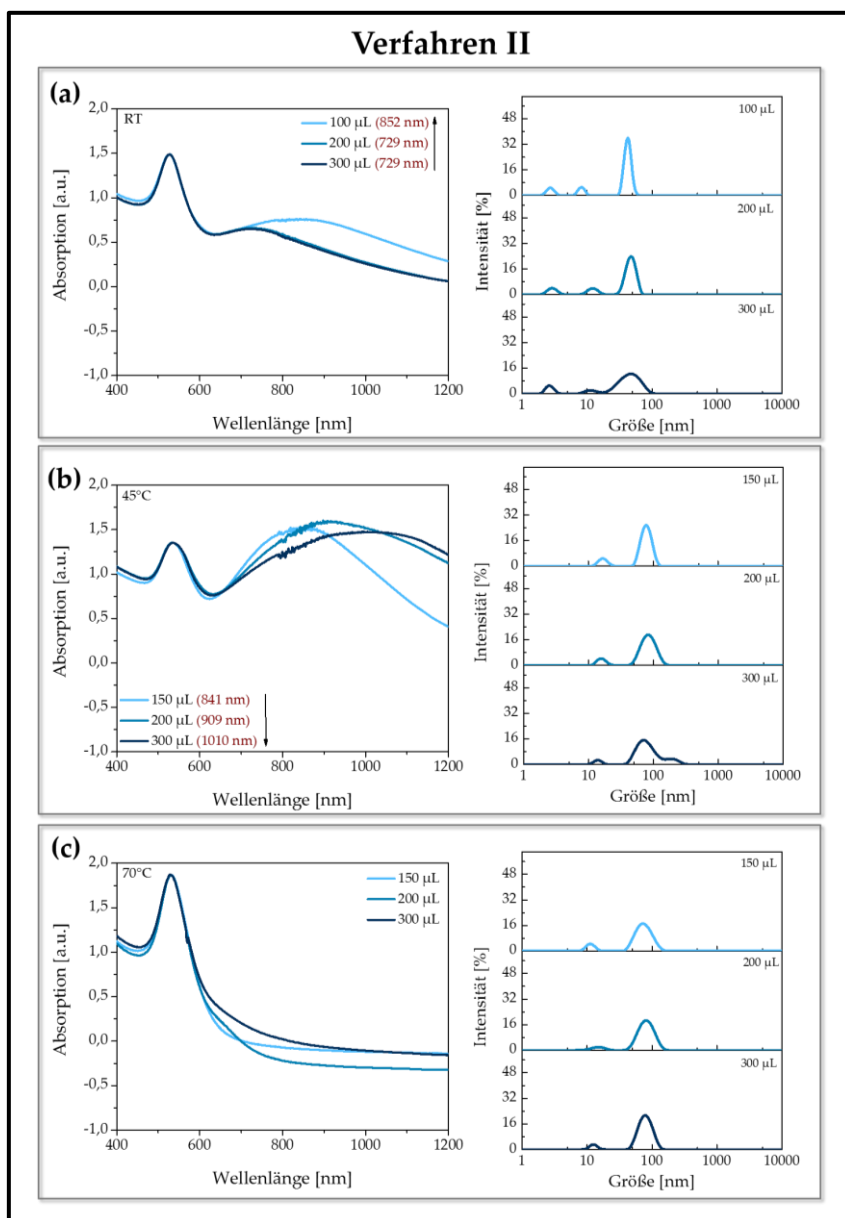
Blauverschiebung des zweiten Absorptionspeaks von 852 nm auf 729 nm (Abb. 6.3.1-2 (a)). Eine ähnliche Tendenz lässt sich auch in den DLS-Daten erkennen. So bleibt der erste Peak sehr kleiner Partikel in seiner Lage unverändert, während die beiden anderen Signale bei größeren Partikeldimensionen mit größer werdender Dosierate eine bereitere Verteilung annehmen.

Auch in Verfahren II (Abb. 6.3.1-2 (b)) bleibt der Einfluss auf Lage und Intensität der Absorptionspeaks isotroper Nanopartikel bei einer Temperaturerhöhung auf 45 °C unbedeutend. Dahingegen zeigt sich auch hier ein ausgeprägter Effekt auf Lage und Intensität der Absorptionspeaks anisotroper Partikel. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur zeigt sich mit steigender Dosierate eine deutliche Verschiebung des Absorptionspeaks anisotroper Partikel zu größeren Wellenlängen von 841 nm über 909 nm nach 1010 nm. Auch dieser Trend lässt sich anhand von DLS-Daten bestätigen, wo neben sphärischen Nanopartikeln mit einer Größe von 10 nm, auch anisotrope Goldnanopartikel nachweisbar sind, die mit steigender Dosierate in ihrer Größe zunehmen ( $83 \pm 20 \text{ nm} \rightarrow 94 \pm 38 \text{ nm}$ ). Ergebnisse bei RT und 45 °C ähneln denen aus Verfahren I und auch in dieser Variante werden größere (isotrope, wie anisotrope) Nanopartikel bei höherer Temperatur und schnellerer Dosierate gebildet.

Interessanterweise wird bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C ein abweichendes Verhalten, wie bei Verfahren I erzielt. Der asymmetrische Peak verschwindet vollständig, was nicht anhand der Daten aus den DLS-Messungen erklärt werden kann (Abb. 6.3.1-2 (c)). Schon bei der Farbbetrachtung der Lösungen konnte ein gravierender Unterschied zwischen Verfahren I und Verfahren II ausgemacht werden (Abb. 6.3.1-3). Hatte die Goldnanopartikellösung beim Verfahren I einen eher rot-violetten Farbton (Abb. 6.3.1-3 (a)), so wurde beim Verfahren II eine eher pinkfarbene Lösung (Abb. 6.3.1-3 (b)) erhalten.

---

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen



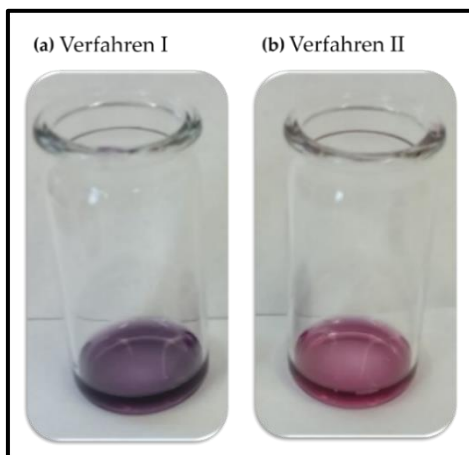
**Abbildung 6.3.1-2:** UV-Vis-NIR-Spektren (links) und DLS-Spektren (rechts) gemäß des kinetischen Verfahrens II bei (a) RT, (b) 45 °C und (c) 70 °C und verschiedenen Dosieraten <sup>[161]</sup>

Auch wenn die Berechnungen von Mie anhand sphärischer Partikel erfolgten und die Lage der Absorptionsbanden nicht ausschließlich von der Größe, sondern auch von der Form und weiteren Faktoren abhängig ist, deutet die Farbigkeit der Lösung in Verfahren II darauf hin, dass sehr viel kleinere Partikel erhalten werden, als in Verfahren I. <sup>[103]</sup>

Ein direkter Nachweis der Anwesenheit anisotroper Partikel kann ausschließlich anhand von TEM-Aufnahmen erfolgen (Abschnitt 6.3.2).



## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

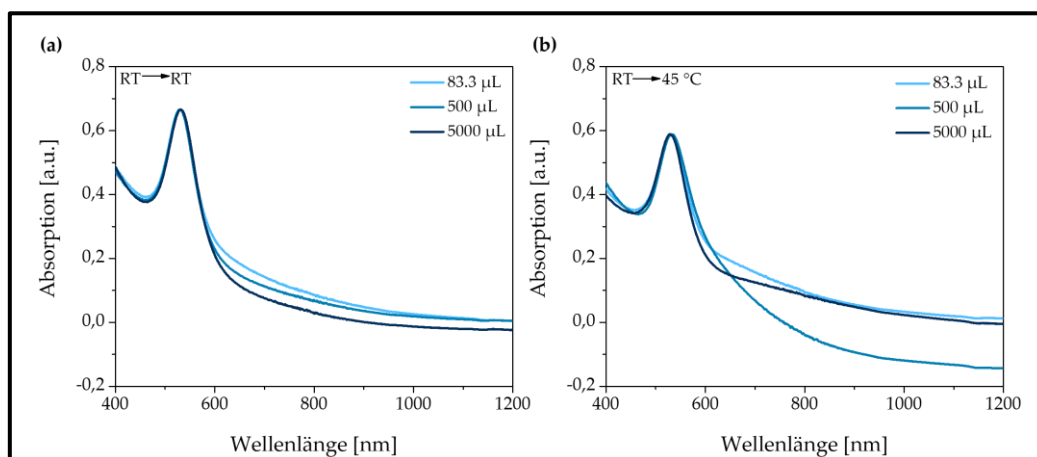


**Abbildung 6.3.1-3:** Fotografische Aufnahmen der Goldnanopartikelösungen synthetisiert bei 70 °C über (a) Verfahren I und (b) Verfahren II

### Verfahren III

In diesem Verfahren (vgl. Abb. 6.1-1 (d)) wurde die Templatphase ohne Zusatz des Polyampholyten PalPhBisCarb bei RT und 45 °C mit der Goldchlorid-Präkursorlösung vermischt. Der Polyampholyt wurde anschließend bei entsprechender Temperatur unter variierender Dosiertrate hinzugegeben.

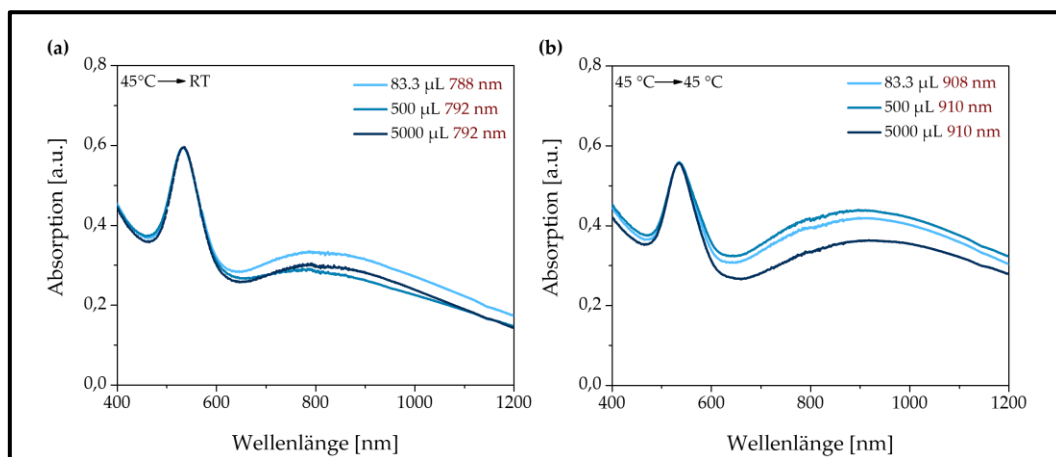
In der ersten Variante, bei der die Templatphase mit der Goldchlorid-Präkursorlösung bei Raumtemperatur vermischt wurde, konnte nach Zugabe von PalPhBisCarb weder bei Raumtemperatur, noch bei 45 °C eine Wirkung festgestellt werden. Das UV-Vis-NIR-Spektrum (Abb. 6.3.1-4) zeigt keine zweite Absorptionsbande, was darauf hinweist, dass unter diesen Bedingungen ausschließlich sphärische Goldnanopartikel gebildet werden.



**Abbildung 6.3.1-4:** UV-Vis-NIR-Spektren der Goldnanopartikelbildung gemäß Verfahren III bei einer Zugabe von PalPhBisCarb bei (a) RT und (b) 45 °C und verschiedenen Dosierraten

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

Ist die anfängliche Mischtemperatur 45 °C, ist die Situation eine andere (Abb. 6.3.1-5). Wird PalPhBisCarb bei Raumtemperatur zur Mischung hinzugegeben, lässt sich ein zweiter Peak bei 792 nm nachweisen, der mit der Bildung asymmetrischer Nanopartikel einhergeht und kaum von der Dosierate beeinflusst wird. Erfolgt die Polyampholyt-Zugabe bei 45 °C, findet eine Verschiebung des Peaks anisotroper Partikel zu größeren Wellenlängen statt. Gleichzeitig wird der Peak bei 910 nm verstärkt. Ein eindeutiger Einfluss der Dosierate ist auch hier nicht feststellbar.



**Abbildung 6.3.1-5:** UV-Vis-NIR-Spektren der Goldnanopartikelbildung gemäß Verfahren III bei einer Zugabe von PalPhBisCarb bei (a) RT und (b) 45 °C und verschiedenen Dosieraten

### 6.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine ausführlichere Charakterisierung asymmetrischer Nanopartikel erfolgte anhand von Größenverteilungen anisotroper Goldnanopartikel auf Grundlage von TEM-Aufnahmen.

#### *Verfahren I und II*

Um die beiden Verfahren zu vergleichen, wurde der Prozentanteil der anisotropen Nanopartikel und dreieckigen Nanoplättchen (Tab. 6.3.2-1), sowie die Dreieckslänge (Abb. 6.3.2-1) bestimmt. Der größte Ertrag an dreieckigen Nanoplättchen wird durch Anwendung des kinetischen Verfahrens II erzielt, wenn die Templatphase mit PalPhBisCarb als Stammlösung verwendet wird und die Goldchlorid-Präkursor bei 45 °C zügig (300 µL je Minute) zugegeben wird. Dabei wird eine Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen von  $29 \pm 2$  % erhalten, was mit dem Ertrag der Synthesestrategie aus Kapitel 5.3.1 bei einer Synthesetemperatur von 100 °C korreliert.

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

**Tabelle 6.3.2-1:** Ausbeute an anisotropen Partikeln und dreieckigen Nanoplättchen in Abhängigkeit des kinetischen Verfahrens, der Temperatur und Dosiertrate

Verfahren	Temperatur (°C)	Dosiertrate (µL je Minute)	Gesamtausbeute anisotrope Nanopartikel (%)	Ausbeute dreieckige Nanoplättchen (%)
I	25	33,3	22 ± 1	9 ± 1
	45	50	43 ± 2	22 ± 2
	45	100	45 ± 1	23 ± 1
	70	50	52 ± 2	18 ± 1
II	25	100	33 ± 1	10 ± 1
	45	150	53 ± 3	28 ± 2
	45	300	58 ± 4	29 ± 2
	70	150	34 ± 2	6 ± 2

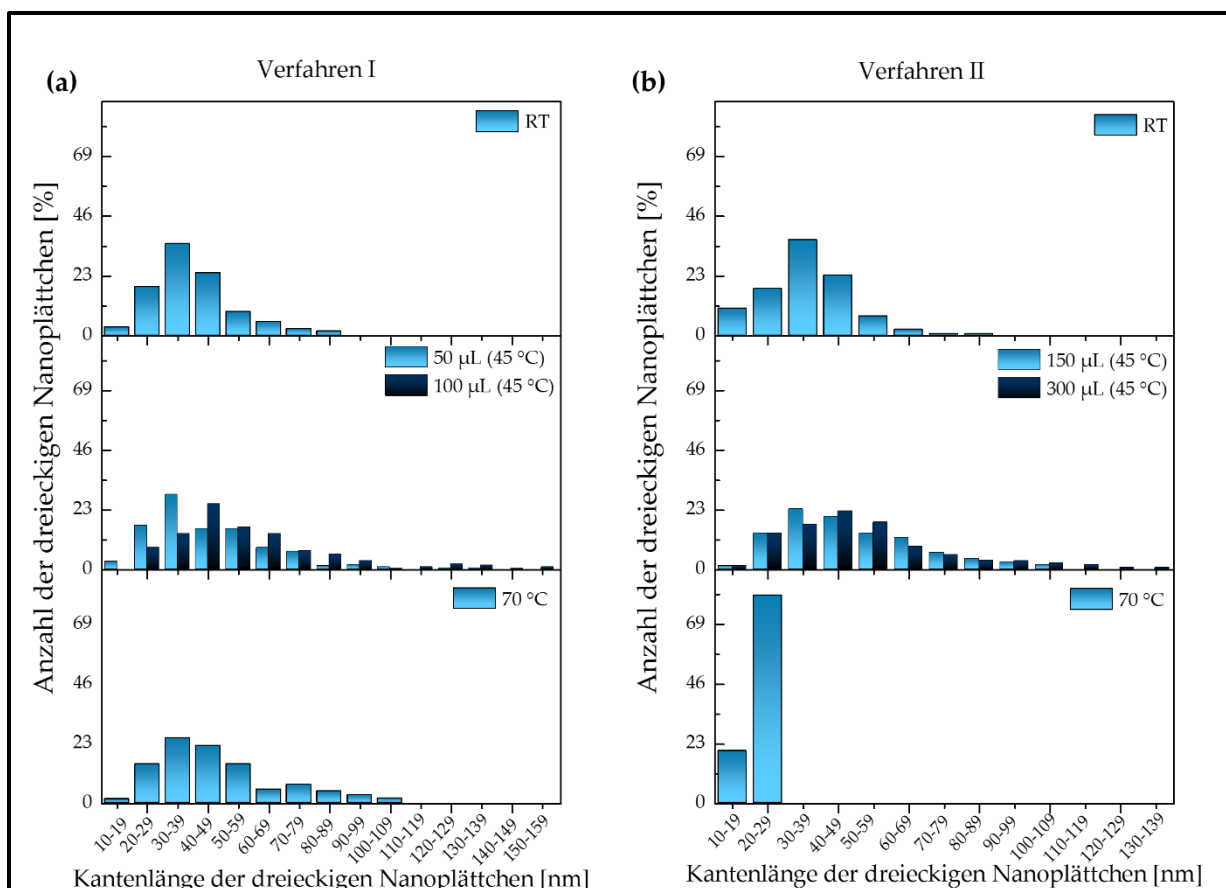
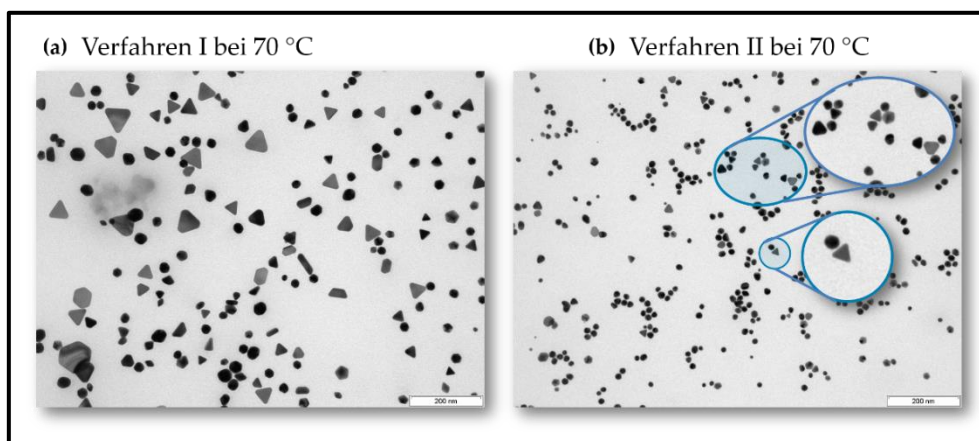
**Abbildung 6.3.2-1:** Kantenlänge anisotroper Partikel, die mittels der kinetischen Verfahren I und II gebildet wurden, in Abhängigkeit der Temperatur und Dosiertrate <sup>[161]</sup>

