

Institut für Chemie  
Arbeitsgruppe Prof. J. Koetz

---

**Abtrennung und Charakterisierung von  
Polyelektrolyt-modifizierten Nanopartikeln**

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

**eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam**

**von  
Karina Lemke**

**Potsdam, April 2013**



Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6813/>  
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-68133](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-68133)  
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-68133>

## ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der Dissertation ist die größen- und eigenschaftsoptimierte Synthese und Charakterisierung von anorganischen Nanopartikeln in einer geeigneten Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsion. Das Hauptziel bildet dabei die Auswahl einer geeigneten Mikroemulsion, zur Synthese von kleinen, stabilen, reproduzierbaren Nanopartikeln mit besonderen Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit wurde in zwei Hauptteile gegliedert. Der erste Teil befasst sich mit der Einmischung von unterschiedlichen Polykationen (lineares Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) (**PDADMAC**) und verzweigtes Poly (ethylenimin) (**PEI**)) in verschiedene, auf unterschiedlichen Tensiden (**CTAB** - kationisch, **SDS** - anionisch, **SB** - zwitterionisch) basierenden, Mikroemulsionssysteme. Dabei zeigt sich, dass das Einmischen der Polykationen in die Wassertröpfchen der Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsion prinzipiell möglich ist. Der Einfluss der verschiedenen Polykationen auf das Phasenverhalten der W/O Mikroemulsion ist jedoch sehr unterschiedlich. In Gegenwart des kationischen Tensids führen die repulsiven Wechselwirkungen mit den Polykationen zu einer Destabilisierung des Systems, während die ausgeprägten Wechselwirkungen mit dem anionischen Tensid in einer deutlichen Stabilisierung des Systems resultieren. Für das zwitterionische Tensid führen die moderaten Wechselwirkungen mit den Polykationen zu einer partiellen Stabilisierung.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz der unterschiedlichen, Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen als Templatphase für die Herstellung verschiedener, anorganischer Nanopartikel.

Die CTAB-basierte Mikroemulsion erweist sich dabei als ungeeignet für die Herstellung von CdS Nanopartikeln, da zum einen nur eine geringe Toleranz gegenüber den Reaktanden vorhanden ist (Destabilisierungseffekt) und zum anderen das Partikelwachstum durch den Polyelektrolyt-Tensid-Film nicht ausreichend begrenzt wird. Zudem zeigt sich, dass eine Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion nicht möglich ist.

---

Die SDS-basierten Mikroemulsionen, erweisen sich als geeignete Templatphase zur Synthese kleiner anorganischer Nanopartikel (3 – 20 nm). Sowohl **CdS Quantum Dots**, als auch **Gold Nanopartikel** konnten erfolgreich in der Mikroemulsion synthetisiert werden, wobei das verzweigte PEI einen interessanten Templat-Effekt in der Mikroemulsion hervorruft. Als deutlicher Nachteil der SDS-basierten Mikroemulsionen offenbaren sich die starken Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und den Polyelektrolyten während der Aufarbeitung der Nanopartikel aus der Mikroemulsion. Dabei erweist sich die Polyelektrolyt-Tensid-Komplexbildung als hinderlich für die Redispergierung der CdS Quantum Dots in Wasser, so dass Partikelaggregation einsetzt.

Die SB-basierten Mikroemulsionen erweisen sich als günstige Templatphase für die Bildung von größen- und eigenschaftsoptimierten Nanopartikeln (< 4 nm), wobei insbesondere eine Modifizierung mit PEI als ideal betrachtet werden kann. In Gegenwart des verzweigten PEI gelang es erstmals ultrakleine, fluoreszierende **Gold Cluster** (< 2 nm) in einer SB-basierten Mikroemulsion als Templatphase herzustellen. Als besonderer Vorteil der SB-basierten Mikroemulsion zeigen sich die moderaten Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Tensid und den Polyelektrolyten, welche eine anschließende Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion unter Erhalt der Größe und ihrer optischen Eigenschaften ermöglichen. In der redispergierten wässrigen Lösung gelang somit eine Auftrennung der PEI-modifizierten Partikel mit Hilfe der asymmetrischer Fluss Feldflussfraktionierung (**aF FFF**). Die gebildeten Nanopartikel zeigen interessante optische Eigenschaften und können zum Beispiel erfolgreich zur Modifizierung von Biosensoren eingesetzt werden.

---

## ABSTRACT

This work is focused on the formation, recovery and characterisation of inorganic nanoparticles in a tailor-made polycation-modified reverse microemulsion. The main aim is the choice of an adequate microemulsion for the synthesis of small, uniform, reproducible nanoparticles with special characteristics.

The first part is focused on the incorporation of two different polycations, low molecular weight linear poly(diallyldimethylammonium chloride) (**PDADMAC**) and low molecular weight branched poly(ethyleneimine) (**PEI**) in different surfactant-based (**CTAB** – cationic, **SDS** – anionic, **SB** - zwitterionic) w/o microemulsions. In principle the incorporation of the polycations in the small water droplets is possible, but the influence of the polycations on the phase behaviour is different. Repulsive interactions induce a destabilisation of the w/o microemulsion for cationic surfactant CTAB, while the distinctive interactions between the anionic surfactant SDS and the polycations induce an extension of the phase range and a considerable stabilisation. In case of zwitterionic surfactant SB a partial destabilisation can be observed, according to the lower interactions with the polycations.

The second part is focused on the formation of different, inorganic nanoparticles in these polyelectrolyte-modified reverse microemulsions as a template phase.

The CTAB-based microemulsion is not adequate for the formation of CdS nanoparticles, according to the low tolerance towards the reactants (destabilisation effect). Furthermore the particle growth cannot be limited by the surfactant-polycation-film and a recovery of the nanoparticles from the microemulsion is not possible.

The results show that the SDS-based quaternary template phase consisting of water, toluene-pentanol (1:1), and the anionic surfactant SDS in presence of PEI or PDADMAC can be successfully used for the synthesis of polymer capped inorganic nanoparticles (3 – 20 nm). CdS quantum dots, as well as gold nanoparticles are successfully synthesised in the microemulsion droplets. Especially PEI acts as a reducing and stabilizing agent and shows an additional, interesting template effect in the microemulsion. Unfortunately a recovery of

---

the nanoparticles without a particle aggregation is not possible due to the strong surfactant polycation interactions, which lead to polycation-surfactant complexes.

The SB-based microemulsion can be successfully used as a tailor-made polycation-modified reverse microemulsion for the formation of small, uniform nanoparticles (< 4 nm) with special characteristics. Especially a modification with PEI is optimal and for the first time small, fluorescent **gold cluster** (< 2 nm) can be synthesised in a SB-based microemulsion as template phase. The results show that the electrostatic interactions between the polycation and the surfactant are of high relevance especially in the solvent evaporation and redispersion process. That means only in the case of moderate polycation-surfactant interactions a redispersion of the polymer capped particles without problems of aggregation is possible and the size and characteristics are unchanged in the redispersed solution. By means of asymmetric flow field flow fractionation (**af-fff**) it becomes possible to separate the two cluster fractions from each other as well as from the nanoparticle fraction with diameter > 5 nm. This opens a way to use the nanoparticles with their interesting, optical characteristics in different new fields of application for example for modification of biosensors.

---

## DANKSAGUNGEN

An dieser Stelle möchte ich mich von Herzen bei all denjenigen bedanken, die dazu beigetragen haben, dass ich das Projekt „Promotion“ in Angriff genommen habe.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. J. Koetz für die Möglichkeit meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen und für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, das mir eindrucksvoll gezeigt hat, dass das Zitat „*There's plenty of room at the bottom*“ noch immer Bestand hat. Ich möchte ihm insbesondere für seine fachliche Unterstützung und die stetige Diskussionsbereitschaft danken, die das positive Fortschreiten dieser Arbeit maßgeblich beeinflusst haben.

Außerdem danke ich Dr. B. Tiersch, Dr. C. Prietzel und S. Rüstig für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die während meiner Promotionszeit angefertigt wurden.

Bei Prof. H.G. Löhmannsröben bedanke ich mich für die Möglichkeit, die spektroskopischen Untersuchungen in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können.

Ich bedanke mich bei Prof. U. Wollenberger und T. Zeng für die Verwendung der Nanopartikel zur Modifizierung von Biosensoren und die anschließende Charakterisierung dieser Systeme.

Mein besonderer Dank gilt den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG Kolloidchemie, insbesondere A. Köth, M. Fechner, O. Rojas, N. Schulze und Dr. S. Kosmella, für die zahlreichen Diskussionen, ihre stetige Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei meinen Freunden bedanke ich mich für die notwendigen Ablenkungen zwischendurch.

Schließlich möchte ich mich von ganzen Herzen bei meiner Familie bedanken, die immer an meinen Erfolg geglaubt hat und mich in jeglicher Hinsicht unterstützt hat. Ich danke meinem Lebensgefährten für seine bedingungslose Unterstützung und sein scheinbar grenzenloses Verständnis während dieser Zeit. Ohne euch alle wäre ich nicht so weit gekommen.

---

Die Ergebnisse dieser Dissertation wurden bzw. werden in Kürze in folgender Form veröffentlicht:

- K. Lemke, J. Koetz, "Polycation capped CdS quantum dots synthesized in reverse microemulsions", *J. Nanomater.* 2012 (2012) ID 478153.
  - K. Lemke, C. Prietzel, J. Koetz, "Fluorescent gold clusters synthesized in a poly(ethyleneimine) modified reverse microemulsion", *J. Colloid Interface Sci.* 394 (2013) 141-146.
  - T. Zeng, S. Frasca, O. Rojas, K. Lemke, J. Koetz, S. Leimkühler, U. Wollenberger, "Efficient direct bioelectrocatalysis of human sulfite oxidase with retained domain mobility after immobilization on conductive nanoparticles", will be submitted.
-

---

<b>I. EINLEITUNG UND ZIELE DER ARBEIT</b>	<b>1</b>
<b>1. MIKROEMULSIONEN</b>	<b>2</b>
1.1. <i>Definition und Struktur von Mikroemulsionen</i>	2
1.2. <i>Anwendungsmöglichkeiten und chemische Reaktionen in Mikroemulsionen</i>	5
1.3. <i>Literatur</i>	7
<b>2. POLYELEKTROLYTE</b>	<b>9</b>
2.1. <i>Definitionen, Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Polyelektrolyten</i>	9
2.2. <i>Poly (ethylenimin)</i>	11
2.3. <i>Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)</i>	12
2.4. <i>Literatur</i>	13
<b>3. NANOPARTIKEL</b>	<b>15</b>
3.1. <i>Allgemeines</i>	15
3.2. <i>Gold (Au) Nanopartikel</i>	17
3.2.1. <i>Historie</i>	17
3.2.2. <i>Eigenschaften von Gold (Au) Nanopartikeln</i>	18
3.3. <i>Halbleiter-Nanopartikel</i>	21
3.3.1. <i>Allgemeines</i>	21
3.3.2. <i>Quantum-Size Effekt</i>	22
3.4. <i>Herstellung von Nanopartikeln in Mikroemulsionen</i>	23
3.5. <i>Literatur</i>	24
<b>4. ZIELE DER ARBEIT</b>	<b>28</b>
<b>II. POLYELEKTROLYT-MODIFIZIERTE MIKROEMULSIONEN</b>	<b>30</b>
<b>5. PHASENVERHALTEN CTAB-BASIERENDER MIKROEMULSIONEN</b>	<b>32</b>
5.1. <i>PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion</i>	33

---

---

5.2.	<i>PEI-modifizierte Mikroemulsion</i>	34
5.3.	<i>Zusammenfassung</i>	35
<b>6.</b>	<b>PHASENVERHALTEN SDS-BASIERTER MIKROEMULSIONEN</b>	<b>37</b>
6.1.	<i>PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion</i>	37
6.2.	<i>PEI-modifizierte Mikroemulsion</i>	38
6.3.	<i>Zusammenfassung</i>	38
<b>7.</b>	<b>PHASENVERHALTEN SB-BASIERTER MIKROEMULSIONEN</b>	<b>40</b>
7.1.	<i>PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion</i>	41
7.2.	<i>PEI-modifizierte Mikroemulsion</i>	43
7.3.	<i>Zusammenfassung</i>	45
<b>8.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>47</b>
<b>9.</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>51</b>
<b>III.</b>	<b>HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN POLYELEKTROLYT-MODIFIZIERTEN MIKROEMULSIONEN</b>	<b>52</b>
<b>10.</b>	<b>HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN CTAB-BASIERTEN MIKROEMULSIONEN</b>	<b>54</b>
10.1.	<i>Herstellung von Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikeln</i>	54
10.2.	<i>Zusammenfassung</i>	58
<b>11.</b>	<b>HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN SDS-BASIERTEN MIKROEMULSIONEN</b>	<b>59</b>
11.1.	<i>Herstellung von Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikeln</i>	59
11.2.	<i>Herstellung von Gold (Au) Nanopartikeln</i>	68
11.3.	<i>Zusammenfassung</i>	74

---

---

<b>12. HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN SB-BASIERTEN MIKROEMULSIONEN</b>	<b>77</b>
12.1. <i>Herstellung von Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikeln</i>	77
12.2. <i>Herstellung von Gold (Au) Nanopartikeln</i>	96
12.3. <i>Herstellung von Bariumsulfat (BaSO<sub>4</sub>) Nanopartikeln</i>	109
12.4. <i>Zusammenfassung</i>	111
<b>13. ANWENDUNG VON POLYELEKTROLYT-MODIFIZIERTEN NANOPARTIKELN</b>	<b>113</b>
<b>14. LITERATUR</b>	<b>116</b>
<b>IV. EXPERIMENTELLE AUSFÜHRUNGEN</b>	<b>118</b>
<b>15. CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN</b>	<b>118</b>
<b>16. PHASENDIAGRAMME DER MIKROEMULSIONEN</b>	<b>129</b>
<b>17. HERSTELLUNG DER NANOPARTIKEL</b>	<b>129</b>
17.1. <i>Herstellungsprozess in den Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen</i>	129
17.2. <i>Redispergierungsprozess der Polyelektrolyt-modifizierten Nanopartikel</i>	131
<b>18. CHEMIKALIEN</b>	<b>131</b>
<b>19. LITERATUR</b>	<b>133</b>
<b>V. ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>134</b>
<b>ANHANG I</b>	<b>I</b>
<i>UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in den unmodifizierten Mikroemulsionen</i>	I

---

---

<b>ANHANG II</b>	<b>II</b>
<i>Posterpräsentationen und Vortrag</i>	<i>II</i>
<b>ANHANG III</b>	<b>III</b>
<i>Strukturformeln der verwendeten Chemikalien</i>	<i>III</i>
<b>ANHANG IV</b>	<b>V</b>
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>V</i>

---



## I. EINLEITUNG UND ZIELE DER ARBEIT

Die Anfänge der Nanotechnologie werden oft auf das Jahr 1959 datiert, beginnend mit dem Physiker Richard Feynman und seinem Vortrag an der Universität Berkeley (USA) mit dem Titel „*There's plenty of room at the bottom*“ („Ganz unten ist eine Menge Platz“). Seit dem hat die Nanotechnologie stetig an Bedeutung gewonnen und ist zu einer der wichtigsten Technologien geworden, welche bereits auf sehr vielen Anwendungsgebieten etabliert ist. So findet sie beispielsweise Anwendung in der Medizin, der Optik und Katalyse, in der Automobil- und Kosmetikindustrie, der Computerindustrie sowie in der Solar- und Brennstoffzellentechnik. Die Ursache für das besondere Interesse liegt in der Größe der Nanomaterialien, welche zwischen 1 und 100 nm groß sind. Anders als bei makroskopischen Materialien weisen diese Materialien eine relativ große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen auf und besitzen daher besondere Eigenschaften, welche sie deutlich von größeren Partikeln unterscheiden. Die Nanotechnologie beeinflusst daher nicht nur die Chemie sondern auch die Physik, die Biologie, die Informatik sowie die, für diese Arbeit relevante, Kolloid- und Materialwissenschaft und bietet weiterhin das Potential für zahlreiche neue Forschungsansätze und Entwicklungsmöglichkeiten.

Der Part der Einleitung soll einen Überblick geben, über die Thematiken, welche dieser Forschungsarbeit zu Grunde liegen. Die drei Hauptabschnitte geben Informationen über Mikroemulsionen, Polyelektrolyte, sowie Eigenschaften und Herstellung von Nanopartikeln.

Abschließend werden Hauptaugenmerk und Ziel der Arbeit, insbesondere bezogen auf die kontrollierte Nanopartikelbildung in Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen, zusammengefasst.

---

## 1. MIKROEMULSIONEN

### 1.1. *Definition und Struktur von Mikroemulsionen*

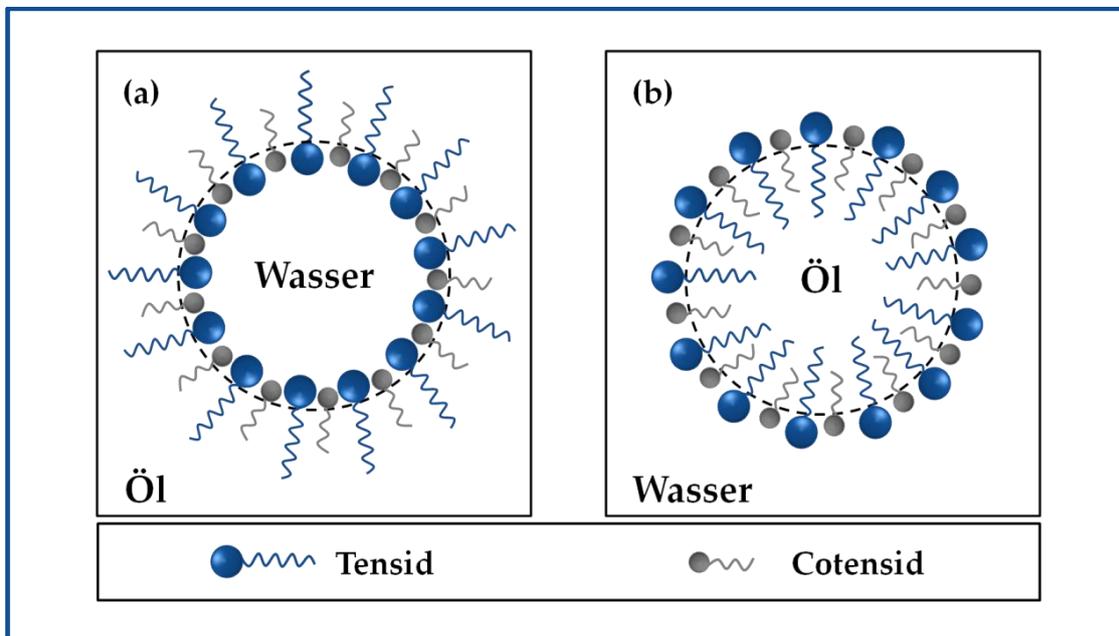
Ein fein verteiltes Gemisch zweier nicht miteinander mischbarer Phasen wird als Emulsion bezeichnet. Dabei liegt eine Phase (dispergierte Phase) tröpfchenförmig in der zweiten Phase (kontinuierliche Phase) vor, wobei es sich bei der einen Komponente in der Regel um ein Öl handelt und bei der zweiten Komponente um Wasser. Um eine Stabilisierung dieser Emulsionen zu erreichen und somit die Koaleszenz der Emulsionströpfchen und die damit einhergehende makroskopische Phasentrennung zu verhindern, werden grenzflächenaktive Substanzen in das System eingebracht. Diese amphiphilen Tensidmoleküle ordnen sich an der Grenzfläche der Phasen an und schützen diese.

Aufgrund der Tröpfchengröße und der Art der Stabilität unterscheidet man zwischen Makroemulsionen und Mikroemulsionen. Bei Makroemulsionen, mit einer Tröpfchengröße  $> 1 \mu\text{m}$ , handelt es sich um kinetisch stabilisierte Systeme, während Mikroemulsionen thermodynamisch stabilisiert sind und eine Tröpfchengröße zwischen 2 – 20 nm aufweisen.

Als Mikroemulsionen, wobei dieser Begriff bereits 1959 von Schulman et al. geprägt wurde<sup>[1]</sup>, bezeichnet man demnach optisch klare, isotrope, thermodynamisch stabile Mehrkomponentensysteme, bestehend aus einer Ölkomponente, Wasser, einem Tensid und in vielen Fällen einem Cotensid<sup>[2-4]</sup>. Ein weiterer Unterschied der Mikroemulsion zur Makroemulsion besteht in der spontanen Bildung dieser, ohne dass Energie eingebracht werden muss. Dies kann nur erreicht werden, indem die Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten Öl und Wasser herabgesetzt und somit die Grenzflächenenergie abgesenkt wird<sup>[5]</sup>. Dies wird durch die grenzflächenaktiven Tenside hervorgerufen, wobei die Cotenside zu einer zusätzlichen Absenkung der Grenzflächenenergie führen.

Strukturell betrachtet bestehen Mikroemulsionen demnach aus fein verteilten Tröpfchen einer Phase in einer zweiten kontinuierlichen Phase, mit einer Tensidschicht an der Grenzfläche. Man unterscheidet dabei verschiedene Arten von Mikroemulsionen, je nachdem ob die Ölkomponente oder Wasser im Überschuss vorliegen. Bei einer Wasser-in-

Öl (W/O) Mikroemulsion (Abbildung 1.1-1 (a)) handelt es sich um feinverteilte Wassertröpfchen in einer kontinuierlichen Ölphase, während bei einer Öl-in-Wasser (O/W) Mikroemulsion (Abbildung 1.1-1 (b)) feinverteilte Öltröpfchen in einer kontinuierlichen Wasserphase vorliegen.

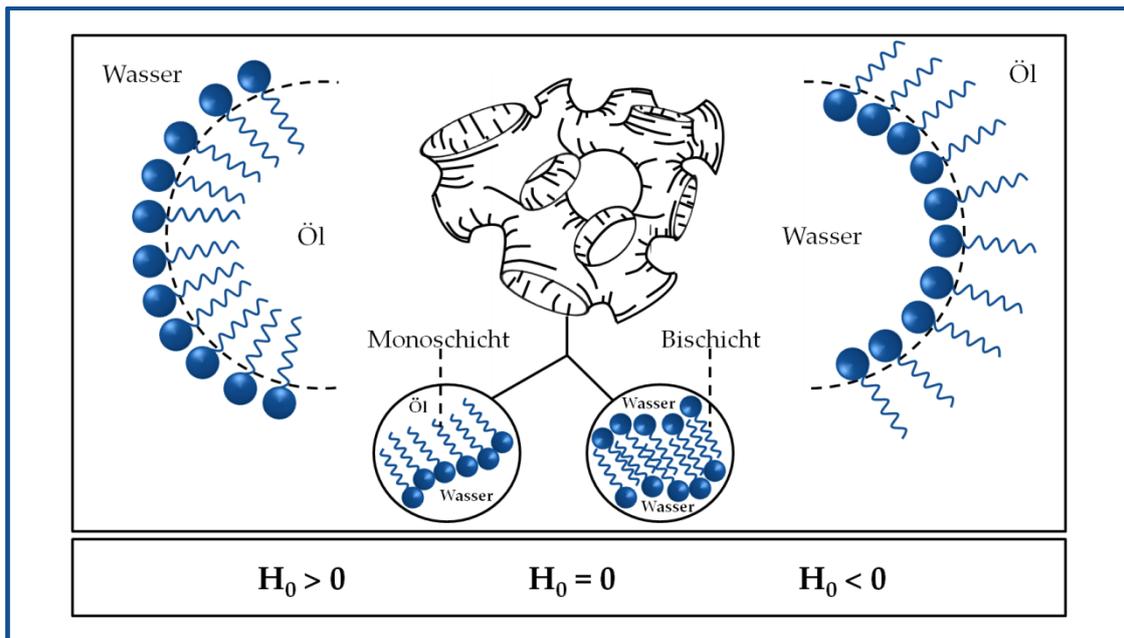


**Abbildung 1.1-1:** Schematische Darstellung einer Wasser-in-Öl (a) bzw. Öl-in-Wasser (b) Mikroemulsion.

Die Wasser-in-Öl Mikroemulsion wird ebenfalls als inverse Mikroemulsion, bzw.  $L_2$  Phase bezeichnet, während für die Öl-in-Wasser Mikroemulsion auch die Bezeichnung  $L_1$  Phase üblich ist.

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von Mikroemulsionen ist die spontane Krümmung des Tensidfilms  $H_0$  an der Grenzfläche, welche sowohl vom Tensid als auch von der Phasenzusammensetzung abhängig ist<sup>[6-8]</sup>. Insbesondere das Cotensid verändert die spontane Krümmung des Tensidfilms, da es sich zwischen den Tensidmolekülen anlagert. Es werden drei Bereiche für den Krümmungswert deklariert, welche eine Einteilung der Mikroemulsionsarten ermöglichen. Liegt eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion vor, ist die Krümmung in Richtung der Wasserphase ausgerichtet und  $H_0$  ist negativ ( $H_0 < 0$ ). Für den Fall einer Öl-in-Wasser Mikroemulsion ist  $H_0$  positiv ( $H_0 > 0$ ) und die Krümmung ist in Richtung der Ölkomponente gerichtet. Für den dritten Krümmungswert  $H_0 = 0$  wird eine weitere Art, die bikontinuierliche Mikroemulsion, beschrieben. Die Ausbildung einer

solchen Struktur tritt bei etwa gleichen Mengen an Öl und Wasser auf, wobei die beiden Komponenten nicht mehr in räumlich eng begrenzten Domänen vorliegen<sup>[9]</sup>. Es bilden sich Ausdehnungen unbegrenzter Kanäle, welche aufgrund der Selbstorganisation der Tensidmoleküle als Mono- oder Bilschicht an der Grenzfläche stabilisiert werden (Abbildung 1.1-2). Diese, von Scriven<sup>[10]</sup> erstmals beschriebene schwammartige Struktur, wurde von Strey und Jahn<sup>[11]</sup> mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen bewiesen.

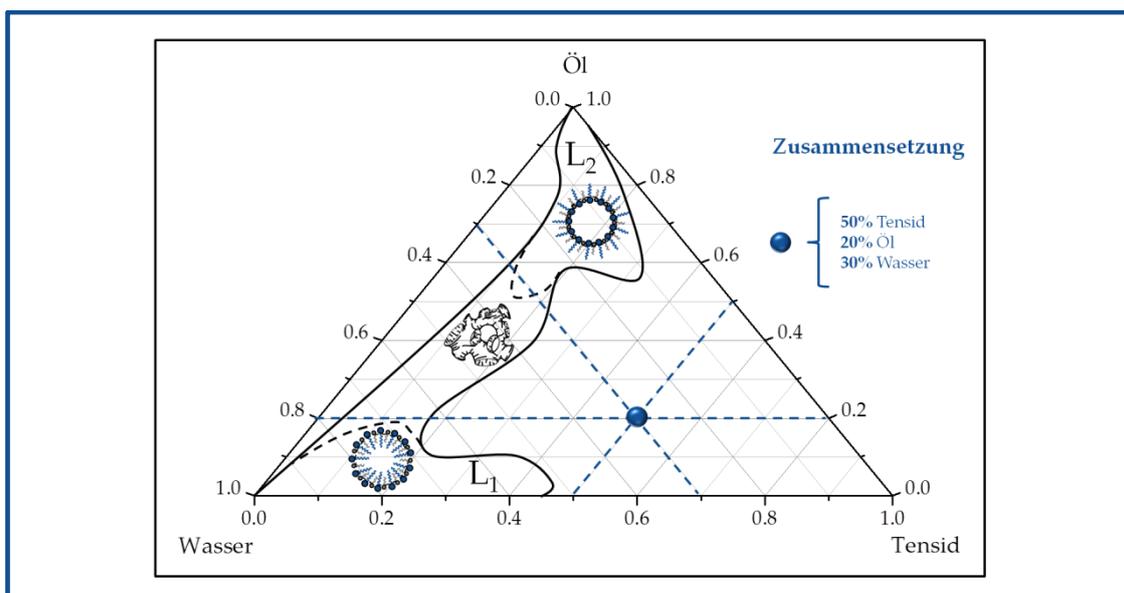


**Abbildung 1.1-2:** Schematische Darstellung der Mikroemulsionsarten in Abhängigkeit von der spontanen Krümmung des Tensidfilms  $H_0$ .

Wie bereits erwähnt, spielen Tenside bei der Bildung von Mikroemulsionen eine wesentliche Rolle. Diese lassen sich entsprechend dem Ladungszustand ihrer Kopfgruppe in anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside einteilen. Um jedoch die Eigenschaften der Tenside und damit ihren Einfluss auf die Mikroemulsionen besser quantifizieren zu können, wird der **HLB** (Hydrophilic Lipophilic Balance) - Wert nach Griffin herangezogen<sup>[12]</sup>. Er beschreibt das Gleichgewicht zwischen der hydrophilen Kopfgruppe und des hydrophoben Kohlenwasserstoffrestes eines Tensids, ist jedoch lediglich als Richtgröße zu betrachten, welche die bevorzugte Löslichkeit in Öl oder Wasser angibt. Des Weiteren lassen sich über den Packungsparameter, welcher von Israelachvili definiert wurde, Rückschlüsse über die Krümmung des Tensidfilms schließen und resultierende Strukturen abschätzen<sup>[13]</sup>.

Zur Veranschaulichung des Phasenbereiches von Mikroemulsionen dienen Phasendiagramme, wobei in der Regel das Gibbs'sche Dreieck zur Darstellung genutzt wird<sup>[14]</sup>. Dabei handelt es sich um ein Zustandsdiagramm bei konstanten Temperatur- und Druckverhältnissen, wobei ternäre Mischungen (Tensid/Öl/Wasser) als Dreieck und quaternäre Mischungen (Tensid/Öl/Wasser/Cotensid) in Form eines Tetraeders dargestellt werden. Das quaternäre System lässt sich jedoch ebenfalls als Dreieck, als „pseudo-ternäres“ System, darstellen, wenn das Verhältnis zwischen zwei Komponenten, in der Regel Öl und Cotensid, konstant gewählt wird<sup>[15]</sup>.

Abbildung 1.1-3 zeigt ein ternäres Phasendiagramm in welchem die Bereiche der Mikroemulsion schematisch dargestellt sind, wobei jeder Ecke jeweils eine Komponente (Tensid, Öl, Wasser) zugeordnet wird. Ebenfalls in der Abbildung erkennbar ist, dass die definierte Zusammensetzung eines Punktes im Phasendiagramm ermittelt werden kann, indem parallel zu den Seiten Geraden gezogen werden.



**Abbildung 1.1-3:** Schematische Darstellung des Mikroemulsionsbereiches in einem ternären Phasendiagramm.

## 1.2. Anwendungsmöglichkeiten und chemische Reaktionen in Mikroemulsionen

Mikroemulsionen zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften aus und finden auf sehr vielen verschiedenen Gebieten Anwendung. Da Mikroemulsionen sowohl Wasser als auch Öl als Komponente enthalten, besitzen sie sehr gute

Lösungseigenschaften für sowohl polare als auch unpolare Substanzen. Sie werden daher als vielversprechende Systeme für Reinigungsmittel eingesetzt, wobei sich die niedrige Grenz- und Oberflächenspannung von Mikroemulsionen ebenfalls als hilfreich erweist<sup>[16,17]</sup>. Weiterhin finden Mikroemulsionen in der Medizin und in der Pharmazie vielseitige Anwendungen<sup>[17]</sup>. Besonders in der Pharmazie ist das Interesse an Mikroemulsionen in den letzten Jahren stark angestiegen, da sie eine gute Wirksamkeit als potente Drug-delivery Systeme zeigen. Sie werden als „Nanotabletten“ bzw. „Nanokapseln“ eingesetzt um eine gesteuerte Wirkstofffreisetzung zu erreichen<sup>[18]</sup>. Außerdem sind Mikroemulsionen als Blutersatzstoffe bekannt<sup>[19]</sup>, werden jedoch ebenso in der Kosmetikbranche<sup>[20,21]</sup>, sowie für Pflanzenschutzmittel<sup>[16,22]</sup> verwendet. Bereits seit Anfang der siebziger Jahre ist eine der bekanntesten Applikationen in der tertiären Erdölförderung etabliert. Beim sogenannten „Tensid-Fluten“ werden Mikroemulsionen eingesetzt um Restbestände des Erdöls aus den Gesteinsschichten der Erdölquelle zu extrahieren<sup>[4,20,23]</sup>.

Ein ebenfalls sehr wichtiges Gebiet stellt die Anwendung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium für verschiedene chemische Reaktionen dar. Diese beeinflussen den Reaktionsmechanismus und können die Reaktionskinetik verändern. So werden Mikroemulsionen unter anderem erfolgreich als alternatives Reaktionsmedium in der Phasentransferkatalyse, sowie bei photochemischen und elektrochemischen Reaktionen eingesetzt<sup>[24,25]</sup>. Weiterhin oftmals in der Literatur beschrieben ist die Polymerisation von Monomertröpfchen in Mikroemulsionen, die sogenannte Emulsionspolymerisation, zum Beispiel bei der Polymerisation von Styren<sup>[4,17,26]</sup>.

Insbesondere der Gebrauch von Mikroemulsionen als „Nanoreaktoren“ erweist sich als erfolgreiches Anwendungsgebiet. Die definierten Tröpfchen der Mikroemulsion werden genutzt, um maßgeschneiderte anorganische Partikel im Nanometerbereich zu synthetisieren<sup>[27-30]</sup>. In Abschnitt 3.3. wird detailliert auf dieses Verfahren eingegangen.

---

### 1.3. Literatur

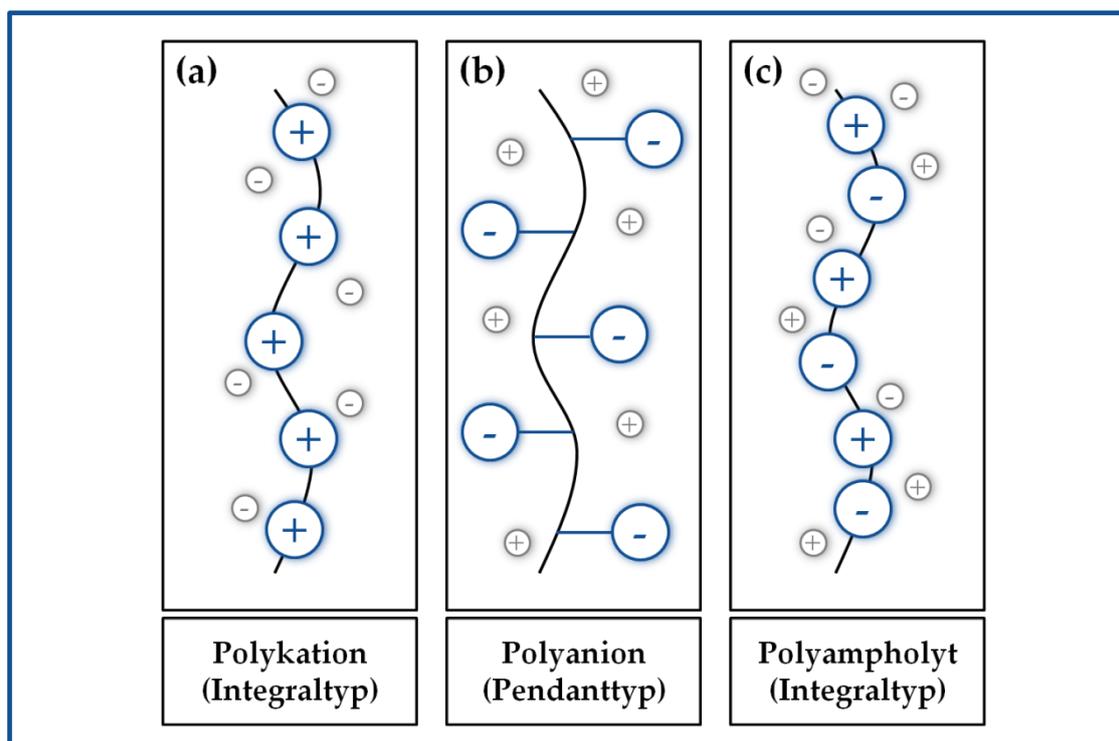
- [1] Schulman J.H., Stoeckenius W., Prince L.M., *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1677 .
  - [2] Langevin D., *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 255.
  - [3] Prince L.M., *Microemulsions*, Ed. Academic, New York (1977).
  - [4] Shah D.O., *Micelles, Microemulsions and Monolayers*, Science and Technology Marcel Dekker, New York (1998).
  - [5] Hunter R.J., *Foundations of Colloid Science Vol.2*, Oxford University Press (1989).
  - [6] Evans D.F., Wennerström H., *The Colloidal Domain where physics, chemistry, biology and technology meet*, VCH Publishers (1994).
  - [7] Helfrich W., *Z. Naturforsch. C* 28 (1973) 693.
  - [8] Strey R., *Colloid Polymer Sci.* 272 (1994) 1005.
  - [9] Candau F., Leong Y.S., Pouyet G., Candau S.J., *J. Colloid Interface Sci.* 101 (1984) 167.
  - [10] Scriven, L.E., *Nature* 263 (1976) 123.
  - [11] Jahn W., Strey R., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2294.
  - [12] Griffin W.C., *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1 (1949) 311.
  - [13] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 72 (1976) 1525.
  - [14] Roozeboom H.W.B., *Z. Phys. Chem.* 15 (1894) 145.
  - [15] Kahlweit M., *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C.* 95 (1999) 89.
  - [16] Kumar P., Mittal K.L., *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New York (1999).
  - [17] Solans C., Kunieda H., *Industrial Applications of Microemulsions*, Marcel Dekker, New York (1997).
  - [18] Kreuter J., *Colloidal Drug Delivery Systems*, Marcel Dekker, New York (1994).
  - [19] Cecutti C., Novelli A., Rico I., Lattes A., *J. Disp. Sci. Tech.* 11 (1990) 115.
  - [20] Paul B.K., Satay P.M., *Curr. Sci.* 80 (2001) 990.
  - [21] Shinoda K., Shibata Y., Lindmann B., *Langmuir* 9 (1993) 1254.
  - [22] Prince L.M., *Microemulsions: Theory and Practice*, Academic Press, New York (1977).
  - [23] Gilje E., Sonesson L., Hollberg P.E., Holmberg K., Svennberg S., *Norwegian Patent* 170411 / 17097 (1992).
-

- 
- [24] Mackay R.A., *Colloids Surf. A* 82 (1994) 1.
- [25] Sjoblom J., Lindberg R., Friberg S.E., *Adv. Colloid Interface Sci.* 95 (1996) 125.
- [26] Salamone J.C., *Polymeric Materials Encyclopedia* 6, CRC Press, Boca Raton (1996).
- [27] Capek I., *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 49.
- [28] Lopez-Quintela M.A., Tojo C., Blanco M.C., Rio L.G., Leis J.R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 264.
- [29] Eastoe J., Warne B., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 800.
- [30] Uskokovic V., Drogenik M., *Surf. Rev. Lett.* 12 (2005) 239.
-

## 2. POLYELEKTROLYTE

### 2.1. Definitionen, Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Polyelektrolyten

Polymere, die seiten- oder kettenständig ionische Gruppen tragen werden als Polyelektrolyte bezeichnet<sup>[1]</sup>. Um eine mikroskopische Elektroneutralität zu erhalten ist eine äquivalente Menge an Gegenionen in der Nähe dieser sogenannten Makroionen vorhanden. Zur Klassifizierung von Polyelektrolyten können verschiedene Einteilungsmöglichkeiten herangezogen werden. So werden sie zum einen in natürliche, wie DNA oder geladene Polysaccharide, und synthetische Polyelektrolyte, wie Polystyrolsulfonat oder Polyacrylsäure unterteilt. Des Weiteren sind modifizierte natürliche Polyelektrolyte, wie ionische Cellulose-Derivate, zu erwähnen. Zum anderen können sie entsprechend der Ladung ihrer kovalent gebundenen ionischen Gruppe unterschieden werden<sup>[2]</sup>.



**Abbildung 2.1-1:** Klassifizierung von Polyelektrolyten entsprechend der Ladung ihrer ionischen Gruppen.

So erfolgt die Einteilung in Polyanionen, Polykationen und Polyampholyte, welche am Makromolekül sowohl positive als auch negative Ladungen tragen. (Abbildung 2.1-1). Weiterhin dient die geometrische Lage der ionischen Gruppen zur Klassifizierung von

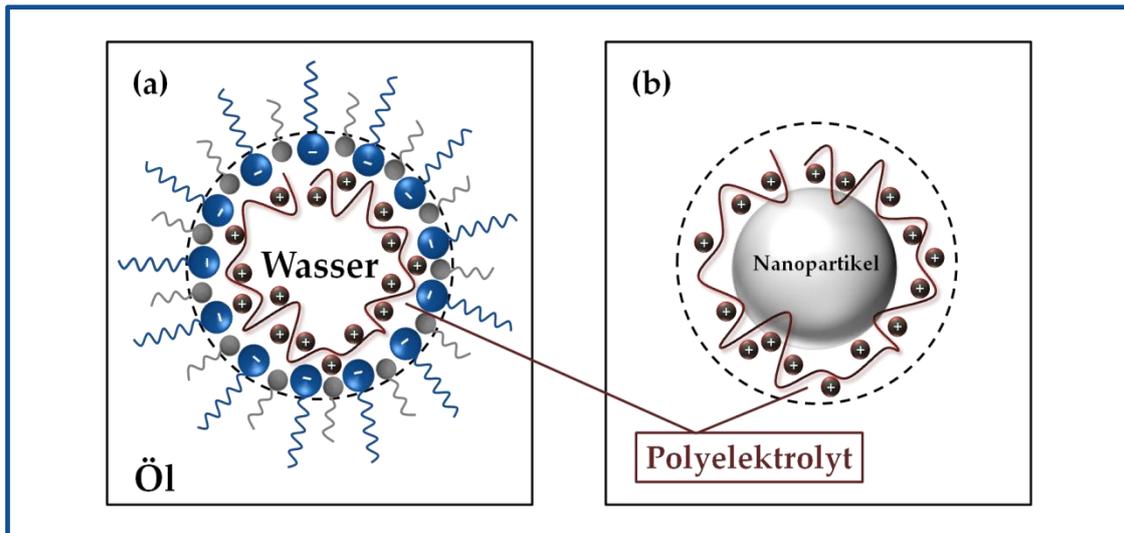
Polyelektrolyten, indem in den Integraltyp, mit kettenständigen (Abbildung 2.1-1 (a) und (c)) und den Pendanttyp, mit seitenständigen ionischen Gruppen (Abbildung 2.1-1 (b)), unterschieden wird.

Polyelektrolyte stellen aufgrund ihrer vielseitigen Strukturmöglichkeiten und ihrer Eigenschaften, unter anderem ihrer Löslichkeit in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln, eine besondere Klasse der Polymere dar. Eine charakteristische Eigenschaft von Polyelektrolyten ist ihre Acidität, aufgrund derer sie sich in starke und schwache Polyelektrolyte einteilen lassen. So dissoziieren starke Polyelektrolyte im Wässrigen unabhängig vom pH-Wert zu Makroionen und Gegenionen, während bei schwachen Polyelektrolyten der Dissoziationsgrad vom pH-Wert abhängig ist. Des Weiteren spielt die Verteilung der Ladungsdichte und die Art des Gegenions eine wichtige Rolle bei der Charakteristik der Polyelektrolyteigenschaften. So beeinflusst die Art des Gegenions und die geometrische Lage der ionischen Gruppen unter anderem die Löslichkeit der Polyelektrolyte.

Es gibt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für Polyelektrolyte, basierend auf ihrer großen Variabilität. So werden sie in der Industrie zur Papierherstellung genutzt, ebenso als Flockungsmittel in der Wasseraufbereitung. Des Weiteren finden sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten in der Medizin und Pharmazeutischen Branche, unter anderem zur Herstellung von Nanokapseln<sup>[3-5]</sup>.

Ein weiteres Gebiet von besonderem Interesse ist die Modifizierung von Mikroemulsionen mit Polyelektrolyten<sup>[6-9]</sup>. Wie bereits in der Literatur beschrieben beeinflussen diese die Größe der Tröpfchen<sup>[10-12]</sup>, die Tröpfchen-Tröpfchen Wechselwirkungen<sup>[13-15]</sup> sowie die Stabilität<sup>[16]</sup> und Flexibilität<sup>[17,18]</sup> der Tröpfchengrenzfläche, aufgrund der Bildung von Polyelektrolyt-Tensid Komplexen. Sie stabilisieren demnach den Tensidfilm aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen der Tensidkopfgruppe mit dem Polyelektrolyt (Abbildung 2.1-2 (a)). Aufgrund dessen beeinflussen Polyelektrolyte sowohl die Stabilität, als auch die Struktur und das Phasenverhalten von Mikroemulsionen<sup>[19-23]</sup>.

---



**Abbildung 2.1-2:** Schematische Darstellungen einer Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsion (a), sowie der elektrosterischen Stabilisierung von Nanopartikeln mittels Polyelektrolytadsorption (b).

Des Weiteren werden Polyelektrolyte bei der Synthese von Nanopartikeln verwendet, sowohl in wässrigen Lösungen als auch in Mikroemulsionssystemen. Dadurch wird sowohl eine sterische, als auch eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel erzielt, die diese vor Aggregation und Koagulation schützen<sup>[23,24]</sup>. In Abbildung 2.1-2 (b) ist eine solche, sogenannte elektrosterische Stabilisierung von Nanopartikeln, dargestellt.

## 2.2. Poly (ethylenimin)

Das kationische Poly (ethylenimin) (PEI) ist ein wasserlösliches Polymer, das aufgrund seiner Reaktivität in vielen industriellen Prozessen Anwendung findet. Es wird unter anderem in Deutschland von der BASF-AG Ludwigshafen unter dem Handelsnamen Lupasol® hergestellt, wobei es als Mischung verzweigter Polymere mit unterschiedlichen Molmassen vorliegt. Es sind unterschiedliche Molmassen, von niedermolekular bis hochmolekular, erhältlich. Die Synthese erfolgt als eine Ringöffnungspolymerisation von Aziridin (Ethylenimin) unter Säurekatalyse mit kationischen Initiatoren. Es kommt zu hochverzweigten Polymeren, welche primäre, sekundäre und tertiäre Amine in einem Verhältnis von 1:2:1 besitzen. Ebenso kann PEI als lineare Struktur vorliegen, jedoch ist lineares PEI wirtschaftlich unbedeutend. Zum einen aufgrund der hohen Kosten bei der Herstellung und zum anderen da es ausschließlich als niedermolekulares PEI synthetisiert werden kann. Die Synthese erfolgt in diesem Fall als säurekatalysierte Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazolinen mit anschließender Hydrolyse<sup>[25]</sup>.

PEI weist eine hohe Basizität auf und die kationischen Eigenschaften hängen vom Protonierungsgrad ab. Aufgrund der Aminogruppen zeigt Poly (ethylenimin) eine hohe Reaktivität.

Speziell in der Papierindustrie wird PEI für eine Reihe von Anwendungen genutzt. Unter anderem wird es zur Erhöhung der Papierfestigkeit, zur Verbesserung von Füll- und Farbstoffprozessen und zur Klärung der Abwässer, welche bei der Papierherstellung anfallen, verwendet. Weitere Anwendungen findet PEI in Flockungs-, Rost- und Schmiermitteln. Außerdem wird es zur Qualitätsverbesserung von Druckerfarben und in Klebstoffen verwendet<sup>[26]</sup>.

### 2.3. *Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)*

Nicht nur aufgrund der vielseitigen Einsatzgebiete zählt Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) zu den Polykationen mit großer technischer Bedeutung, sondern auch wegen des einfachen Syntheseweges und der Stabilität des Monomers. Die Synthese erfolgt mittels freier radikalischer Cyclopolymerisation von Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) in Gegenwart eines Initiators. Bereits 1957 wurden erstmals entsprechende Ergebnisse zur Cyclopolymerisationen von DADMAC von Butler et al. veröffentlicht<sup>[27]</sup>, jedoch wurde bisher nur wenig über die Kinetik und den Mechanismus veröffentlicht. Die konventionelle freie radikalische Polymerisation von DADMAC begrenzt jedoch die Anwendbarkeit, zum Beispiel im Hinblick auf komplexere makromolekulare Strukturen und ein eng verteiltes Molekulargewicht. PDADMAC wird meist als hochmolekulares Polymer mit einer breiten Molmassenverteilung hergestellt. Die erfolgreiche Polymerisation von niedermolekularem PDADMAC mit einer engeren Molmassenverteilung gelang jedoch Jäger et al. indem unter speziellen Polymerisationsbedingungen gearbeitet wurde<sup>[28,29]</sup>. Unter anderem wird bei hoher Initiator- und niedriger Monomerkonzentration gearbeitet, während die Polymerisationszeit niedrig gewählt wird. Dies hat jedoch niedrige Ausbeuten zur Folge.

Oft wird PDADMAC als Modellpolymer auf dem Gebiet der Polyelektrolytforschung eingesetzt, unter anderem in Bezug auf Wechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Polymeren oder Kolloiden.

---

Ebenso wie für PEI liegt eines der Hauptanwendungsgebiete von PDADMAC in der Papierherstellung. Der starke Polyelektrolyt dissoziiert unabhängig vom pH-Wert und wird daher zur Fixierung von anionischen Störstoffen bei der Papierherstellung genutzt. Außerdem findet es Anwendung als Flockungshilfsmittel in der Wasser- und Abwasserbehandlung<sup>[3,4]</sup>.

#### 2.4. Literatur

- [1] Elias H.G., *Makromoleküle*, Wiley-VCH, (1999).
  - [2] Koetz J., Kosmella S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2007).
  - [3] Göthlich A., Koltzenburg S., Schornick G., *Chem. Unserer Zeit* 39 (2005) 262.
  - [4] Schuster Ch., Koetz J., Kulicke W.M., Parker S., Bohm N., Jaeger W., *Acra hydrochim. hydrobiol.* 25 (1997) 1.
  - [5] Borchard-Tuch C., *Chem. Unserer Zeit* 39 (2005) 67.
  - [6] Bagger-Jorgensen H., Olsson U., Iliopoulos I., Mortensen K., *Langmuir* 13 (1997) 5820.
  - [7] Lianos P., *Phys. Chem.* 100 (1996) 5155.
  - [8] Plucinski P., Reitmeir J., *Colloids Surf. A* 122 (1997) 75.
  - [9] Beitz T., Koetz J., Friberg S.E., *Progr. Colloid Polym. Sci.* 111 (1998) 100.
  - [10] Suarez M.J., Levy H., Lang J., *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9808.
  - [11] Lianos P., Modes S., Staikos G., Brown W., *Langmuir* 8 (1992) 1054.
  - [12] Papoutsis D., Lianos P., Brown W., *Langmuir* 10 (1994) 3402.
  - [13] Gonzalez-Blanco C., Rodriguez L.J., Velazquez M.M., *Langmuir* 13 (1997) 1938.
  - [14] Kabalnov A., Olsson U., Thuresson K., Wennerström H., *Langmuir* 10 (1994) 4509.
  - [15] Suarez M.J., Lang J., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4626.
  - [16] Meier W., *Langmuir* 12 (1996) 1188.
  - [17] Lal J., Auvray L., *J. Phys. II* 4 (1994) 2119.
  - [18] De Gennes P.G., Taupin C., *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2294.
  - [19] Huse D., Liebler S., *J. Phys. (Paris)* 49 (1988) 605.
  - [20] Andelman D., Cates M.E., Roux D., Safran S.A., *J. Phys. Chem.* 87 (1987) 7229.
  - [21] Wennestroem H., Olsson U., *Langmuir* 9 (1993) 365.
  - [22] Porte G., Appell J., Bassereau P., Marignan J., *J. Phys. (Paris)* 50 (1989) 1335.
-

- 
- [23] Hervé P., Roux D., Bellocq A.M., Nallet F., Gulik-Krzywicki T., *J. Phys. II* 3 (1993) 1255.
- [24] Pugh T.L., Heller W.J., *Polym. Science* 47 (149) (1960) 219.
- [25] Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, (1985).
- [26] Akasaki I., in Salamone J. C. (Ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, New York, (1996) 6124.
- [27] Butler G.B., Angelo R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3128.
- [28] Jaeger W., Hahn M., Wandrey Ch., Seehaus F., Reinisch G., *J. Macromol. Sci.-Chem.* A2 (1984) 593.
- [29] Dautzenberg H., Görnitz E., Jaeger W., *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1561.
-

### 3. NANOPARTIKEL

#### 3.1. Allgemeines

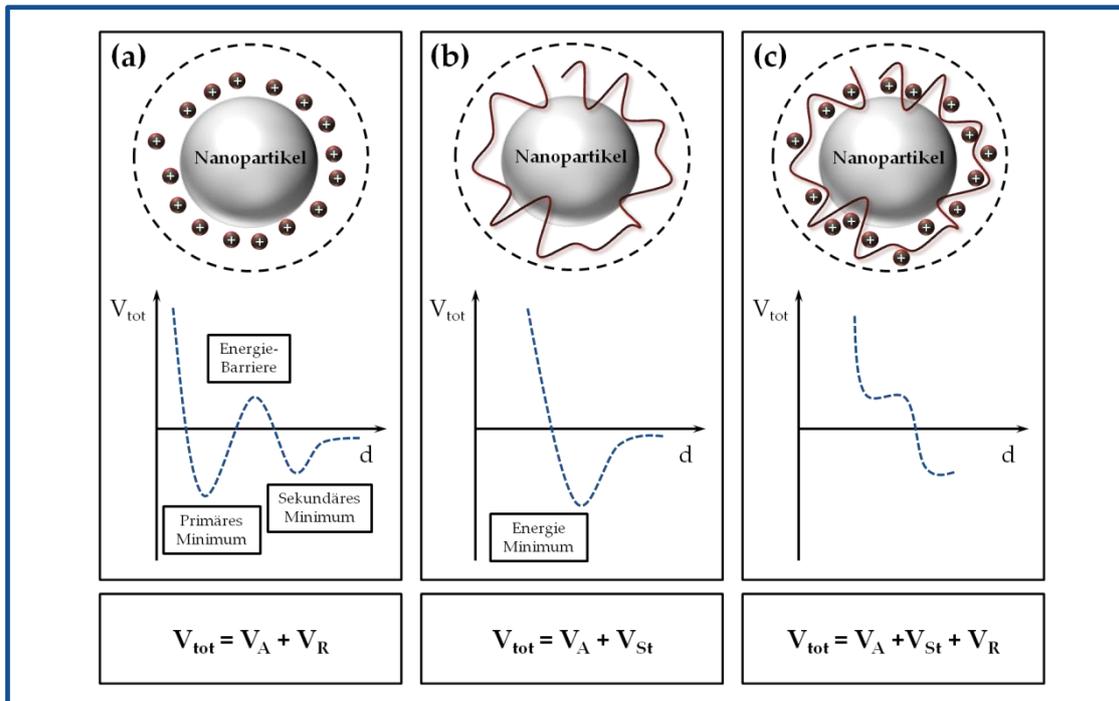
Die Vorsilbe „nano“ leitet sich aus dem altgriechischen „nanos“ ab und bedeutet so viel wie „der Zwerg“ oder „zwerghaft“. Die Größe von Nanopartikeln liegt typischerweise zwischen der von Molekülen (~ 0,1 nm) und größeren Festkörperstrukturen (> 1000 nm). Aufgrund dieser reduzierten Größe befindet sich eine große Anzahl Atome auf der Partikeloberfläche und nicht in der Volumenphase, da diese Partikel ein größeres Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen aufweisen. Die Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheiden sich daher signifikant von den Festkörpereigenschaften und werden als mesoskopische Eigenschaften bezeichnet<sup>[1]</sup>. Man unterscheidet zwischen physikalischen mesoskopischen Eigenschaften und physiko-chemischen mesoskopischen Eigenschaften. Die Plasmonenresonanz für Metall-Nanopartikel, sowie der „Quantum-Size“ Effekt für Halbleiter-Nanopartikel zählen zu den physikalischen mesoskopischen Eigenschaften, da sie intrinsische Materialeigenschaften sind und von der Kristallstruktur abhängen. Zu den physiko-chemischen mesoskopischen Eigenschaften gehören Phänomene, die mit der Oberfläche der Nanopartikel zu tun haben, unter anderem die kolloidalen Eigenschaften.

Größe, Form und Oberfläche von Nanopartikeln beeinflussen demnach ihre optischen, magnetischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften, was zu einer Vielzahl von Untersuchungen und Anwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln führt<sup>[2-4]</sup>. So finden Nanopartikel unter anderem in elektronischen<sup>[5-7]</sup>, optischen und elektro-optischen Bauelementen<sup>[8-10]</sup>, in Biosensoren<sup>[11-13]</sup> und in der Pharmazeutik<sup>[14,15]</sup> Anwendung.

Eine besondere Herausforderung stellt die kontrollierte und reproduzierbare Synthese definierter Partikelgrößen und -verteilungen, sowie Partikelformen, dar. Es werden verschiedene Methoden zur Synthese von Nanopartikeln eingesetzt, unter anderem klassische Reduktionen von Metallsalzen<sup>[16-18]</sup>, ebenso wie photochemische Reaktionen<sup>[19,20]</sup>. Jedoch sind diese Nanopartikel häufig instabil. Aus diesem Grund werden Stabilisatoren zugesetzt, unter anderem Citrate, Tenside, Polymere wie Poly(vinylpyrrolidon), Poly(ethylenglykol) und deren Copolymere, Amine, Thioether oder Thiole, welche die

---

Nanopartikel elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch stabilisieren<sup>[21-24]</sup>. Die Stabilisierungsarten können mit Hilfe einer Energie-Abstands-Funktion beschrieben werden, wobei sich diese aus der Überlagerung der Anziehungs- und Abstoßungskräfte ergibt<sup>[25,26]</sup>. In Abbildung 3.1-1 sind die Energie-Abstands-Funktionen, ebenso wie die verschiedenen Stabilisierungsarten schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.1-1:** Schematische Darstellung der Energie-Abstands-Funktionen für die drei Stabilisierungsarten von Nanopartikeln: (a) elektrostatisch, (b) sterisch, (c) elektrosterisch ( $V_{\text{tot}} =$  Gesamtenergie,  $V_A =$  Van der Waals-Anziehungsenergie,  $V_R =$  Elektrostatische Abstoßungsenergie,  $V_{\text{St}} =$  Sterische Abstoßungsenergie,  $d =$  Abstand).