Abbildung 6.3.2-2 zeigt die TEM-Aufnahmen bei einer Synthesetemperatur von 70 °C für das Verfahren I und II. Wie bereits in Kapitel 6.3.1 beschrieben, unterscheiden sich die

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

---

Proben sowohl von der Farbe der Lösung als auch vom UV-Vis-NIR-Spektrum, sodass nur mittels TEM eine Erklärung dafür gegeben werden kann. Im Verfahren II konnte im UV-Vis-NIR-Spektrum kein zweites Absorptionsmaximum gefunden werden (vgl. Abb. 6.3.1-2(c)), was zunächst darauf hindeutet, dass keine anisotropen Partikel vorliegen. Allerdings belegen die TEM-Aufnahmen, dass dies nicht der Fall ist. Es werden auch in dieser Probe dreieckige Nanoplättchen erhalten, allerdings mit Dimensionen, die in der Größenordnung der sphärischen Nanopartikel liegen (10 bis 30 nm). Da das zweite Absorptionsmaximum (longitudinale LSPR-Bande) auch vom Aspekt-Verhältnis abhängt, d.h. dem Längen-zu-Breiten-Verhältnis eines Partikels, ist es durchaus möglich, dass durch die Abmessungen dieser dreieckigen Nanoplättchen ein Aspekt-Verhältnis von ca. 1 erzielt wird, wenn davon ausgegangen wird, dass diese Nanoplättchen eine Dicke von ca. 10 nm und eine Kantenlänge von 10 nm haben. Dadurch könnte es möglich sein, dass diese sehr kleinen dreieckigen Nanoplättchen sich im UV-Vis-NIR-Spektrum unter dem ersten Absorptionspeak befinden. Im Vergleich der beiden Verfahren ist erkennbar, dass im Verfahren I die dreieckigen Nanoplättchen wesentlich größer ausfallen und auch mit  $18 \pm 1 \%$  viel häufiger vorkommen als beim Verfahren II, wo lediglich  $6 \pm 2 \%$  an dreieckigen Nanoplättchen erhalten werden (vgl. Tab. 6.3.2-1). Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass es bei einer Synthesetemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  entscheidend ist, ob die Temp-latphase oder die Goldchlorid-Präkursorlösung im Überschuss vorliegt.



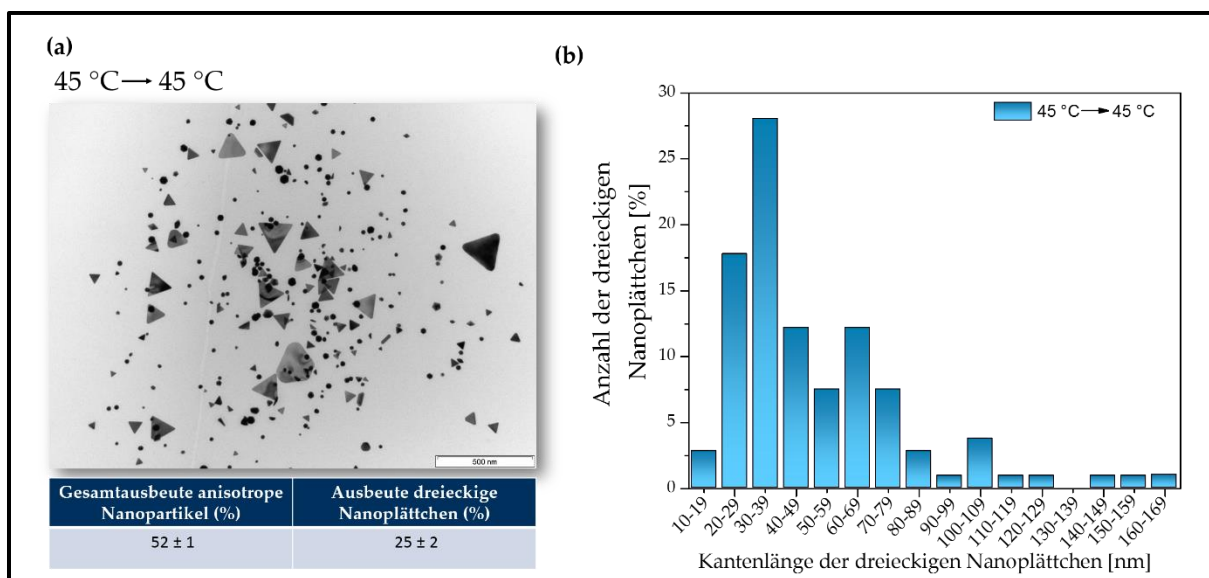
**Abbildung 6.3.2-2:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  nach (a) Verfahren I und nach (b) Verfahren II mit Vergrößerungsausschnitt

---

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

## Verfahren III

Abbildung 6.3.2-3 (a) zeigt ein Beispiel der gemäß des kinetischen Verfahrens III bei 45 °C gebildeten Goldnanopartikel (entsprechend dem UV-Vis-NIR-Spektrum 6.3.1-5 (b)). Es ist erkennbar, dass sich zusätzlich zu sphärischen Partikeln auch dreieckige Nanoplättchen unterschiedlicher Größe bilden. Im Gegensatz zur Standardprozedur (vgl. Kapitel 5.2.1), in der Nanoplättchen mit abgerundeten Ecken erhalten wurden, bilden die dreieckigen Nanoplättchen nach Verfahren III schärfere Ecken aus. In Abbildung 6.3.2-3 (b) sind die gemessenen Kantenlängen aus Verfahren III dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass Kantenlängen von bis zu 160 bzw. 169 nm erhalten werden, im Schnitt 40 nm größer, als im Standardsystem. Somit können mittels Verfahren III auch größere dreieckige Nanoplättchen synthetisiert werden, allerdings auf Kosten der Polydispersität. Weiterhin verringert sich die durchschnittliche Kantenlänge im Vergleich zum Standardsystem auf 30 bis 39 nm. Zwar werden auch in diesem Verfahren, analog zur Standardprozedur rund 52 % anisotrope Partikel erhalten, die Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen steigert sich hier jedoch von  $19 \pm 1$  % auf  $25 \pm 2$  %. Das bedeutet, dass in Relation zur Gesamtmenge anisotroper Partikel, die Hälfte aus dreieckigen Nanoplättchen besteht.



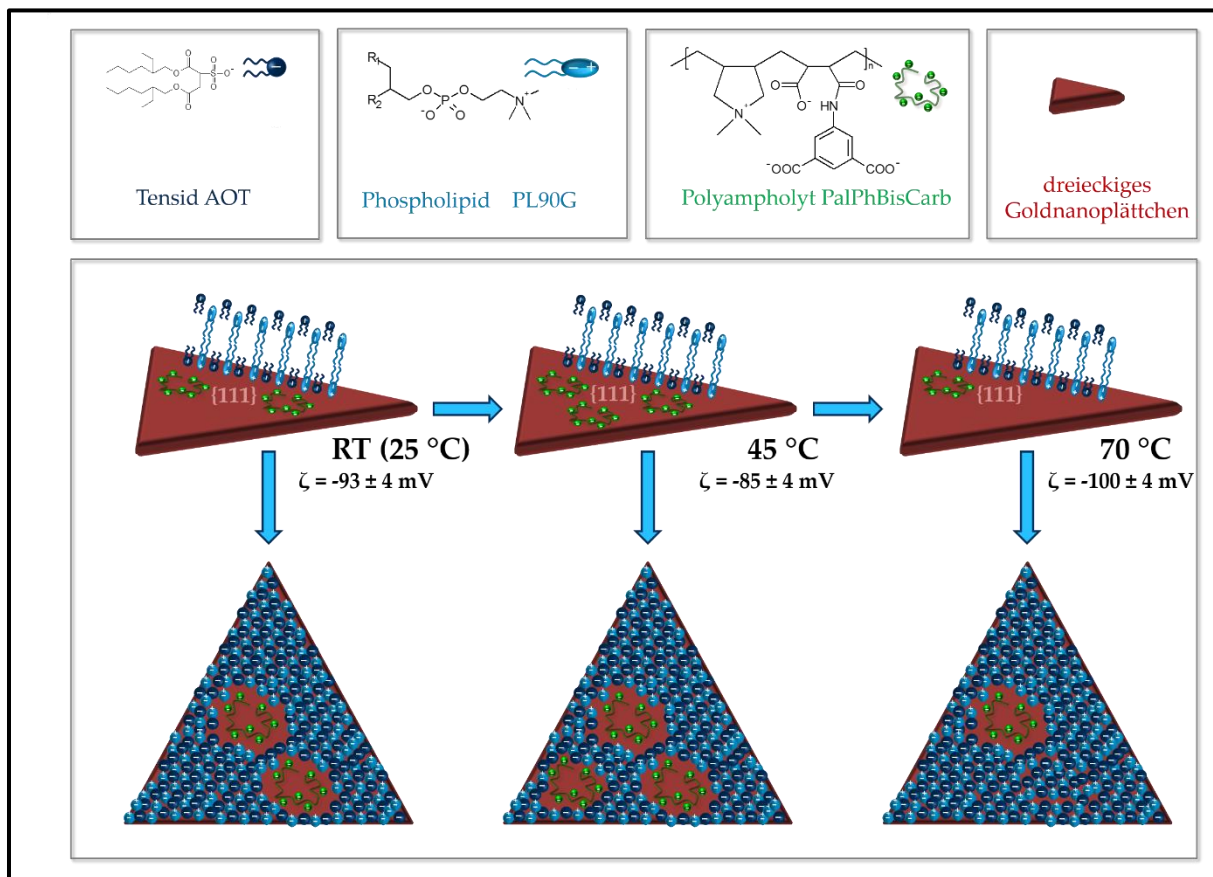
**Abbildung 6.3.2-3:** (a) TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel sowie der entsprechenden Partikel ausbeute der Partikel und (b) Kantenlänge der anisotropen Partikel nach dem Verfahren III, wobei sowohl die Anfangsmischtemperatur als auch die Zugabetemperatur des Polyampholyten 45 °C betrug [161]

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

### 6.3.3 Zetapotentialmessungen

Getrennt durchgeführte Zetapotential-Messungen zeigen, dass das Zetapotential der Templatphase zu Beginn einen Wert von  $-94 \pm 4$  mV aufweist. Durch Zugabe von PalPhBisCarb fällt dieser Wert allerdings auf  $-68 \pm 4$  mV ab. Dies lässt sich durch das Verdrängen des Tensids (AOT) durch PalPhBisCarb erklären, was zu gemischten Vesikeln führt. Nach der Bildung der Goldnanopartikel kann bei Raumtemperatur ein ähnliches Zetapotential festgestellt werden.

Werden nun die Zetapotential-Werte vom kinetischen Verfahren I bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, kann ein interessanter Trend festgestellt werden. Schematisch ist dieser Trend in Abbildung 6.3.3-1 dargestellt.



**Abbildung 6.3.3-1:** Schematische Darstellung der Adsorption von PalPhBisCarb an der Oberfläche des Goldnanopartikels in Abhängigkeit der Synthesetemperatur beim kinetischen Verfahren I

Wurden die Versuche bei RT durchgeführt, liegt das finale Zetapotential im Bereich des Wertes der Templatphase, also bei  $-93 \pm 4$  mV. Durch Anheben der Reaktionstemperatur

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

---

auf 45 °C wird das Zetapotential auf  $-85 \pm 4$  mV gesenkt. Eine weitere Erhöhung auf 70 °C führt zum gegenteiligen Effekt und das negative Zetapotential steigt auf  $-100 \pm 4$  mV. Das bedeutet, dass bei 45 °C die günstigste Adsorption des PalPhBisCarb an der Goldnanopartikel-Oberfläche stattfindet. Dies ist in Abbildung 6.3.3-1 anhand von drei exemplarischen Polymereinheiten schematisch dargestellt. Beim senken der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur adsorbieren exemplarisch nur noch zwei Einheiten, wodurch sich das Zetapotential durch die hierbei in höherer Zahl vorliegenden AOT/PL90G-Einheiten erhöht. Bei 70°C kann nur noch eine Polymereinheit adsorbieren.

Ein analoges Verhalten wird im Verfahren II beobachtet. Bei Raumtemperatur liegt das Zetapotential bei  $-97 \pm 4$  mV und senkt sich bei Anheben der Synthesetemperatur von 45 °C auf  $-93 \pm 1$  mV ab. Bei einer Synthesetemperatur von 70 °C wird dahingegen wieder eine Steigerung des Zetapotentials von  $-103 \pm 3$  mV erhalten.

Die Versuche mit Zugabe des Polyampholyts in einem gesonderten Schritt (Verfahren III) zeigen eine konzentrationsabhängige Verringerung des Zetapotentials auf  $-79 \pm 3$  mV und  $-69 \pm 3$  mV durch Erhöhung der PalPhBisCarb-Konzentration. Dieser Effekt lässt sich durch die Adsorption des Polyampholyts mit seinen drei Carboxygruppen und einer quaternären Stickstoff-Funktion auf der Oberfläche der Goldnanopartikel erklären, welcher dadurch die negativ geladenen AOT-Moleküle mit den stark sauren Sulfonatgruppen verdrängt.

### 6.4 Schlussfolgerung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die dreieckigen Nanoplättchen in der vesikulären Templatphase ohne Polyampholyt nur bei höheren Temperaturen von 45 °C gebildet werden. Bedingt durch die, im Vergleich zu sphärischen Partikeln, benötigte höhere Aktivierungsenergie anisotroper Partikel, werden Plättchen-Strukturen besonders bei höheren Temperaturen gebildet. In Anwesenheit von PalPhBisCarb kann die Bildung von dreieckigen Nanoplättchen bereits bei Raumtemperatur initiiert und bei 45 °C gesteigert werden. Dies verdeutlicht den außergewöhnlichen Effekt des Polyampholyten.

Wird die PalPhBisCarb enthaltende Templatphase mit der Goldchlorid-Präkursorlösung bei 45 °C titriert (Verfahren I), kann die Bildung der Nanodreiecke weiterhin durch die Dosierate der vesikulären Templatphase gesteuert werden. Im gegenteiligen Verfahren

---

## 6. Kinetische Untersuchungen zum Wachstum von dreieckigen Goldnanoplättchen

---

findet bei Zugabe der Templatphase zur Goldchlorid-Präkursorlösung bei 45 °C (Verfahren II) ein ähnlicher, kinetisch gesteuerter Prozess der Bildung von Nanodreiecken statt. Unter diesen Bedingungen konnte der höchste Ertrag an dreieckigen Nanoplättchen (29 %) mit einer Kantenlänge von etwa 45 nm erzielt werden. Von der Ausbeute her stehen diese Ergebnisse allerdings im Gegensatz zu den kinetischen Untersuchungen mit CTAB von Hong et al., welche den höchsten Ertrag bei geringerer Dosierrate beobachteten. Allerdings wird bei den Autoren ebenfalls die hohe Aktivierungsenergie für die Bildung von Nanoplättchen diskutiert.

Beide Verfahren (I und II) zeigen somit, dass unter schnellen Reaktionsbedingungen, also bei schnellen Zugaben, mehr Polyampholyt auf die {111}-Flächen adsorbiert und somit das Wachstum der Nanoplättchen in lateraler Richtung dirigiert und ein Wachstum in vertikale Richtung verhindert. Dies entspricht dem Wachstumsmodell für dreieckige Nanoplättchen von Lofton et al., welches bereits in Kapitel 5.2.1 ausführlich diskutiert wurde.<sup>[153]</sup>

Weiterhin haben die Untersuchungen den besonderen Effekt des Polyampholyten PalPh-BisCarb in Abhängigkeit der Temperatur verdeutlicht. Das heißt, bei 45 °C findet eine bevorzugte Adsorption auf den {111}-Flächen der Plättchen statt, was zu einem niedrigen Zetapotential führt. Bei höheren Temperaturen misslingt eine ausreichende Adsorption an den {111}-Flächen, wodurch sich die Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen verringert.

Der außergewöhnliche Effekt von PalPhBisCarb zeigt sich auch durch Zugabe des Polyampholyten in einem getrennten Schritt. In diesem Fall ist der Temperatureffekt dominant aber entspricht noch nicht der kinetischen Wirkung der Dosierrate.

---



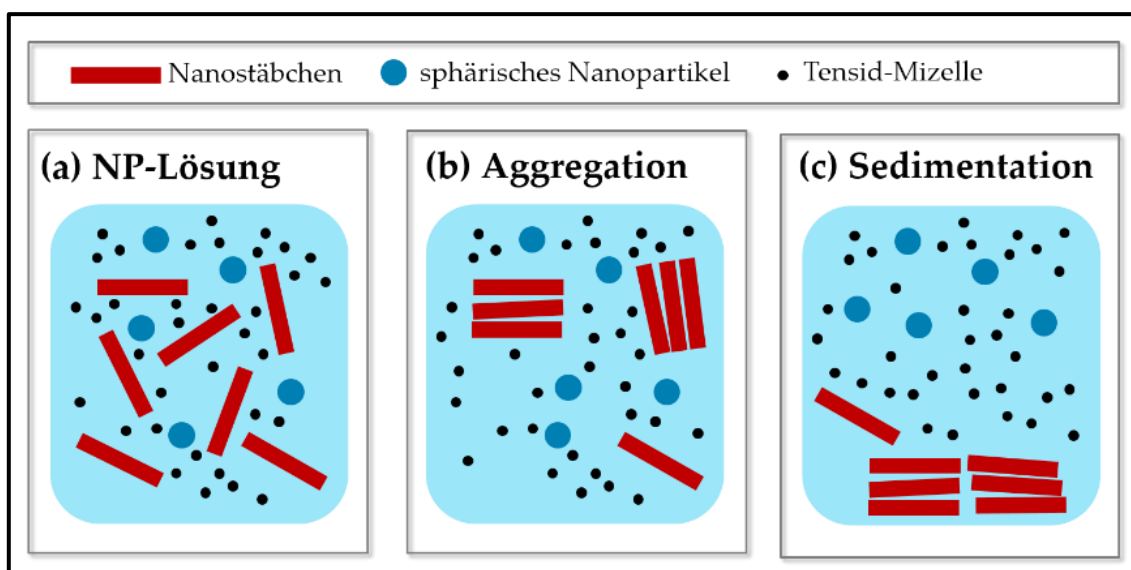
## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

Wie bereits mehrfach erwähnt, besitzen Goldnanopartikel faszinierende optische Eigenschaften, die sich aus dem LSPR-Effekt ergeben. Allerdings weisen hierbei dreieckige Nanoplättchen an ihren spitzen Ecken ein erhöhtes elektromagnetisches Feld auf, so dass sie für Anwendungen in Biosensoren und für SERS von besonderem Interesse sind. <sup>[158, 162, 163]</sup> Um die dreieckigen Nanoplättchen für diese Anwendungen erfolgreich einsetzen zu können, ist es allerdings von entscheidender Bedeutung, dass sie monodispers, monoform und vollständig ausgebildet (keine gestutzten dreieckigen Nanoplättchen) vorliegen. Zahlreiche Synthesen für die anisotrope Nanopartikelsynthese und die Aufreinigung dieser wurden entwickelt. Zu der meistuntersuchten Spezies zählen allerdings die Goldnanostäbchen, bei denen eine Formausbeute von 99 % erreicht werden konnte. <sup>[158, 164]</sup> Allerdings ist die Forschung hinsichtlich der dreieckigen Nanoplättchen noch weit von den Ergebnissen für die Nanostäbchen entfernt. Viele Synthesen haben Ausbeuten von weit unter 40 % und gehen mit einer hohen Polydispersität sowie Instabilität einher. Deshalb wird der Fokus auf die Trennung der dreieckigen Nanoplättchen von den sphärischen und anders geformten Bestandteilen gelegt. Es wurden viele Trennversuche unternommen, um Nanopartikellösungen verschiedener Geometrien aufzureinigen. Durch Zentrifugation ist eine grobe Separation basierend auf einer Größen- und Massendifferenz von kleinen und großen sphärischen Partikeln sowie von sphärischen Nanopartikeln und Stäbchen möglich. Allerdings gestaltet sich dies bei vielen anderen Geometrien doch als sehr schwierig. Andere Ansätze, wie der Dichtegradientenzentrifugationsansatz, die Gelelektrophorese und die Größenausschlusschromatographie wurden verfolgt, erzielten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. <sup>[163, 165, 166]</sup> Jana schlug eine Separationstechnik für fünf-fach verzwilligte Gold-Nanostäbchen vor, die auf einer Ausfällung durch Erhöhung der Tensidkonzentration beruht. <sup>[167]</sup> Durch quantitative Untersuchungen der Verarmungsenergie als Funktion des Wechselwirkungsbereichs konnten Park et al. die verarmungsinduzierte Separation auch auf andere Nanopartikelgeometrien ausweiten. Abbildung 7-1 zeigt die von Park et al. entwickelte Separationsstrategie. Die Trennmethode basiert auf einer effektiven Verarmungswechselwirkung zwischen den Nanopartikeln durch Tensid-Mizellen, hier CTAB/BDAC (BDAC = N-Benzyl-N,N-dimethyl-N-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-tolyl-oxyethoxyethyl]ammoniumchlorid) bzw. CTAB. Durch Variation der Tensid-

---

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

Mizell-Konzentration kann eine Form- und Größenauswahl erreicht werden. Eine Verarmungswechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln entsteht, wenn der Trennabstand zwischen den Partikeln in der Größenordnung einer kleineren, häufiger vorkommenden zweiten Komponente liegt. Der Ausschluss dieser Komponente aus dem Raum zwischen den Kolloiden führt zu einem lokalen Konzentrationsgradienten, der einen osmotischen Druck erzeugt. Dies wiederum führt zu einer bevorzugten Aggregation (Abb. 7.-1 (b)) und Sedimentation (Abb. 7.-1 (c)) der einen Spezies, wobei die andere Spezies in der Lösung zurück bleibt. <sup>[168]</sup>



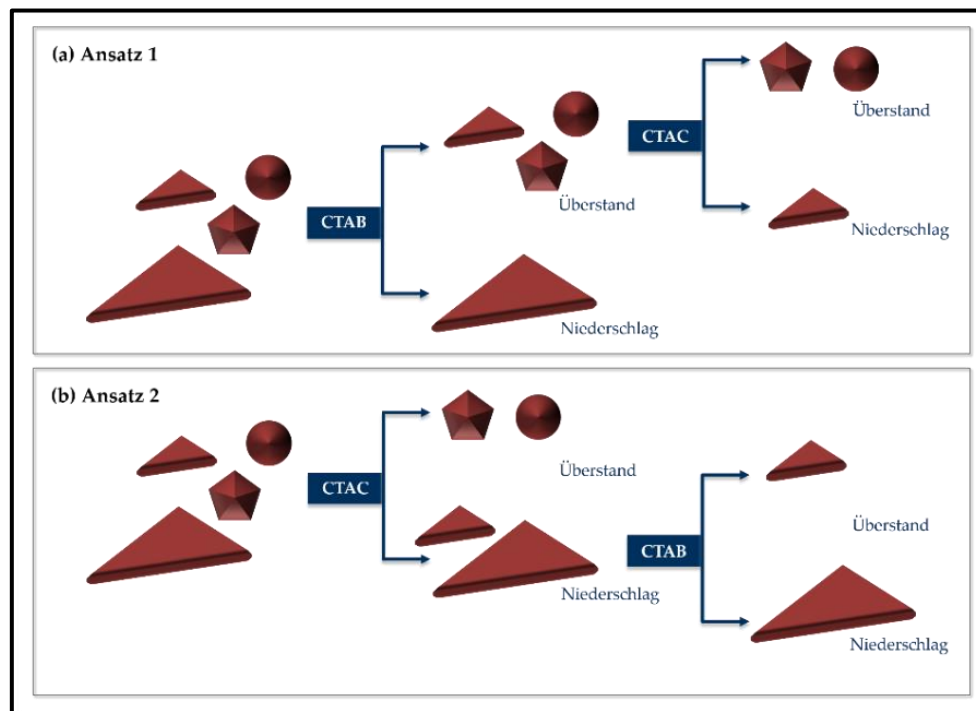
**Abbildung 7.-1:** Schematische Darstellung der verarmungsinduzierten Fällung von größeren Nanopartikeln für die Trennung einer mehrkomponentigen kolloidalen Lösung (NP: Nanopartikel, in Anlehnung an <sup>[168]</sup> )

Die Autoren Scarabelli et al. nutzten dieses Trennverfahren, um dreieckige Nanoplättchen von den anderen Geometrien zu trennen. Zum Einsatz kam das Tensid CTAC, mit dessen Hilfe die Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen in der Ausgangslösung von 50 % auf 95 % erhöht werden konnte (bei gleichzeitiger Verringerung der Polydispersität auf 4 %). Je höher die Konzentration an Tensid wurde, desto weniger bzw. unvollständiger war die Trennung. Eine zweite Reinigung mittels Fällung kann laut den Autoren durchgeführt werden, ändert aber nur unwesentlich die Ausbeute. <sup>[158]</sup>

Die Autoren Zhang et al. schlugen eine 2-stufige Strategie (wie in Abbildung 7.-2) für die Reinigung kolloidaler Lösungen verschiedener Geometrien vor. Die Trennmethode ba-

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

siert auf der Verwendung von CTAC und CTAB, wobei das CTAC selbst eine Formtrennung initiiert, das CTAB hingegen eine Größentrennung. Beide Tenside werden auf die entsprechenden Lösungen angewendet, als Resultat werden zwei monoforme und monodisperse Lösungen erhalten. Jeweils eine Lösung mit großen und eine Lösung mit kleinen dreieckigen Nanoplättchen. <sup>[163]</sup>



**Abbildung 7.-2:** Schematische Darstellung der Trennung der dreieckigen Nanoplättchen basierend auf der 2-stufigen Strategie von Zhang et al. bei Verwendung der Tenside CTAC und CTAB (in Anlehnung an <sup>[163]</sup>)

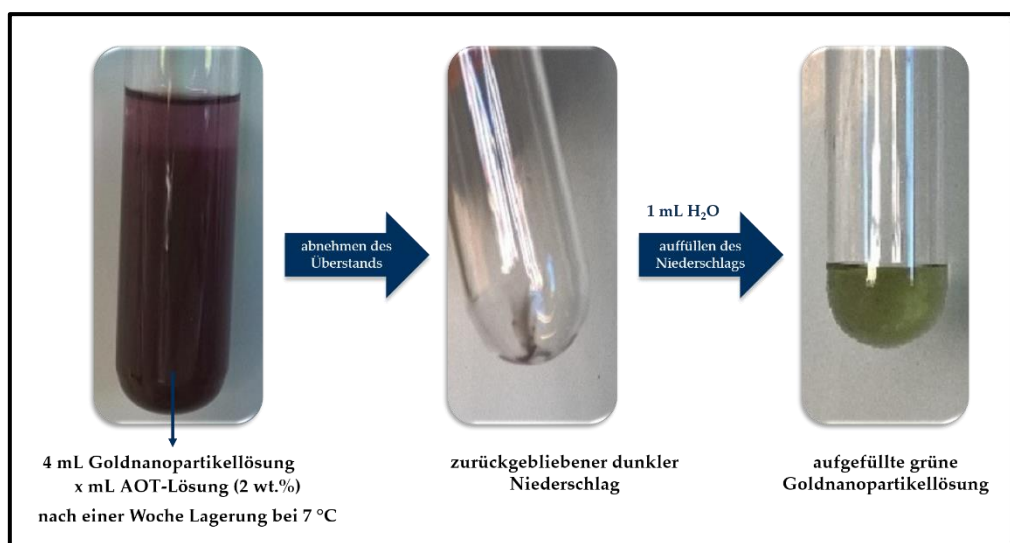
In diesem Kapitel sollen erste Versuche zu den oben genannten Trennstrategien am polydispersen PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System angewendet und auf ihre Durchführbarkeit bewertet werden.

### 7.1 Fällung mittels AOT

Die Autoren Scarabelli et al. konnten eindrucksvoll zeigen, wie es mithilfe der Tensid-Mizell-induzierten Verarmungsfällung nach Park et al. möglich ist, dreieckige Nanoplättchen von anderen unerwünschten Geometrien zu trennen. <sup>[158]</sup> Auch Liebig et al. haben diese Verfahren erfolgreich angewendet, weshalb dies im ersten Ansatz ausgetestet werden soll. Das Vorgehen ist in Abbildung 7.1-1 dargestellt. <sup>[169]</sup>

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

Zur Trennung von anisotropen und sphärischen Partikeln wurden zu 4 mL einer Goldnanopartikellösung (hergestellt nach der Standardprozedur bei 45 °C), unterschiedliche Mengen einer 2 %-igen wässrigen AOT-Lösung gegeben, um eine Endkonzentrationen an AOT im Gesamtsystem von 5, 15, 20, 25 und 30 mM zu erhalten. Nach der Zugabe werden die Lösungen für eine Woche bei 7 °C gelagert. Anschließend wird der Überstand abgenommen, sodass nur noch ein dunkler Niederschlag am Boden des Gefäßes sichtbar ist. Dieser Niederschlag wird dann mit 1 mL Reinstwasser aufgenommen und es entsteht im Idealfall eine grüne Lösung.



**Abbildung 7.1-1:** Fotografische Aufnahmen des Trennprozesses der AOT-induzierten Verarmungsfällung am PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System

### Optische Beurteilung

Eine Trennung von Überstand und Niederschlag gestaltete sich mit größer werdender AOT-Konzentration immer schwieriger und es kam teilweise zu einer unerwünschten Durchmischung. Die Lösung der aufgenommenen Partikel zeigte in einem solchen Fall keine grüne, sondern eine rötliche Färbung, was auf die Anwesenheit sphärischer Nanopartikel hindeutet.

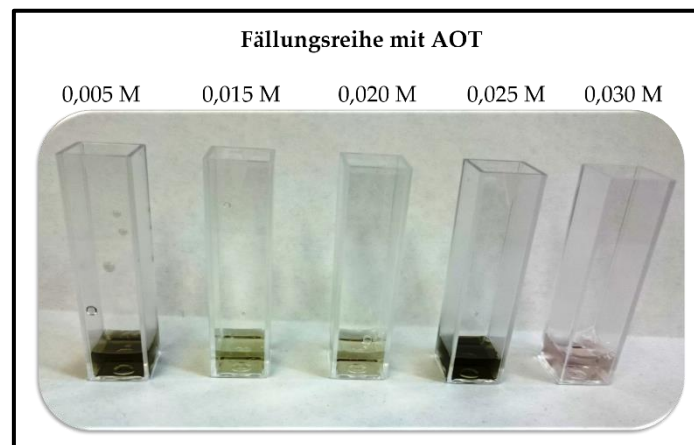
Wie in Abbildung 7.1-2 zu sehen ist, weisen die Lösungen mit einer AOT-Konzentration zwischen 0,005 M und 0,025 M die gewünschte grüne Farbe auf, was als erstes Anzeichen für einen erfolgreichen Trennprozess gewertet werden kann. Dahingegen lässt sich bei einer Konzentration von 0,03 M ein eher rötlicher Farbton nachweisen, woraus zu schließen ist, dass der Trennprozess nicht funktioniert hat.

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

---

Anhand der Versuchsreihen zum Konzentrationseinfluss konnte festgestellt werden, dass eine Abtrennung am Besten bei einer AOT-Konzentration von 0,015 M funktioniert.

Versuche die Lösung nur einen Tag vor der Abtrennung bei 7 °C zu lagern, wie es die Autoren Scrabelli et al. beschrieben haben, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Der sich noch in der Bildungsphase befindliche Niederschlag konnte nicht vom Überstand abgetrennt werden.



**Abbildung 7.1-2:** Fotografische Aufnahmen der mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter AOT-Fällung bei verschiedenen AOT-Konzentrationen

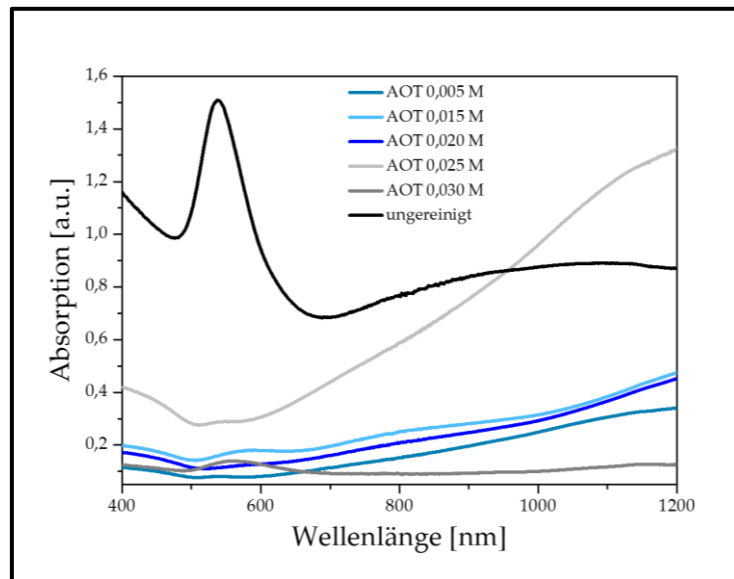
### *UV-Vis-NIR-Spektroskopie*

Mit Hilfe der UV-Vis-NIR-Spektroskopie können weitere Erkenntnisse über die vorliegenden Partikelmorphologien erhalten werden.

In Abbildung 7.1-3 sind sowohl die Spektren der Fällungsreihe, als auch das Ausgangssystem dargestellt. Eindeutig erkennbar ist, dass bei allen Fällungsproben der Peak bei 530 nm drastisch reduziert und zum Teil vollständig verschwunden ist. Des Weiteren ist eine ansteigende Absorption ab einer Wellenlänge von ca. 700 nm ersichtlich, die bei einer AOT Konzentration von 0,025 M einen Maximalwert annimmt. Daraus lässt sich schließen, dass der Anteil an sphärischen Partikeln drastisch gesunken und der Anteil an anisotropen dementsprechend gestiegen ist.