Entsprechend der klassischen DLVO-Theorie, nach Derjagin, Landau, Verwey und Overbeek benannt, ergibt sich für eine elektrostatische Stabilisierung (a) eine Energie-Abstands-Funktion mit einem primären und einem sekundären Minimum, getrennt durch eine Energiebarriere. Am Punkt des sekundären Minimums sind kolloidale Systeme kinetisch stabil. Ist die Energiebarriere jedoch nicht ausreichend hoch wird das kolloidal instabile primäre Minimum erreicht, was eine irreversible Koagulation zur Folge hat. Bei einer sterischen Stabilisierung (b), beispielsweise mit der Hilfe von Polymeren, ergibt sich ein Energieminimum für die Energie-Abstands-Funktion bei einem Abstand, welcher der doppelten Dicke der Adsorptionsschicht gleichzusetzen ist. Demnach hängt die Stabilität solcher Systeme von der Dicke und Dichte der Adsorptionsschicht ab. Im Falle einer

elektrosterischen Stabilisierung (c), hervorgerufen durch Polyelektrolyte, ergibt sich die Energie-Abstands-Funktion als Summe aller drei Energien.

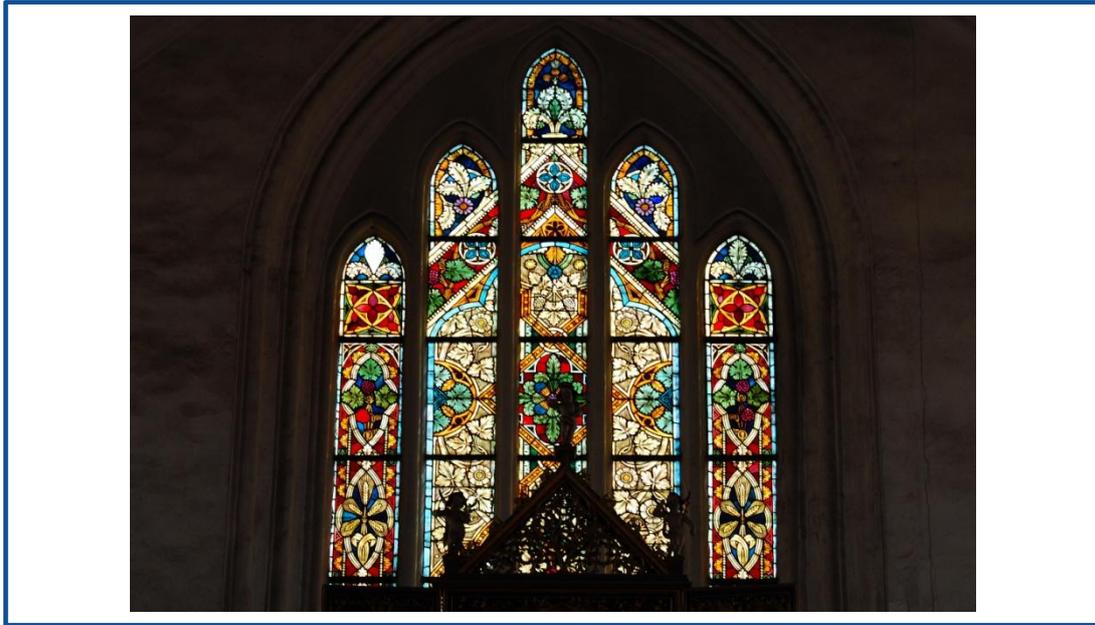
Ein weiterer Syntheseweg besteht in der Nutzung einer Templatphase, um ein kontrolliertes Wachstum der Nanopartikel zu gewährleisten. So werden Nanopartikel in Blockcopolymermizellen<sup>[27,28]</sup>, polymeren Mikrogelen<sup>[29,30]</sup> oder Dendrimeren<sup>[31,32]</sup> hergestellt, die alle Reaktionsräume im Nanometerbereich aufweisen. Speziell die Verwendung einer W/O Mikroemulsion als Nanoreaktor stellt eine vielversprechende Möglichkeit zur kontrollierten Nanopartikelbildung dar<sup>[33-36]</sup>.

### 3.2. *Gold (Au) Nanopartikel*

#### 3.2.1. Historie

Die Verwendung von kolloidalem Gold ist bereits sehr lange bekannt und lässt sich bis auf die Antike zurückführen. So findet man bereits im 7. Jahrhundert v. Chr. erste Überlieferungen des Gold-Purpurs. Im Mittelalter nutzten die Alchemisten „trinkbares Gold“ als Heilmittel und betrachteten es als „Elixier des Lebens“. Die erste Abhandlung über heilende Goldsole von Antonii geht auf das Jahr 1618 zurück<sup>[37]</sup>, wobei viele weitere in den nächsten Jahren folgten<sup>[38-40]</sup>. Des Weiteren wurden die kolloidalen Goldlösungen zur Rotfärbung von Gläsern, dem sogenannten Goldrubinglas, verwendet. Außerdem wurden im Mittelalter sowohl Gold als auch Silber bei der Glasherstellung beigemischt, um eine Rot- bzw. Gelbfärbung von Fenstern in Kirchen und Kathedralen zu erreichen (Abbildung 3.2.1-1). Noch heute wird Goldrubin in der Glasfärberei verwendet.

M. Faraday verfasste 1857 die erste wissenschaftliche Abhandlung über kolloidale Goldlösungen, in der über die Reduktion von Goldchloridionen mit Phosphor in CS<sub>2</sub> berichtet wurde<sup>[41]</sup>. Darin wurde über die Bildung einer tiefroten Goldsole und ihrer farblichen Veränderung berichtet.



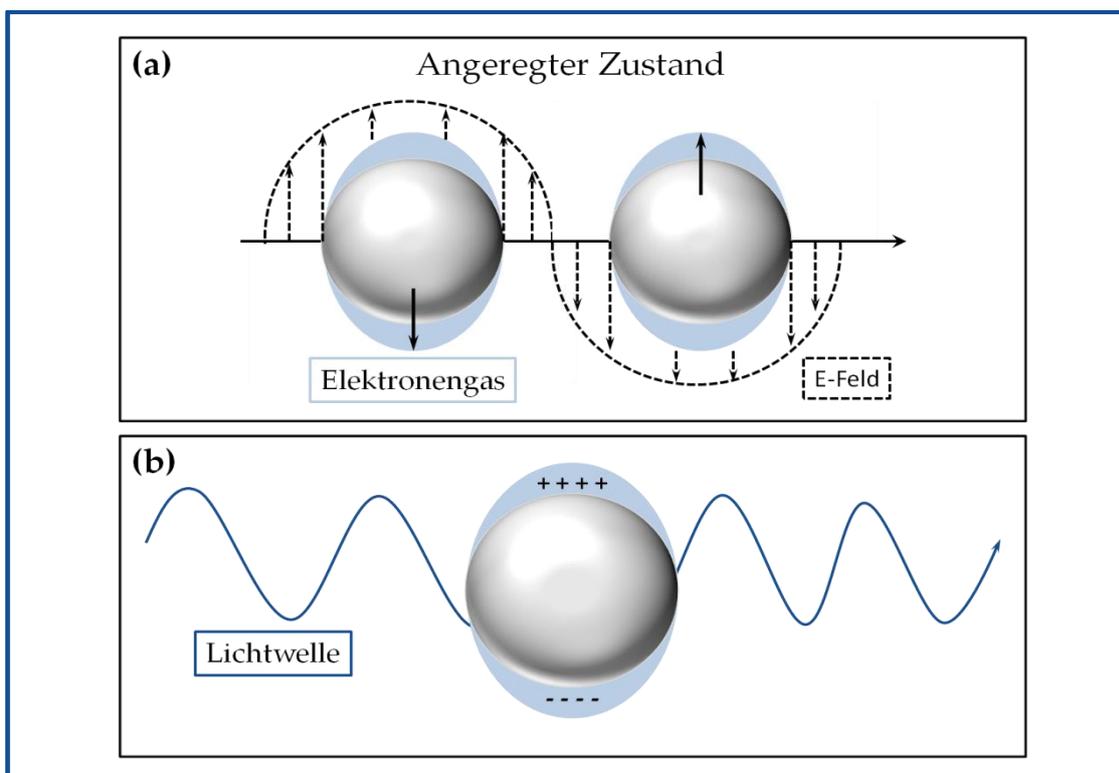
*Abbildung 3.2.1-1:* Glasfenster in der St. Marien Kirche in Wittstock/Dosse. © Kristin Gerhard

Die Herstellung von kolloidalem Gold erfolgt auch heute noch über eine Reduktion von Goldchloridionen, jedoch werden unterschiedlichste Reduktionsmittel eingesetzt. So finden sowohl Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Acetylen und Phosphor Anwendung, ebenso Tannin, Harnsäure, Citronensäure, Oxalsäure oder Natriumborhydrid<sup>[42,43]</sup>. Dabei stellt die Verwendung von Citronensäure als Reduktionsmittel, nach einem Verfahren von Turkevich<sup>[44]</sup>, eines der häufigsten Verfahren zur Reduktion dar. Weiterhin sind heute auch Polyelektrolyte zur Reduktion bekannt, wobei diese sowohl als Reduktionsmittel fungieren, wie auch zur Stabilisierung der Partikel beitragen.

### 3.2.2. Eigenschaften von Gold (Au) Nanopartikeln

Kolloidale Goldlösungen weisen charakteristische Farben in einem Farbspektrum von ockerbraun, rubinrot über rotviolett bis hin zu blau auf. Bereits der Chemiker R. Zsigmondy konnte beobachten, dass die charakteristische Färbung von kolloidalen Goldlösungen einer Farbveränderung unterliegt, wenn diese nicht ausreichend stabilisiert sind<sup>[45,46]</sup>. Somit verändern sich die optischen Eigenschaften des kolloidalen Goldes, während es dem Prozess der Koagulation unterliegt. Die Ursache liegt in der Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gold Nanopartikel von der Größe der Partikel<sup>[47,48]</sup>. So unterscheiden sich sowohl der Schmelzpunkt als auch die elektronischen Eigenschaften der Gold Nanopartikel ganz wesentlich von denen der Festkörper- bzw. Bulk-

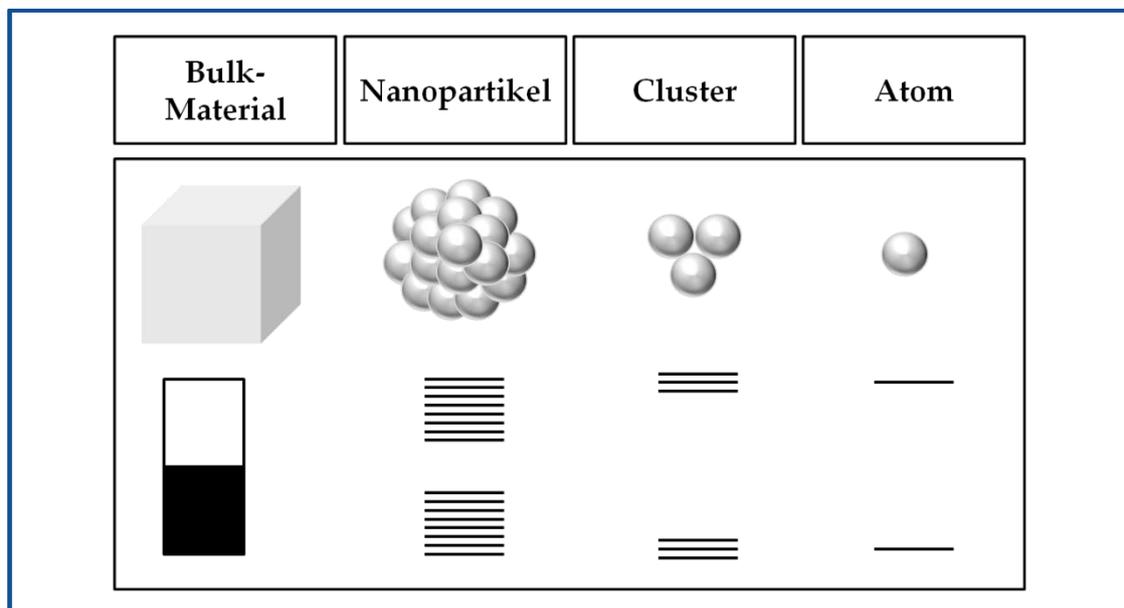
Materialeigenschaften<sup>[49]</sup>. Dennoch gehören die optischen Eigenschaften der Gold Nanopartikel zu den bekanntesten größenabhängigen Eigenschaften. Im Detail ist der Effekt der **Plasmonenresonanz** für die charakteristischen Farben von Goldlösungen verantwortlich. Die grundlegende Beschreibung dieses Phänomens geht auf G. Mie zurück, der 1908 erstmals eine Beschreibung der Oberflächen-Plasmonenresonanz auf der Grundlage der Maxwell-Gleichungen für Wechselwirkungen von Licht und kleinen sphärischen Partikeln veröffentlichte<sup>[50]</sup>. Entsprechend der Drude-Theorie, welche die klassische, kinetische Gastheorie auf Metalle überträgt, werden im Folgenden die Elektronen im Metall als Elektronengas betrachtet<sup>[51,52]</sup>. Werden die Goldpartikel mit sichtbarem Licht bestrahlt, kommt es zu einer Schwingung des Elektronengases (Plasmonenresonanz) relativ zum Kristallgitter, wobei das Elektronengas gegenüber den fixen, positiv geladenen Atomrümpfen verschoben wird (Abbildung 3.2.2-1 (a)). Dies hat eine Ladungstrennung der positiven und negativen Ladungen und eine damit verbundene Polarisierung der Partikel zur Folge (Abbildung 3.2.2-1 (b))<sup>[53]</sup>.



**Abbildung 3.2.2-1:** Schematische Darstellungen der Anregung des Elektronengases von Metallnanopartikeln (a) und die daraus resultierende Polarisierung (b).

Plasmonenresonanz tritt bei Gold Nanopartikeln bei einer Wellenlänge von 525 nm auf wenn die Partikelgröße bei 20 nm liegt. Die starke Resonanz wird demnach durch den Gelb- und Grünanteil des Lichtes hervorgerufen und die kolloidale Goldlösung erscheint in diesem Fall rubinrot. Bei größeren Partikeln (ca. 100 nm) verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen und die Farbe wechselt ins bläuliche. Demnach wird die Lage des Resonanzmaximums von der Größe der Partikel, ebenso jedoch von der Partikelform und Oberflächenbeschaffenheit, genauso wie vom Umgebungsmedium beeinflusst.

Weitere elektronische Effekte, die in der Literatur wesentlich seltener diskutiert werden als die Plasmoneneffekte, können neue Eigenschaften bei ultrakleinen Partikeln hervorrufen. So ändern sich die optischen Eigenschaften bei sehr kleinen Nanopartikeln, in der Regel als **Cluster** bezeichnet, und es sind diskrete Zustände mit besonders starker Fluoreszenz zu beobachten. Diese Cluster verhalten sich wie molekulare Spezies<sup>[54,55]</sup>. Während bei Gold Nanopartikeln die beschriebene Schwingung des Elektronengases zur Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge führt, spielen bei Gold Clustern andere Effekte eine Rolle. So trennt sich die kontinuierliche Bandenstruktur und es bilden sich diskrete Energieniveaus der Elektronen aus (Abbildung 3.2.2-2)<sup>[56]</sup>.



**Abbildung 3.2.2-2:** Schematische Darstellungen der Änderung von Valenz- und Leitungsband vom Bulk-Material zum Atom.

Wenn die kritische Größe erreicht wird, bei der alle frei beweglichen Elektronen auf diskrete Energiezustände beschränkt sind, kommt es zur Fluoreszenz der Gold Cluster, wenn Elektronen mittels Lichtwellen auf höhere Energieniveaus angehoben werden und anschließend wieder zurück fallen. Im Vergleich zur Plasmonenresonanz, bei der kollektive Elektronenschwingungen angeregt werden, werden bei Clustern demnach nur diskrete Energiezustände angeregt, um eine Fluoreszenz zu erhalten. Um dies zu gewährleisten, dürfen die Cluster eine bestimmte Atomzahl pro Partikel und demnach auch eine gewisse Partikelgröße nicht überschreiten, da sonst die Abstände der Energieniveaus kontinuierlich kleiner werden. Gold Cluster die aus 3-13 Atomen bestehen zeigen besonders ausgeprägte Fluoreszenzeigenschaften, jedoch kann eine Fluoreszenz auch für Cluster mit bis zu 38 Atomen beobachtet werden<sup>[57-59]</sup>.

### 3.3. Halbleiter-Nanopartikel

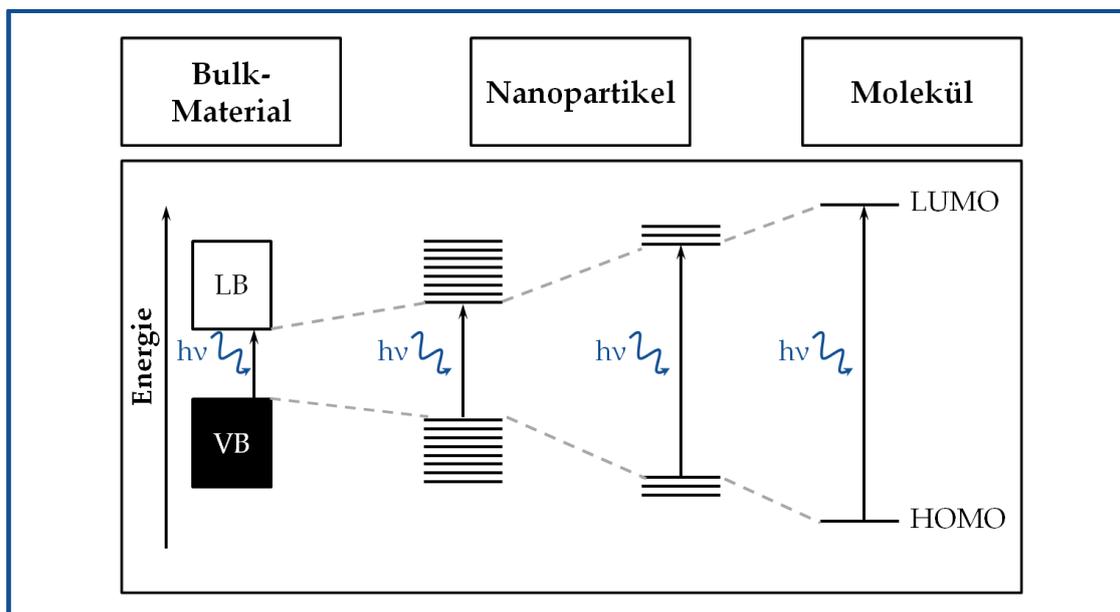
#### 3.3.1. Allgemeines

Cadmiumsulfid gehört zur Klasse der Halbleiter, wobei klassisch zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren anhand der Bandenstruktur und der Energielücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband unterschieden wird. Bei Halbleiter-Materialien ist die Größenordnung der Bandlücke relativ gering, so dass es zu einer Anhebung von Elektronen vom voll besetzten Valenzband in die entsprechenden Löcher im Leitungsband kommen kann. Diese Anregung kann durch Absorption von Licht erfolgen. Daraus resultiert im Valenzband ein sogenanntes Defektelektron, auch „Loch“ genannt. In Folge dessen kommt es zu einer Rekombination, indem Elektronen aus dem Leitungsband in das „Loch“ springen, unter Freisetzung von Energie. Obwohl Halbleiter-Materialien bereits lange Zeit bekannt sind, ist die Erforschung von Halbleiter-Nanopartikeln jünger datiert. Dies gilt auch im Vergleich zu Metall-Nanopartikeln, jedoch lassen sich viele Erkenntnisse auf dem Gebiet der Gold Nanopartikel, auf diese übertragen. Historisch gesehen begann die Arbeit mit Halbleiter-Nanopartikeln erst relativ spät, so wurden Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikel erst Anfang der achtziger Jahre in den Arbeitsgruppen von Grätzel<sup>[60]</sup>, Brus<sup>[61]</sup> und Henglein<sup>[62]</sup>, hergestellt. Der sogenannte **Quantum-Size Effekt** wurde 1982 von Ekimov<sup>[63]</sup> beschrieben und später von Brus<sup>[64]</sup> theoretisch erläutert. Dieser besagt, dass sich die Emissionswellenlänge von Nanokristallen verkürzt, wenn sich der Partikelradius verringert. Im folgenden Abschnitt wird dieser Effekt näher erläutert.

---

### 3.3.2. Quantum-Size Effekt

Ähnlich wie in Abschnitt 3.2.2 für Gold Nanopartikel beschrieben, verhalten sich Halbleiter-Nanopartikel ebenfalls nicht wie Bulk-Materialien oder Moleküle. Aufgrund ihrer Größe weisen auch sie einzigartige optische Eigenschaften auf. Modifiziert man die Größe von Halbleiter-Nanopartikeln, auch Quantum Dots genannt, lässt sich die Farbe und demnach sowohl die Absorptions-, als auch die Emissionswellenlänge verändern. Die Grundlage dafür bildet der Quantum-Size Effekt. Es kommt zu einem Übergang der Bänderstruktur zu diskreten Energieniveaus, wenn sich die Größe der Partikel deutlich verringert (Abbildung 3.3.2-1). Werden Halbleiter-Materialien durch UV-Strahlung angeregt, entsteht, wie bereits erwähnt, ein Elektronen-Loch-Paar, das auch als Exciton bezeichnet wird. Dieses Exciton weist einen bevorzugten Abstand der Ladungsträger auf, welcher mit dem Bohr'schen Radius gleichzusetzen ist. Die Größe der Quantum Dots ist jedoch geringer als der Bohr'sche Radius und aus diesem Grund werden die Ladungen nicht weit genug voneinander getrennt und die Excitonen räumlich begrenzt.



**Abbildung 3.3.2-1:** Schematische Darstellungen der Änderung von Valenz- und Leitungsband vom Bulk-Material zu den Orbitalen in Molekülen.

Dies wird durch eine höhere Energie kompensiert, welche mittels größerer Bandlücke erzielt wird (siehe Abbildung 3.3.2-1). Aus diesem Grund absorbieren und emittieren Quantum Dots Licht unterschiedlicher Wellenlänge in Abhängigkeit ihrer Größe. Je kleiner die Partikel, desto energiereicher ist das Licht, welches sie emittieren und entsprechend ändern

sich die Fluoreszenzfarben der Quanten Dots, wie in der Abbildung 3.3.2-2 schematisch verdeutlicht ist.

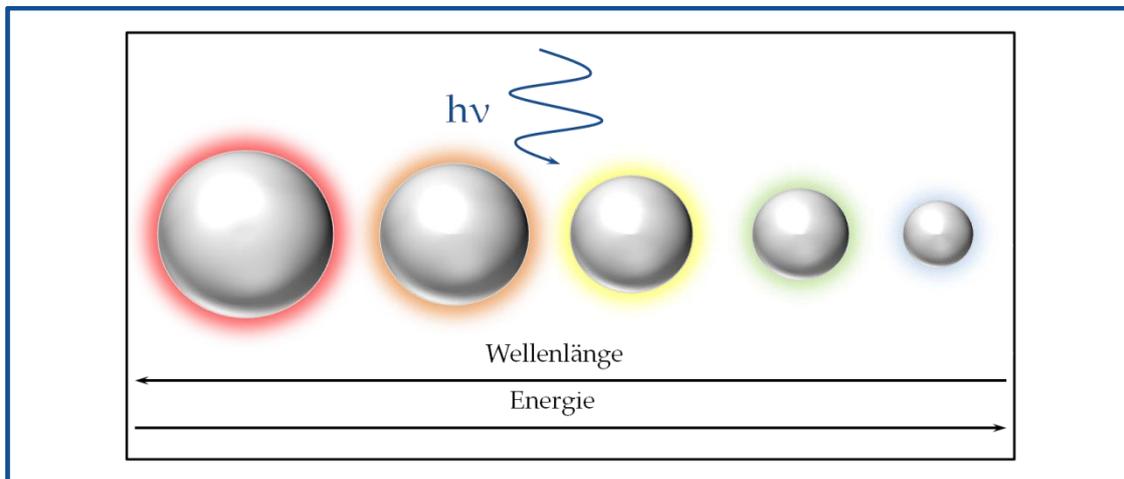


Abbildung 3.3.2-2: Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Größe der Quantum Dots.

### 3.4. Herstellung von Nanopartikeln in Mikroemulsionen

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt in der dispergierten Phase der Mikroemulsion, demnach in den solubilisierten Wassertropfchen. Diese Mikroemulsionströpfchen unterliegen ständigen dynamischen Austauschprozessen, genauer gesagt einem kontinuierlichen Prozess von kollidierenden Tröpfchen. Aufgrund dessen kommt es zu einem permanenten Zusammen- und Auseinanderfließen der Mikroemulsionströpfchen, was einen stetigen Austausch von Stoffen zur Folge hat<sup>[65,66]</sup>. Eine Methode zur Nanopartikelherstellung in Mikroemulsionen ist in Abbildung 3.4-1 dargestellt.

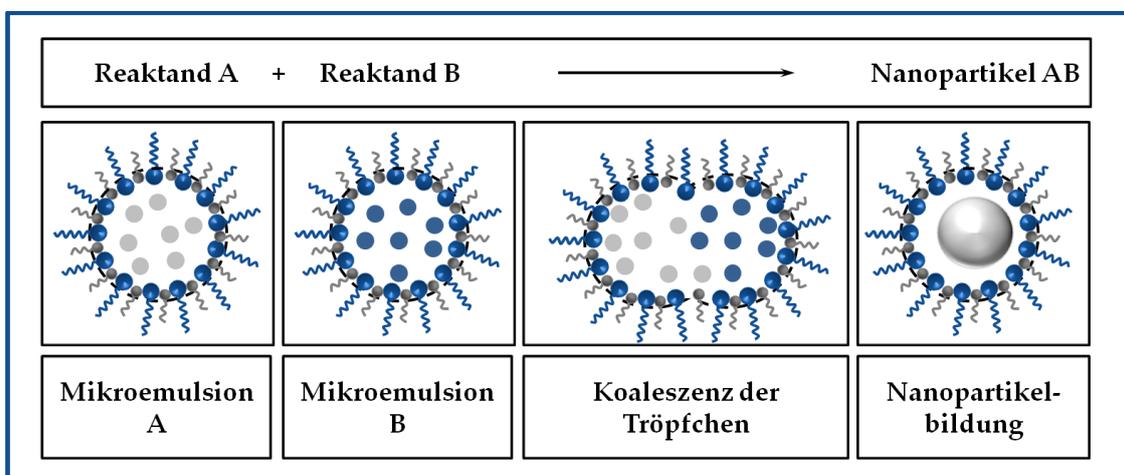


Abbildung 3.4-1: Schematische Darstellung der Nanopartikelbildung in Mikroemulsionen als Templatphase.

Es werden zwei Mikroemulsionen A und B hergestellt, welche separat voneinander die wasserlöslichen Reaktanden enthalten. Die Mikroemulsionen werden miteinander vermischt und entsprechend den bereits beschriebenen Austauschprozessen, kommt es zur Nanopartikelbildung in den Wassertröpfchen<sup>[67,68]</sup>. Dieser Prozess ermöglicht die Bildung sehr kleiner Nanopartikel nur, wenn die Wassertröpfchen eine ausreichende Stabilität aufweisen. Wie bereits beschrieben, spielt dabei die Stabilität des Tensidfilms<sup>[69]</sup> eine wesentliche Rolle. Reicht diese nicht um das Partikelwachstum zu stoppen, können Polymere zur Stabilisierung der Grenzfläche eingesetzt werden<sup>[70-73]</sup>. Aufgrund der Wechselwirkungen der Tensidkopfgruppe mit den Polymeren kommt es zu einer erhöhten Stabilität der Grenzfläche. Besonders Polyelektrolyte eignen sich für diesen Prozess, da sie die Nanopartikel bei der anschließenden Aufarbeitung stabilisieren und in manchen Fällen auch als Reduktionsmittel eingesetzt werden können.