---

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

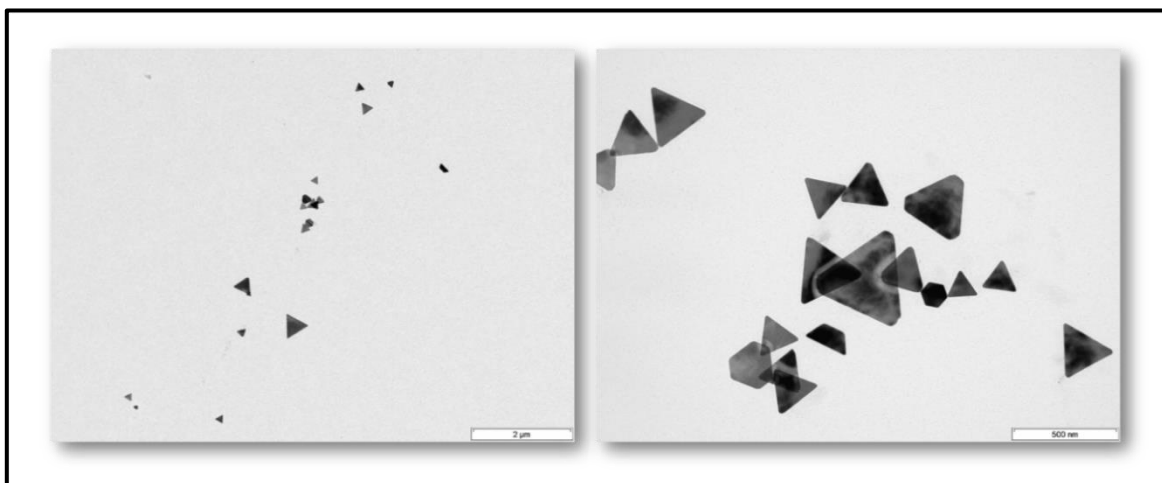


**Abbildung 7.1-3:** UV-Vis-NIR-Spektren der bei 45 °C synthetisierten Goldnanopartikellösung und der mit Reinstwasser wieder aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter AOT-Fällung bei verschiedenen AOT-Konzentrationen

### Transmissionselektronenmikroskopie

In Abbildung 7.1-4 sind zwei Aufnahmen vom gefällten System mit einer AOT-Konzentration von 0,015 M dargestellt. Abgetrennte dreieckige Nanoplättchen sind größer, als im Standardsystem üblicherweise erzielt.

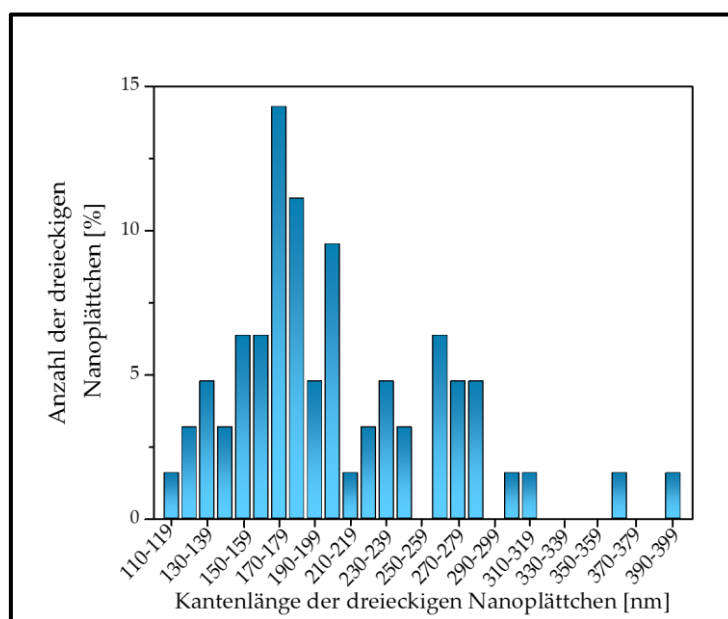
In den gefällten Proben konnte mittels TEM-Aufnahmen eine Ausbeute an Nanoplättchen von 99 % ermittelt, von denen sich 72% auf dreieckige Nanoplättchen und der Rest auf weitere Geometrien (gestutzte Dreiecke) verteilte. Nur 1 % der Partikel wiesen eine sphärische Geometrie auf. Allerdings liegt die Polydispersität noch bei 26 %.



**Abbildung 7.1-4:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach der Fällung mit AOT (0,015 M)

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

Es wird hier eine durchschnittliche Kantenlänge von  $205 \pm 54$  nm erhalten. Im Vergleich dazu wurden im Standardsystem Partikel mit einer Kantenlänge von  $53 \pm 25$  nm (vgl. Kapitel 5.1) gefunden. Ein vergleichbarer Effekt wurde auch von den Autoren Liebig et al. beschrieben und es konnte nach der Fällung eine Vergrößerung der Kantenlänge von  $59 \pm 19$  nm auf  $175 \pm 17$  nm nachgewiesen werden.<sup>[169]</sup>



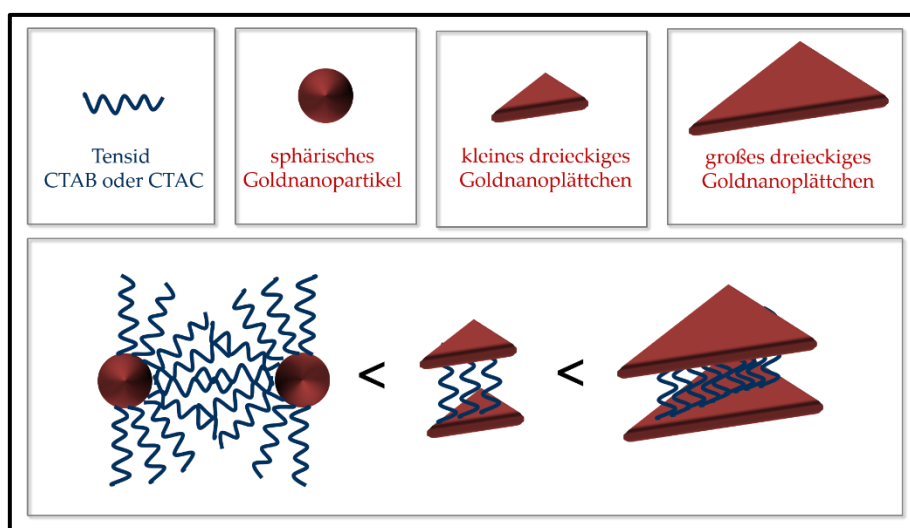
**Abbildung 7.1-5:** Kantenlänge anisotroper Partikel nach der Fällung mit AOT (0,015 M)

Des Weiteren fällt auf, dass die Spitzen der Dreiecke nun teilweise definierter sind, d. h. sie sind spitzer als noch im Standardsystem, in dem die Ecken eher abgerundet waren. Eine mögliche Erklärung für die Zunahme der durchschnittlichen Kantenlänge nach Fällung und der Ausbildung definierterer Dreieckspitzen, wäre, dass infolge der Fällung mit AOT im Überschuss die Flächen der dreieckigen Nanoplättchen zum Teil vom Polymer „gereinigt“ wurden, wodurch die Plättchen die Möglichkeit haben könnten, die noch nicht umgesetzten Gold-Ionen aus dem Partikelbildungsprozess zu nutzen, um weiter zu wachsen.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass durch die Bedingungen der Fällung die Ostwald-Reifung begünstigt wird und größere Plättchen unter Verbrauch der kleineren wachsen.<sup>[170]</sup> Dies würde erklären, warum keine kleineren dreieckigen Nanoplättchen mehr nach der Fällung zu finden sind. Es ist jedoch anzumerken, dass die Tensid-Mizell-induzierte Verarmungsfällung nicht auf kleine anisotrope Nanopartikel anwendbar ist. Eine Erklärung dafür liefern die Autoren Zhang et al., die den Einfluss der Kontaktflächen auf die Trennung

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

diskutierten. Die Tensid-induzierte Anziehungskraft ist proportional zur möglichen Kontaktfläche der Nanopartikel. Des Weiteren verwiesen sie auf Untersuchungen an Nanostäbchen und sphärischen Partikeln von Ahmad et al., in denen nachgewiesen werden konnte, dass eine flache Oberfläche mit einer Krümmung von nahezu Null zu größeren Gesamtwechselwirkungen führt, als eine Oberfläche mit starker Krümmung. <sup>[171]</sup> In dem genannten Beispiel waren dreieckige Nanoplättchen mit zwei verschiedenen Dimensionen vorhanden. Die kleinere dreieckige Spezies lag in der Größenordnung eines weiteren sphärischen Bestandteils. Gemäß Abbildung 7.1-6 lässt sich eine Zunahme der Kontaktfläche vom sphärischen über das kleine dreieckige hin zum großen dreieckigen Nanoplättchen identifizieren. <sup>[163]</sup>



**Abbildung 7.1-6:** Kontaktoberfläche zwischen benachbarten sphärischen Nanopartikeln und zwei verschiedenen Größen an dreieckigen Nanoplättchen bei Zugabe des Tensid (in Anlehnung an <sup>[163]</sup>)

Die Kontaktfläche nimmt vom sphärischen Nanopartikel über das kleine dreieckige Nanoplättchen zum großen dreieckigen Nanoplättchen zu. Die dreieckigen Nanoplättchen der Autoren weisen eine Größe von 65 nm auf. <sup>[163]</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten Nanoplättchen lagen zum größten Teil in einer Größenordnung von 20 bis 40 nm vor. Dementsprechend ist die Kontaktfläche für eine erfolgreiche Trennung zu klein.

Vergleichbare Resultate wurden auch für Untersuchungen gemäß des kinetischen Verfahrens II bei 70 °C erzielt (vgl. Kapitel 6.3), wo ausschließlich Nanopartikel mit einer Kantenlänge von 10 bis 29 nm gefunden wurden. Eine Trennung bei verschiedenen AOT-Konzentrationen führte auch hier zu keinem gewünschten Erfolg.



## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

---

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Mechanismus von Park et al. sich auch auf das vorliegende System einer Nanopartikelsynthese im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System bei 45 °C (Standardverfahren) und einer Konzentration an Fällungsreagenz von 0,015 M AOT anwenden lässt. <sup>[168]</sup>

Scarabelli et al. berichten von einer weitaus höhere Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen (95 %) mit einer niedrigeren Polydispersität von 4%. Eine weitere Aufreinigung der Proben wäre für ein besseres Ergebnis zwingend erforderlich. Von einer weiteren Aufreinigung durch eine zweite Fällung wurde jedoch abgesehen, da sich die Ausbeute laut Scarabelli et al. nur unwesentlich ändert und dieses Prozedere somit nicht zielführend ist. <sup>[158]</sup> Weiterhin wäre es möglich die Ausbeute durch mehrmalige Zentrifugation zu erhöhen, was im Falle von Liebig et al. zu besseren Ergebnissen geführt hat. <sup>[169]</sup> Alternativ dazu wäre eine tiefergehende Untersuchung der Fällungsbedingungen, wie die Lagerzeit denkbar.

### 7.2 Fällung mittels Kombination von CTAB und CTAC

Zhang et al. haben anhand ihrer Studien nachweisen können, dass sich dreieckige Nanoplättchen durch einen 2-Stufen-Prozess von anderen anisotropen Strukturen sowie sphärischen Bestandteilen abtrennen lassen. Die Methode ist dabei sogar in der Lage eine Größentrennung vorzunehmen und kleine von großen Dreiecken zu separieren. Die Autoren nutzen dabei eine Tensid-Mizell-induzierte Verarmungsfällung gekoppelt mit spezifischen Tensideffekten der Tenside CTAB und CTAC. Durch eine Kombination beider Tenside ist eine Größen- und Formtrennung möglich.

Eine schematische Darstellung des 2-Stufen-Trennprozesses nach Zhang et al. ist in Abbildung 7.2 zusammengefasst.

Die Anwendbarkeit dieser Strategie auf das PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System soll im vorliegenden Kapitel untersucht werden

---

### 7.2.1 CTAB/CTAC

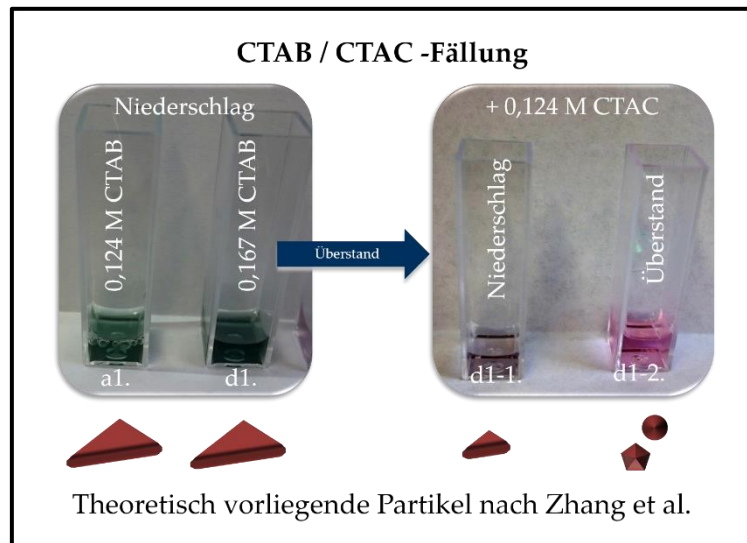
Das praktische Vorgehen gleicht dem in Kapitel 7.1 in Abb. 7.1-1 dargestellten Prozedere. Unterschiedliche Volumina einer 0,3 M CTAB-Lösung werden zu 3 mL der Goldnanopartikellösung gegeben (hergestellt nach der Standardprozedur bei 45 °C), und die Endkonzentration so in einem Bereich von 0,0124 M und 0,167 M variiert. Nach erfolgter Zugabe wird der Überstand abgenommen und der zurückgebliebene Niederschlag anschließend in 3 mL Reinstwasser aufgenommen. Zum Überstand (3 mL) wird anschließend eine bestimmte Menge einer 0,3 M CTAC-Lösung gegeben, um eine Endkonzentrationen an CTAC im System von 0,124 M zu erhalten. Nach der Zugabe wird die Lösung für 24 Stunden bei 30 °C im Trockenschrank gelagert. Anschließend wird die Probe vorsichtig aus der Lagerung geholt und der Überstand abgenommen und der Niederschlag anschließend mit 3 mL Reinstwasser aufgenommen.

#### *Optische Beurteilung*

In Abbildung 7.2.1-1 sind die mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge des ersten Fällungsschrittes mit CTAB bei einer Tensidkonzentration von 0,124 M (Probe a1.) und 0,167 M (d1.). Beide Lösungen zeigen eine grüne Färbung, ein deutliches Anzeichen einer erfolgreichen Trennung. Die Farbveränderung deutet ebenfalls darauf hin, dass der sphärische Anteil an Nanopartikeln drastisch reduziert wurde. Gemäß Zhang et al. sollen sich in der Lösung große dreieckige Nanoplättchen befinden. Abbildung 7.2.1-1 ist zu entnehmen, dass sich eine intensivere Grünfärbung bei höherer CTAB-Konzentration (0,0167 M) ergibt. Der Überstand dieser Probe (d1.) wurde in einem zweiten Schritt mit einer 0,124 M CTAC-Lösung gefällt. Der resultierende Überstand (Probe d1-2.) zeigte eine rot-purpurne Färbung, was auf sphärische Partikel hindeutet. Nach Aufnahme des Niederschlags in Reinstwasser zeigte sich, im Gegensatz zu den Ergebnissen nach Zhang et al., die eine grün-bläuliche Färbung beschrieben, eine dunkelgraue Färbung.<sup>[163]</sup>

---

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung



**Abbildung 7.2.1-1:** Fotografische Aufnahmen der mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung mit den theoretischen zu erwartenden Partikelmorphologien nach Zhang et al. <sup>[163]</sup>

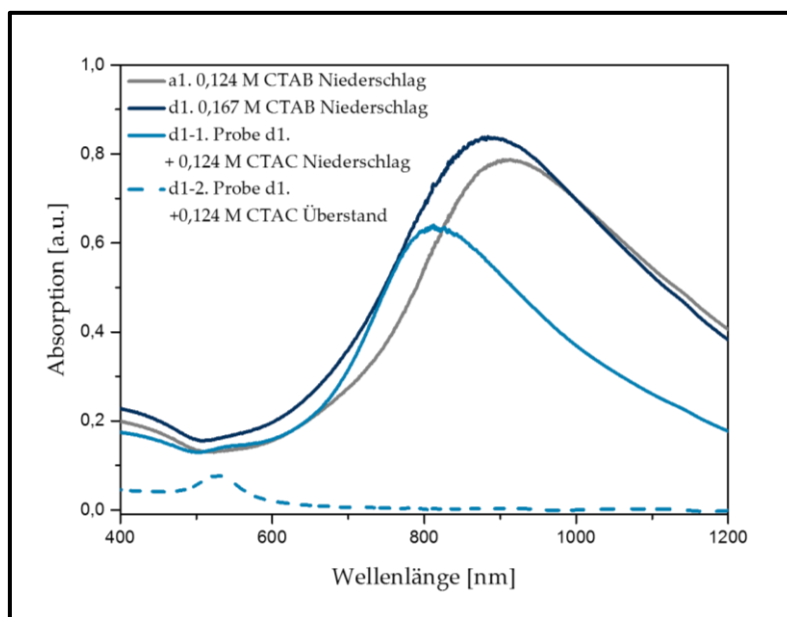
### UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV-Vis-NIR-Spektroskopie können erste Erkenntnisse über die vorliegenden Partikelmorphologien erhalten werden. In Abbildung 7.2.1-2 sind die Spektren der CTAB/CTAC-Fällung dargestellt.

Erkennbar ist, dass sich für die Proben a1., d1. und d1-1. keinerlei sphärische Nanopartikel mehr identifizieren lassen. In Analogie zu den Ergebnissen von Zhang et al., ist der Peak für anisotrope Strukturen gleichzeitig stärker ausgebildet. Dahingegen lässt sich für Probe d1-2. (Überstand aus dem zweiten Fällungsschritt) ein Peak bei 530 nm identifizieren, der auf die Anwesenheit sphärischer Nanopartikel hindeutet. Auch dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Zhang et al.

Weiterhin lässt sich feststellen, dass die Peak-Maxima von a1. über d1. nach d1-1. zu kleineren Wellenlängen verschoben sind, was auf eine Abnahme der Größe anisotroper Nanopartikel (vermutlich dreieckige Nanoplättchen) hindeutet. Nach diesen ersten Ergebnissen scheint die Trennung mittels der CTAB/CTAC-Variante zu funktionieren. TEM-Aufnahmen sollten diese Ergebnisse untermauern.

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung



**Abbildung 7.2.1-2:** UV-Vis-NIR-Spektren der Überstände und mit Reinstwasser wieder aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung

### Transmissionselektronenmikroskopie

In Abbildung 7.2.1-3 sind TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel dargestellt. Die linke Aufnahme zeigt die Goldnanopartikel des Niederschlages nach der ersten Fällung mit CTAB (0,167 M). Wie anhand der Farbe und der UV-Vis-NIR-Spektren zu erwarten war, lassen sich anisotrope Strukturen mit einer sehr hohen Ausbeute von 99 % nachweisen. 60% davon sind dreieckige Nanoplättchen mit einer durchschnittlichen von  $94 \pm 31$  nm (PD 32 %). Auffällig ist die im Vergleich zum Standardsystem starke Eckenabrundung dreieckiger Nanoplättchen. Rechts in der Abbildung 7.2.1-3 ist der Niederschlag der Fällung des Überstandes vom linken Bild mit CTAC dargestellt. Es lässt sich eine Abnahme der Ausbeute dreieckiger Partikel von 60 % auf 26 % bei annähernd gleichbleibender Gesamtausbeute an anisotropen Strukturen (98 %) nachweisen. Gleichzeitig zeigt sich die Durchschnittliche Kantenlänge sowie die Polydispersität mit  $85 \pm 26$  nm (PD 31 %) nahezu unverändert.

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

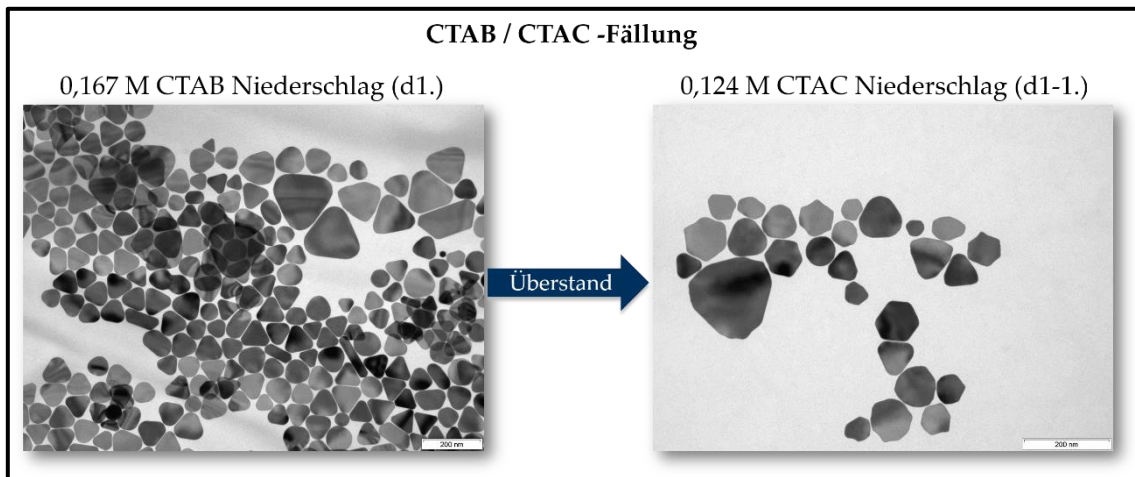


Abbildung 7.2.1-3: TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung bei entsprechenden Konzentrationen

Die Größenverteilungen dreieckiger Nanoplättchen ist für beide Proben in Abbildung 7.2.1-4 dargestellt. Der Hauptanteil der Plättchen liegt im selben Größenbereich zwischen 50 und 110 nm. Nach der CTAB-Fällung lassen sich zudem noch Partikel über 170 nm finden, allerdings nur zu einem geringen Anteil. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann geschlossen werden, dass eine Trennung zwischen isotropen und anisotropen Partikeln stattgefunden hat, eine Größentrennung jedoch nur bedingt funktioniert. Zudem findet eine stärker werdende Abrundung der Ecken dreieckiger Nanoplättchen statt, was sie für weitere Anwendungen wie SERS unbrauchbar macht.

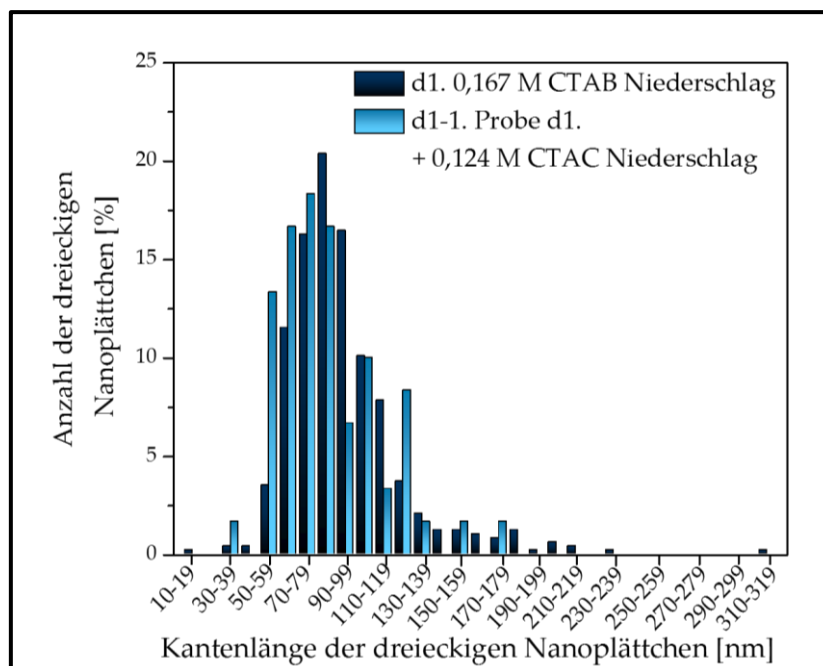


Abbildung 7.2.1-4: Kantenlänge anisotroper Partikel nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung

### 7.2.2 CTAC/CTAB

Das praktische Vorgehen gleicht dem in Kapitel 7.1 in Abb. 7.1-1 dargestellten Prozedere. Unterschiedliche Volumina einer 0,3 M CTAC-Lösung werden zu 3 mL der Goldnanopartikellösung gegeben (hergestellt nach der Standardprozedur bei 45 °C), und die Endkonzentration so in einem Bereich von 0,0124 M und 0,222 M variiert. Nach erfolgter Zugabe wird der Überstand abgenommen und der zurückgebliebene Niederschlag anschließend in 3 mL Reinstwasser aufgenommen. Zum Überstand (3 mL) wird anschließend eine bestimmte Menge einer 0,3 M CTAB-Lösung gegeben, um eine Endkonzentrationen an CTAB im System von 0,124 M zu erhalten. Nach der Zugabe wird die Lösung für 24 Stunden bei 30 °C im Trockenschrank gelagert. Anschließend wird die Probe vorsichtig aus der Lagerung geholt und der Überstand abgenommen und der Niederschlag anschließend mit 3 mL Reinstwasser aufgenommen.

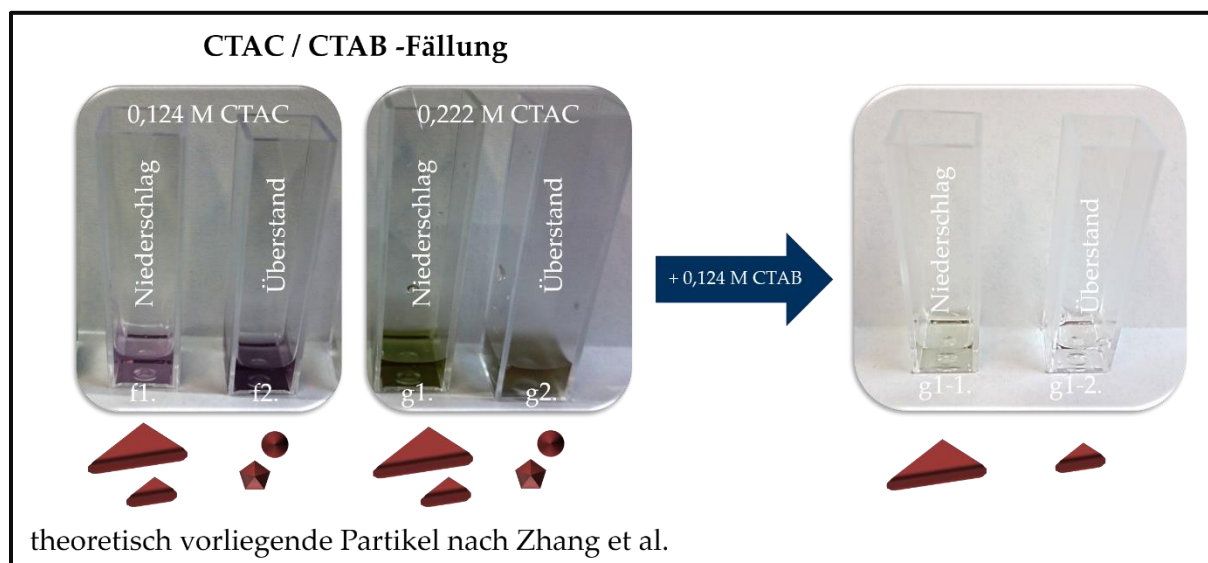
#### *Optische Beurteilung*

Farbveränderungen der Proben (Abb. 7.2.2-1) nach erfolgter CTAC-Fällung belegen, dass eine CTAC-Konzentration von 0,124 M (Proben f1. und f2.) anscheinend nicht ausreichend ist, um entsprechende Abtrennung zu erreichen.

Erst bei einer höheren CTAC-Konzentration von 0,222 M (Probe g1. und g2.) wird eine grüne Lösung erhalten, jedoch sowohl nach Aufnahme des Niederschlags in Wasser, als auch im Überstand. Im Überstand (Probe g2) lässt sich jedoch ein geringfügiger Rotanteil erkennen. Ob der Niederschlag tatsächlich ausschließlich dreieckige Nanoplättchen verschiedener Größen und der Überstand alle übrigen Strukturen enthält, lässt sich nur mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie und TEM eindeutig identifizieren. Im zweiten Schritt wurde der aufgenommene Niederschlag der Probe g1. mit CTAB (0,124 M) gefällt. Der dabei entstandene und in Reinstwasser aufgenommene Niederschlag (Probe g1-1) zeigte eine hellgrüne Farbe, der Überstand (Probe g1-2.) war dahingegen farblos.

---

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

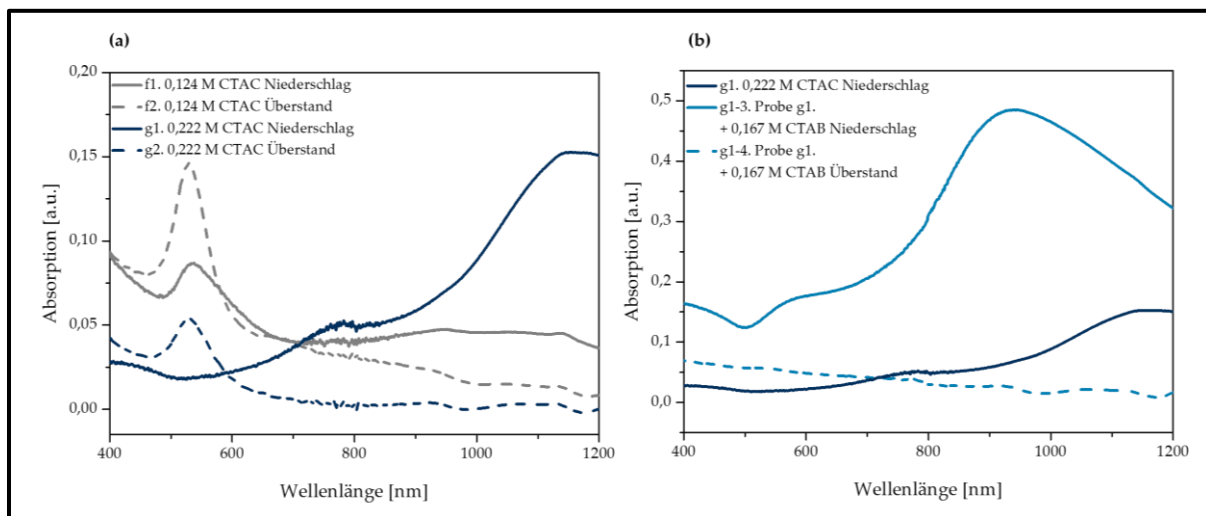


**Abbildung 7.2.2-1:** Fotografische Aufnahmen der mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAC/CTAB-Fällung mit den theoretisch zu erwartenden Partikelmorphologien nach Zhang et al. [163]

### UV-Vis-NIR-Spektroskopie

In Abbildung 7.2.2-2 sind die UV-Vis-NIR-Spektren der entsprechenden Proben dargestellt woraus weitere Anhaltspunkte zu den Partikelmorphologien gewonnen werden können. In Abbildung 7.2.2-2 (a) ist deutlich zu erkennen, dass sich in den Proben f1. und f2. mit der niedrigen CTAC-Konzentration tatsächlich noch überwiegend sphärische Partikel nachweisen lassen und die Konzentration (0,124 M) nicht ausreicht, um eine Abtrennung dreieckiger Nanoplättchen zu erzielen. Bei einer Konzentration von 0,222 M (Proben g1. und g2.) sieht es ganz anders aus. Hier scheint es tatsächlich zu einer Trennung der sphärischen Partikel von den kleinen und großen dreieckigen Nanoplättchen gekommen zu sein. So lässt sich ausschließlich im Überstand (Probe g2.) ein Peak bei 530 nm identifizieren. Ein weiteres Absorptions-Maximum bei ca. 1100 nm mit einer leichten Schulter bei ca. 800 nm, wie sie für den aufgenommenen Niederschlag nachweisbar sind, lassen sich im Überstand nicht nachweisen. Wird die zweite Fällung mit CTAB durchgeführt (Abb. 7.2.2-2 (b)), so sind die Ergebnisse im Vergleich zu den eben geschilderten Ergebnissen doch etwas ernüchternd. Eine Trennung der verschiedenen großen dreieckigen Nanoplättchen erfolgt hierbei nicht, zumindest lässt das die beobachtete Farbveränderung von Probe g1-2. vermuten.

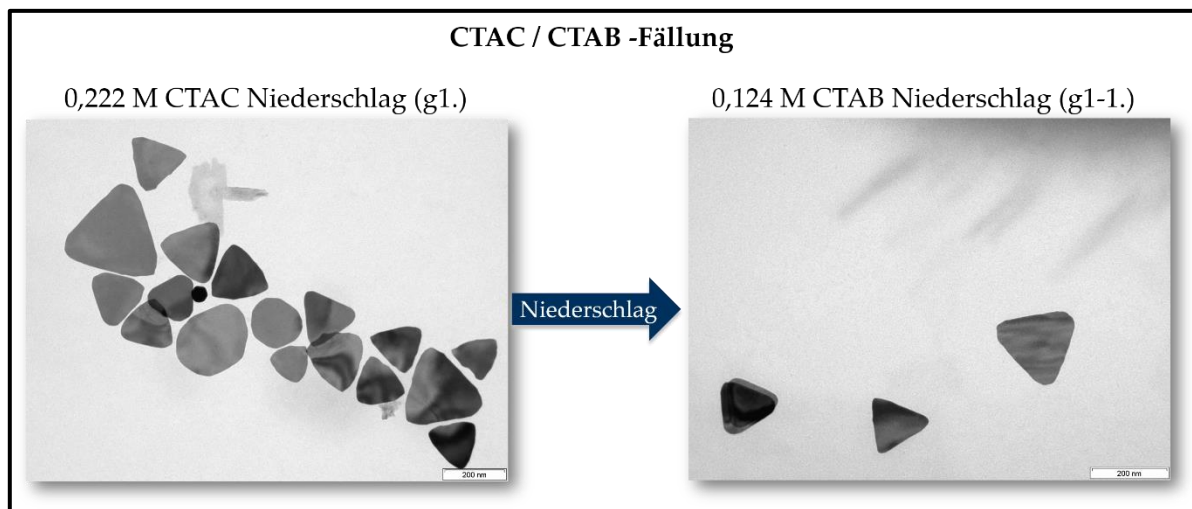
## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung



**Abbildung 7.2.2-2:** UV-Vis-NIR-Spektren der Überstände und mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAC/CTAB-Fällung

### Transmissionselektronenmikroskopie

In Abbildung 7.2.2-3 sind die TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach der CTAC/CTAB-Fällung dargestellt. Ein Vergleich der in Abbildung 7.2.2-4 dargestellten Häufigkeitsverteilungen beider Proben lässt keinen nennenswerten Unterschied der Größenverteilungen dreieckiger Nanoplättchen erkennen.



**Abbildung 7.2.2-3:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach der CTAC/CTAB-Fällung mit entsprechenden Konzentration



## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

Der Hauptteil der dreieckigen Nanoplättchen weist Größen zwischen 80 und 200 nm auf. Nach der ersten Fällungsstufe (Probe g1.) beträgt die durchschnittliche Kantenlänge  $154 \pm 53$  nm (PD 34 %) bei einer Ausbeute von 85 % (41 % dreieckige Nanoplättchen). Nach der zweiten Fällungsstufe (Probe g1-1.) erhöht sich die Ausbeute an Nanoplättchen auf 99,5 % und die der dreieckigen Nanoplättchen auf 69 % (PD 30 %). Die durchschnittliche Kantenlänge bleibt mit  $142 \pm 42$  nm nahezu unverändert.