### 3.5. Literatur

- [1] Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M.A., *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025.
  - [2] Eychmüller A., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6514.
  - [3] Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K., *Nanomaterials Chemistry – Recent Developments and New Directions*, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
  - [4] Khairutdinov R.F., *Colloid J.* 59 (1997) 535.
  - [5] Klein D.L., Roth R., Lim A.K.L., Alivisatos A.P., McEuen P.L., *Nature* 389 (1997) 699.
  - [6] Persson S.H.M., Olofsson L., Hedberg L., *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2546.
  - [7] Gittins D.L., Bethell D., Schiffrin D.J., Nichols R.J., *Nature* 408 (2000) 67.
  - [8] Colin V.L., Schlamp M.C., Alivisatos A.P., *Nature* 370 (1994) 354.
  - [9] Chan Y., Steckel J.S., Snee P.T., Caruge J.M., Hodgkiss J.M., Nocera D.G., Bawendi M.G., *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 073102.
  - [10] Hasobe T., Imahori H., Kamat P.V., Ahn T.K., Kim S.K., Kim D., Fujimoto A., Hirakawa T., Fukuzumi S., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1216.
  - [11] Panday P., Datta M., Malhotra B.D., *Anal. Lett.* 41 (2008) 159.
  - [12] Farrer R.A., Butterfield F.L., Chen V.W., Fourkas J.T., *Nano Lett.* 5 (2005) 1139.
  - [13] Riboh J.C., Haes A.D., McFarland A.D., Yonzon C.R., Duyne R.P.V., *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 1772.
  - [14] Quinn M., Mills G.J., *Phys. Chem.* 98 (1994) 9840.
-

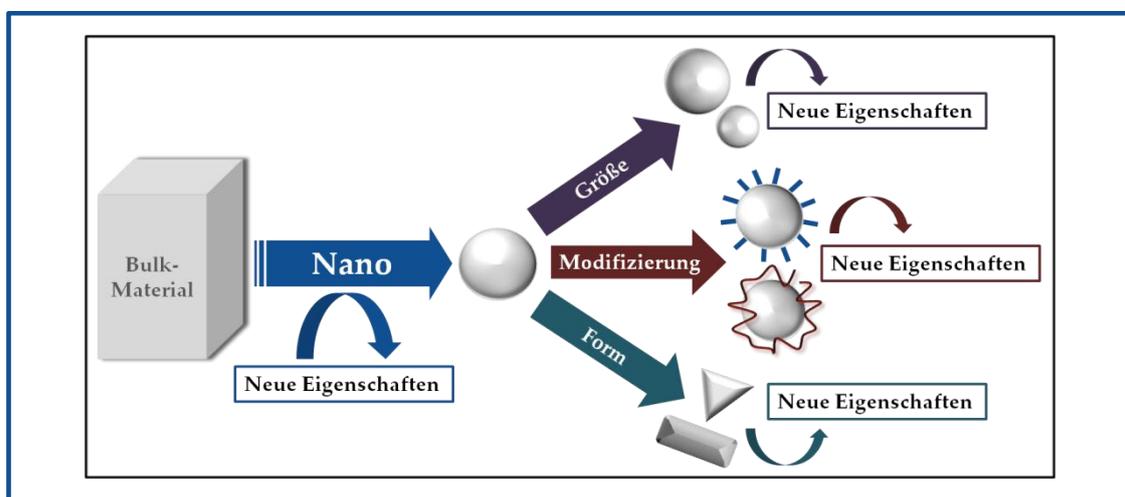
- [15] Wei Y., Cao C., Jin R., Mirkin C.A., *Science* 297 (2002) 1536.
- [16] Evanoff D.D., Chumanov G., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13948.
- [17] Zhu H.F., Tao C., Zheng S.P., Li J.B., *Colloids Surf. A* 257 (2005) 411.
- [18] Wagner J., Tshikhudo T.R., Koehler J.M. *Chem. Eng. J.* 135 (2008) 104.
- [19] Luo X.Z., Imae T., *Curr. Nanosci.* 3 (2007) 195.
- [20] Lui F.K., Hsu Y.C., Tsai M.H., Chu T.C., *Mater. Lett.* 61 (2007) 2402.
- [21] Mayer A.B.R., Mark J.E., *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 103.
- [22] Bardaji M., Uznanski P., Aniens C., Chaudret B., Laguna A., *Chem. Commun.* (2002) 598.
- [23] Li X.M., de Jong M.R., Inoue K., Shinkai S., Huskens J., Renhoudt D.N., *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1919.
- [24] Templeton A.C., Wuelfing W.P., Murray R.W., *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 27.
- [25] Dörfler H.D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2002).
- [26] Sonntag H., *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1977).
- [27] Bronstein L.M., Seregina M.V., Platonova O.A., Kabachii Y.A., Chernyshov D.M., Ezernitskaya M., Dibrovina L.V., Bragia T.P., Valetsky P.M., *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1357.
- [28] Chiu J.J., Kim B.J., Kramer E.J., Pine D.J., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5036.
- [29] Caruso R.A., Giersig M., Willig F., Antonietti M, *Langmuir* 14 (1998) 6333.
- [30] Caruso R.A., Antonietti M., Giersig M., Hentze H.P., Jia J., *Chem. Mater.* 13 (2001) 1114.
- [31] Grohn F., Kim G., Bauer A.J., Amis E.J., *Macromolecules* 34 (2001) 2179.
- [32] Faul C.F.J., Antonietti M., Hentze H.P., Smarsly B., *Colloids Surf.* 212 (2003) 115.
- [33] Lee H. S., Lee W. C., Furubayashi T., *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 5331.
- [34] Capek I., *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 49.
- [35] Uskokovic V., Drofenik M., *Surf. Rev. Lett.* 12 (2005) 239.
- [36] Eastoe J., Hollamby M., Hudson L., *Adv. Colloid Interface Sci.* 128 (2006) 5.
- [37] Antonii F., *Panacea Aurea-Auro Potabile*, Bibliopolio Frobeniano, Hamburg, (1618).
- [38] Kunckels J., *Nuetliche Observationes oder Anmerkungen von Auro und Argento Potabili*, Schutzens, Hamburg, (1676).
-

- [39] Helcher H.H., *Aurum Potabile oder Gold Tinstur*, J. Herbord Klossen, Breslau und Leipzig, (1718).
- [40] Fulhame, *An Essay on Combustion with a View to a New Art of Dying and Painting*, J. Cooper, London, (1794).
- [41] Faraday M., *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147 (1857) 145.
- [42] Willner I., Katz E., *Angew. Chem.* 116 (2004) 6166.
- [43] Hayat M.A., *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*, Academic, New York, (1989).
- [44] Turkevich J., Stevenson P.C., Hiller J., *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55.
- [45] Kirchner F., Zsigmondy R., *Ann. Phys.* 320 (1904) 573.
- [46] Zsigmondy R., *Z. Elektrochem.* 22 (1916) 102.
- [47] Demaille C., Brust M., Tsionsky M., Bard A., *Anal. Chem.* 69 (1997) 2323.
- [48] Hayward R., Saville D., Aksay I., *Nature* 404 (2000) 56.
- [49] Schmid G., *Clusters and Colloids - From Theory to Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1994).
- [50] Mie G., *Ann. Phys.* 330 (1908) 377.
- [51] Drude P., *Ann. Phys.* 306 (1900) 566.
- [52] Drude P., *Ann. Phys.* 308 (1900).
- [53] Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668.
- [54] Campbell C.T., Parker S.C., Starr D.E., *Science* 124 (2002) 811.
- [55] Sanchez A., Abbet S., Heiz U., Schneider W.D., Häkkinen H., Barnett R.N., Landman U., *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573.
- [56] Kubo R., *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 975.
- [57] Zheng J., Petty J.T., Dickson R.M., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7780.
- [58] Zheng J., Zhang C., Dickson R.M., *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 077402.
- [59] Zheng J., Nicovich P.R., Dickson R.M., *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 409.
- [60] Duonghong D., Ramsden J., Grätzel M., *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2977.
- [61] Rosetti R., Brus L., *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4470.
- [62] Henglein A., *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2291.
- [63] Ekimov A.I., Onushchenko A.A., *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 34 (1982) 346.
- [64] Brus, L., *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5566.
- [65] Atik S.S., Thomas J.K., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3543.
-

- 
- [66] Fletcher P., Howe A.M., Robinson B.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 985.
- [67] Shah D.O., *Micelles, Microemulsions and Monolayers*, Science and Technology Marcel Dekker, New York (1998).
- [68] Eicke H.F., Marcovic Z., *J. Colloid Interface Sci.* 79 (1981) 151.
- [69] Chew C.H., Gan L.M., Shah D.O., *J. Disp. Sci. Technol.* 11 (1990) 593.
- [70] Koetz J., Bahnemann J., Lucas G., Tiersch B., Kosmella S., *Colloids Surf. A* 250 (2004) 423.
- [71] Koetz J., Saric M., Kosmella S., Tiersch B., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 129 (2004) 95.
- [72] Li Z.H., Zhang J.L., Mu T.C., Du J.M., Liu Z.M., Han B.X., Chen J., *Colloids Surf. A* 243 (2004) 63.
- [73] Note C., Kosmella S., Koetz J., *Colloids Surf. A* 290 (2006) 150.
-

#### 4. ZIELE DER ARBEIT

Nanopartikel unterscheiden sich in ihren Eigenschaften ganz wesentlich von denen der Bulk-Materialien, wie schon in den vorherigen Kapiteln erläutert wurde. Daraus ergeben sich sehr vielseitige Anwendungsgebiete, dennoch ist das Potential der Nanotechnologie noch lange nicht ausgeschöpft. Es ist von großem Interesse die Eigenschaften von Nanopartikeln zu verändern, um neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Dies gelingt über eine Vielzahl von Möglichkeiten, unter anderem indem die Größe, ihre Form oder die Oberflächenmodifikation der Partikel verändert wird (Abbildung 4-1).



**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung über den Zusammenhang zwischen Nanostruktur und Eigenschaften.

Gegenstand dieser Dissertation ist die größen- und eigenschaftsoptimierte Synthese und Charakterisierung von anorganischen Nanopartikeln in einer geeigneten Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsion. Das Hauptziel bildet dabei die Auswahl einer geeigneten Mikroemulsion, zur Synthese von kleinen, stabilen, reproduzierbaren Nanopartikeln mit besonderen Eigenschaften. Diese Partikel sollen hinsichtlich ihrer Größe, Form und Modifizierung variiert werden, um optimale Eigenschaften zu erzielen. Die nachfolgenden Punkte beschreiben die Teil-Ziele, welche dieser Arbeit zugrundeliegen.

- Modifizierung von Mikroemulsionssystemen unter Verwendung verschiedener Tenside mit den Polyelektrolyten Poly (ethylenimin) (PEI) und Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC).
  - Charakterisierung des Phasenverhaltens der Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen.
  - Synthese von unterschiedlichen anorganischen Nanopartikeln in den Wassertröpfchen der verschiedenen Mikroemulsionssysteme.
  - Untersuchungen zum Einfluss der Polyelektrolytadsorptionsschicht und der Templatphase auf die Größe und die Eigenschaften der Nanopartikel in der Mikroemulsion.
  - Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln und Gold Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Templatphase.
  - Einfluss der Tensid-Polyelektrolyt Wechselwirkungen auf die Stabilität und die Eigenschaften der Nanopartikel während der Aufarbeitung.
  - Charakterisierung der aufgearbeiteten Polyelektrolyt-modifizierten Nanopartikel, unter Verwendung der asymmetrischer Fluss- Feldflussfraktionierung (aF- FFF).
-

## II. POLYELEKTROLYT-MODIFIZIERTE MIKROEMULSIONEN

Nachdem die ersten Beschreibungen und Definitionen von Mikroemulsionen postuliert wurden, folgte eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu dieser Thematik<sup>[1-4]</sup>. Diese beschäftigten sich hauptsächlich mit der Charakterisierung von Mikroemulsionen, speziell mit dem Phasenverhalten dieser Systeme. Insbesondere die Art des Tensids und ihr Einfluss auf die Mikroemulsionen rückten dabei in den Fokus. Daraus resultierte eine Vielzahl von Mikroemulsionssystemen unterschiedlichster Ölkomponenten, welche sowohl auf kationischen, anionischen und amphoteren Tensiden basieren. Ebenso wurde der Einfluss des Cotensids, der Temperatur und der Ionenstärke auf die Eigenschaften von Mikroemulsionen untersucht<sup>[5-8]</sup>.

In den letzten Jahren hat sich der Fokus jedoch auf die Modifizierung solcher Mikroemulsionssysteme mit Polymeren verschoben. Eine Vielzahl unterschiedlicher geladener<sup>[9-13]</sup> oder ungeladener<sup>[14-17]</sup> Polymere sind in der Lage, die Eigenschaften von Mikroemulsionen zu beeinflussen. So können beispielsweise die Krümmung und Elastizität des Tensidfilms in der Tröpfchengrenzfläche verändert werden, ebenso wie die Tröpfchengröße und die Wechselwirkungen der einzelnen Tröpfchen untereinander<sup>[18,19]</sup>.

Bei der Wahl eines geeigneten Polymers zur Modifizierung von W/O Mikroemulsionen ist zu beachten, ob das Polymer wasser- oder öllöslich ist. Löst sich das Polymer in den Wassertröpfchen, beeinflusst die molare Masse das Phasenverhalten ganz wesentlich. Polymere deren molare Masse zu hoch ist, induzieren eine Clusterbildung und können somit die Bildung einer W/O Mikroemulsion verhindern<sup>[20]</sup>. Des Weiteren spielen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der Polymere und den Tensiden eine wesentliche Rolle. Es stellt sich die Frage ob das Polymer anziehend oder abstoßend auf den Tensidfilm wirkt, dementsprechend an dem Tensidfilm adsorbiert oder im Inneren des Tröpfchens vorliegt. Die Struktur von Polymeren kann ebenfalls einen großen Einfluss auf die Mikroemulsion haben. So ist besonders für den Fall adsorbierter Polymere ein Unterschied zwischen linearen und verzweigten Polymeren zu verzeichnen, da ein stark verzweigtes Polymer weniger stark mit dem Tensidfilm wechselwirkt.

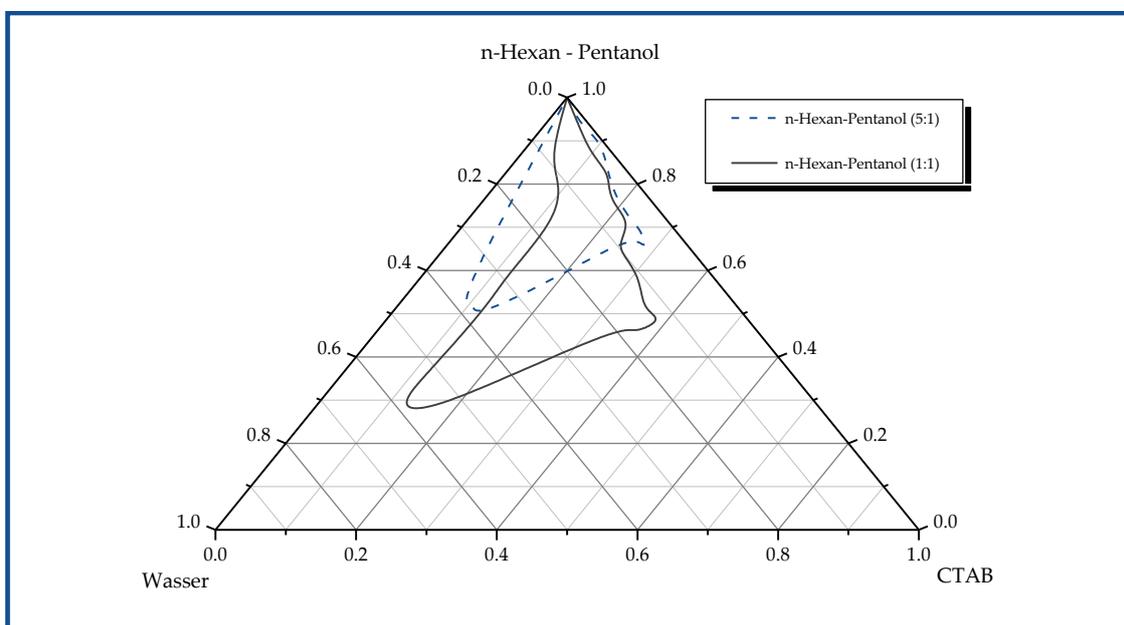
---

In den nachfolgenden Abschnitten wird das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen, basierend auf unterschiedlichen Tensiden, untersucht. Es werden drei verschiedene Tensidarten eingesetzt, das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Natriumdodecylsulfat (SDS), als ein Vertreter der anionischen Tenside und das zwitterionische Sulfobetain 3-(N-N'-dimethyldodecylammonium)propansulfonat (SB). Durch die Verwendung kationischer Polyelektrolyte unterschiedlicher Basizität und Molekülgeometrie, zum einen lineares Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und zum anderen verzweigtes Poly (ethylenimin) (PEI), als 1 bzw. 10%ige Lösung in Wasser, kann der Polyelektrolyteinfluss untersucht werden. Insbesondere der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlich geladenen Tensiden und den kationisch geladenen Polyelektrolyten auf den Phasenbereich der L<sub>2</sub>-Phase steht dabei im Vordergrund des Interesses.

---

## 5. PHASENVERHALTEN CTAB-BASIERENDER MIKROEMULSIONEN

Das im Folgenden untersuchte Mikroemulsionssystem ist ein Vier-Komponenten-System. Das kationische CTAB wird als Tensid eingesetzt, als Öl-Komponente dient eine konstante Mischung aus n-Hexan und Pentanol, so dass das System als pseudo-ternär betrachtet werden kann. Um ein geeignetes Verhältnis zwischen Öl und Cotensid einzustellen, werden zunächst die Phasendiagramme für reines Wasser als vierte Komponente bestimmt (Abbildung 5-1). Die Ermittlung der Phasendiagramme erfolgt optisch, mit Hilfe der Titrationsmethode, welche in Abschnitt 16. näher erläutert wird.



**Abbildung 5-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems CTAB/n-Hexan-Pentanol/Wasser unter Variation des n-Hexan-Pentanol-Verhältnisses bei Raumtemperatur.

Das pseudo-ternäre System CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser zeigt im Bereich hoher Ölkonzentration („Öl-Ecke“) einen optisch klaren Bereich, welcher der W/O Mikroemulsionsphase ( $L_2$ -Phase) zugeordnet werden kann. Im Bereich der „Öl-Ecke“ werden vor allem kleinere Wassertröpfchen gebildet, deren Stabilisierung mit Hilfe des Tensid-Cotensid-Films möglich ist. Erhöht man den Anteil des Cotensids Pentanol, so dass sich ein konstantes Verhältnis n-Hexan-Pentanol von 1:1 ergibt, vergrößert sich der Bereich der W/O Mikroemulsion in Richtung der „Wasser-Ecke“ deutlich. Ursächlich dafür ist das Cotensid Pentanol, welches den Packungsparameter von CTAB verändert und die Stabilität des Grenzflächenfilms erhöht. Die Ladungsdichte aufgrund der kationischen Kopfgruppe

nimmt bei höherem Cotensid-Anteil im Tensid-Cotensid-Grenzfilm ab. Aufgrund der verringerten Abstoßungskräfte kommt es zu einer Erhöhung der Grenzfilmstabilität. Somit ist es möglich eine größere Menge Wasser zu solubilisieren und die größer werdenden Wassertröpfchen in Richtung der „Wasser-Ecke“ zu stabilisieren.

Demnach ist ein erhöhter Anteil an Pentanol als vorteilhaft zu betrachten, da die Mikroemulsion über einen größeren Phasenbereich stabilisiert wird. Weiterhin ist davon auszugehen, dass der Tensidfilm stabiler ist wenn der Anteil an Cotensid erhöht wird, was in einer effektiveren Stabilisierung der Wassertröpfchen im Bereich der  $L_2$ -Phase resultiert.

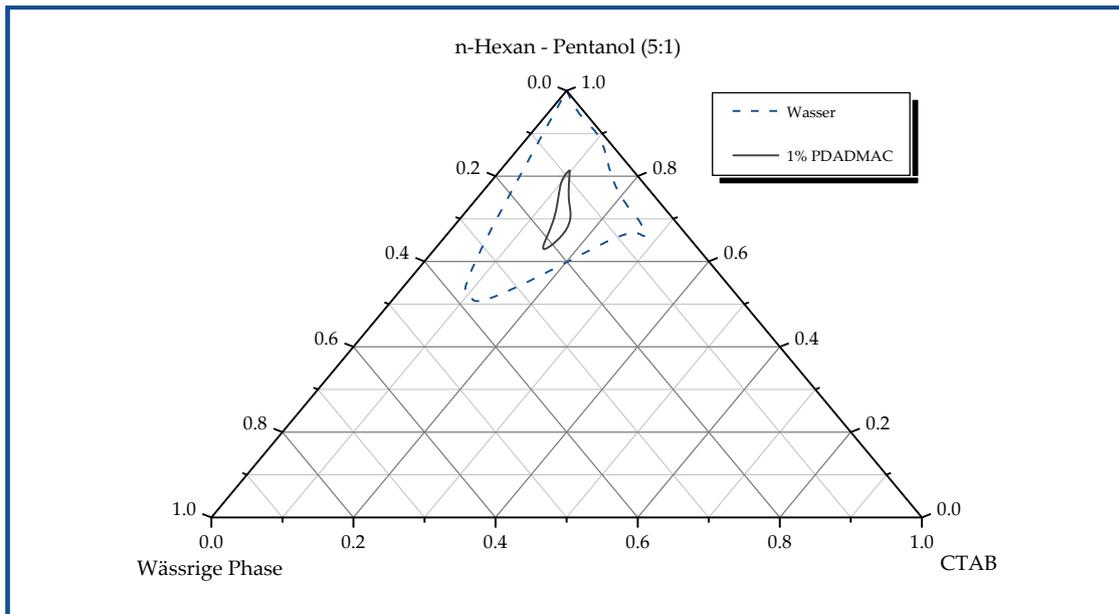
### 5.1. PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion

Entsprechend der Ergebnisse aus Abschnitt 5. erfolgte die Modifizierung mit 1%iger PDADMAC-Lösung zunächst im Mikroemulsionssystem mit dem n-Hexan-Pentanol-Verhältnis (1:1). PDADMAC ( $M_w = 21.000$  g/mol) wird als lineares Polykation eingesetzt und ist sehr gut wasserlöslich. Bei Zugabe von PDADMAC zur W/O Mikroemulsion kommt es jedoch umgehend zu einer makroskopischen Phasentrennung. Die Ausbildung einer thermodynamisch stabilen  $L_2$ -Phase ist demnach nicht möglich.

Wird die wässrige Phase des Systems CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser durch eine 1%ige PDADMAC-Lösung ersetzt, kommt es zur Ausbildung einer W/O Mikroemulsion. Der Bereich der  $L_2$ -Phase der Mikroemulsion wird jedoch drastisch reduziert (Abbildung 5.1-1).

Es ist davon auszugehen, dass PDADMAC nur sehr schwer in die einzelnen Wassertröpfchen zu integrieren ist, aufgrund der starken repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polyelektrolyt. Infolge dessen kommt es zu einer Phasenseparation, insbesondere bei erhöhtem Wasseranteil. Es wird auch deutlich, dass sich ebenfalls sehr kleine Wassertröpfchen im Bereich der „Öl-Ecke“ nicht stabilisieren lassen. Dies lässt vermuten, dass die Abstoßungskräfte zwischen dem Tensid in der Grenzfläche und dem Polyelektrolyt im Inneren des Tröpfchens zu groß sind. Aufgrund der kleinen Wassertröpfchen, die in diesem Bereich gebildet werden, ist das PDADMAC nicht in der Lage dem Tensid „auszuweichen“.

---

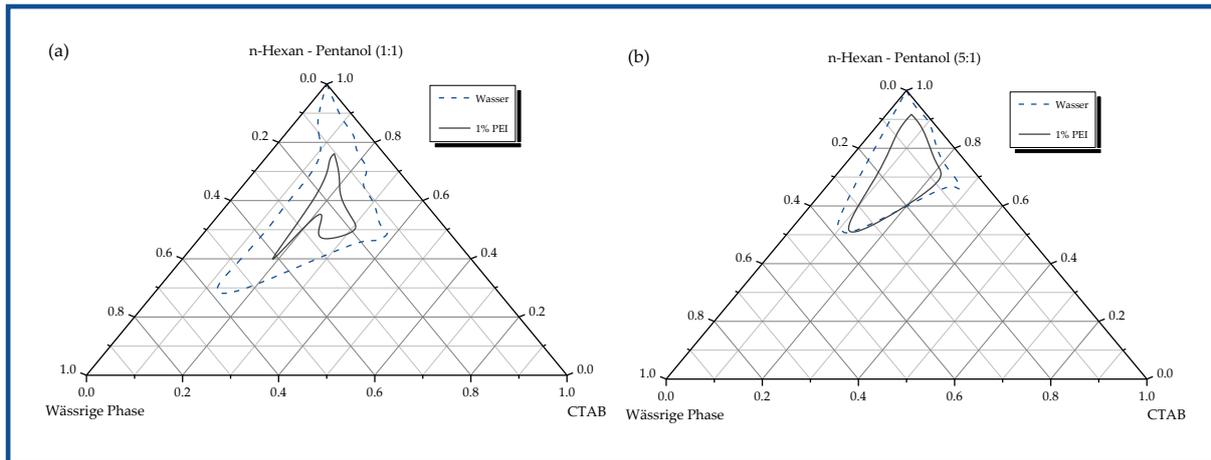


**Abbildung 5.1-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser in Gegenwart von PDADMAC bei Raumtemperatur.

## 5.2. PEI-modifizierte Mikroemulsion

Im Gegensatz zum PDADMAC-modifizierten System kommt es bei einer Modifizierung mit verzweigtem PEI ( $M_w = 25.000 \text{ g/mol}$ ) im System CTAB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser zur Ausbildung einer W/O Mikroemulsion, da die repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem stabilen Tensid-Cotensid-Film und den ionischen Gruppen des verzweigten Polyelektrolyts deutlich schwächer sind.

Abbildung 5.2-1 (a) verdeutlicht, dass in Gegenwart einer 1%igen, wässrigen PEI-Lösung eine deutliche Verkleinerung der  $L_2$ -Phase auftritt. Nur bei einem erhöhten Tensidgehalt ( $\geq 15\%$ ) bildet sich eine thermodynamisch stabile Mikroemulsion aus. Es wird deutlich, dass insbesondere kleinere Wassertröpfchen im Bereich der „Öl-Ecke“ nicht stabilisiert werden. Ebenso lassen sich größere Mengen der wässrigen PEI-Lösung nicht in der Mikroemulsion solubilisieren. Die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Tensidkopfgruppen und dem Polyelektrolyt reduzieren demnach die Stabilität des Tensid-Cotensid-Films.



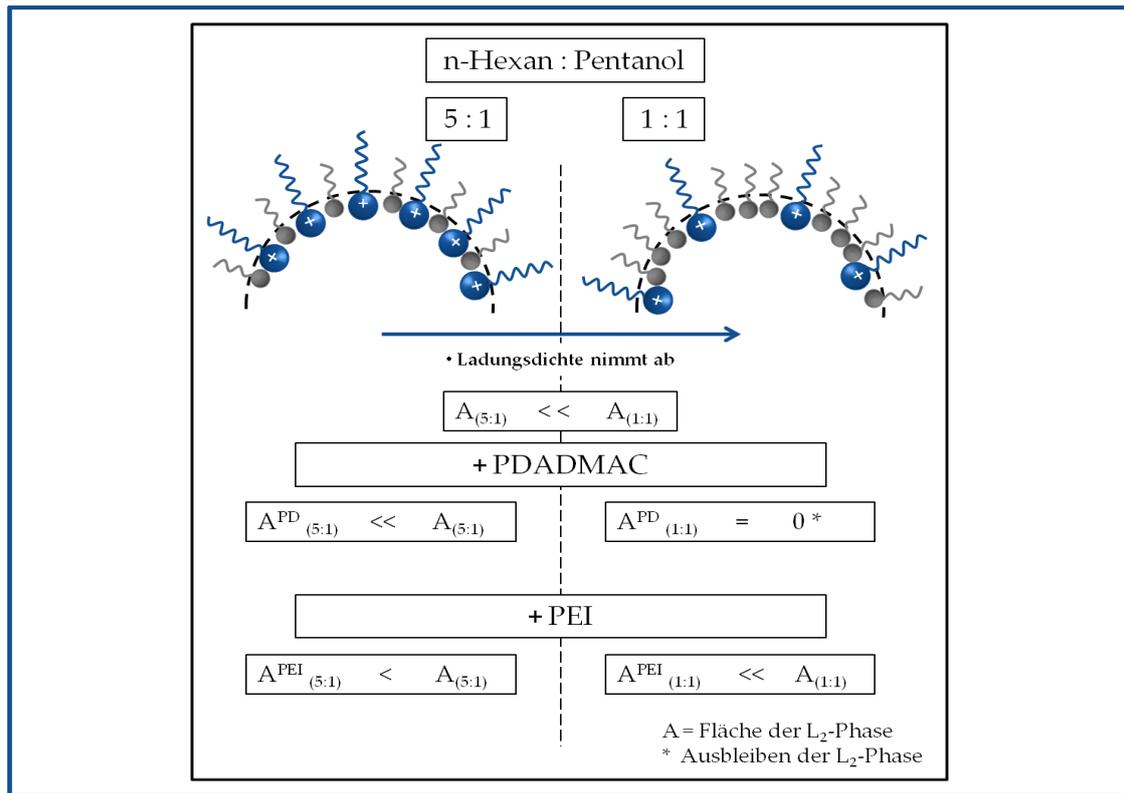
**Abbildung 5.2-1:** L<sub>2</sub>-Phase der PEI-modifizierten Mikroemulsion im System (a) CTAB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser und (b) CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser bei Raumtemperatur.

In Abbildung 5.2-1 (b) wird deutlich, dass bei einem Verhältnis n-Hexan-Pentanol (5:1) nur eine minimale Reduzierung der L<sub>2</sub>-Phase auftritt, bei Verwendung einer 1%igen wässrigen PEI-Lösung anstelle von Wasser. Ein geringfügig höherer Tensidanteil zur Stabilisierung der W/O Mikroemulsion ist notwendig. Im Vergleich zum PDADMAC-modifizierten System ist die L<sub>2</sub>-Phase deutlich größer, demnach führt die Zugabe von verzweigtem PEI zu einer weit weniger ausgeprägten Destabilisierung des isotropen Bereiches. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Wechselwirkungen zwischen dem verzweigten PEI und dem Tensid schwächer sind, als beim linearen PDADMAC. Auch in diesem System ist zu beobachten, dass eine verringerte Stabilität des Tensid-Cotensid-Films eine höhere Toleranz gegenüber dem kationischen Polyelektrolyt zur Folge hat.