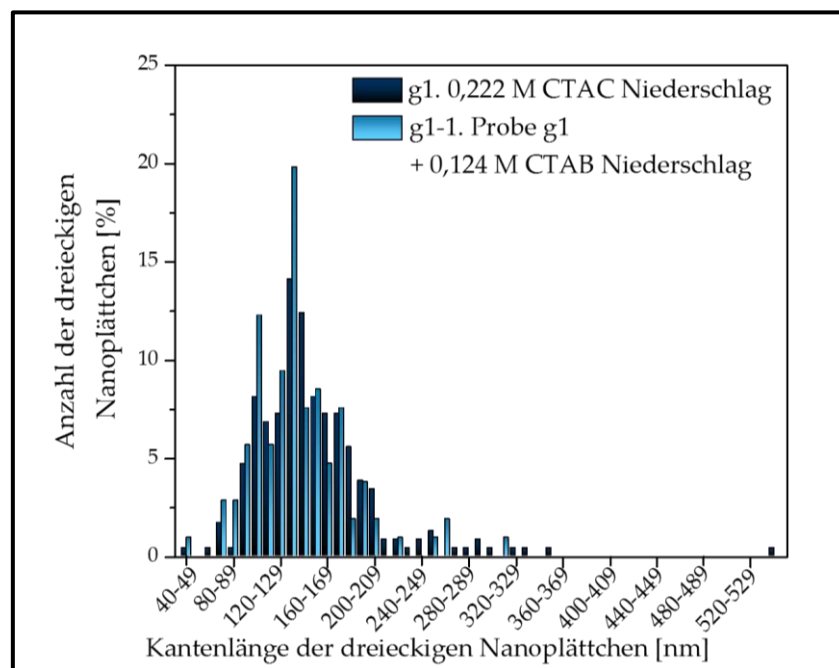


Abbildung 7.2.2-4: Kantenlänge anisotroper Partikel nach erfolgter CTAC/CTAB-Fällung

Ein weiteres Phänomen, was in dieser Fällungsvariante sehr häufig auftrat, waren die seitlich angeätzte Nanoplättchen (vgl. Abb. 7.2.2-5). Da die dreieckigen Plättchen in der Standardprozedur definitiv „normal“ gewachsen sind, kann dies nur durch die Fällung verursacht worden sein. Da sich leicht angeätzte Plättchen in der CTAB/CTAC-Fällungsvariante vereinzelt erst nach dem zweiten Fällungsschritt, also der Zugabe des Tensids CTAC identifizieren ließen und in der hier beschriebenen CTAC/CTAB-Fällungsvariante angeätzte Plättchenkanten vermehrt bereits nach dem ersten Fällungsschritt mit CTAC beobachtet werden, kommt nur das CTAC selbst als Verursacher dieses Erscheinungsbildes in Frage. Konnte die dreieckige Struktur trotz angeätzten Kanten identifiziert werden, so wurden diese in die Auszählung mit aufgenommen.

Ein Ätzen der dreieckigen Nanoplättchen konnten auch die Autoren Zhang et al. beobachten. Sie führten weitere Untersuchungen mit verschiedenen Bromid- und Chloridsalzen

## 7. Abtrennung der dreieckigen Goldnanoplättchen mittels Verarmungs-Fällung

durch. Dabei fanden sie heraus, dass Chloridionen und Bromidionen eine Ätzwirkung auf die dreieckigen Nanoplättchen haben. Allerdings wurde weiterhin festgestellt, dass die  $\text{CTA}^+$ -Mizelle als Schutzmittel für die Nanoplättchen fungiert und so ein Anätzen durch Bromid- und Chloridionen verhindert. Anscheinend lässt sich Selbiges für das vorliegende System nicht nachweisen. Es scheint vielmehr, als wenn die Chloridionen des CTAC im Gegensatz zu den Bromidionen des CTAB durch die Schutzschicht der AOT-Mizellen an die Oberfläche gelangen und eine Ätzwirkung verursachen. Die Schutzwirkung der AOT-Mizellen scheint demzufolge schlechter zu sein, als die der  $\text{CTA}^+$ -Mizellen. Weiterhin könnte es möglich sein, dass CTAC die AOT-Moleküle auf der Oberfläche der dreieckigen Nanoplättchen verdrängt und es somit zu einem Austausch dieser kommt. [163]

Infolge der Ätzung der Plättchenkanten sowie auf Grund der nicht vollständigen Größentrennung können auch diese Proben nicht für Anwendungen wie SERS genutzt werden.

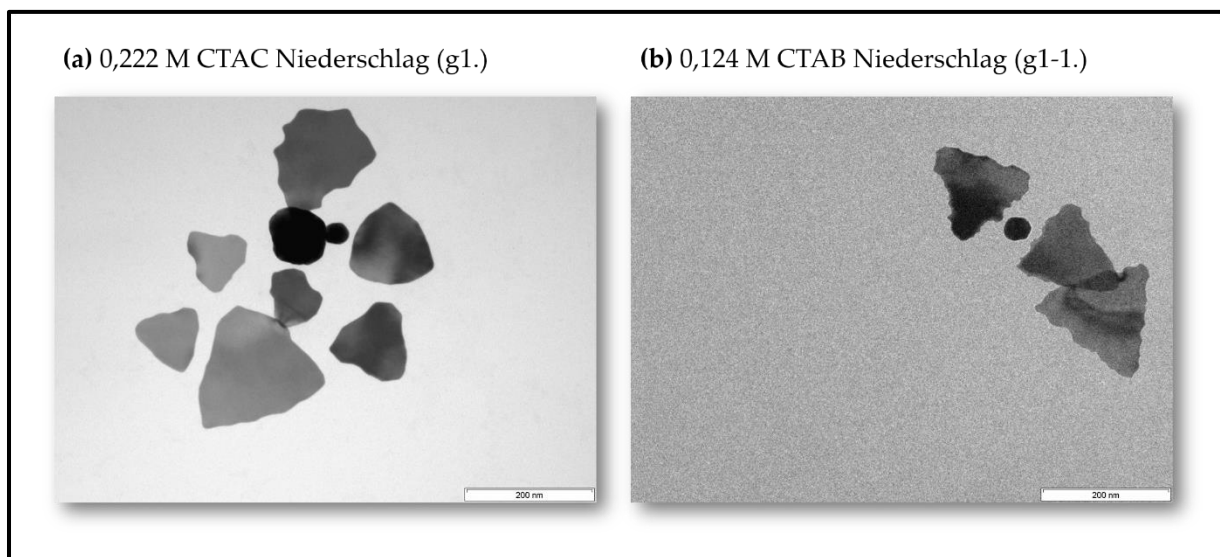


Abbildung 7.2.2-5: TEM-Aufnahmen der geätzten Goldnanopartikel nach der CTAC/CTAB-Fällung

### 7.3 Schlussfolgerung

Beim Vergleich der beiden Trennstrategien von Kapitel 7.1 und 7.2 ist festzustellen, dass die Trennung mittels AOT wesentlich besser und effizienter funktioniert und dieser Trennmethode demzufolge der Vorzug zu geben ist.

Hinsichtlich der CTAB/CTAC-Fällung sowie der umgekehrten Variante wirkt sich die Löslichkeit des Tensids bei den verwendeten hohen Konzentrationen und die damit einhergehende Arbeitstemperatur von 30 °C negativ auf das Abtrennungsprozedere aus. Der Vorgang muss zügig von statten gehen, da das Tensid ansonsten ausfällt und eine Abtrennung des Überstandes nicht mehr möglich ist. Weiterhin ist die Ausbeute bei der AOT-Fällung (0,015 M) hinsichtlich der dreieckigen Nanoplättchen mit 72 % bedeutend höher und die Polydispersität mit 26 % geringer. Bei der CTAB/CTAC-Fällung betrug die maximale Ausbeute dreieckiger Nanoplättchen dahingegen 60 % und bei der CTAC/CTAB-Fällung 69 %. Ungünstiger Weise entstehen jedoch in beiden Fällen dreieckigen Nanoplättchen mit angätzten Kanten.

Für weitere Anwendungen im Bereich von Biosensoren oder SERS scheint sich die AOT-Mizellen-induzierte Verarmungsfällung zu eignen. Allerdings müssten weitere Aufarbeitungsschritte und Modifizierungen vorgenommen werden, um Polydispersität und Polyformität weiter zu verbessern.

---

## 8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit lag der Fokus darauf, eine Templatphase zu identifizieren, die geeignet ist, um durch eine Ein-Schritt-Synthese reproduzierbare anisotrope Goldnanopartikel, vorzugsweise dreieckige Nanoplättchen, zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen an gemischten Vesikelphasen unter Zusatz verschiedener Tenside (SDS und AOT) und stark alternierender Polyampholyte (PalH, PalPh, PalPhCarb und PalPhBisCarb) sowie dem Phospholipid PL90G, bei verschiedenen Synthese- und Abtrennungsbedingungen durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Polyampholyt PalPhBisCarb bei einem pH-Wert von 9 ( $\text{pH} \gg \text{IEP}$ , Polyanion mit gestreckter Konformation) die Bedingungen eines Röhrenbildners für eine morphologische Transformation von einer vesikulären Phase in eine röhrenförmige Netzwerkstruktur erfüllt und somit als Templatphase zur formgesteuerten Bildung von Nanopartikeln genutzt werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde dargelegt, dass die Templatphase mit dem stark alternierenden Polyampholyten PalPhBisCarb bei einem pH-Wert von 9 und einer Konzentration von 0,01 wt.%, mit AOT als Tensid und PL90G als Phospholipid (im Verhältnis 1:1) die effektivste Wahl einer Templatphase für die Bildung von anisotropen Strukturen in einem einstufigen Prozess darstellt. Bei konstanter Synthesetemperatur von 45 °C wurden die besten Ergebnisse bei einer Goldchloridkonzentration von 2 mM, einem Gold-Templat-Verhältnis von 3:1 und einer Synthesezeit von 30 Minuten erzielt. Die Ausbeute an anisotropen Strukturen lag hier bei 52 % mit einem Anteil an dreieckigen Nanoplättchen von 19 % (durchschnittliche Kantenlänge von 53 nm). Durch Erhöhung der Synthesetemperatur konnte die Ausbeute anisotroper Strukturen auf 56 % und der Anteil an dreieckigen Nanoplättchen auf 29 % (durchschnittliche Kantenlänge von 31 nm) erhöht werden. Untersuchungen belegen, dass sich die Kantenlänge dreieckiger Nanoplättchen im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System über die Synthesetemperatur beeinflussen lässt. HRTEM-Untersuchungen in diesem System haben gezeigt, dass die unteren und oberen Flächen der Nanoplättchen aus {111}-Flächen bestehen, welche durch die Carboxygruppen des Polyampholyten stabilisiert werden und ein vertikales Wachstum der Plättchen verhindern.

---

Das Wachstum wird vielmehr in laterale Richtung dirigiert und es entstehen Nanoplättchen mit einer Dicke von ca. 10 nm. Die Bildung der Plättchen beginnt dabei an der Kontaktstelle vom Röhrennetzwerk, das durch die Templatphase gebildet wird.

Im dritten Abschnitt konnte durch zeitabhängige Untersuchungen gezeigt werden, dass bei Vorhandensein von PalPhBisCarb die Bildung von energetisch nicht bevorzugten Plättchen-Strukturen bei Raumtemperatur initiiert wird und bei 45 °C ein Optimum annimmt. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung dreieckiger Nanoplättchen bei schrittweiser Zugabe der Goldchlorid-Präkursorlösung zur PalPhBisCarb enthaltenden Templatphase (Verfahren I) durch die Dosierrate der vesikulären Templatphase gesteuert werden kann. In umgekehrter Weise findet bei Zugabe der Templatphase zur Goldchlorid-Präkursorlösung bei 45 °C (Verfahren II) ein ähnlicher, kinetisch gesteuerter Prozess der Bildung von Nanodreiecken statt, der zur höchsten, in dieser Arbeit erzielten Ausbeute an dreieckigen Nanoplättchen (29 %) mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 45 nm führt.

Im letzten Kapitel erfolgten erste Versuche zur Abtrennung dreieckiger Nanoplättchen von den übrigen Geometrien der gemischten Nanopartikellösung mittels tensidinduzierter Verarmungsfällung. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Trennung durch ein zweistufiges Verfahren unter Anwendung der Tenside CTAB und CTAC ungünstig ist, da zum einen die Gegenionen der Tenside eine Ätzwirkung auf die dreieckigen Nanoplättchen ausüben und zum anderen die Ausbeute im Vergleich zur Fällung mit AOT und dem damit verbundenen Aufwand durch die zwei-stufige Vorgehensweise zu gering ist. Dahingegen konnte bei Verwendung von AOT mit einer Konzentration von 0,015 M die Ausbeute an Nanoplättchen (99 %) sowie an dreieckigen Geometrien (72 %) drastisch erhöht werden. Eine weitere Erhöhung der Ausbeute durch eine nachfolgende Aufreinigung mittels Zentrifugation ist denkbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der Zusatz des Polyampholyten PalPhBisCarb zur Templatphase als hilfreich für die Bildung anisotroper Strukturen, insbesondere dreieckiger Goldnanoplättchen, erwiesen hat. Durch eine gezielte Aufarbeitung im Anschluss der Nanopartikelsynthese lässt sich die Ausbeute dieser Strukturen weiter steigern, wodurch sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa in der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS) ergeben.

---

## A. Anhang

### A.1 Abbildungsverzeichnis

*Abbildung 2.1.1-1:* Klassifizierung von Polyelektrolyten entsprechend der Ladungsart

*Abbildung 2.1.3-1:* Strukturen, Ladungszustand und Konformation der streng alternierenden Maleamid-Copolymere <sup>[33]</sup>

*Abbildung 2.2.1-1:* Aufbau und Klassifizierung von Tensiden nach Ladungsstruktur

*Abbildung 2.3.1-1:* Aufbau und Klassifizierung von Phosphoglyceriden

*Abbildung 2.4.1-1:* Schematische Darstellung der Eigenschaftsvariationen

*Abbildung 2.4.2-1:* Schematische Darstellung der Synthesemöglichkeiten von Nanopartikeln: (a) Top-down-Methode und (b) Bottom-up-Methode

*Abbildung 2.4.2-2:* Schematische Darstellung der Keimbildung nach LaMer (in Anlehnung an <sup>[82, 85]</sup>)

*Abbildung 2.4.3-1:* Schematische Darstellung: (a) Ladungsaufbau eines Nanopartikels und (b) Gesamtwechselwirkungsenergie als Funktion des Oberflächenabstands

*Abbildung 2.4.3-2:* Schematische Darstellung der verschiedenen Stabilisierungsarten von Nanopartikeln mit  $V_{\text{tot}}$  = Gesamtenergie,  $V_A$  = Van der Waals-Anziehungsenergie,  $V_R$  = elektrostatische Abstoßungsenergie,  $V_{\text{st}}$  = sterische Abstoßungsenergie

*Abbildung 2.4.4.2-1:* Schematische Darstellung: (a) Nanopartikel ohne externe Anregung, (b) Anregung der Elektronenwolke eines Nanopartikels durch ein elektrisches Feld und (c) resultierende Polarisierung

*Abbildung 3.2.1-1:* Schematische Darstellung: (a) der möglichen Übergänge, welche durch Absorption elektromagnetischer Strahlung induziert werden können und (b) Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV-Vis-Spektrometers

*Abbildung 3.2.2-1:* Schematischer Messaufbau zur Partikelgrößenbestimmung mit dem Malvern Zetasizer Nano ZS (in Anlehnung an <sup>[119]</sup>)

*Abbildung 3.2.2-2:* Schematische Darstellung: (a) des Potentialverlaufs in Abhängigkeit vom Abstand zur Partikeloberfläche und (b) Schematischer Messaufbau zur Zetapotentialbestimmung mit dem Malvern Zetasizer Nano ZS (in Anlehnung an <sup>[119]</sup>)

*Abbildung 3.2.3-1:* Schematische Darstellung des Aufbaus eines Elektronenmikroskops: (a) Transmissionselektronenmikroskop und (b) Rasterelektronenmikroskop (in Anlehnung an <sup>[122]</sup>)

---

**Abbildung 4.1-1:** Fotografische Aufnahmen vom Grundprinzip der Herstellung der verwendeten Templatphasen

**Abbildung 4.1-2:** Chemische Struktur des zuckermodifizierten Poly(ethylenimin) mal-PEI (in Anlehnung an <sup>[18]</sup>)

**Abbildung 4.2.1-1:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahmen des Wasser/AOT/PL90G-Systems vor der Ultraschallbehandlung und Kryo-REM-Aufnahme des Wasser/AOT/PL90G-Systems (b) vor und (c) nach der Ultraschallbehandlung <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.3.1-1:** Zeitverzögerte optische Mikroskopaufnahmen des mal-PEI/AOT/PL90G-Systems <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.3.1-2:** Kryo-REM-Aufnahme des mal-PEI/AOT/PL90G-Systems: (a) brechen eines Vesikels und (b) verlängerten Strukturen <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.4.1-1:** (a) Lichtmikroskopische Aufnahmen des PalPhBisCarb/SDS/PL90G-Systems bei pH 9 vor der Ultraschallbehandlung und (b) dynamische Lichtstreuuntersuchungen dieses Systems vor und nach der Ultraschallbehandlung