### 5.3. Zusammenfassung

In Abbildung 5.3-1 ist eine mechanistische Betrachtung der Abhängigkeit der L<sub>2</sub>-Phase der unterschiedlichen Mikroemulsionen dargestellt. Die Fläche der L<sub>2</sub>-Phase gilt dabei als ein Maß für die Stabilität der Mikroemulsion bzw. des Tensid-Cotensid-Grenzfilms.

Die Ladungsdichte im Tensid-Cotensid-Grenzfilm nimmt ab, wenn der Anteil an Cotensid erhöht wird. Aufgrund der geringeren repulsiven Abstoßungskräfte zwischen den kationischen Kopfgruppen von CTAB kommt es zu einer Erhöhung der Grenzfilmstabilität. Dies resultiert in einer höheren Stabilität der W/O Mikroemulsion, erkennbar an der deutlichen Vergrößerung der L<sub>2</sub>-Phase für das System mit dem höheren Cotensid-Anteil.



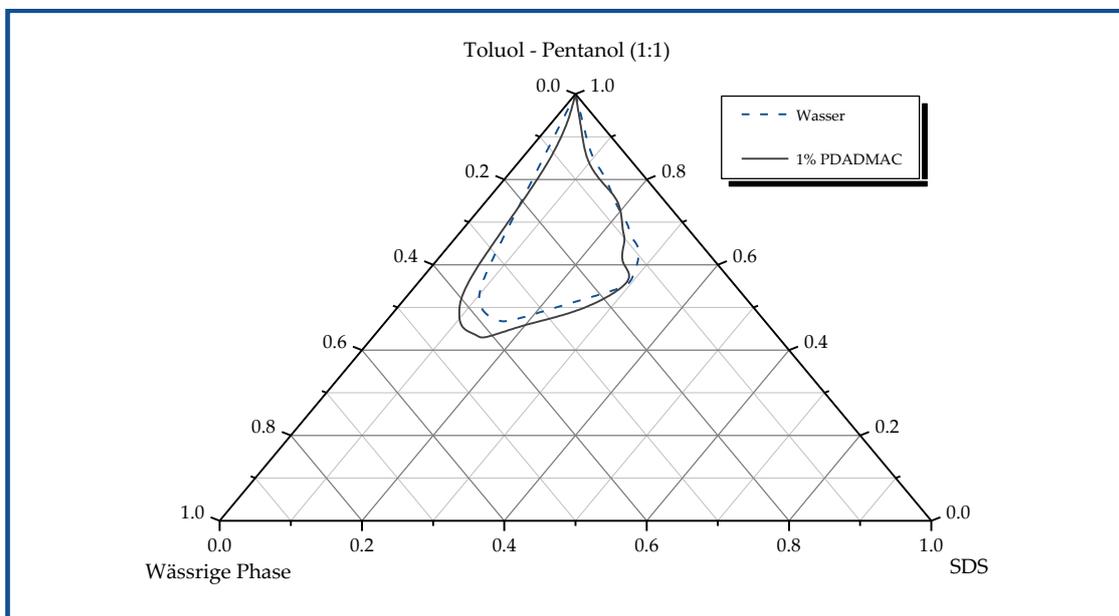
**Abbildung 5.3-1:** Schematische Darstellung der Größenabhängigkeit der L<sub>2</sub>-Phase für die unterschiedlichen CTAB-basierten Mikroemulsionen.

Aufgrund der verringerten Ladungsdichte lässt sich eine höhere Toleranz gegenüber den Polykationen vermuten. Überraschenderweise führt eine Modifizierung mit dem verzweigten PEI jedoch zu einer drastischen Reduzierung der Fläche für die L<sub>2</sub>-Phase, während PDADMAC zu einer vollständigen Destabilisierung führt. Die repulsiven Wechselwirkungen mit den Polykationen sind zu stark, wobei die verzweigte Struktur von PEI vorteilhafter ist. Diese verhindert teilweise den Kontakt zwischen den kationischen Kopfgruppen von CTAB und dem Polykation. Dies bestätigt sich auch für das System n-Hexan-Pentanol (5:1), bei dem die repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem linearen PDADMAC zu einer drastischen Verkleinerung der L<sub>2</sub>-Phase führen, während für das verzweigte PEI die Fläche nur geringfügig kleiner wird. Für ein CTAB-basiertes System erweist sich eine erhöhte Ladungsdichte für die Modifizierung mit Polykationen als vorteilhaft, insbesondere wenn eine verzweigte Struktur des Polykations die repulsiven Wechselwirkungen abschwächt.

## 6. PHASENVERHALTEN SDS-BASIERTER MIKROEMULSIONEN

### 6.1. PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion

Das partielle Phasendiagramm des quaternären Systems SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/Wasser zeigt bei Raumtemperatur in der „Öl-Ecke“ einen ausgeprägten optisch klaren Bereich einer W/O Mikroemulsion (Abbildung 6.1-1). Ersetzt man das Wasser durch eine 1%ige, wässrige PDADMAC-Lösung kommt es zu einer minimalen Vergrößerung des isotropen Bereiches. Die L<sub>2</sub>-Phase vergrößert sich in Richtung der „Wasser-Ecke“, demzufolge lassen sich geringfügig größere Wassermengen in die W/O Mikroemulsion integrieren.

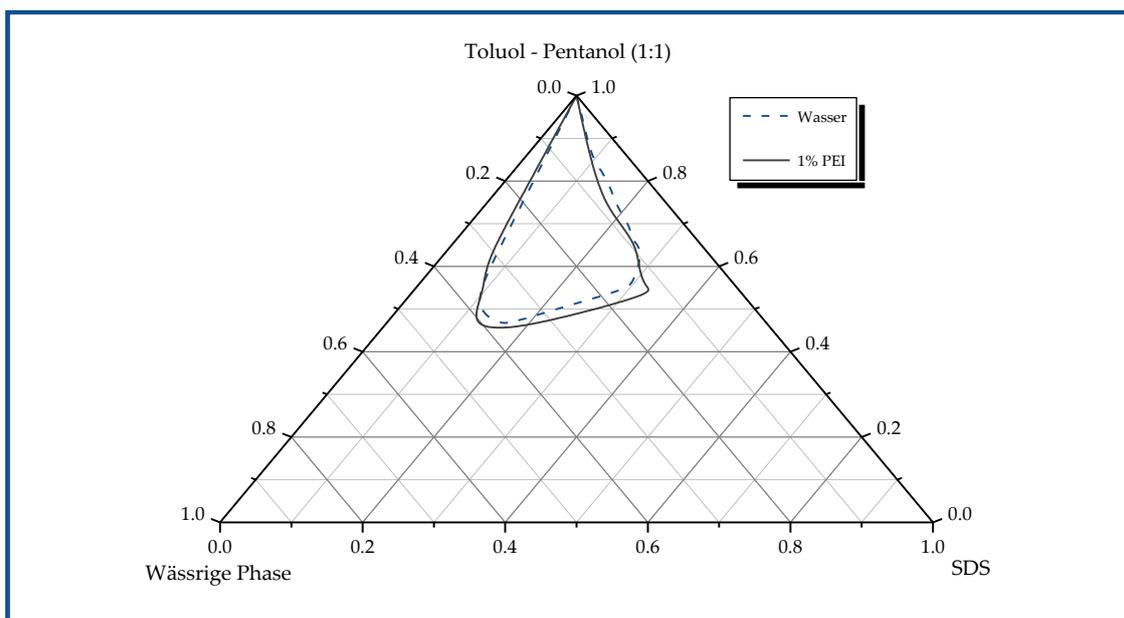


**Abbildung 6.1-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/Wasser in Gegenwart von PDADMAC bei Raumtemperatur.

Diese Beobachtungen sprechen für das Auftreten elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen dem kationischen PDADMAC und den anionischen Kopfgruppen von SDS. Infolge dessen werden die spontane Krümmung und die Elastizität des Tensidfilms beeinflusst. Dies führt zu einer höheren Aufnahmekapazität der W/O Mikroemulsion für die wässrige Phase. Da nur eine 1%ige, wässrige PDADMAC-Lösung vorliegt, sind diese Wechselwirkungen nicht besonders stark ausgeprägt.

### 6.2. PEI-modifizierte Mikroemulsion

Bei Verwendung einer 1%igen, wässrigen PEI-Lösung anstelle von Wasser verändert sich der Bereich der L<sub>2</sub>-Phase kaum (Abbildung 6.2-1). Der optisch klare Bereich der W/O Mikroemulsion in der „Öl-Ecke“ bleibt nahezu unverändert und ist unwesentlich kleiner im Vergleich zum PDADMAC. Aufgrund der verzweigten Struktur des PEI werden die Wechselwirkungen zwischen den Tensidkopfgruppen und dem schwächeren kationischen Polyelektrolyt so stark abgeschwächt, dass sie keinen nennenswerten Einfluss auf die Stabilität des Tensidfilms haben. Als Folge dessen ist kein signifikanter Einfluss der 1%igen, wässrigen PEI-Lösung auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion zu verzeichnen. Frühere Untersuchungen zeigen, dass mit steigender PEI-Konzentration ein deutlicher Einfluss des Polyelektrolyten auf die L<sub>2</sub>-Phase zu beobachten ist. So kann, unter Verwendung einer 20%igen, wässrigen Lösung von PEI die Ausbildung eines isotropen Phasenkanals beobachtet werden<sup>[21]</sup>.

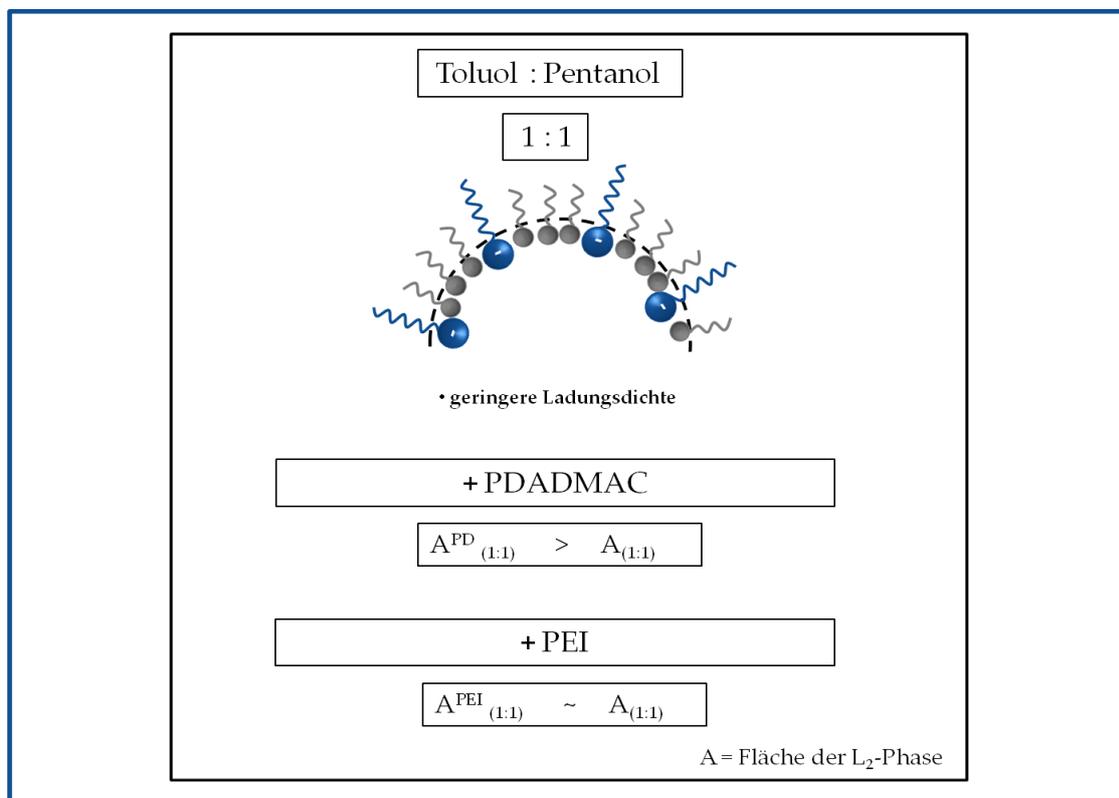


**Abbildung 6.2-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/Wasser in Gegenwart von PEI bei Raumtemperatur.

### 6.3. Zusammenfassung

In Abbildung 6.3-1 ist eine mechanistische Betrachtung der Abhängigkeit der L<sub>2</sub>-Phase der SDS-basierten Mikroemulsionen dargestellt. Die Fläche der L<sub>2</sub>-Phase gilt

wiederum als ein Maß für die Stabilität der Mikroemulsion bzw. des Tensid-Cotensid-Grenzfilms.

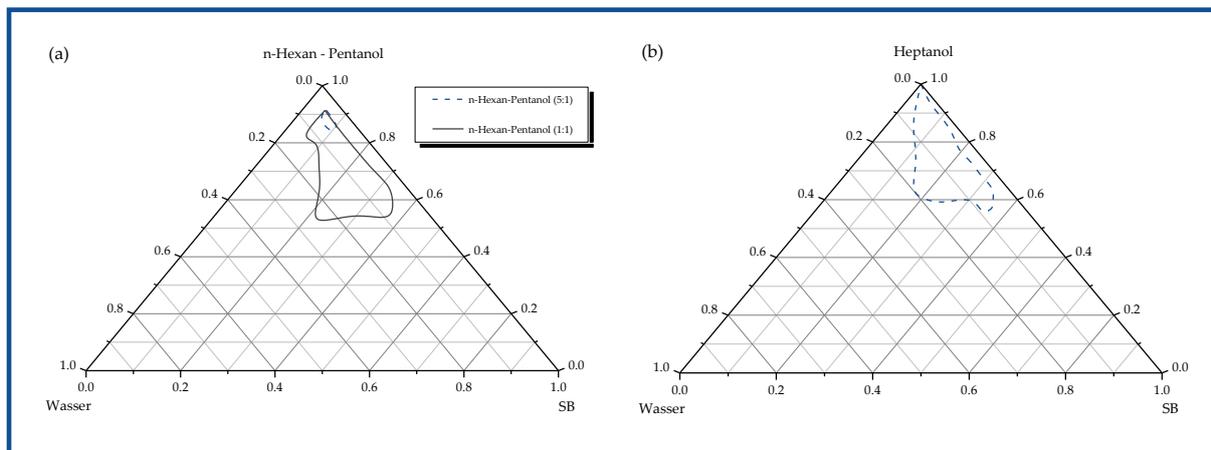


**Abbildung 6.3-1:** Schematische Darstellung der Größenabhängigkeit der  $L_2$ -Phase für die unterschiedlichen SDS-basierten Mikroemulsionen.

Für das Verhältnis Toluol-Pentanol (1:1) gilt ähnlich wie für das CTAB-basierte System eine geringere Ladungsdichte aufgrund des hohen Cotensid-Anteils. Die verringerten Abstoßungskräfte der anionischen Kopfgruppen von SDS sind wiederum die Ursache der hohen Stabilität der W/O Mikroemulsion, ersichtlich an der großen Fläche der  $L_2$ -Phase. Die Modifizierung mit linearem PDADMAC führt zu einer geringfügigen zusätzlichen Stabilisierung der  $L_2$ -Phase und einer leichten Vergrößerung der Fläche, während das verzweigte PEI keinen nennenswerten Einfluss hat. Aufgrund der verringerten Ladungsdichte der anionischen Kopfgruppe sind die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Polykationen nicht sehr stark ausgeprägt. Die verzweigte Molekülstruktur von PEI reduziert die Wechselwirkungen zusätzlich.

## 7. PHASENVERHALTEN SB-BASIERTER MIKROEMULSIONEN

In Abschnitt 5. wurde bereits der Einfluss des Cotensid-Anteils auf das Phasenverhalten der L<sub>2</sub>-Phase der CTAB-basierten Mikroemulsion untersucht. Ein höherer Anteil an Cotensid erhöht in diesem Fall die Stabilität der Mikroemulsion und vergrößert den Phasenbereich der W/O Mikroemulsion deutlich. Ersetzt man das kationische Tensid durch das zwitterionische Tensid SB, erhält man ähnliche Ergebnisse. Das System SB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser zeigt ebenfalls einen optisch klaren, einphasigen Bereich in der „Öl-Ecke“, welcher auf die Bildung einer W/O Mikroemulsion (L<sub>2</sub>-Phase) zurückgeführt werden kann (Abbildung 7-1 (a)). Im Vergleich zum CTAB-basierten System ist der Bereich deutlich verkleinert. Es lassen sich lediglich 5% Wasser in der Mikroemulsion solubilisieren, im Vergleich zu 38% in der CTAB-basierten Mikroemulsion. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die Stabilität des Tensid-Cotensid-Films für das zwitterionische SB deutlich reduziert ist, im Vergleich zum CTAB.



**Abbildung 7-1:** Partielles Phasendiagramm der SB-basierten Mikroemulsion im System (a) SB/ n-Hexan-Pentanol/Wasser unter Variation des n-Hexan-Pentanol-Verhältnisses und (b) SB/Heptanol/Wasser bei Raumtemperatur.

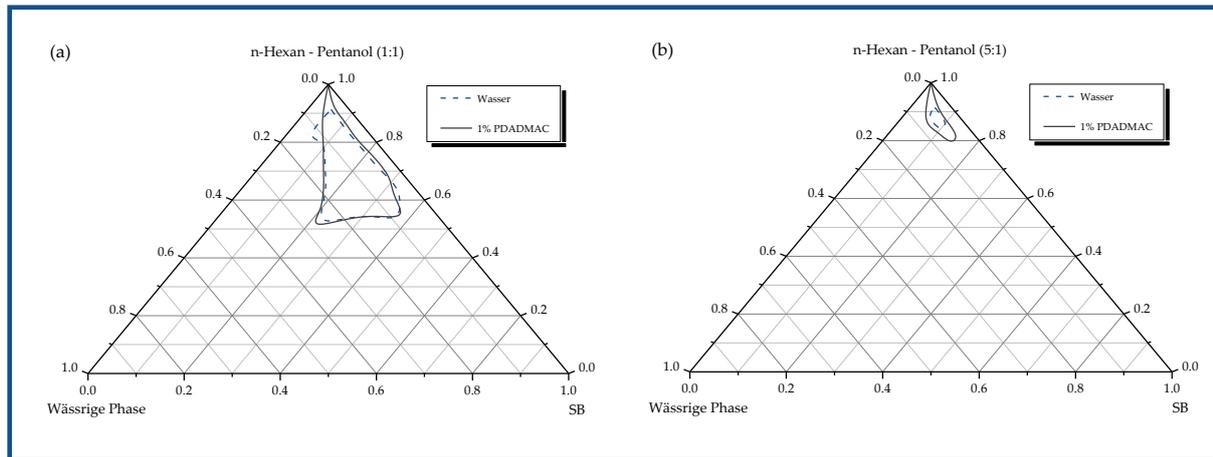
In Abbildung 7-1 (a) wird außerdem deutlich, dass wiederum bei einem n-Hexan-Pentanol-Verhältnis 1:1 eine deutliche Vergrößerung der L<sub>2</sub>-Phase beobachtet werden kann. In Analogie zum CTAB-basierten System führt eine Erhöhung des Cotensid-Anteils zu einer Verringerung der Ladungsdichte. Dies führt zu einer erhöhten Stabilität des Tensid-Cotensid-Films und damit zu einer besseren Stabilisierung der W/O Mikroemulsion. Der maximale Anteil an solubilisiertem Wasser liegt bei 25% und ist demnach deutlich geringer

als im CTAB-basierten System (58%). Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass der Tensid-Cotensid-Film im Fall einer SB-basierten Mikroemulsion weniger stabil ist.

Das ternäre System SB/Heptanol/Wasser zeigt ebenfalls einen optisch klaren Bereich in der „Öl-Ecke“, welcher mit der Bildung einer W/O Mikroemulsion erklärt werden kann (Abbildung 7-1 (b)). Heptanol bildet in diesem Fall die kontinuierliche Ölphase, wird aber auch als nichtionisches Cotensid zur Stabilisierung der Grenzfläche genutzt. Die Ladungsdichte der Kopfgruppe ist vergleichbar mit dem System mit der Ölkomponente n-Hexan-Pentanol (1:1). Im Vergleich zu diesem System kann beobachtet werden, dass sich geringere Mengen Wasser (20%) in der W/O Mikroemulsion solubilisieren lassen. Die Ursache liegt in der Kettenlänge des Cotensids. In Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkohols verändert sich die spontane Krümmung des Tensid-Cotensid-Films. Dem entsprechend ist die W/O Mikroemulsion in der Lage einen höheren Wasseranteil zu solubilisieren und größere Wassertröpfchen zu bilden, wenn ein kurzkettiges Cotensid, wie Pentanol, eingesetzt wird

### 7.1. PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion

Ersetzt man im System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser das Wasser durch eine 1%ige, wässrige PDADMAC-Lösung, lässt sich, anders als im Fall der CTAB-basierten Mikroemulsion, die Ausbildung eines klaren, isotropen Bereiches beobachten, welcher der Bildung einer W/O Mikroemulsion entspricht. Abbildung 7.1-1 (a) zeigt, dass in Gegenwart einer 1%igen PDADMAC-Lösung eine geringfügige Veränderung der L<sub>2</sub>-Phase auftritt. Es ist eine minimale Vergrößerung in Richtung der „Wasser-Ecke“, ebenso wie in Richtung der „Öl-Ecke“ erkennbar. Diese Beobachtungen sprechen für die Adsorption des linearen PDADMAC am Tensid-Cotensid-Film und eine damit einhergehende Erhöhung der Stabilität. In Abbildung 7.1-1 (b) wird deutlich, dass sich der Bereich der W/O Mikroemulsion für das n-Hexan-Pentanol Verhältnis (5:1) geringfügig vergrößert, ersetzt man Wasser durch die 1%ige PDADMAC-Lösung.



**Abbildung 7.1-1:** L<sub>2</sub>-Phase der PDADMAC-modifizierte Mikroemulsion im System (a) SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser und (b) SB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser bei Raumtemperatur.

Die Stabilität der Mikroemulsionströpfchen wird durch den adsorbierten Polyelektrolyten erhöht, jedoch lässt sich weiterhin nur ein geringer Anteil wässriger Lösung in der Mikroemulsion solubilisieren. Dem entsprechend zeigt sich, dass auch im Fall einer wässrigen PDADMAC-Lösung der Cotensid-Anteil entscheidend für die Stabilisierung des Grenzfilms ist.

Modifiziert man das System SB/Heptanol/Wasser mit einer 1%igen, wässrigen PDADMAC-Lösung vergrößert sich der Bereich der L<sub>2</sub>-Phase nur in einem sehr geringen Maße (Abbildung 7.1-2), ähnlich dem n-Hexan-Pentanol (1:1)-System. In Gegenwart einer 10%igen, wässrigen Lösung von PDADMAC tritt eine deutliche Vergrößerung des isotropen Bereiches auf. Die L<sub>2</sub>-Phase vergrößert sich in Richtung höheren Wassergehaltes, so dass eine Solubilisierung von bis zu 44% der wässrigen PDADMAC-Lösung möglich ist. Gleichzeitig ist eine Verschiebung des isotropen Bereiches in Richtung der Wasser/SB – Binären erkennbar. Diese Ergebnisse lassen in der Tat vermuten, dass es zu verstärkten Wechselwirkungen zwischen dem amphoteren Tensid und dem Polyelektrolyten kommt. Insbesondere zwischen den anionischen Sulfonat-Gruppen des Tensids und dem kationischen PDADMAC treten verstärkt Wechselwirkungen auf, welche die spontane Krümmung und die Elastizität des Tensidfilms beeinflussen. Dies hat eine erhöhte Aufnahmekapazität der W/O-Mikroemulsion für die wässrige Phase zur Folge und entsprechend tritt eine deutliche Vergrößerung des isotropen Bereiches auf.

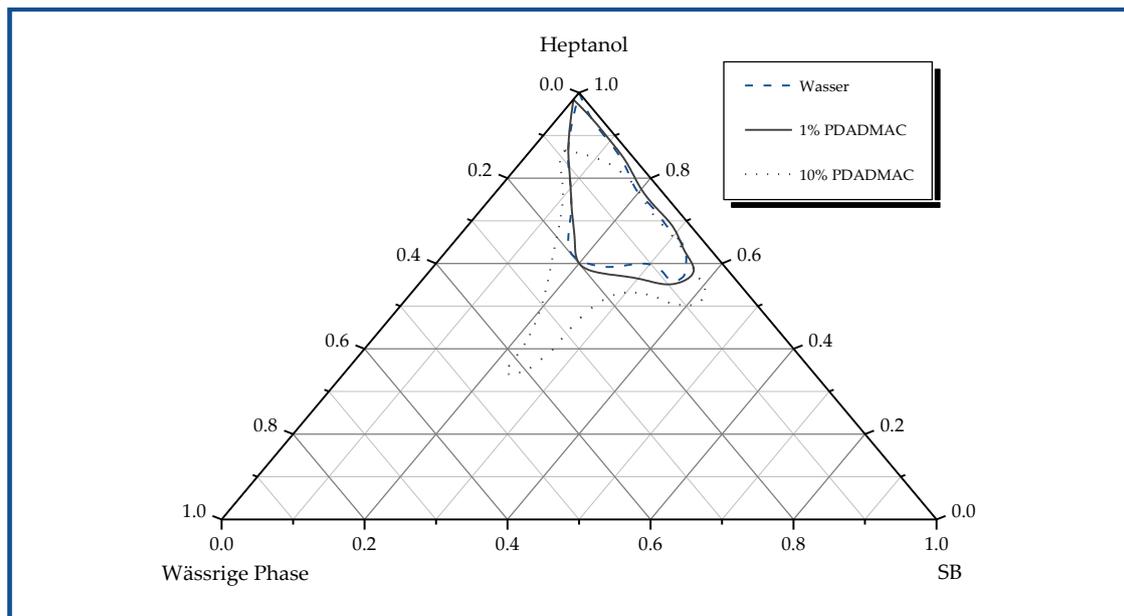
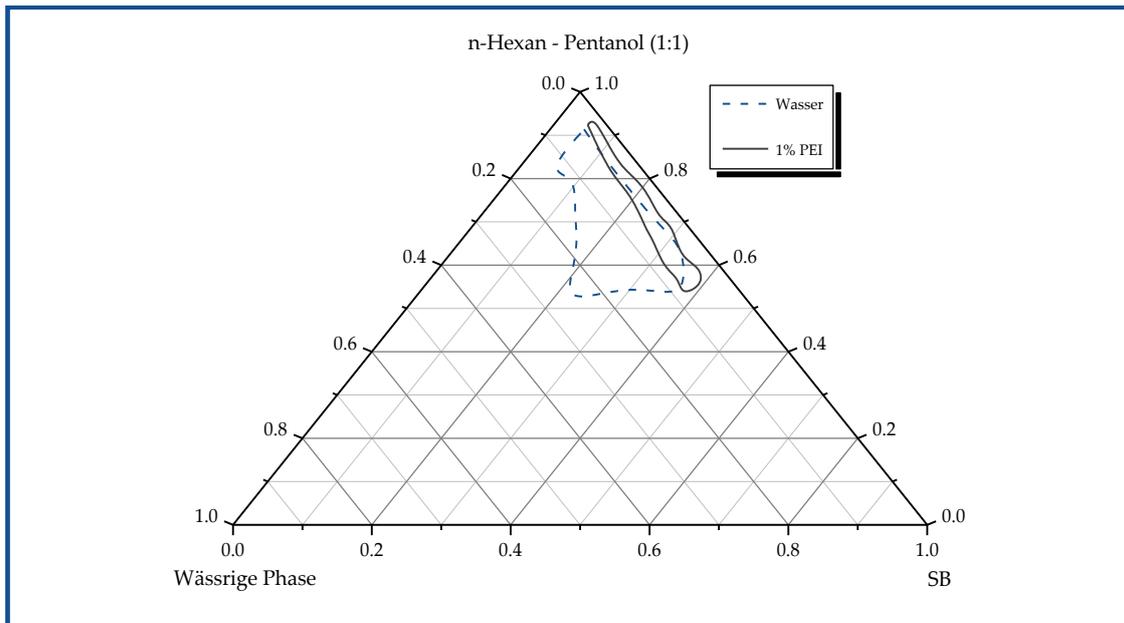


Abbildung 7.1-2: Partielles Phasendiagramm des Systems SB/Heptanol/Wasser in Gegenwart von PDADMAC bei Raumtemperatur.

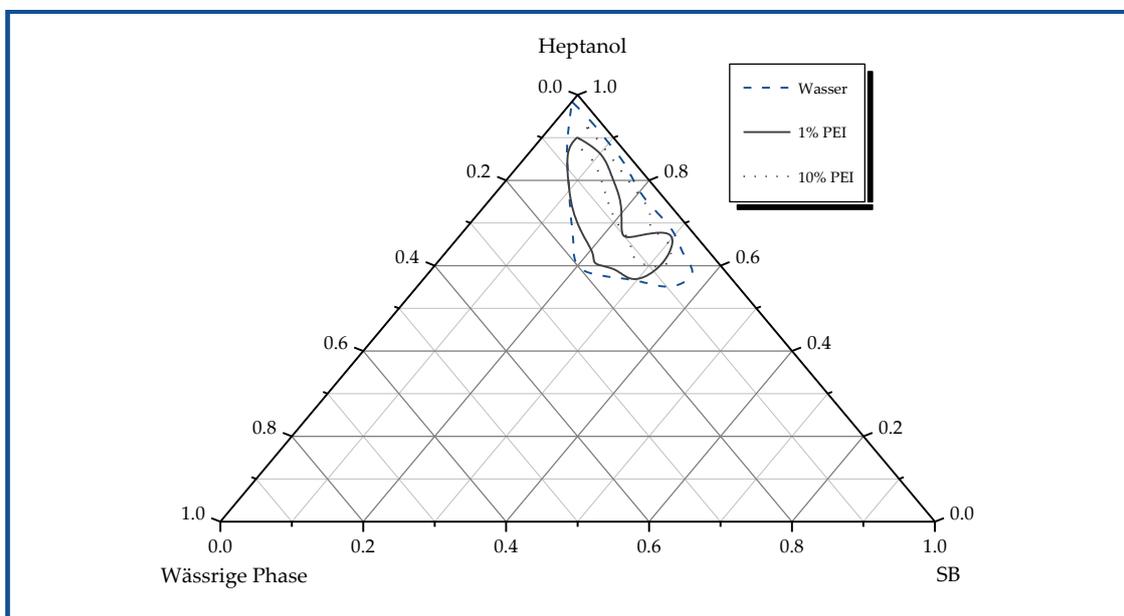
## 7.2. PEI-modifizierte Mikroemulsion

Abbildung 7.2-1 zeigt, dass in Gegenwart einer 1%igen, wässrigen Lösung von PEI eine Verkleinerung der  $L_2$ -Phase für das System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser auftritt. Es wird deutlich, dass der isotrope Bereich der W/O Mikroemulsion in Richtung der SB/n-Hexan-Pentanol – Binären drastisch reduziert wird. Folglich kann nur noch ein kleiner Anteil der wässrigen Lösung ( $< 9\%$ ) über einen breiten Bereich an Tensidgehalt ( $5\% \leq \text{SB} \leq 39\%$ ) solubilisiert werden. Es kann vermutet werden, dass das verzweigte PEI die Mikroemulsion destabilisiert und in diesem Fall die Elastizität des Tensid-Cotensid-Films herabgesetzt wird. Die Tatsache, dass dieser Effekt verstärkt wird, wenn der Cotensid-Anteil reduziert wird, unterstützt diese Vermutung. Im System SB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser kann keine Ausbildung einer W/O Mikroemulsion beobachtet werden, wenn das Wasser durch eine 1%ige, wässrige PEI-Lösung ersetzt wird. Demzufolge ist die Stabilität und Elastizität des Tensid-Cotensid-Films von entscheidender Bedeutung um eine Modifizierung mit verzweigtem PEI zu erzielen.



**Abbildung 7.2-1:**  $L_2$ -Phase der PEI-modifizierten Mikroemulsion im System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser bei Raumtemperatur.

Im System SB/Heptanol/Wasser lässt sich ebenfalls eine Reduzierung des isotropen Bereiches der W/O Mikroemulsion beobachten, wenn das Wasser durch eine 1%ige, wässrige Lösung von PEI ersetzt wird (Abbildung 7.2-2).



**Abbildung 7.2-2:** Partielles Phasendiagramm des Systems SB/Heptanol/Wasser in Gegenwart von PEI bei Raumtemperatur.

Im Vergleich zur PEI-modifizierten n-Hexan-Pentanol (1:1) – Mikroemulsion ist der Bereich der  $L_2$ -Phase deutlich größer und eine Solubilisierung der wässrigen PEI-Lösung von

17% ist möglich. Daher lässt sich vermuten, dass die Stabilität und Flexibilität des Tensid-Cotensid-Films im Fall von Heptanol deutlich höher ist. Wird der wässrigen Phase dieses Systems PEI in einer Konzentration von 10% zugesetzt, erfolgt wiederum eine Verkleinerung des isotropen Bereiches. In diesem Fall lassen sich nur noch 12% der wässrigen PEI-Lösung solubilisieren. Dies unterstützt die vorangegangene Vermutung, dass das verzweigte PEI die Mikroemulsion destabilisiert. Außerdem zeigt sich auch in diesem Fall, dass die Stabilität des Tensid-Cotensid-Films im System SB/Heptanol/Wasser deutlich besser ist und somit eine Modifizierung mit verzweigtem PEI über einen größeren Bereich der L<sub>2</sub>-Phase ermöglicht.

### 7.3. Zusammenfassung

In Abbildung 7.3-1 ist eine mechanistische Betrachtung der Abhängigkeit der L<sub>2</sub>-Phase der unterschiedlichen Mikroemulsionen dargestellt. Die Fläche der L<sub>2</sub>-Phase gilt dabei als ein Maß für die Stabilität der Mikroemulsion bzw. des Tensid-Cotensid-Grenzfilms.

Wiederum zeigt sich, dass die Fläche der L<sub>2</sub>-Phase mit abnehmender Ladungsdichte der Tensidkopfguppen deutlich zunimmt. Im Fall der SB-basierten Mikroemulsion ist dieser Effekt besonders ausgeprägt aufgrund der zwitterionischen Ladung der Kopfgruppe. Ein hoher Anteil an Cotensid führt zu einer erhöhten Stabilisierung der Mikroemulsion. Die Modifizierung mit linearem PDADMAC führt in jedem Fall zu einer Stabilisierung der L<sub>2</sub>-Phase aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen mit den anionischen Sulfonat-Gruppen des amphoteren Tensids, insbesondere für eine erhöhte PDADMAC-Konzentration. Anders als im Fall der CTAB-basierten Mikroemulsion erweisen sich ein höherer Cotensid-Anteil und die damit einhergehende Reduzierung der Ladungsdichte als positiv. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen SB und PDADMAC sind in diesem Fall stärker ausgeprägt.

Die verzweigte Struktur von PEI verursacht in jedem Fall eine Verkleinerung der L<sub>2</sub>-Phase. Insbesondere für das System mit der Ölkomponente n-Hexan-Pentanol (5:1) führt die Modifizierung mit PEI zu einer Destabilisierung der W/O Mikroemulsion. Jedoch zeigt sich, dass auch für PEI ein hoher Cotensid-Anteil und die damit einhergehende Reduzierung der Ladungsdichte, günstiger sind. Die verringerten Wechselwirkungen mit dem verzweigten PEI führen zu einer partiellen Destabilisierung der L<sub>2</sub>-Phase bei einem hohen Cotensid-Anteil.

---

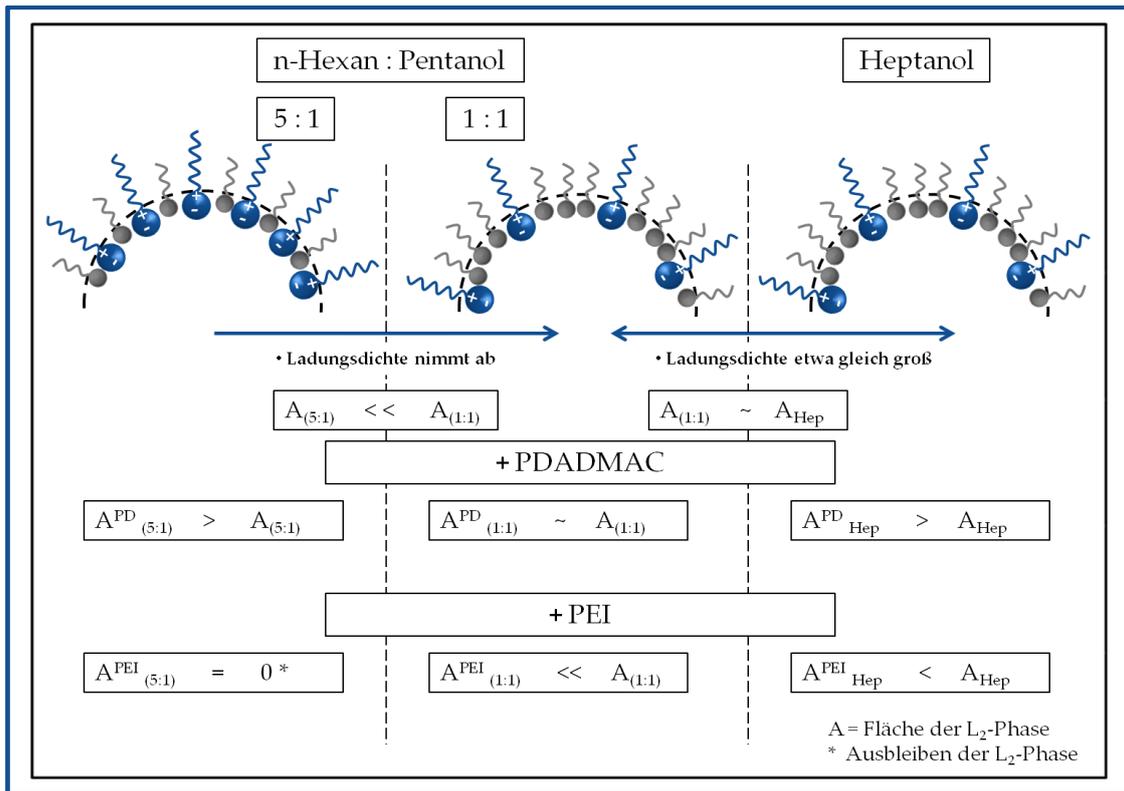


Abbildung 7.3-1: Schematische Darstellung der Größenabhängigkeit der L<sub>2</sub>-Phase für die unterschiedlichen SB-basierten Mikroemulsionen.

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorangegangenen Untersuchungen verdeutlichen, dass insbesondere die Wahl des Tensids, ebenso wie des Cotensids von besonderer Bedeutung für die Stabilität einer W/O Mikroemulsion sind. So vergrößert ein höherer Anteil an Cotensid in jedem Fall die Flexibilität des Tensid-Cotensid-Films und ermöglicht die Solubilisierung größerer Wassermengen. Jedoch beeinflusst der Tensid-Cotensid-Film auch maßgeblich die Toleranz der Mikroemulsionen gegenüber Polyelektrolyten, welche in die wässrige Phase eingebracht werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit der wasserlöslichen kationischen Polyelektrolyte Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) und Poly (ethylenimin) in den verschiedenen Mikroemulsionssystemen sehr unterschiedliche Effekte hervorrufen. Insbesondere die Ladung der hydrophilen Kopfgruppe, ebenso wie die Stabilität des Tensid-Cotensid-Films beeinflussen das Phasenverhalten der Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsion. Unabhängig von der Art des Tensids ist es jedoch prinzipiell möglich, die kationischen Polyelektrolyte in die Mikroemulsionströpfchen der W/O Mikroemulsion einzumischen.

Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den anionischen SDS-Kopfgruppen und den kationischen Gruppen der Polyelektrolyte erweist sich eine SDS-basierte Mikroemulsion als besonders geeignet zur Modifizierung mit beiden Polyelektrolyten. Im Fall des linearen PDADMAC zeigt sich jedoch, dass die Wechselwirkungen etwas stärker ausgeprägt sind als für das verzweigte PEI. Aufgrund der geringen Konzentration der Polyelektrolyte ändert sich das Phasenverhalten in beiden Fällen jedoch nicht maßgeblich. Zahlreiche Veröffentlichungen unterstreichen den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Tensidkopfgruppe und Polyelektrolyt mit zunehmender Polyelektrolytkonzentration<sup>[21,22]</sup>.

Im Gegensatz zu SDS führt die Verwendung der kationischen bzw. zwitterionischen Tenside CTAB und SB zu einer deutlichen Änderung im Phasenverhalten der modifizierten Mikroemulsionen. Ursächlich hierfür sind die sehr unterschiedlich ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polyelektrolyt. Insbesondere die repulsiven Wechselwirkungen zwischen der kationischen CTAB-Kopfgruppe und den kationischen

---

Gruppen der Polyelektrolyte führen zu einer Reduzierung der  $L_2$ -Phase. Die verzweigte Struktur des PEI erweist sich in diesem Fall jedoch als günstiger, da sie eine geringere repulsive Wechselwirkung mit den Tensidkopfgruppen zur Folge hat. Eine erhöhte Stabilität des Tensid-Cotensid-Films führt jedoch in Gegenwart von CTAB zu einer Destabilisierung der W/O Mikroemulsion. In Anwesenheit des linearen PDADMAC bildet sich keine W/O Mikroemulsion bei höherem Cotensid-Anteil aus, während sich der Bereich der  $L_2$ -Phase in Anwesenheit von PEI drastisch reduziert.

Im Gegensatz dazu, führt die Einmischung von PDADMAC in die SB-basierten Mikroemulsionen zu einer Ausdehnung des isotropen Phasenbereiches, insbesondere bei einer 10%igen, wässrigen PDADMAC-Lösung. Ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen der anionischen Sulfonat-Kopfgruppe des Tensids und dem PDADMAC führen zu einer erhöhten Flexibilität des Grenzfilms und vergrößern somit den Bereich der  $L_2$ -Phase. Im Gegensatz dazu besitzt das verzweigte PEI eine deutlich geringere Affinität zu dem zwitterionischen Tensid. Aufgrund der verzweigten Struktur von PEI und der geringeren Basizität der funktionellen Gruppen treten kaum Wechselwirkungen mit dem Sulfobetain auf, wodurch die Einmischung des Polyelektrolyten nicht begünstigt wird. In Abhängigkeit von der Stabilität des Tensid-Cotensid-Films lässt sich eine Reduzierung der  $L_2$ -Phase, bzw. eine vollständige makroskopische Phasentrennung beobachten.

In Abbildung 8-1 sind die Ergebnisse bezüglich der Fläche der  $L_2$ -Phase, welche als Maß für die Stabilität der W/O Mikroemulsion dient, in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Tensiden und Polykationen zusammengefasst. Somit wird deutlich, dass die CTAB-basierten Mikroemulsionen wahrscheinlich wenig geeignet sind für die Synthese von Nanopartikeln aufgrund der Destabilisierung infolge der repulsiven Wechselwirkungen zwischen CTAB und den Polykationen. Für die SDS-basierten Mikroemulsionen erfolgt eine Stabilisierung insbesondere aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen SDS und den Polykationen. Die Bildung von Tensid-Polyelektrolyt-Komplexen kann sich jedoch negativ auf den Aufarbeitungsprozess von Nanopartikeln auswirken. In dem SB-basierten System kommt es ebenfalls zur partiellen Ausbildung solcher Tensid-Polyelektrolyt-Komplexe in Gegenwart von PDADMAC. Das verzweigte PEI verursacht lediglich eine partielle Destabilisierung der W/O Mikroemulsion aufgrund der moderaten

Wechselwirkungen zwischen dem verzweigten PEI und den Kopfgruppen des Tensids, insbesondere in dem System mit Heptanol als Öl-Komponente.

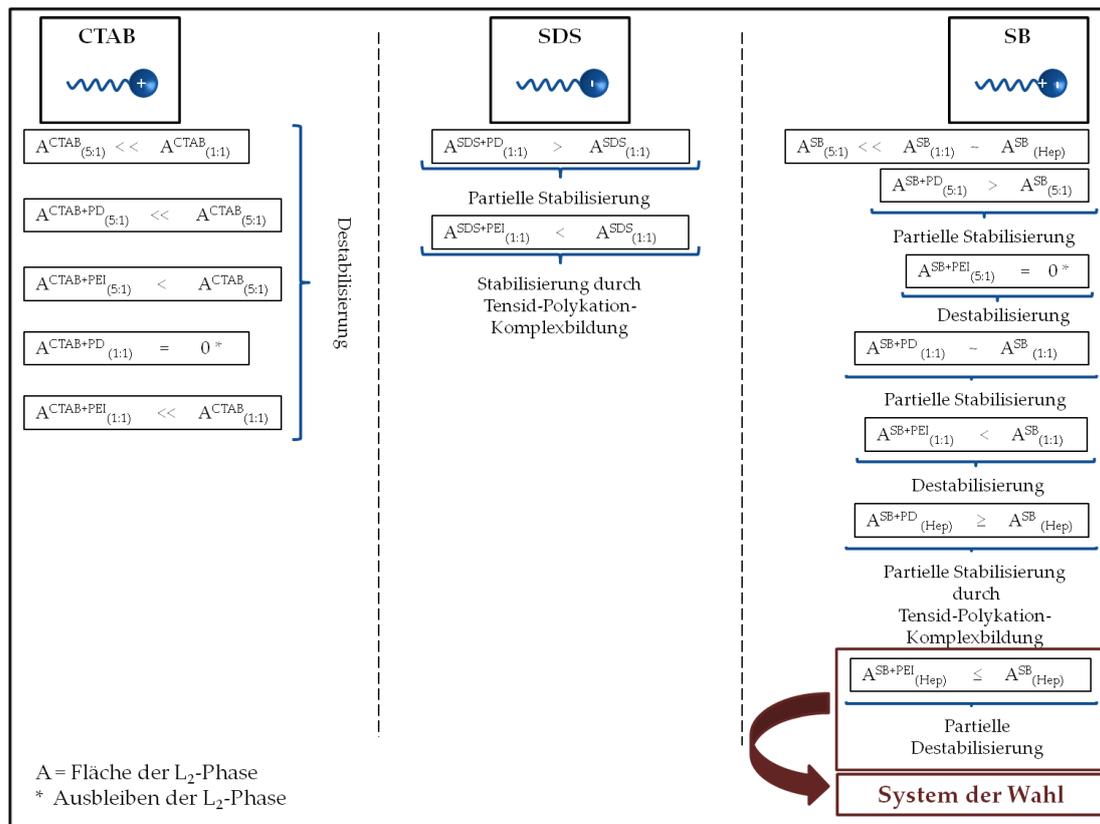
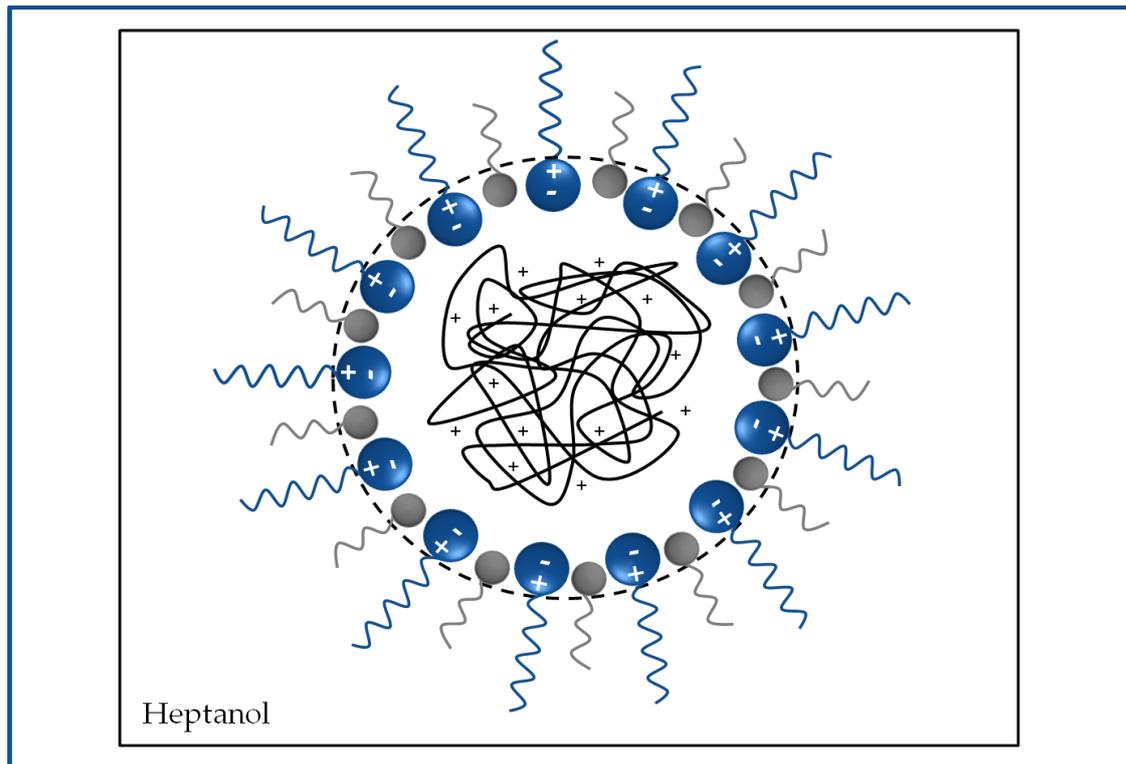


Abbildung 8-1: Übersicht der Abhängigkeit der Fläche der L<sub>2</sub>-Phase von den Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polyelektrolyt.

Aufgrund der Vergleiche bezüglich der Stabilität der W/O Mikroemulsion und den spezifischen Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polyelektrolyt, stellt insbesondere eine SB-basierte Mikroemulsion eine geeignete Templatphase für die Nanopartikelbildung dar. Aufgrund der moderaten Wechselwirkungen zwischen dem verzweigten PEI und dem zwitterionischen Tensid SB, ist zudem die Modifizierung mit PEI zu bevorzugen. In Abbildung 8-2 ist das „System der Wahl“, die SB-basierte PEI-modifizierte Mikroemulsion schematisch dargestellt und verdeutlicht insbesondere die Lage des verzweigten PEI im Inneren des Tröpfchens.



*Abbildung 8-2:* Schematische Darstellung der PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion.

## 9. LITERATUR

- [1] Hoar T.P., Schulman J.H., *Nature* 152 (1943) 102.
  - [2] Schulman J.H., Friend J.A., *J. Colloid Sci.* 4 (1949) 497.
  - [3] Bowcott J.E., Schulman J.H., *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 283.
  - [4] Schulman J.H., Montagne J.B., *Ann. NY Acad. Sci.* 92 (1961) 366.
  - [5] Peyrelasse J., Boned C., Heil J., Clausse M., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982) 7099.
  - [6] Lang J., Lalem N., Zana R., *Colloids Surf.* 68 (1992) 199.
  - [7] Garcia-Rio L., Ramon L., Mejuto J.C, Pena M.E., *Langmuir* 10 (1994) 1676.
  - [8] Leung R., Shah D.O., *J. Colloid Interface Sci.* 120 (2004) 330.
  - [9] Buhler E., Appell J., Porte G., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6415.
  - [10] Baggerjorgensen H., Olsson U., Iliopoulos I., *Langmuir* 11 (1995) 1934.
  - [11] Plucinski P., Reitmeis J., *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 122 (1997) 75.
  - [12] Koetz J., Bahnemann J., Lucas G., Tiersch B., Kosmella S., *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 250 (2004) 423.
  - [13] Koetz J., Beitz T., Tiersch B., *J. Disp. Sci. Technol.* 20 (1999) 139.
  - [14] Siano D.B., Bock J., Myer P., *ACS Symposium Series* 384 (1989) 328.
  - [15] Brooks J.T., Cates M.E., *Chem. Phys.* 149 (1990) 97.
  - [16] Kabalnov A., Olsson U., Wennerström H., *Langmuir* 10 (1994) 2159.
  - [17] Suarez M., Lang J., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4626.
  - [18] Suarez M., Lévy H., Lang J., *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 809.
  - [19] González-Blanco C., Rodríguez L.J., Velazquez M.M., *Langmuir* 13 (1997) 1938.
  - [20] Meier W., *Langmuir* 12 (1996) 1188.
  - [21] Note C., Koetz J., Kosmella S., *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006) 662.
  - [22] Koetz J., Bahnemann J., Kosmella S., *J. Polym. Sci. A* 42 (2004) 742.
-

### III. HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN POLYELEKTROLYT-MODIFIZIERTEN MIKROEMULSIONEN

Die Nutzung von W/O-Mikroemulsionen als Templatphase für die Synthese von Nanopartikeln ist bereits seit mehr als drei Jahrzehnten etabliert. Die Wassertröpfchen der Mikroemulsion dienen dabei als Nanoreaktor für die Synthese unterschiedlichster organischer und anorganischer Nanopartikel<sup>[1-5]</sup>. Insbesondere metallische Nanopartikel, ebenso wie Halbleiter-Nanopartikel definierter Größe sind aufgrund ihrer charakteristischen optischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung<sup>[7-9]</sup>. Mikroemulsionen stellen eine ideale Templatphase zur größenkontrollierten Synthese von monodispersen Nanopartikeln in der Größenordnung von 2 bis 20 nm dar. Auf elegante Weise lassen sich die Partikelgröße sowie die Form durch die Veränderung der Zusammensetzung der Mikroemulsionen beeinflussen.

Zusätzlich kann eine Modifizierung der W/O Mikroemulsion mit Polymeren, geladen oder ungeladen, die Stabilität und Größe der Templatphase beeinflussen. Polyelektrolyt-modifizierte Mikroemulsionen stellen aufgrund ihrer Besonderheiten eine interessante Templatphase zur Nanopartikelsynthese dar. Polyelektrolyte beeinflussen den Nanopartikelbildungsprozess auf unterschiedliche Weise. So führen die Tensid-Polyelektrolyt Wechselwirkungen zur Erhöhung der Grenzfilmstabilität der Tröpfchen und begrenzen somit das Partikelwachstum<sup>[10,11]</sup>. Des Weiteren kann durch die Adsorption der Polyelektrolyte auf der Oberfläche der gebildeten Partikel eine zusätzliche elektrosterische Stabilisierung der Nanopartikel erfolgen<sup>[12,13]</sup>. Insbesondere während der Aufarbeitung der Nanopartikel ist die Stabilisierung der Nanopartikel von besonderer Bedeutung. Die Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion, unter Erhalt der Größe und der Eigenschaften, ist von außerordentlichem Interesse.

Entscheidend für die Wahl einer geeigneten W/O Mikroemulsion als Templatphase für die Herstellung von Nanopartikeln ist, dass das System durch die Beimischung der verschiedenen Zusätze nicht instabil wird. Der Syntheseweg für die Nanopartikelherstellung beinhaltet die Zugabe von verschiedenen Zusätzen zur Wasserphase der Mikroemulsion, die diese destabilisieren können. Somit muss eine W/O Mikroemulsion, hinsichtlich ihrer

---

Zusammensetzung und Modifizierung, so gewählt sein, dass eine geeignete Konzentration an Zusätzen für die Nanopartikelbildung eingebracht werden kann.

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Synthese von CdS, Gold und BaSO<sub>4</sub> Nanopartikeln in den Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen. Insbesondere der Einfluss der Polyelektrolyte und der Tensid-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen auf die Nanopartikel, hinsichtlich Größe, Form und Eigenschaften in der Mikroemulsion stehen im Fokus. Ebenso wird der Einfluss auf die Stabilität der Partikel während des Prozesses der Aufarbeitung untersucht.

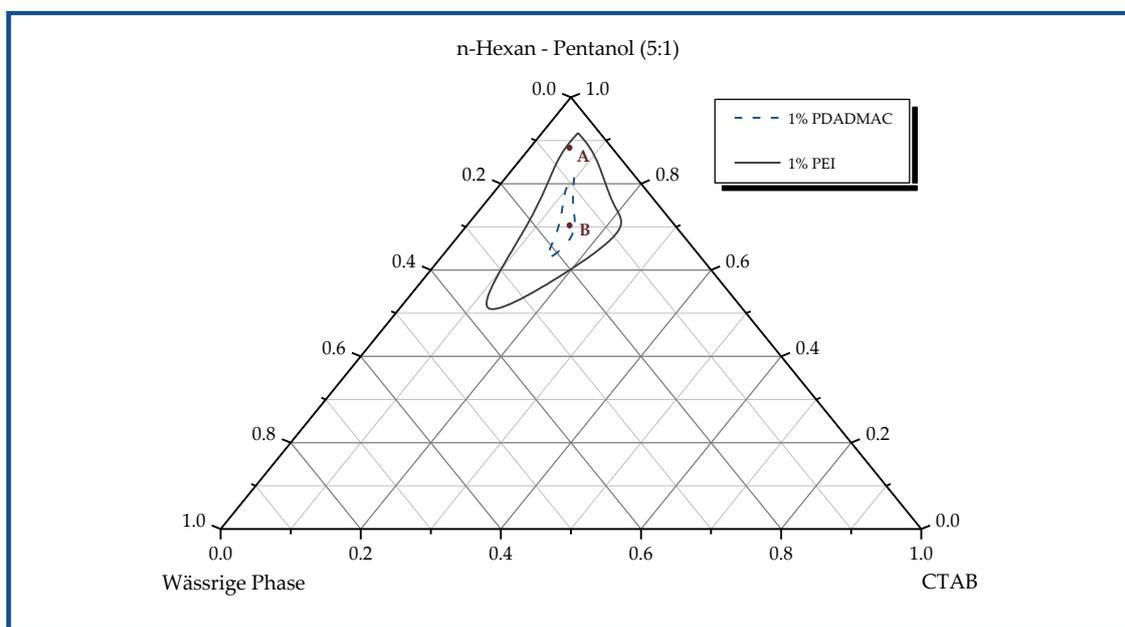
Die allgemeine Verfahrensweise zur Herstellung der Nanopartikel in Mikroemulsionen ist in Abschnitt 3.4 detailliert erläutert. Das Prinzip beruht im Wesentlichen auf der Vermischung zweier Mikroemulsionen gleicher Zusammensetzung, welche die Reaktanden A und B in gelöster Form enthalten. Die Zusammensetzungen der Mikroemulsionen, sowie die Konzentrationen der Reaktanden sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben. Die experimentellen Details der Synthese werden in Abschnitt 17 erläutert.