**Abbildung 4.4.2-1:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei pH 9 vor der Ultraschallbehandlung <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.4.2-2:** Kryo-REM-Aufnahmen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei pH 9 <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.4.2-3:** Vereinfachtes Modell des Transformationsmechanismus von einer vesikulären Struktur (a) zu einer tubulären Netzwerkstruktur (d) <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.4.2-4:** Kryo-REM-Aufnahmen des Wasser/AOT/PL90G-Systems: (a) Zugabe von PalPhBisCarb erfolgte nach der Ultraschallbehandlung und (b) vor der Ultraschallbehandlung, d. h. zum Zeitpunkt der Vermischung aller Komponenten <sup>[140]</sup>

**Abbildung 4.4.2-5:** Dynamische Lichtstreuuntersuchungen des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei pH 9 vor und nach der Ultraschallbehandlung

**Abbildung 5.1-1:** Fotografische Aufnahmen der während der Synthese beobachteten Farbveränderungen der Synthese der Goldnanopartikel

**Abbildung 5.2.1-1:** UV-Vis-NIR-Spektren der bei RT und bei 45 °C gebildeten Goldnanopartikel in der Templatphase, welche SDS/PL90G oder AOT/PL90G mit PalH (Proben a1-a4) oder PalPhBisCarb (Proben b1-b4) enthalten

**Abbildung 5.2.1-2:** DLS-Spektren (Anzahl- und Intensitäts-Plots) der Goldnanopartikellösung synthetisiert bei RT und bei 45 °C im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System (Proben b3 und b4)

**Abbildung 5.2.1-3:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBisCarb-System (a) mit SDS/PL90G bei RT (Probe b1), im PalPhBisCarb-System mit AOT/PL90G bei (b) RT (Probe b3) und (c) 45 °C (Probe b4) <sup>[145]</sup>

---

**Abbildung 5.2.1-4:** Kantenlänge der dreieckigen Nanoplättchen des PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-Systems für eine Synthese bei RT (Probe b3) und 45 °C (Probe b4) [145]

**Abbildung 5.2.1-5:** HRTEM-Aufnahme und zugehörige FFT eines dreieckigen Nanoplättchens des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei der Synthese bei 45 °C (Probe b4) [145]

**Abbildung 5.2.1-6:** Schematische Darstellung eines dreieckigen Nanoplättchens aus einem sechseckigen Plättchen bei Eliminierung der {100}-Seitenflächen (in Anlehnung an [31, 146])

**Abbildung 5.2.1-7:** Modell nach Lofton: (a) Schematische Darstellung einer Zwillings-ebene im Querschnitt, wodurch eine konkave (A) und eine konvexe (B) Seite entstehen und (b) schematische Darstellung eines dreieckigen Nanoplättchens aus einem sechseckigen Plättchen bei Eliminierung der konkaven Seitenflächen (in Anlehnung an [153])

**Abbildung 5.3.1-1:** UV-Vis-NIR-Spektren des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (Proben c5-c7) [145]

**Abbildung 5.3.1-2:** DLS-Spektren des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (Proben c5-c7) [145]

**Abbildung 5.3.1-3:** Kantenlänge der dreieckigen Nanoplättchen des PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-Systems bei Synthesetemperaturen 60 °C, 80 °C und 100 °C (Proben c5-c7) [145]

**Abbildung 5.3.1-4:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System bei (a) 60 °C, (b) 80 °C und (c) 100 °C (Proben c5-c7)

**Abbildung 5.4.1-1:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System und rekonstruierte Tomographie-Aufnahme (Probe b4)

**Abbildung 5.4.2-1:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System, Analyse der Partikelmorphologie durch Kippserie (Probe b4)

**Abbildung 5.4.3-1:** Exemplarische TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System

**Abbildung 5.4.3-2:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel (hervorgehobener Ausschnitt: Stapelung zweier Plättchen) synthetisiert im PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System sowie dem entsprechenden Schema der Stapelung [145]

**Abbildung 5.4.4-1:** (a) TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert im PalPhBis-Carb/AOT/PL90G-System bei 70 °C und (b) entsprechende höhere Auflösung der Kante-zu-Kante-Verschmelzung zweier Nanopartikel [145]

**Abbildung 6.1-1:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise der kinetischen Untersuchungen

**Abbildung 6.2.1-1:** Fotografische Aufnahmen der Farbumwandlung während der Goldnanopartikelsynthese des Wasser/AOT/PL90G-Systems bei (a) RT und bei (b) 45 °C

---



**Abbildung 6.2.1-2:** Zeitabhängige UV-Vis-NIR-Spektren des Wasser/AOT/PL90G-Systems bei RT und bei 45 °C (Spektren wurden unverdünnt und während der Synthese aufgenommen)

**Abbildung 6.2.2-1:** Fotografische Aufnahmen der Farbumwandlung während der Goldnanopartikelsynthese des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei (a) RT und bei (b) 45 °C

**Abbildung 6.2.2-2:** Zeitabhängige UV-Vis-NIR-Spektren des PalPhBisCarb/AOT/PL90G-Systems bei RT und bei 45 °C (Spektren wurden unverdünnt und während der Synthese aufgenommen) <sup>[161]</sup>

**Abbildung 6.3.1-1:** UV-Vis-NIR-Spektren (links) und DLS-Spektren (rechts) gemäß des kinetischen Verfahren I bei (a) RT, (b) 45 °C und (c) 70 °C und verschiedenen Dosierraten <sup>[161]</sup>

**Abbildung 6.3.1-2:** UV-Vis-NIR-Spektren (links) und DLS-Spektren (rechts) gemäß des kinetischen Verfahren II bei (a) RT, (b) 45 °C und (c) 70 °C und verschiedenen Dosierraten <sup>[161]</sup>

**Abbildung 6.3.1-3:** Fotografische Aufnahmen der Goldnanopartikellösungen synthetisiert bei 70 °C über (a) Verfahren I und (b) Verfahren II

**Abbildung 6.3.1-4:** UV-Vis-NIR-Spektren der Goldnanopartikelbildung gemäß Verfahren III bei einer Zugabe von PalPhBisCarb bei (a) RT und (b) 45 °C und verschiedenen Dosierraten

**Abbildung 6.3.1-5:** UV-Vis-NIR-Spektren der Goldnanopartikelbildung gemäß Verfahren III bei einer Zugabe von PalPhBisCarb bei (a) RT und (b) 45 °C und verschiedenen Dosierraten

**Abbildung 6.3.2-1:** Kantenlänge anisotroper Partikel, die mittels der kinetischen Verfahren I und II gebildet wurden, in Abhängigkeit der Temperatur und Dosierrate <sup>[161]</sup>

**Abbildung 6.3.2-2:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel synthetisiert bei 70 °C nach (a) Verfahren I und nach (b) Verfahren II mit Vergrößerungsausschnitt

**Abbildung 6.3.2-3:** (a) TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel sowie der entsprechenden Partikel ausbeute der Partikel und (b) Kantenlänge der anisotropen Partikel nach dem Verfahren III, wobei sowohl die Anfangsmischtemperatur als auch die Zugabetemperatur des Polyampholyten 45 °C betrug <sup>[161]</sup>

**Abbildung 6.3.3-1:** Schematische Darstellung der Adsorption von PalPhBisCarb an der Oberfläche des Goldnanopartikels in Abhängigkeit der Synthesetemperatur beim kinetischen Verfahren I

**Abbildung 7.-1:** Schematische Darstellung der verarmungsinduzierten Fällung von größeren Nanopartikeln für die Trennung einer mehrkomponentigen kolloidalen Lösung (NP: Nanopartikel, in Anlehnung an <sup>[168]</sup> )

**Abbildung 7.-2:** Schematische Darstellung der Trennung der dreieckigen Nanoplättchen basierend auf der 2-stufigen Strategie von Zhang et al. bei Verwendung der Tenside CTAC und CTAB (in Anlehnung an <sup>[163]</sup>)

**Abbildung 7.1-1:** Fotografische Aufnahmen des Trennprozesses der AOT-induzierten Verarmungsfällung am PalPhBisCarb/AOT/PL90G-System

**Abbildung 7.1-2:** Fotografische Aufnahmen der mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter AOT-Fällung bei verschiedenen AOT-Konzentrationen

---

**Abbildung 7.1-3:** UV-Vis-NIR-Spektren der bei 45 °C synthetisierten Goldnanopartikellösung und der mit Reinstwasser wieder aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter AOT-Fällung bei verschiedenen AOT-Konzentrationen

**Abbildung 7.1-4:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach der Fällung mit AOT (0,015 M)

**Abbildung 7.1-5:** Kantenlänge anisotroper Partikel nach der Fällung mit AOT (0,015 M)

**Abbildung 7.1-6:** Kontaktoberfläche zwischen benachbarten sphärischen Nanopartikeln und zwei verschiedenen Größen an dreieckigen Nanoplättchen bei Zugabe des Tensid (in Anlehnung an <sup>[163]</sup>)

**Abbildung 7.2.1-1:** Fotografische Aufnahmen der mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung mit den theoretischen zu erwartenden Partikelmorphologien nach Zhang et al. <sup>[163]</sup>

**Abbildung 7.2.1-2:** UV-Vis-NIR-Spektren der Überstände und mit Reinstwasser wieder aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung

**Abbildung 7.2.1-3:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung bei entsprechenden Konzentrationen

**Abbildung 7.2.1-4:** Kantenlänge anisotroper Partikel nach erfolgter CTAB/CTAC-Fällung

**Abbildung 7.2.2-1:** Fotografische Aufnahmen der mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAC/CTAB-Fällung mit den theoretisch zu erwartenden Partikelmorphologien nach Zhang et al. <sup>[163]</sup>

**Abbildung 7.2.2-2:** UV-Vis-NIR-Spektren der Überstände und mit Reinstwasser aufgenommenen Niederschläge nach erfolgter CTAC/CTAB-Fällung

**Abbildung 7.2.2-3:** TEM-Aufnahmen der Goldnanopartikel nach der CTAC/CTAB-Fällung mit entsprechender Konzentration

**Abbildung 7.2.2-4:** Kantenlänge anisotroper Partikel nach erfolgter CTAC/CTAB-Fällung

**Abbildung 7.2.2-5:** TEM-Aufnahmen der geätzten Goldnanopartikel nach der CTAC/CTAB-Fällung

## A.2 Tabellenverzeichnis

**Tabelle 3.1-1:** Übersicht der verwendeten Chemikalien

**Tabelle 5.1-1:** Übersicht der Syntheseparameter (AuL: Goldlösung; TP: Templatphase; RT: Raumtemperatur  $\approx 25$  °C), geänderte Syntheseparameter für die Diskussion in Kapitel 5.3 wurden "fett" hervorgehoben

**Tabelle 5.2.1-1:** UV-Vis-NIR-Ergebnisse in Abhängigkeit des Polymers und des Tensids (Proben a1-a4 und b1-b4)

---

---

**Tabelle 5.2.1-2:** DLS Resultate (Proben a1-a4 und b1-b4) für unterschiedliche Tenside und Maleamid-Copolymere (\*<sup>1</sup> nicht gemessen)

**Tabelle 5.2.1-3:** Resultate der TEM-Auszählung in Abhängigkeit der Syntheseparameter (\*<sup>2</sup> nicht weiter untersucht und somit bestimmt)

**Tabelle 5.3.1-1:** UV-Vis-NIR-Ergebnisse des PalPhBisCarb/AOT-Systems in Abhängigkeit verschiedener Synthesebedingungen (Proben b4 und c1-c7)

**Tabelle 5.3.1-2:** DLS-Ergebnisse des PalPhBisCarb/AOT-Systems in Abhängigkeit verschiedener Synthesebedingungen (Proben b4 und c1-c7)

**Tabelle 5.3.1-3:** Gesamtausbeuten anisotroper Partikel und Anteile dreieckiger Nanoplättchen in Abhängigkeit der Synthesebedingungen, Ergebnisse wurden durch manuelles Auszählen anhand von TEM-Aufnahmen erzielt (Proben b4 und c1-c7)

**Tabelle 6.3.2-1:** Ertrag an anisotropen Partikeln und dreieckigen Nanoplättchen in Abhängigkeit des kinetischen Verfahrens, der Temperatur und Dosiertrate

### A.3 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ag	Silber
AOT	Natriumdioctylsulfosuccinat
Au	Gold
AuL	Goldlösung
AV	Aspekt-Verhältnis
bzw.	beziehungsweise
BDAC	N-Benzyl-N,N-dimethyl-N-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-tolyl-oxyethoxyethyl]ammoniumchlorid
ca.	circa
Chr.	Christus
cmc	engl. critical micelle concentration (kritische Mizellbildungskonzentration)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
DADMAC	N,N'-diallyl-N,N'-Dimethylammonium-Chlorid
d.h.	das heißt
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DLS	dynamische Lichtstreuung
engl.	englisch
et al.	lat. et alia (und andere)
FFT	Fourier Transformation
HOMO	engl. highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)

---

---

HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IEP	isoelektrischer Punkt
IUPAC	engl. International Union of Pure and Applied Chemistry (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
Konz.	Konzentration
LSPR	engl. localized surface plasmon resonance (lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz)
LUMO	engl. lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
mal-PEI	Maltose-modifiziertes Poly(ethylenimin)
min	Minute
NP	Nanopartikel
PalH	Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-maleamidcarboxylat)
PalPh	Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-N-phenylmaleamidcarboxylat)
PalPhBisCarb	Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-N-3,5-bis-carboxyphenylmaleamidcarboxylat))
PalPhCarb	Poly(N,N'-Diallyl-N,N'-dimethylammonium-alt-N-p-carboxyphenylmaleamidcarboxylat)
PCS	Photonenkorrelationspektroskopie
PD	Polydispersität
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PEG	Polyethylenglycol
PEI	Polyethylenimin
PEL	Polyelektrolyt
PL90G	Phospholipid der Firma Phospholipon
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QELS	quasielastische Lichtstreuung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RNA	Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
SDS	Natriumdodecylsulfat
siRNA	engl. small interfering RNA (kleine eingreifende RNA)
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TP	Templatphase
UV-Vis-NIR	Licht des ultravioletten über sichtbaren bis zum nahinfraroten Bereiches
vgl.	vergleiche
wt%	Gewichtsprozent
W/O	Wasser in Öl
z. B.	zum Beispiel

---

---

## A.4 Symbolverzeichnis

$A$	Oberfläche
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$D$	Diffusionskoeffizient
$E$	elektrische Feldstärke
$E_{1,2}$	Energie der beteiligten Niveaus
$\Delta E$	Energiedifferenz zwischen den Orbitalen
$f(ka)$	Henry-Funktion
$g_2(t)$	Intensitätszeitautokorrelationsfunktion
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$I(t)$	Intensitätssignal
$I(t + \tau)$	das um $\tau$ zeitlich versetzte Intensitätssignal
$k$	Boltzmann-Konstante
$m_e$	Elektronenmasse
$n \cdot \sin \alpha$	numerische Apertur
$r$	Radius
$r_h$	hydrodynamischen Radius
$T$	Temperatur
$U_E$	Elektrophoretische Mobilität
$V$	Volumen
$V_A$	Van der Waals-Anziehungsenergie
$V_R$	elektrostatische Abstoßungsenergie
$V_{St}$	sterische Abstoßungsenergie
$V_{tot}$	Gesamtenergie
$\delta$	Auflösungsvermögen
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\zeta$	Zetapotential
$\eta$	Viskosität des Lösungsmittels
$\eta_0$	Viskosität der Lösung
$\lambda$	Wellenlänge
$v_w$	Wanderungsgeschwindigkeit
$\nu$	Frequenz
$v$	Geschwindigkeit der Elektronen

## A.5 Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *Kultur & Technik (Deutsches Museum)*, 24, Beilage 1-8, 2000.  
 [2] R. P. Feynman, *Engineering and Science*, 23, 22-36, 1960.
-

A.5. Literaturverzeichnis

---

- [3] N. Taniguchi, *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, 18-23, 1974.
  - [4] G. Ganteför, *Alles NANO oder was?: Nanotechnologie für Neugierige*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
  - [5] A. Gaszó (Hg.), S. Greßler (Hg.) und F. Schiemer (Hg.), *Nano: Chancen und Risiken aktueller Technologien*, Wien: Springer-Verlag, 2007.
  - [6] M. Hess, R. G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvíl, P. Kubisa, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal und E. S. Wilks, *Pure and Applied Chemistry*, 78, 2067-2074, 2006.
  - [7] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, 1999.
  - [8] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, C. Seidel und D. Stscherbina, *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*, München: Carl Hanser Verlag, 1994.
  - [9] K. S. Schmitz, *Makroions in solution and colloidal suspension*, New York, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 1993.
  - [10] J. Cesarano und I. A. Aksay, *Journal of the American Ceramic Society*, 71, 1062-1067, 1988.
  - [11] J. Koetz und S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
  - [12] A. Göthlich, S. Koltzenburg und G. Schornick, *Chemie in unserer Zeit*, 39, 262-273, 2005.
  - [13] H. Spoor, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 123, 1-44, 1984.
  - [14] C. Schuster, J. Koetz, W.-M. Kulicke, S. Parker, N. Bohm und W. Jaeger, *Acta hydrochimica hydrobiologica*, 25, 27-33, 1997.
  - [15] C. Borchard-Tuch, *Chemie in unserer Zeit*, 39, 67-69, 2005.
  - [16] P. Hervé, D. Roux, A.-M. Bellocq, F. Nallet und T. Gulik-Krzywicki, *Journal de Physique II France*, 3, 1255-1270, 1993.
  - [17] C. Note, S. Kosmella und J. Koetz, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290, 150-156, 2006.
  - [18] A. Köth, J. Koetz, D. Appelhans und B. Voit, *Colloid and Polymer Science*, 286, 1317-1327, 2008.
  - [19] B. Brissault, A. Kichler, C. Guis, C. Leborgne, O. Danos und H. Cheradame, *Bioconjugate Chemistry*, 14, 581-587, 2003.
  - [20] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
  - [21] M. Krämer, P. Pérignon, R. Haag, J. Marty, R. Thomann, N. Lauth-de Viguerie und C. Mingotaud, *Macromolecules*, 38, 8308-8315, 2005.
  - [22] W. Godbey, K. Wu und A. Mikos, *Journal of Controlled Release*, 60, 149-160, 1999.
  - [23] P. Campeau, P. Chapdelaine, S. Seigneurin-Venin, B. Massie und J. Tremblay, *Nature*, 8, 1387-1394, 2001.
  - [24] A. von Harpe, H. Peterson, Y. Li und T. Kissel, *Journal of Controlled Release*, 69, 309-322, 2000.
  - [25] M. Wirth, P. Fritsche, N. Stojanovic, M. Brandl, S. Jaeckel, R. Schmid, D. Saur und G. Schneider, *Pancreas*, 40, 144-150, 2011.
-