---

## 10. HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN CTAB-BASIERTEN MIKROEMULSIONEN

### 10.1. Herstellung von Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikeln

In diesem Abschnitt steht die Synthese und Charakterisierung von Cadmiumsulfid Nanopartikeln im Polyelektrolyt-modifizierten System CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser an den Punkten A und B im Vordergrund (Abbildung 10.1-1). Die Auswahl des Systems wurde anhand der Ergebnisse in Abschnitt 5 getroffen.



**Abbildung 10.1-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser nach Modifikation mit PDADMAC und PEI inklusive der Punkte A und B zur CdS Nanopartikelherstellung.

Die Zusammensetzung der Mikroemulsionen an den Punkten A und B, welche die Reaktanden  $\text{CdCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in gelöster Form enthalten, sind in Tabelle 10.1-1 zusammengefasst. Im Fall des Systems CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/PDADMAC in  $\text{H}_2\text{O}$  lässt sich eine Nanopartikelbildung aufgrund des eingeschränkten Phasenbereiches nur für den Punkt B durchführen. Jedoch ist das molare Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid CTAB, ebenso wie am Punkt A, als  $R = 1$  gewählt.

**Tabelle 10.1-1:** Zusammensetzung der Mikroemulsion am Punkt A und B.

Punkt	c <sup>1</sup> [mmol/L]	c <sup>2</sup> [m%]	Zusammensetzung [%]			R <sup>3</sup>
			CTAB	n-Hexan-Pentanol (5:1)	Wässrige Phase	
<b>A</b>	0.1	2	6	88	6	1
<b>B</b>	0.1	2	15	70	15	1

<sup>1</sup> Molare Konzentration von CdCl<sub>2</sub> bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in der Mikroemulsion

<sup>2</sup> Masseprozent an Polyelektrolyt in der CdCl<sub>2</sub>-haltigen Mikroemulsion

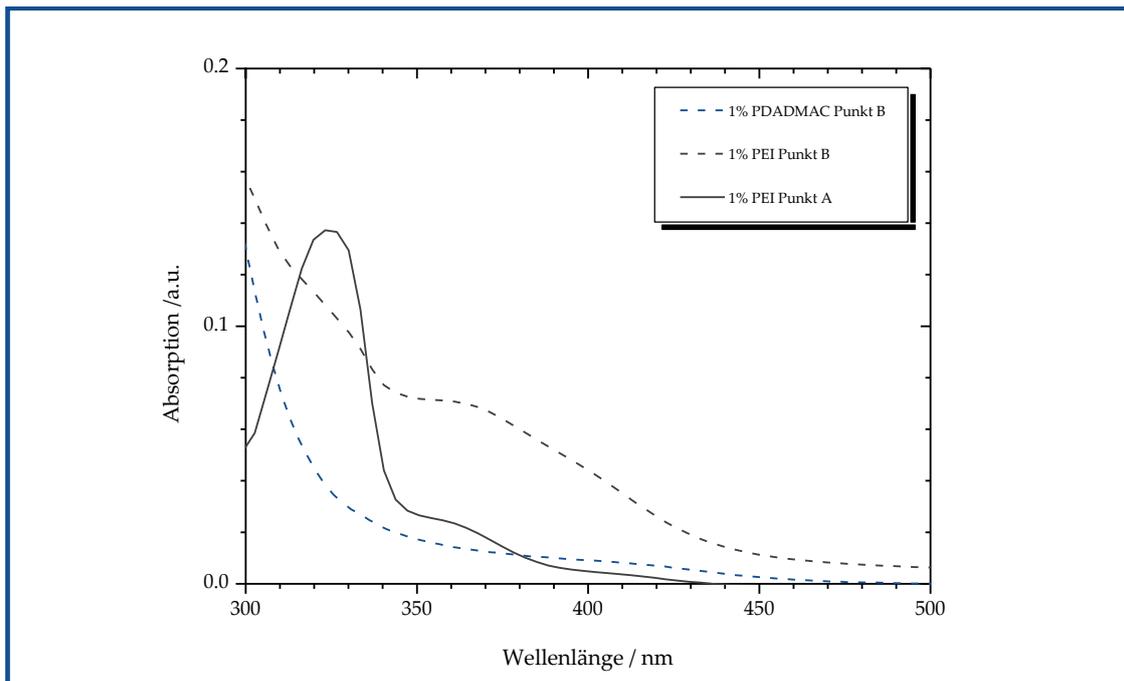
<sup>3</sup> Molares Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid CTAB

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben weisen Cadmiumsulfid Nanopartikel in Abhängigkeit ihrer Größe besondere optische, optoelektronische und magnetische Eigenschaften auf. So lässt sich für Cadmiumsulfid mit abnehmender Partikelgröße ein sogenannter hypsochromer Effekt, eine Blauverschiebung der Absorptionsbanden beobachten. Aus diesem Grund können anhand von UV-vis Spektren Informationen zur Partikelgröße der CdS Nanopartikel, welche in der Mikroemulsion hergestellt wurden, erhalten werden<sup>[9,14]</sup>.

Das UV-vis Spektrum der im System CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/1%PDADMAC in H<sub>2</sub>O am Punkt B hergestellten CdS Nanopartikel zeigt keine Absorption im Bereich zwischen 300 und 500 nm (Abbildung 10.1-2). Die Ursache liegt in der geringen Stabilität der Mikroemulsion aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen CTAB und PDADMAC. Dies führt zu einer Destabilisierung des Tensid-Cotensid-Films, welcher somit nicht in der Lage ist das Partikelwachstum aufzuhalten. Die gebildeten CdS Nanopartikel zeigen aufgrund ihrer Größe keine Absorption im sichtbaren Bereich und unterliegen demnach nicht dem Quantum-Size Effekt. Entsprechend lässt sich in dem unmodifizierten System CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser die Ausbildung einer schwachen Absorptionsschulter im Bereich zwischen 350 und 450 nm beobachten, ein Zeichen für die Bildung kleiner CdS Nanopartikel (Abbildung A1-1).

Die UV-vis Spektren der CdS Nanopartikel, die im PEI-modifizierten System an den Punkten A und B hergestellt wurden, zeigen in beiden Fällen zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich. Während im Punkt B zwei schwach ausgeprägte Absorptionsschultern zwischen 315 und 345 nm, bzw. 355 und 430 nm beobachtet werden, tritt an Punkt A ein

deutlicher Absorptionspeak mit einem Peakmaximum bei 325 nm auf. Zusätzlich tritt eine Verringerung der zweiten Absorptionsbande auf, welche zwischen 355 und 390 nm liegt und zudem eine deutlich abgeschwächte Intensität aufweist. Entsprechend den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2 führt die Modifizierung mit PEI nicht zu einer Destabilisierung des Tensid-Cotensid-Films, so dass das Partikelwachstum in ausreichendem Maße begrenzt werden kann.



**Abbildung 10.1-2:** UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und B.

Die zwei Absorptionsbanden können ein Hinweis auf das Vorhandensein von zwei Partikelfractionen sein. Ebenso kann auch vermutet werden, dass PEI zu einer Oberflächenmodifizierung führt, welche dieses Absorptionsverhalten erklärt. Insbesondere im Punkt A scheint der Einfluss von PEI deutlich größer zu sein. In Tabelle 10.1-2 sind die unterschiedlichen Absorptionscharakteristika der Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen zusammengefasst.

**Tabelle 10.1-2:** Absorptionscharakteristika der CdS Nanopartikel in Abhängigkeit der Modifizierung und der Zusammensetzung der Mikroemulsion.

Punkt	Polymer	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>1</sup>	
<b>B</b>	PDADMAC	Keine Absorption	
<b>B</b>	PEI	Schulter 1	Schulter 2
		<b>315 - 345</b>	<b>355 - 430</b>
<b>A</b>	PEI	Peak 1	Schulter 2
		<b>325</b>	<b>355 - 390</b>

<sup>1</sup> Absorption bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

Weitere Untersuchungen der Mikroemulsionen mittels Fluoreszenzmessungen können zur Aufklärung des Absorptionsverhaltens und der möglichen Ursachen beitragen. Die entsprechenden Messungen zeigen jedoch keine Fluoreszenz. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der niedrigen Konzentration der Nanopartikel in der Mikroemulsion. Bereits die Absorptionsspektren zeigen eine sehr geringe Intensität. Jedoch ist eine Beimischung der Reaktanden in einer größeren Konzentration nicht möglich, da die Mikroemulsionen destabilisiert werden und es umgehend zu einer makroskopischen Phasentrennung kommt. Die Ursache ist die Destabilisierung der CTAB-basierten Mikroemulsion aufgrund der kationischen Polyelektrolyte, so dass auch im Fall von PEI der Tensid-Cotensid-Film nicht in Lage ist die Tröpfchen ausreichend zu stabilisieren.

In einem weiteren Schritt werden die Lösungsmittelkomponenten der Mikroemulsionen entfernt, um eine Abtrennung der Nanopartikel aus der Mikroemulsion zu erreichen. Dies erfolgt mittels Verdampfung der Lösungsmittelkomponenten (n-Hexan, Pentanol, Wasser) und der anschließenden Redispergierung des kristallinen Rückstandes in Ethanol. Der genaue Prozess wird in Abschnitt 17.2 detailliert beschrieben.

Im Fall der im Polyelektrolyt-modifizierten System CTAB/n-Hexan-Pentanol (5:1)/Wasser hergestellten CdS Nanopartikel lässt sich nach der Eintrocknung keine Redispergierung der Nanopartikel erzielen. Die Lösung bleibt sowohl nach Ultraschallbehandlung, sowie nach Filterung mit einem 200 nm Filter trüb. Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, dass die Polyelektrolyt-modifizierten CTAB-basierten Mikroemulsionssysteme aufgrund der Wechselwirkungen destabilisiert werden und die entstandenen Nanopartikel während des Prozesses der Aufarbeitung nicht gegen

Aggregation geschützt sind. Es ist davon auszugehen, dass die Polyelektrolyte nicht an der Oberfläche der Partikel adsorbieren und zudem auch eine elektrostatische Stabilisierung der Nanopartikel durch das kationische Tensid CTAB verhindern.

### 10.2. Zusammenfassung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)-modifizierte W/O Mikroemulsion nicht als Templatphase für die Herstellung kleiner Cadmiumsulfid Nanopartikel eingesetzt werden kann. Aufgrund der ungünstigen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem PDADMAC und dem kationischen Tensid CTAB sind die Wassertröpfchen nicht in der Lage das Partikelwachstum zu begrenzen. Allenfalls entstehen größere CdS Nanopartikel, welche nicht dem Quantum-Size Effekt unterliegen und somit keine besonderen optischen Eigenschaften haben.

Im Gegensatz dazu eignet sich die Poly (ethylenimin)-modifizierte W/O Mikroemulsion bedingt für die Herstellung der Cadmiumsulfid Nanopartikel. Es zeigt sich ein interessantes Absorptionsverhalten der Partikel in der Mikroemulsion, aufgrund der vorhandenen zwei Absorptionsbanden, welches mittels veränderter Zusammensetzung der Mikroemulsion leicht variiert. Insbesondere bleibt jedoch die Frage offen, inwiefern das PEI dieses Absorptionsverhalten hervorruft, bzw. beeinflusst. Aufgrund der geringen Konzentration der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion, schlagen Fluoreszenzmessungen in der Mikroemulsion fehl. Die geringe Konzentration der Reaktanden und somit der gebildeten Nanopartikel stellt eine deutliche Einschränkung dieser Templatphase dar. Ebenso ist eine erfolgreiche Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion nicht möglich, was eine weitere Einschränkung dieser Templatphase zur Herstellung kleiner Nanopartikel darstellt.

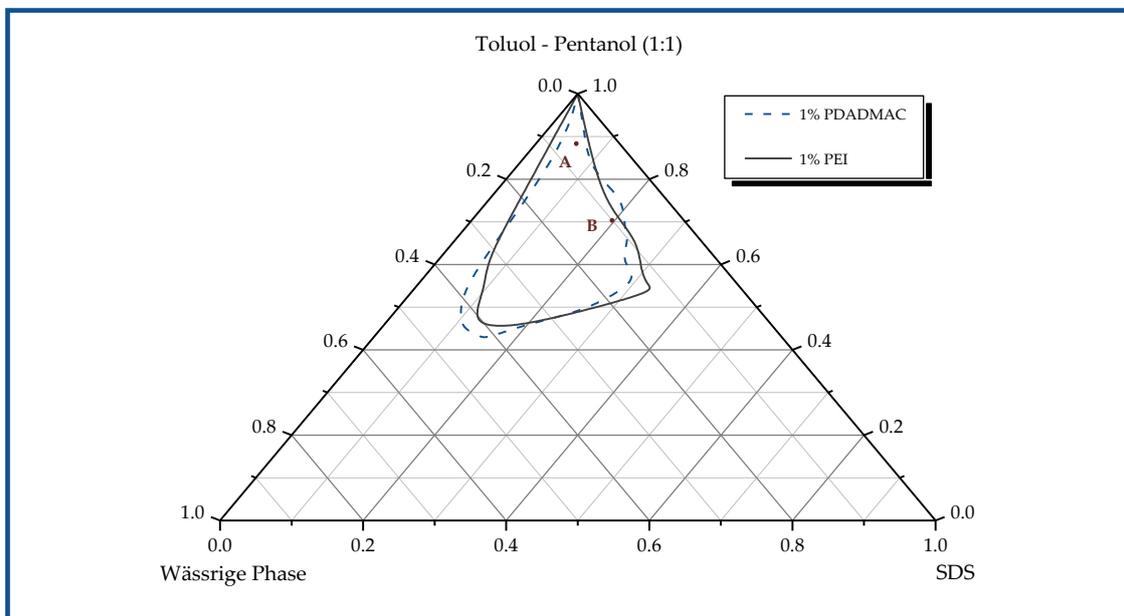
Die PEI-modifizierte CTAB-basierte Mikroemulsion zeigt zwar ein interessantes Absorptionsverhalten, ist jedoch nicht stabil genug um als effiziente Templatphase für die Nanopartikelbildung eingesetzt werden zu können. Zum einen ist die Beimischung höherer Konzentrationen der Reaktanden nicht möglich, zum anderen können die Partikel nicht aus der Mikroemulsion abgetrennt werden.

---

## 11. HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN SDS-BASIERTEN MIKROEMULSIONEN

### 11.1. Herstellung von Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikeln

Im ersten Teil steht die Herstellung und die Charakterisierung der Cadmiumsulfid Nanopartikel in dem Polyelektrolyt-modifizierten System SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/Wasser an den Punkten A und C im Vordergrund des Interesses (Abbildung 11.1-1). Wie bereits in Abschnitt 6 beschrieben weisen diese Polyelektrolyt-modifizierten SDS-basierten Mikroemulsionen aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Tensid und den kationischen Polyelektrolyten eine hohe Stabilität der Wassertröpfchen auf.



**Abbildung 11.1-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/Wasser nach Modifikation mit PDADMAC und PEI inklusive der Punkte A und C zur CdS Nanopartikelherstellung.

Aufgrund der erhöhten Stabilität der Mikroemulsionen ist es im Vergleich zur CTAB-basierten Mikroemulsion möglich die Reaktanden  $\text{CdCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in einer deutlich höheren Konzentration von 40 mmol/L in die W/O Mikroemulsion einzubringen. Die Zusammensetzungen der Mikroemulsionen an den Punkten A und C sind in der Tabelle 11.1-1 zusammengefasst.

**Tabelle 11.1-1:** Zusammensetzung der Mikroemulsion am Punkt A und C.

Punkt	c <sup>1</sup> [mmol/L]	c <sup>2</sup> [m%]	Zusammensetzung [%]			R <sup>3</sup>
			SDS	Toluol-Pentanol (1:1)	Wässrige Phase	
A	40	2	6	88	6	1
C	40	2	20	70	10	0.5

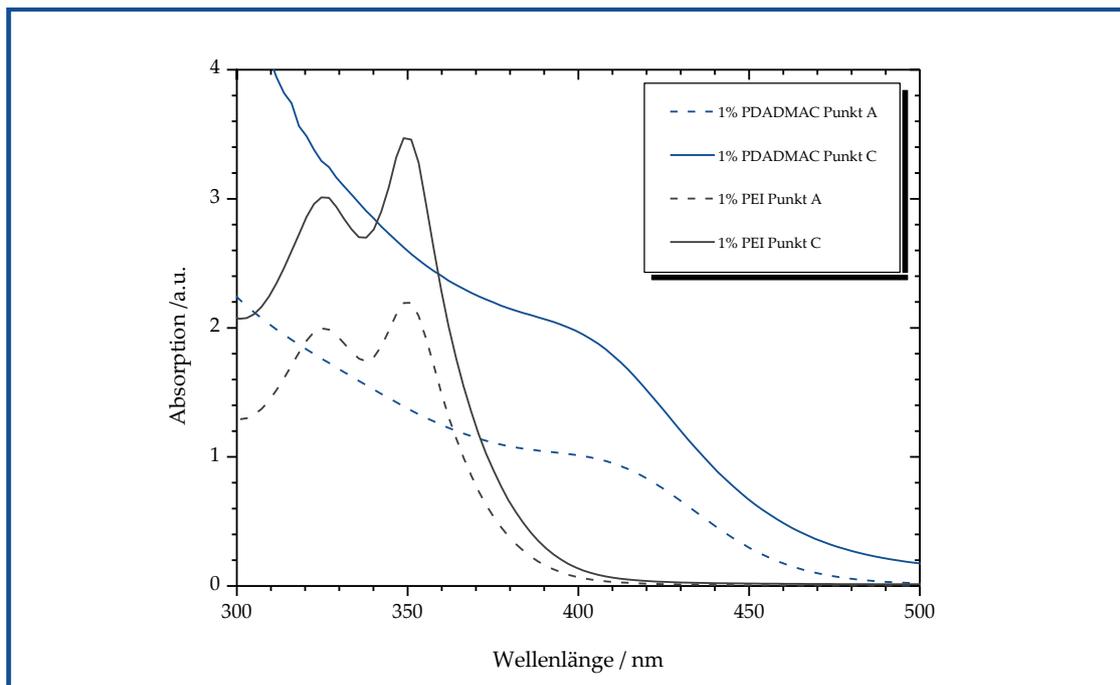
<sup>1</sup> Molare Konzentration von CdCl<sub>2</sub> bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in der Mikroemulsion

<sup>2</sup> Masseprozent an Polyelektrolyt in der CdCl<sub>2</sub>-haltigen Mikroemulsion

<sup>3</sup> Molares Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid SDS

Die UV-vis Spektren für das PDADMAC-modifizierte Mikroemulsionssystem zeigen, unabhängig von der Zusammensetzung der Mikroemulsionen an den Punkten A und C, eine breite Absorptionsschulter im Bereich zwischen 390 und 450 nm. Die Lösungen weisen eine starke Gelbfärbung auf. Ein Einfluss der Tröpfchengröße der Mikroemulsion auf die gebildeten CdS Nanopartikel scheint somit nicht gegeben. Die Ausbildung einer ähnlichen Absorptionsschulter lässt sich ebenso für das unmodifizierte Mikroemulsionssystem SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/Wasser beobachten, jedoch deutlich weniger ausgeprägt (Abbildung A1-1).

Das Absorptionsverhalten der CdS Nanopartikel in der PEI-modifizierten Mikroemulsion verändert sich gegenüber dem unmodifizierten bzw. PDADMAC-modifizierten System deutlich. Gleichzeitig ist nur noch eine sehr geringe hellgelbe Färbung der Mikroemulsionen zu beobachten. Ähnlich wie im CTAB-basierten System ist die Ausbildung zweier Absorptionspeaks zu beobachten, welche jedoch in diesem Fall sehr stark ausgeprägt sind. Das erste Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 324 nm, während das zweite, intensivere Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 348 nm lokalisiert ist. Wie auch im Fall der PDADMAC-modifizierten Mikroemulsion ist eine erkennbare Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von der Tröpfchengröße nicht zu beobachten. Ebenso wie für das CTAB-basierte System können zwei Vermutungen für das veränderte Absorptionsverhalten aufgestellt werden. Zum einen kann das Vorhandensein zweier Partikelfraktionen die Absorptionsbanden hervorrufen, zum anderen kann eine Modifizierung der Partikeloberfläche mit PEI die Ursache sein.

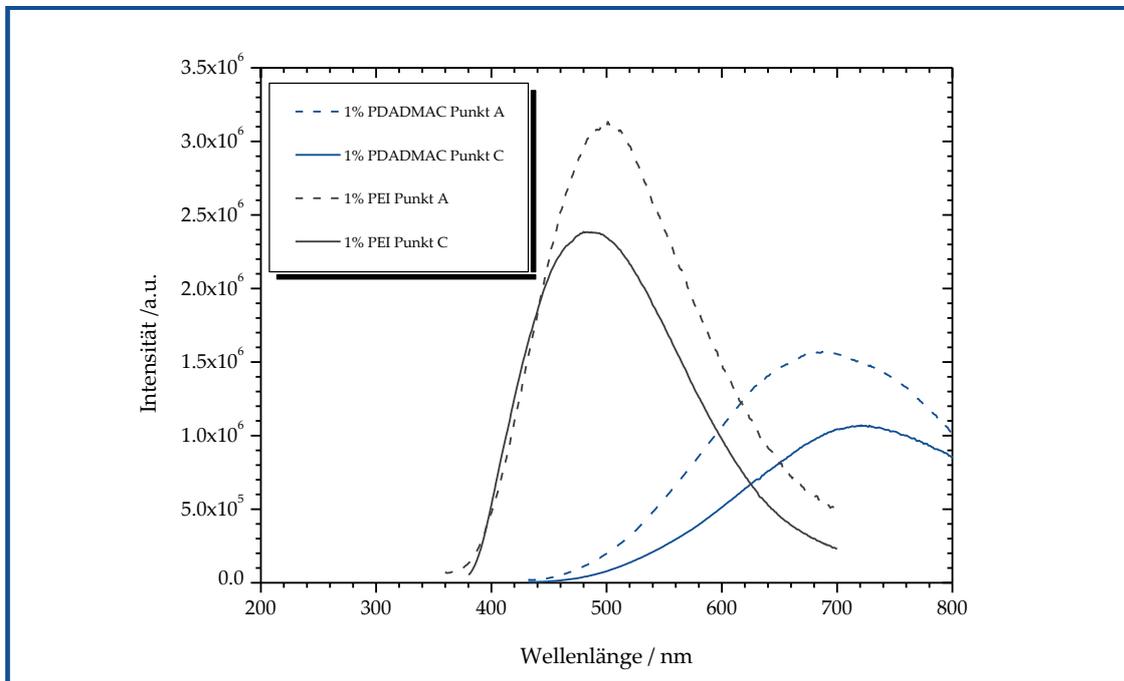


**Abbildung 11.1-2:** UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Die Absorptionsbanden sind in beiden unterschiedlich modifizierten Systemen im Vergleich zum Bulkmaterial, das eine Absorption bei 512 nm aufweist<sup>[15]</sup>, deutlich zu kleineren Wellenlängen verschoben. In beiden Fällen lässt sich demnach aufgrund des Absorptionsverhaltens die Ausbildung sehr kleiner, wenige Nanometer großer CdS Quantum Dots vermuten. Aufgrund der Blauverschiebung der Absorptionsbanden im PEI-modifizierten System kann angenommen werden, dass CdS Nanopartikel mit kleinerem Durchmesser gebildet wurden, im Vergleich zur PDADMAC-modifizierten Mikroemulsion.

Zur weiteren Charakterisierung sind in Abbildung 11.1-3 die Fluoreszenzspektren der CdS Nanopartikel in den modifizierten Mikroemulsionen dargestellt. Die Anregungswellenlängen liegen bei 350 nm für das PEI-modifizierte System und bei 420 nm für das PDADMAC-modifizierte System. Es wird deutlich, dass sich für das PEI-modifizierte System eine gut definierte Bande beobachten lässt. Ähnlich den Ergebnissen aus der UV-vis Spektroskopie unterscheiden sich die Ergebnisse an den zwei Punkten A und C kaum. Für den Punkt A kann ein Maximum bei 500 nm beobachtet werden, während für den Punkt C eine minimale Blauverschiebung zu 490 nm auftritt. Entsprechend der Vermutung, dass im Fall von PEI zwei Partikelfraktionen gebildet wurden, sollten diese Banden eine deutliche Asymmetrie aufweisen. Da dies nicht der Fall ist, ist das Vorhandensein zweier

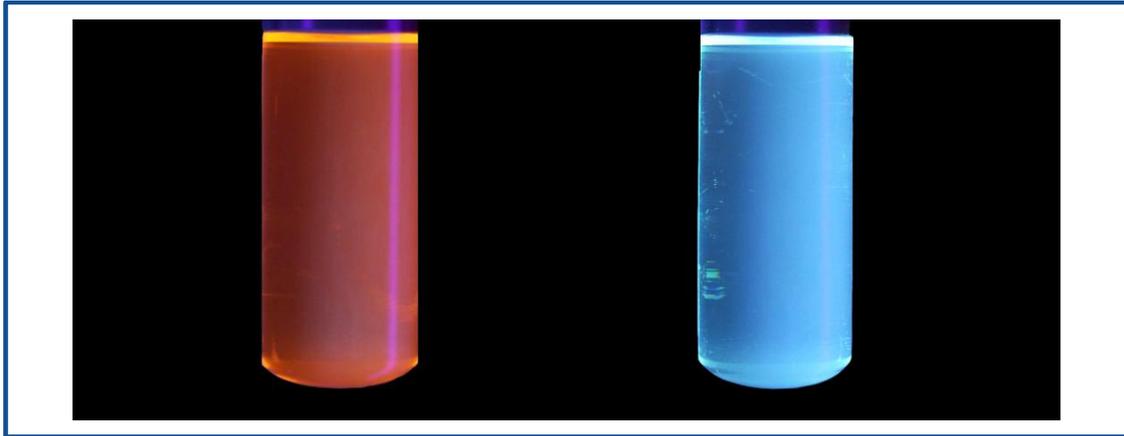
Partikelfractionen auszuschließen. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass das verzweigte PEI zu einer Modifizierung der CdS Nanopartikeloberfläche führt, welche das Absorptionsverhalten hervorruft.



**Abbildung 11.1-3:** Fluoreszenzspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Für das PDADMAC-modifizierte System zeigt sich wiederum eine deutliche Rotverschiebung der Banden im Vergleich zum PEI-modifizierten System. Zudem tritt eine Verbreiterung der Fluoreszenzbanden, ebenso wie eine geringere Intensität dieser auf. Überraschenderweise lässt sich jedoch für den Punkt A eine leichte Blauverschiebung der Bande beobachten. Das Maximum liegt für diesen bei einer Wellenlänge von 690 nm, während für den Punkt C ein Maximum bei 720 nm erkennbar ist

Sowohl für das PEI- als auch für das PDADMAC-modifizierte Mikroemulsionssystem sprechen die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie für die Bildung von CdS Quantum Dots unterschiedlicher Größe. Unterstützend sind in Abbildung 11.1-4 die Emissionsfarben der CdS-haltigen Mikroemulsionen am Punkt A dargestellt. Entsprechend den Erläuterungen aus Abschnitt 3.3.2 belegt die blaue Emissionsfarbe der PEI-modifizierten CdS Quantum die Bildung kleinerer CdS Quantum Dots im Vergleich zu den PDADMAC-modifizierten, welche eine orange Emissionsfarbe aufweisen.



**Abbildung 11.1-4:** Emissionsfarben der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O (links) bzw. 1%PEI (rechts) in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Die Ergebnisse der UV-vis- und Fluoreszenzspektroskopie ermöglichen, aufgrund der Lage der Banden, eine Abschätzung der Größenordnung der CdS Nanopartikel. Es lässt sich daher vermuten, dass sich im Fall einer PEI-modifizierten Mikroemulsion CdS Nanopartikel in einer Größenordnung von etwa 2 nm gebildet haben, während für das PDADMAC-modifizierte System eine Größenordnung von etwa 4 nm anzunehmen ist. Basierend auf den Ergebnissen aus der UV-vis Spektroskopie lassen sich für die Cadmiumsulfid Nanopartikel die Größen ebenso rechnerisch bestimmen<sup>[16-18]</sup>. Der Ansatz beinhaltet dabei die Abhängigkeit des ersten exzitonischen Absorptionspeaks von der Größe der Nanopartikel. Entsprechend des Quantum-Size Effektes wird für die Nanopartikel eine Energiedifferenz zwischen den exzitonischen Niveaus  $E_g^{nano}$  und der Bandlücke des Bulk-Materials  $E_g^{bulk} = 2,42$  eV beobachtet. Nach Patidar et al. lässt sich die Größe der CdS Quantum Dots (Radius  $r$ ) mit dem Modell der effektiven Massengleichung bestimmen<sup>[18]</sup>. Demnach wird in der folgenden Gleichung 11.1-1 die theoretische Beziehung zwischen der Teilchengröße und der optischen Bandlücke angegeben,

$$E_g^{nano} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* r^2} \quad \text{Gleichung 11.1-1}$$

wobei  $m^* = 1,919 \cdot 10^{-31}$  kg der effektive Masse und  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$  Js dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum entspricht.