A.5. Literaturverzeichnis

---

- [26] D. Goula, C. Benoist, S. Mantero, G. Merlo, G. Levi und B. A. Demeneix, *Gene Therapie*, 5, 1291-1295, 1998.
- [27] D. Fischer, T. Bieber, Y. Li, H.-P. Elsässer und T. Kissel, *Pharmaceutical Research*, 16, 1273-1279, 1999.
- [28] H. Petersen, P. M. Fechner, D. Fischer und T. Kissel, *Macromolecules*, 38, 6867-6874, 2002.
- [29] R. Kircheis, S. Schüller, S. Brunner, M. Ogris, K.-H. Heider, W. Zauner und E. Wagner, *The Journal of Gene Medicine*, 1, 111-120, 1999.
- [30] D. Appelhans, H. Komber, M. A. Quadir, S. Richter, S. Schwarz, J. van der Vlist, A. Aigner, M. Müller, K. Loos, J. Seidel, K.-F. Arndt, R. Haag und B. Voit, *Biomacromolecules*, 10, 1114-1124, 2009.
- [31] A. Köth, D. Appelhans, C. Prietzel und J. Koetz, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 50-56, 2012.
- [32] A. Köth, B. Tiersch, D. Appelhans, M. Gradzielski, H. Cölfen und J. Koetz, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, 52-60, 2012.
- [33] M. Fechner und J. Koetz, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 2691-2699, 2011.
- [34] M. Fechner und J. Koetz, *Langmuir*, 27, 5316-5323, 2011.
- [35] M. Fechner, M. Kramer, E. Kleinpeter und J. Koetz, *Colloid and Polymer Science*, 287, 1145-1153, 2009.
- [36] M. Fechner, S. Kosmella und J. Koetz, *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 384-391, 2010.
- [37] N. Schulze, B. Tiersch, I. Zenke und J. Koetz, *Colloid and Polymer Science*, 291, 2551-2559, 2013.
- [38] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2002.
- [39] K. Kosswig und H. Stache, *Die Tenside*, München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1993.
- [40] U. Pfüller, *Mizellen - Vesikel - Mikroemulsionen. Tensidassoziate und ihre Anwendung in Analytik und Biochemie*, Berlin: Verlag Volk und Gesundheit, 1986.
- [41] G. Brezesinski und H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen*, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 1993.
- [42] B. Fabry, *Chemie in unserer Zeit*, 25, 214-222, 1991.
- [43] H. Eibl, *Angewandte Chemie*, 96, 247-262, 1984.
- [44] M. Schneider, *European Journal of lipid Science and Technology*, 94, 524-533, 1992.
- [45] S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek und R. F. T. Stepto, *Pure and Applied Chemistry*, 83, 2229-2259, 2011.
- [46] L. Papula, *Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg, 2001.
- [47] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, 115, 8706-8715, 1993.
- [48] A. P. Alivisatos, *Science*, 271, 933-937, 1996.
-

A.5. Literaturverzeichnis

---

- [49] L. E. Brus, *The Journal of chemical physics*, 80, 4403-4409, 1984.
- [50] N. Chestnoy, R. Hull und L. B. Brus, *The Journal of chemical physics*, 85, 2237-2242, 1986.
- [51] C. L. Cleveland, W. D. Luedtke und U. Landman, *Physical Review B*, 60, 5065-5077, 1999.
- [52] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen und M. G. Bawendi, *Physical Review B*, 53, 16347-16354, 1996.
- [53] R. Zsigmondy, *Colloids and the Ultramicroscope: A Manual of Colloid Chemistry and Ultramicroscopy*, New York: Wiley, 1909.
- [54] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle und M. Broyer, *Physical Review B*, 57, 1963-1970, 1998.
- [55] M.-C. Daniel und D. Astruc, *Chemical reviews*, 104, 293-346, 2004.
- [56] M. P. Pileni, *New Journal of Chemistry*, 22, 693-702, 1998.
- [57] H. Gleiter, *Scripta materialia*, 44, 1161-1168, 2001.
- [58] A. Kawabata, *Review and Letters*, 3, 9-12, 1996.
- [59] M. T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht und W. Vogel, *Chemistry—A European Journal*, 7, 1084-1094, 2001.
- [60] R. Kubo, *Journal of the Physical Society of Japan*, 17, 975-986, 1962.
- [61] M. A. El-Sayed, *Accounts of chemical research*, 37, 326-333, 2004.
- [62] G. Markovich, C. P. Collier, S. E. Henrichs, F. Remacle, R. D. Levine und J. R. Heath, *Accounts of Chemical Research*, 32, 415-423, 1999.
- [63] M. L. Steigerwald und L. E. Brus, *Accounts of Chemical Research*, 23, 183-188, 1990.
- [64] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos und P. L. McEuen, *Nature*, 389, 699-701, 1997.
- [65] R. Narayanan und M. A. El-Sayed, *Journal of physical chemistry B*, 109, 12663-12676, 2005.
- [66] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed und M. A. El-Sayed, *Accounts of chemical research*, 41, 1578-1586, 2008.
- [67] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin und R. J. Nichols, *Nature*, 408, 67-69, 2000.
- [68] Y. Chan, J. S. Steckel, P. T. Snee, J. M. Caruge, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera und M. G. Bawendi, *Applied Physics Letters*, 86, 073102-1 - 073102-3, 2005.
- [69] T. A. Taton, C. A. Mirkin und R. L. Letsinger, *Science*, 289, 1757-1760, 2000.
- [70] E. Katz und I. Willner, *Angewandte Chemie*, 116, 6166-6235, 2004.
- [71] P. Pandey, M. Datta und B. D. Malhotra, *Analytical Letters*, 41, 159-209, 2008.
- [72] N. Li, P. Zhao und D. Astruc, *Angewandte Chemie*, 126, 1784-1818, 2014.
- [73] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel und C. A. Mirkin, *Angewandte Chemie*, 122, 3352-3366, 2010.
- [74] E. E. Connor, J. Mwamuka, A. Gole, C. J. Murphy und M. D. Wyatt, *Small*, 1, 325-327, 2005.
- [75] C. M. Goodman, C. D. McCusker, T. Yilmaz und V. M. Rotello, *Bioconjugate chemistry*, 15, 897-900, 2004.
-



A.5. Literaturverzeichnis

---

- [76] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim und H. Yan, *Advanced Materials*, 15, 353-389, 2003.
- [77] A. Rai, A. Singh, A. Ahmad und M. Sastry, *Langmuir*, 22, 736-741, 2006.
- [78] C. Note, J. Koetz, S. Kosmella und B. Tiersch, *Colloid and Polymer Science*, 283, 1334-1342, 2005.
- [79] R. W. J. Scott, O. M. Wilson und R. M. Crooks, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 692-704, 2005.
- [80] C. P. Chang, C. C. Tseng, J. L. Ou, W. H. Hwu und M. D. Ger, *Colloid and Polymer Science*, 288, 395-403, 2010.
- [81] C. Note, J. Koetz, L. Wattebled und A. Laschewsky, *Journal of colloid and interface science*, 308, 162-169, 2007.
- [82] V. K. LaMer und R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society*, 72, 4847-4854, 1950.
- [83] Y. Xiong und Y. Xia, *Advanced Materials*, 19, 3385-3391, 2007.
- [84] A. G. Frøseth, P. M. Derlet und H. Van Swygenhoven, *Advanced Engineering Materials*, 71, 16-20, 2005.
- [85] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim und S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie*, 121, 62-108, 2009.
- [86] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Heidelberg: Steinkopff-Verlag, 1997.
- [87] Müller, R. H., *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, Praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation*, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996.
- [88] S. Chen und K. Kimura, *Langmuir*, 15, 1075-1082, 1999.
- [89] M. Yamamoto und M. Nakamoto, *Chemistry letters*, 32, 452-453, 2003.
- [90] M. Bardají, P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret und A. Laguna, *Chemical Communications*, 6, 598-599, 2002.
- [91] J. R. Heath, C. M. Knobler und D. V. Leff, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 189-197, 1997.
- [92] D. V. Leff, L. Brandt und J. R. Heath, *Langmuir*, 12, 4723-4730, 1996.
- [93] X. M. Li, M. R. de Jong, K. Inoue, S. Shinkai, J. Huskens und D. N. Reinhoudt, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1919-1923, 2001.
- [94] K. Aslan und V. H. Pérez-Luna, *Langmuir*, 18, 6059-6065, 2002.
- [95] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft und R. W. Murray, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 1906-1911, 1998.
- [96] C. A. Waters, A. J. Mills, K. A. Johnson und D. J. Schiffrin, *Chemical Communications*, 4, 540-541, 2003.
- [97] A. B. Mayer und J. E. Mark, *European polymer journal*, 34, 103-108, 1998.
- [98] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall und P. Yang, *Angewandte Chemie*, 116, 3759-3763, 2004.
- [99] G. B. Kauffman, *Gold bulletin*, 18, 69-78, 1985.
-

- [100] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, 145-181, 1857.
- [101] P. P. Edwards und J. M. Thomas, *Angewandte Chemie*, 119, 5576-5582, 2007.
- [102] H. Siedentopf und R. Zsigmondy, *Annalen der Physik*, 315, 1-39, 1902.
- [103] G. Mie, *Annalen der Physik*, 330, 377-445, 1908.
- [104] J. Turkevich, P. C. Stevenson und J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55-75, 1951.
- [105] K. Vijaya Sarathy, G. U. Kulkarni und C. N. R. Rao, *Chemical Communications*, 6, 537-538, 1997.
- [106] F. Kirchner und R. Zsigmondy, *Annalen der Physik*, 320, 573-595, 1904.
- [107] R. Zsigmondy, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 96, 265-288, 1916.
- [108] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao und G. C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, 107, 668-677, 2003.
- [109] L. M. Liz-Marzán, *Langmuir*, 22, 32-41, 2006.
- [110] N. R. Jana, L. Gearheart und C. J. Murphy, *Langmuir*, 17, 6782-6786, 2001.
- [111] S. Link und M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 4212-4217, 1999.
- [112] D. K. Smith und B. A. Korgel, *Langmuir*, 24, 644-649, 2008.
- [113] S. Link und M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 8410-8426, 1999.
- [114] S. Link, M. B. Mohamed und M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 3073-3077, 1999.
- [115] N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare und C. J. Murphy, *Langmuir*, 18, 922-927, 2002.
- [116] H.-H. Perkampus, *UV-Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1986.
- [117] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2001.
- [118] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [119] Zetasizer Nano Series user manual, Malvern Instruments, 2004.
- [120] T. L. Doane, C. H. Chuang, R. J. Hill und C. Burda, *Accounts of chemical research*, 45, 317-326, 2011.
- [121] J. Thomas und T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker*, Wien: Springer-Verlag, 2013.
- [122] S. A. Aseyev, P. M. Weber und A. A. Ischenko, *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 3, 30-53, 2013.
- [123] R. Gruehn und R. Roß, *Chemie in unserer Zeit*, 21, 194-206, 1987.
- [124] M. von Ardenne, *Zeitschrift für Physik*, 109, 553-572, 1938.
- [125] J. H. Fendler, *Membrane mimetic chemistry*, New York: Wiley, 1982.
- [126] R. Langer, *Science*, 249, 1527-1533, 1990.
- [127] D. Hubert, M. Jung und A. L. German, *Advanced Materials*, 12, 1291-1294, 2000.
- [128] D. M. Vriezema, M. C. Aragonès, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan und R. J. M. Nolte, *Chemical Reviews*, 105, 1445-1490, 2005.
-

- [129] G. M. Chow, M. A. Markowitz, R. Rayne, D. N. Dunn und A. Singh, *Journal of colloid and interface science*, 183, 135-142, 1996.
- [130] M. A. Markowitz, D. N. Dunn, G. M. Chow und J. Zhang, *Journal of colloid and interface science*, 210, 73-85, 1999.
- [131] D. Robertson, B. Tiersch, S. Kosmella und J. Koetz, *Journal of colloid and interface science*, 305, 345-351, 2007.
- [132] J. Eastoe, M. J. Hollamby und L. Hudson, *Advances in colloid and interface science*, 128, 5-15, 2006.
- [133] J. Baier, J. Koetz, S. Kosmella, B. Tiersch und H. Rehage, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8612-8618, 2007.
- [134] I. Capek, *Advances in colloid and interface science*, 110, 49-74, 2004.
- [135] M. A. López-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. G. Rio und J. R. Leis, *Current opinion in colloid & interface science*, 9, 264-278, 2004.
- [136] R. A. Caruso, M. Giersig, F. Willig und M. Antonietti, *Langmuir*, 14, 6333-6336, 1998.
- [137] C. F. J. Faul, M. Antonietti, H. P. Hentze und B. Smarsly, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212, 115-121, 2003.
- [138] F. Gröhn, G. Kim, B. J. Bauer und E. J. Amis, *Macromolecules*, 34, 2179-2185, 2001.
- [139] A. Köth, D. Appelhans, D. Robertson, B. Tiersch und J. Koetz, *Soft Matter*, 7, 10581-10584, 2011.
- [140] N. Schulze, D. Appelhans, B. Tiersch und J. Koetz, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 326-332, 2014.
- [141] Y. Y. Chieng und S. B. Chen, *Journal of colloid and interface science*, 354, 226-233, 2011.
- [142] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad und M. Sastry, *Biotechnology progress*, 22, 577-583, 2006.
- [143] C. S. Ah, Y. J. Yun, H. J. Park, W. J. Kim, D. H. Ha und W. S. Yun, *Chemistry of materials*, 17, 5558-5561, 2005.
- [144] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Y. Li und Y. Xia, *Langmuir*, 22, 8563-8570, 2006.
- [145] N. Schulze, C. Prietzel und J. Koetz, *Colloid and Polymer Science*, 294, 1297-1304, 2016.
- [146] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang und M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8717-8720, 2003.
- [147] A. Courty, A. I. Henry, N. Goubet und M. P. Pileni, *Nature materials*, 6, 900-907, 2007.
- [148] Y. Xiong, A. R. Siekkinen, J. Wang, Y. Yin, M. J. Kim und Y. Xia, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2600-2602, 2007.
- [149] J. Zeng, X. Xia, M. Rycenga, P. Henneghan, Q. Li und Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 244-249, 2011.
- [150] Y. Sun und Y. Xia, *Advanced Materials*, 15, 695-699, 2003.
- [151] M. Maillard, S. Giorgio und M. P. Pileni, *Advanced Materials*, 14, 1084-1086, 2002.
- [152] P. Jiang, J. J. Zhou, R. Li, Y. Gao, T.-L. Sun, X.-W. Zhao, Y.-J. Xiang und S.-S. Xie, *Journal of Nanoparticle Research*, 8, 927-934, 2006.
- [153] C. Lofton und W. Sigmund, *Advanced Functional Materials*, 15, 1197-1208, 2005.
-

- [154] B. Rodríguez-González, I. Pastoriza-Santo und L. M. Liz-Marzán, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 11796-11799, 2006.
- [155] S. C. Laza, N. Sanson, C. Sicard-Roselli, A. Aghedu und B. Palpant, *Particle & Particle Systems Characterization*, 30, 584-589, 2013.
- [156] S. Hong, J. A. I. Acapulco Jr., H.-J. Jang, A. S. Kulkarni und S. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, 1737-1742, 2014.
- [157] D. Seo und H. Song, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 18210-18211, 2009.
- [158] L. Scarabelli, M. Coronado-Puchau, J. J. Giner-Casares, J. Langer und L. M. Liz-Marzán, *ACS nano*, 8, 5833-5842, 2014.
- [159] W. Ding, J. Lin, K. Yao, J. W. Mays, M. Ramanathan und K. Hong, *Journal of Materials Chemistry B*, 1, 4212-4216, 2013.
- [160] S. E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Copley und Y. Xia, *Accounts of chemical research*, 41, 1587-1595, 2008.
- [161] N. Schulze und J. Koetz, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38, 1073-1078, 2017.
- [162] P. R. Sajanlal, C. Subramaniam, P. Sasanpour, B. Rashidian und T. Pradeep, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2108-2113, 2010.
- [163] F. Zhang, J. Zhu, H.-Q. An, J.-J. Li und J.-W. Zhao, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 568-580, 2016.
- [164] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao und C. B. Murray, *Nano letters*, 13, 765-771, 2013.
- [165] W. Liu, D. Liu, Z. Zhu, B. Han, Y. Gao und Z. Tang, *Nanoscale*, 6, 4498-4502, 2014.
- [166] J. P. Novak, C. Nickerson, S. Franzen und D. L. Feldheim, *Analytical chemistry*, 73, 5758-5761, 2001.
- [167] N. R. Jana, *Chemical Communications*, 15, 1950-1951, 2003.
- [168] K. Park, H. Koerner und R. A. Vaia, *Nano letters*, 10, 1433-1439, 2010.
- [169] F. Liebig, R. M. Sarhan, C. Prietzel, A. Reinecke und J. Koetz, *RSC Advances*, 6, 33561-33568, 2016.
- [170] F. Liebig, A. F. Thünemann und J. Koetz, *Langmuir*, 32, 10928-10935, 2016.
- [171] I. Ahmad, H. J. W. Zandvliet und E. S. Kooij, *Langmuir*, 30, 7953-7961, 2014.
-