In der nachfolgenden Tabelle 11.1-2 sind die Absorptionscharakteristika und die berechneten Werte für die Teilchengröße, ebenso wie die Fluoreszenzcharakteristika der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion dargestellt.

**Tabelle 11.1-2:** Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika der CdS Nanopartikel, sowie die kalkulierte Partikelgröße in Abhängigkeit der Modifizierung und der Zusammensetzung der Mikroemulsion.

Punkt	Polymer	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>1</sup>		$d_{\text{cal}}$ [nm] <sup>2</sup>		$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>3</sup>	Emissionsfarbe <sup>4</sup>
A	PDADMAC	Schulter		3,6		690	orange
		390 - 450					
A	PEI	Peak 1	Peak 2	2,2	2,5	500	blau
		324	348				
C	PDADMAC	Schulter		3,6		720	orange
		390 - 450					
C	PEI	Peak 1	Peak 2	2,2	2,5	490	blau
		324	348				

<sup>1</sup> Absorption bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

<sup>2</sup> Kalkulierter Partikeldurchmesser nach Gleichung 11.1.1

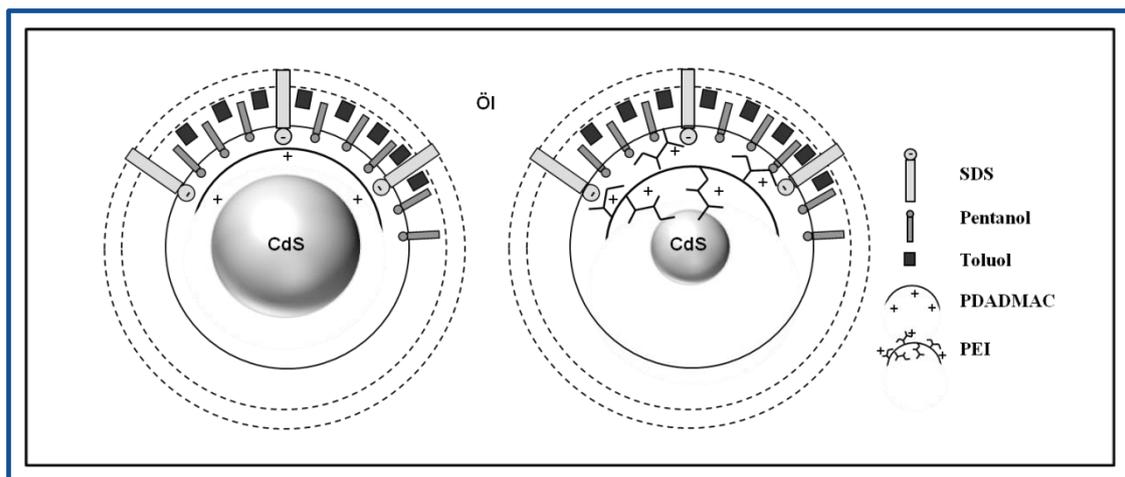
<sup>3</sup> Fluoreszenz bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie

<sup>4</sup> Emissionsfarbe bestimmt mit einer UV-Lampe

Das unterschiedliche Absorptions- bzw. Fluoreszenzverhalten der modifizierten CdS Nanopartikel lässt sich nicht ausschließlich auf die unterschiedlichen Partikelgrößen zurückführen. In der Tat sind die PEI-modifizierten Partikel kleiner als die PDADMAC-modifizierten, jedoch muss auch jene unterschiedliche Modifizierung der CdS Nanopartikeloberfläche, zum einen mit linearem PDADMAC, zum anderen mit verzweigtem PEI näher betrachtet werden. Es konnte bereits von Tamborra et al. gezeigt werden, dass der Austausch des „Capping-Reagenz“ auf der Nanopartikeloberfläche die optischen Eigenschaften ganz wesentlich beeinflusst<sup>[19]</sup>.

Im Wesentlichen lässt sich aus den bisherigen Ergebnissen schlussfolgern, dass es zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Tensid SDS und dem linearen PDADMAC kommt. Aus diesem Grund ist das Polymer in der Grenzfläche angelagert, stabilisiert diese und begrenzt das Partikelwachstum (Templat-Effekt). Ein Einfluss auf die

Oberfläche der CdS Nanopartikel ist jedoch nicht erkennbar. Vergleichbar mit den Ergebnissen verschiedener Veröffentlichungen, ebenso wie mit dem Ergebnis der unmodifizierten Mikroemulsion, zeigt sich somit kein wesentlicher Einfluss des PDADMAC auf das Absorptionsverhalten der Partikel. Im Vergleich dazu ist das PEI aufgrund seiner verzweigten Struktur und den daraus resultierenden geringen Wechselwirkungen mit dem SDS mehr im Inneren des Tröpfchens lokalisiert. Aus diesem Grund begrenzt es nicht nur den Wachstumsprozess der Nanopartikel, sondern beeinflusst zusätzlich die Oberfläche der gebildeten CdS Nanopartikel und demnach das Absorptionsverhalten der Partikel deutlich. Das Partikelwachstum im Inneren der Tröpfchen findet demnach direkt in dem verzweigten PEI statt, so dass die Oberflächenstruktur der Nanopartikel signifikant beeinflusst wird. Man kann im Fall von PEI von einem zusätzlichen Templat-Effekt sprechen. In der folgenden Abbildung 11.1-5 ist der Effekt des PDADMAC, ebenso wie der des PEI auf die Größe und die Oberflächenmodifizierung CdS Nanopartikel schematisch dargestellt.



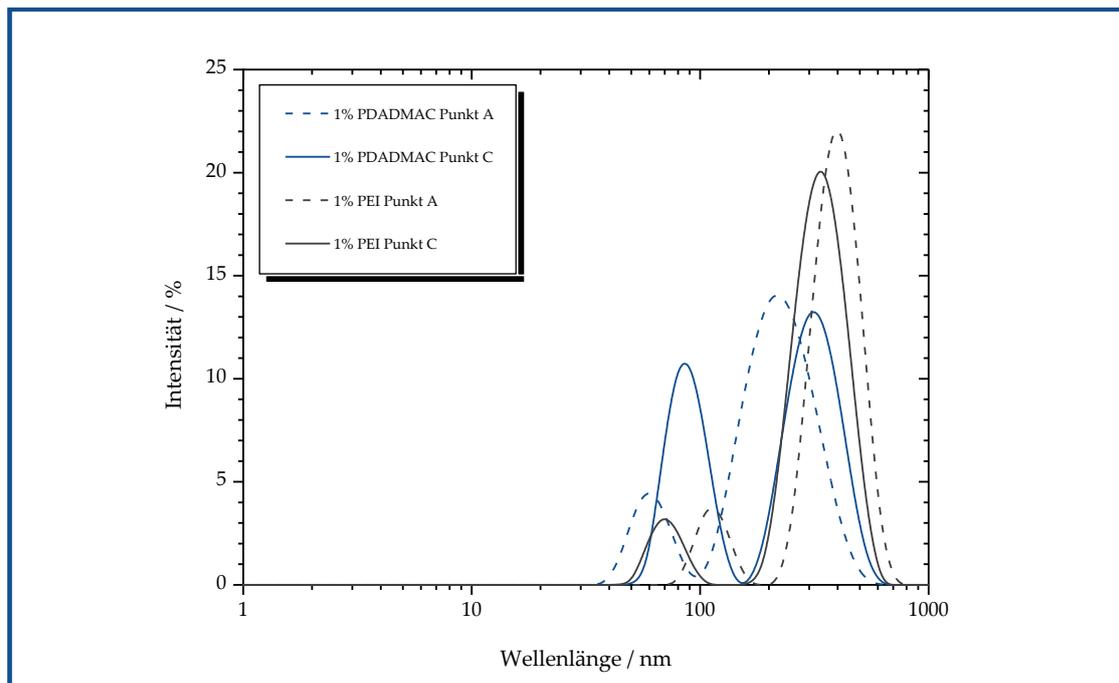
**Abbildung 11.1-5:** Schematische Darstellung der Lage und Wechselwirkung der Polykationen PDADMAC und PEI in den Wassertröpfchen der SDS-basierenden Mikroemulsion.

Überraschenderweise zeigen sich sehr ähnliche Absorptionscharakteristika und Größenordnungen für CdS Nanopartikel, wenn die Bildung der Nanopartikel in wässrigen PEI- bzw. PDADMAC-Lösungen erfolgt<sup>[20]</sup>. Demzufolge beschränkt sich der Effekt des PEI nicht ausschließlich auf die Mikroemulsion als Templatphase. Es wird folglich nochmals deutlich, dass insbesondere die verzweigte Struktur des PEI als Ursache des Absorptionsverhaltens auszumachen ist. Diese führt zu einer Modifizierung der Oberfläche, möglicherweise auch zu Defektstellen an der Oberfläche der Partikel, während das lineare

PDADMAC auch im Wässrigen keinen Einfluss auf die Partikeloberfläche und das Absorptionsverhalten der CdS Nanopartikel hat. Es ist zu bemerken, dass insbesondere für PDADMAC, jedoch auch im Fall von PEI, eine erfolgreiche Bildung von CdS Quantum Dots lediglich bei einer deutlich geringeren Konzentration der Reaktanden im Vergleich zur Mikroemulsion zu beobachten ist. Insbesondere die Molmasse der eingesetzten Polykationen beeinflusst die Bildung der CdS Quantum Dots im Wässrigen deutlich. Je höher die Molmasse, desto niedriger ist die Konzentration der Reaktanden zu wählen. Entsprechende Ergebnisse in der Mikroemulsion zeigen, dass die Bildung von CdS Quantum Dots auch in Gegenwart von PEI höherer Molmasse möglich ist, ohne die Konzentration der Reaktanden zu verringern. Dies erweist sich als deutlicher Vorteil der Mikroemulsion gegenüber der wässrigen Lösung<sup>[21]</sup>.

In einem zweiten Schritt werden wiederum die Lösungsmittelkomponenten der Mikroemulsion entfernt und der Rückstand in Wasser redispergiert. Ebenso wie im Fall der CTAB-basierten Mikroemulsion erweist sich dieser Schritt als problematisch. Eine Behandlung der trüben Lösung mittels Ultraschall ist nicht ausreichend, so dass diese zusätzlich mit einem 200 nm Filter gefiltert werden muss, um eine klare Lösung zu erhalten. Die Partikelgrößen der redispergierten CdS Nanopartikel können anschließend mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt werden (Abbildung 11.1-6). Dabei zeigt sich eine starke Abweichung der Partikelgrößen im Vergleich zu den errechneten Partikelgrößen in der Mikroemulsion. Überraschenderweise sind die Partikel wesentlich größer als die erwarteten Partikeldimensionen entsprechend den Ergebnissen aus der Mikroemulsion. Sowohl für das PDADMAC- als auch für das PEI-modifizierte System lassen sich bimodale Partikelgrößenverteilungen beobachten, welche in einer Größenordnung deutlich außerhalb des Bereiches für CdS Quantum Dots liegen.

---



**Abbildung 11.1-6:** Größenverteilung der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

In Tabelle 11.1-3 sind die mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelten Partikelgrößen zusammengefasst.

**Tabelle 11.1-3:** Mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmte Partikelgrößen der redispergierten CdS Nanopartikel an den Punkten A und C.

Punkt	Polymer	d <sub>DLS</sub> [nm] <sup>1</sup>	
		Fraktion 1	Fraktion 2
A	PDADMAC	65 ± 20	270 ± 140
A	PEI	120 ± 20	440 ± 120
C	PDADMAC	90 ± 20	320 ± 80
C	PEI	70 ± 10	340 ± 80

<sup>1</sup> Partikelgröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung; Auswertung nach der Intensität der Teilchen

Die Proben zeigen unabhängig von der Modifizierung und der Zusammensetzung der Mikroemulsion an den Punkten A und C annähernd gleiche Partikelgrößen zwischen 65 und 90 nm für Partikelfraktion 1 und zwischen 270 und 340 nm für die zweite Partikelfraktion. Lediglich für den Punkt A des PEI-modifizierten Systems kommt es zu

einer geringen Erhöhung der Partikelgröße. Die Ergebnisse sprechen für eine starke Aggregation der Partikel während der Aufarbeitung, infolge dessen keine individuellen Polyelektrolyt-umhüllten CdS Quantum Dots redispergiert werden können.

Es ist demzufolge nicht überraschend, dass die Ergebnisse von UV-vis und Fluoreszenzspektroskopie nicht auf das Vorhandensein von individuellen CdS Quantum Dots in der redispergierten Lösung hinweisen.

Eine mögliche Ursache hierfür ist der große Überschuss des starken anionischen Tensids SDS. Während sich die starken Wechselwirkungen zwischen der anionischen Kopfgruppe und den Polykationen positiv auf die Stabilität der Mikroemulsionen und das Partikelwachstum in der Mikroemulsion auswirken, führen sie während der Redispergierung zu einer Destabilisierung der Partikel. Aufgrund der starken Wechselwirkungen kann es zur Bildung von Polykation-Tensid-Komplexen kommen und somit zum „Abstreifen“ des Polykations von der Oberfläche der CdS Nanopartikel. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse der Zetapotentialmessungen unterstützt. So lässt sich für beide Polykationen ein negatives Zetapotential der Partikel von etwa  $-50 \pm 2$  mV ermitteln, was eine Umhüllung der Nanopartikel mit den Polykationen ausschließt. Stattdessen scheinen die Partikel durch eine SDS Tensidschicht stabilisiert zu sein, welche nicht in der Lage ist, die Partikel gegen Aggregation zu schützen.

### *11.2. Herstellung von Gold (Au) Nanopartikeln*

In diesem zweiten Abschnitt stehen die Synthese und die Charakterisierung von Gold Nanopartikeln in der PEI-modifizierten SDS-basierten Mikroemulsion im Vordergrund des Interesses. Wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben, können Polyelektrolyte, in diesem Fall Poly (ethylenimin), sowohl als Reduktions-, als auch Stabilisierungsmittel bei der Gold Nanopartikelsynthese eingesetzt werden<sup>[22,23]</sup>.

Stabile Gold Nanopartikel wurden bereits erfolgreich in verschiedenen wässrigen Systemen, unter anderem mit linearem und verzweigtem Poly (ethylenimin) hergestellt<sup>[23,24]</sup>. Insbesondere die Verwendung von Maltose-modifiziertem Poly (ethylenimin) in der wässrigen Lösung führt zu interessanten Ergebnissen<sup>[25,26]</sup>. So lassen sich sowohl fluoreszierende Gold Cluster, ebenso wie asymmetrische Gold Nanopartikel synthetisieren. Die Forschungsschwerpunkte für Gold Nanopartikel liegen in der heutigen Zeit auf eben

---

jenen Bereichen, die Bildung ultrakleiner, fluoreszierender Gold Cluster und die Synthese größerer, asymmetrischer Gold Nanopartikel, aufgrund ihrer speziellen, optischen Eigenschaften. Anisotrope Gold Nanopartikel werden aufgrund der Absorption im NIR-Bereich insbesondere für biologische Anwendungen genutzt<sup>[27-29]</sup>, während die Gold Cluster unter anderem als Sensor-Systeme<sup>[30,31]</sup> Anwendung finden.

Die Synthese von stabilen, kleinen Gold Nanopartikeln in der Mikroemulsion konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden, unter anderem auch unter Verwendung von PEI als Reduktionsmittel<sup>[32]</sup>. Jedoch konnten bisher keine fluoreszierender Gold Cluster in Mikroemulsionen als Templatphase hergestellt werden.

In den folgenden Ausführungen wird der Effekt des niedermolekularen, verzweigten PEI auf die Bildung der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion im Vordergrund stehen. Ebenso wie für die CdS Nanopartikel erfolgt die Synthese der Gold Nanopartikel an den Punkten A und C, jedoch in diesem Fall nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei einer Temperatur von 100 °C. Die experimentellen Details der Partikelsynthese sind in Abschnitt 17 beschrieben. Die Reduktion von Au (III) zu Au (0) erfolgt ohne Zugabe eines zusätzlichen Reduktionsmittels, lediglich unter Verwendung des Polyelektrolyten PEI als Reduktionsmittel. Der Reduktionsmechanismus, welcher von Wang et al. veröffentlicht wurde<sup>[33]</sup> und im Detail in Abschnitt 17.1 erläutert wird, zeigt, dass die sekundären Aminogruppen des PEI für den Reduktionsprozess verantwortlich sind. Die genaue Zusammensetzung der Mikroemulsionen, sowie die Konzentrationen der Reaktanden und die Reaktionsbedingungen sind der Tabelle 11.2-1 zu entnehmen.

Ebenso wie für die CdS Nanopartikelsynthese werden die zwei adäquaten Mikroemulsionen, welche die Reaktanden  $\text{HAuCl}_4$  und PEI enthalten, miteinander vermischt. Aufgrund der spontanen Kollision der Mikroemulsionströpfchen kommt es zu einem Kontakt der Reaktanden. Anders als im Fall der CdS Nanopartikel erfolgt die Reaktion nicht umgehend. Bei Raumtemperatur findet eine Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  erst nach 10 Tagen statt, erkennbar an einem Farbumschlag. Wird die vereinigte Mikroemulsion auf 100°C erhitzt, kann ein Farbumschlag bereits nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten beobachtet werden. In beiden Fällen entsteht eine optisch klare, rubinrote Mikroemulsion, welche sich über mehrere Monate optisch nicht verändert.

---

**Tabelle 11.2-1:** Zusammensetzung der Mikroemulsion am Punkt A und C.

Punkt	c <sup>1</sup> [mmol/L]	c <sup>2</sup> [m%]	Zusammensetzung [%]			R <sup>3</sup>	t <sub>1</sub> <sup>4</sup> [d]	t <sub>2</sub> <sup>5</sup> [min]
			SDS	Toluol-Pentanol (1:1)	Wässrige Phase			
A	20	2	6	88	6	1	10	5
C	20	2	20	70	10	0.5	10	5

<sup>1</sup> Molare Konzentration von HAuCl<sub>4</sub> in der Mikroemulsion 1

<sup>2</sup> Masseprozent an Polyelektrolyt in der Mikroemulsion 2

<sup>3</sup> Molares Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid SDS

<sup>4</sup> Reaktionszeit bei Raumtemperatur

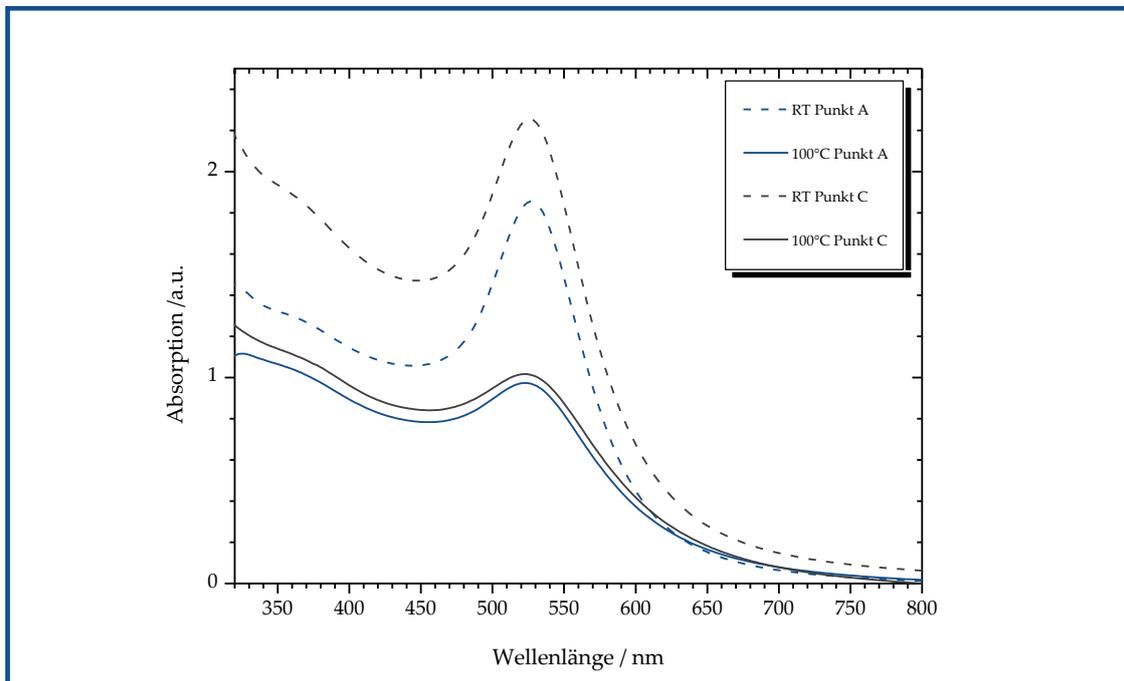
<sup>5</sup> Reaktionszeit bei 100 °C

Der Prozess der Nanopartikelsynthese kann mit Hilfe des LaMer-Diagramms beschrieben werden, welches den Prozess der Partikelbildung durch Sättigungskonzentration, Keimbildung und Wachstum beschreibt. Der Partikelbildungsprozess ist dabei sowohl von der Zeit, als auch von der Konzentration abhängig. Erst wenn die Konzentration der Reaktanden die minimale Keimbildungskonzentration überschreitet beginnt die Keimbildung. Im Fall der Reduktion bei 100°C wird diese minimale Keimbildungskonzentration in den Mikroemulsionströpfchen wesentlich schneller erreicht, aufgrund begünstigter Austauschprozesse in der Mikroemulsion. Zudem konnte unter anderem von Köth et al. gezeigt werden, dass PEI, im Vergleich zur Mikroemulsion, in der wässrigen Lösung nur bei erhöhter Temperatur reduzierend wirkt<sup>[25]</sup>.

Abhängig von der Partikelgröße zeigen Gold Nanopartikel einen breiten Bereich an Farben, von braun, über rot bis hin zu violett und blau<sup>[34]</sup>. Die rubinrote Farbe der Mikroemulsion ist ein Hinweis auf die Bildung von Gold Nanopartikeln in einer Größenordnung von etwa 25 nm, während eine violette und blaue Färbung auf die Bildung größerer Partikel oder auf das Phänomen der Partikelaggregation hinweisen.

Die in Abbildung 11.2-1 dargestellten Absorptionsspektren zeigen, dass in jedem Fall eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 525 nm auftritt. Aufgrund der Abhängigkeit der Oberflächenplasmonenresonanz-Bande der Gold Nanopartikel von der Partikelgröße können  $\lambda_{\max}$  Werte von 525 nm mit Partikelgrößen von etwa 20-25 nm in

Verbindung gebracht werden. Mit zunehmender Partikelgröße tritt wiederum eine Rotverschiebung von  $\lambda_{\max}$  auf.



**Abbildung 11.2-1:** UV-vis Absorptionsspektren der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C hergestellt bei Raumtemperatur bzw. 100 °C.

Während die Lage der Absorptionsbande und somit die Größe der gebildeten Gold Nanopartikel unabhängig von der Reaktionstemperatur und -zeit ist, können Unterschiede in der Intensität der Absorptionsbanden beobachtet werden. So scheint die Reduktion bei Raumtemperatur vorteilhafter für die Bildung der Gold Nanopartikel, da die Absorptionsbanden eine deutlich höhere Intensität aufweisen, sowohl an Punkt A und Punkt C.

Wie bereits zu Beginn beschrieben hat die Synthese von kleinen, fluoreszierenden, sowie größeren, asymmetrischen Gold Nanopartikeln einen besonderen Stellenwert. Insbesondere die UV-vis Absorptionsspektroskopie eignet sich zum Nachweis beider Partikelarten. So deutet ein zweites Absorptionsmaximum zwischen 600 und 1200 nm, welches der longitudinalen Oberflächenplasmonenresonanz-Bande zugeordnet werden kann, auf die Ausbildung von anisotropen Strukturen hin. Diese Strukturen, z.B. Vielecke und Stäbchen zeigen verschiedene Resonanzmoden im visuellen und im NIR Bereich

aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Partikelachsen relativ zum elektrischen Feld des Lichtes<sup>[35]</sup>.

Das Fehlen einer solchen Absorptionsbande im Absorptionsspektrum lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich im SDS-basierten Mikroemulsionssystem lediglich sphärische Gold Nanopartikel, belegt durch die transversale Oberflächenplasmonenresonanz-Bande bei 525 nm, gebildet haben.

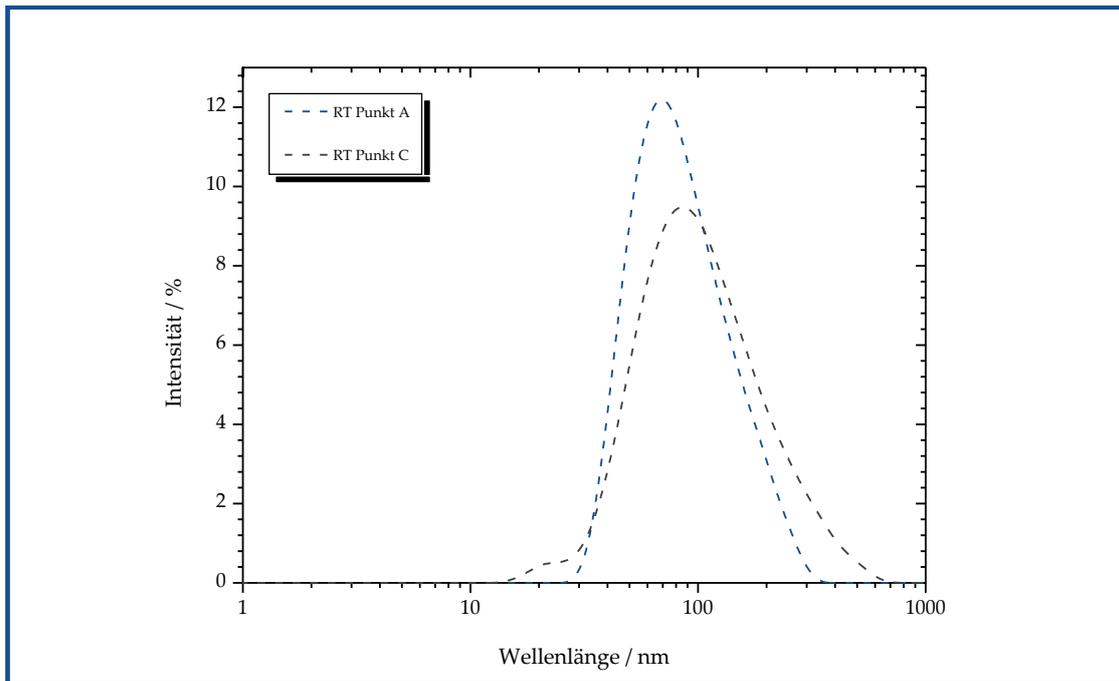
Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben zeigen Gold Nanopartikel ab einer bestimmten Größe stark ausgeprägte Fluoreszenzeigenschaften. Demzufolge kann für fluoreszierende Gold Cluster eine Absorption bei Wellenlängen  $< 430$  nm beobachtet werden. In Abbildung 11.2-1 wird ersichtlich, dass sich in jedem Fall eine leichte Absorptionsschulter zwischen 330 und 430 nm ausbildet. Insbesondere für Gold Nanopartikel, welche bei Raumtemperatur synthetisiert wurden ist diese Schulter etwas stärker ausgeprägt, wobei am Punkt C das beste Ergebnis erzielt werden konnte.

Die Ergebnisse der UV-vis Absorptionsspektroskopie deuten demnach auf die Bildung kleinerer Gold Cluster neben größeren, sphärischen Gold Nanopartikeln hin. Weitere Untersuchungen mittels Fluoreszenzspektroskopie zeigen jedoch keine Intensitätsmaxima. Ebenso lassen sich auch nach Anregung mittels UV-Lampe keine Fluoreszenzfarben wahrnehmen. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration an gebildeten Gold Clustern unzureichend gering ist.

Die Ursache für die Ausbildung von Gold Clustern, wenn auch nur in geringer Konzentration, kann auf die Anwesenheit des niedermolekularen, verzweigten PEI zurückgeführt werden. Unter Verwendung einer höhermolekularen PEI-Probe ( $M_w = 600.000$  g/mol) konnten jedoch in der SDS-basierten Mikroemulsion keine Hinweise auf die Bildung von Gold Clustern beobachtet werden<sup>[32]</sup>.

Die Abtrennung der Gold Nanopartikel aus der Mikroemulsion und die anschließende Redispergierung der Nanopartikel erfolgte mittels gleicher Prozedur wie für die CdS Nanopartikel. Es wurden lediglich die bei Raumtemperatur hergestellten Nanopartikel untersucht.

---



**Abbildung 11.2-2:** Größenverteilung der redispergierten Gold Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SDS/Toluol-Pentanol (1:1)/ 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C bei Raumtemperatur.

Ähnlich den Ergebnissen für die CdS Nanopartikel, zeigt sich auch in diesem Fall eine große Diskrepanz zwischen den erwarteten Partikelgrößen und den mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmten Größen (Abbildung 11.2-2). Es wird deutlich, dass sowohl am Punkt A, als auch am Punkt C eine breite Partikelgrößenverteilung vorliegt.

Insbesondere für die Partikel hergestellt am Punkt C fällt auf, dass die Partikelgrößenverteilung sehr breit und bimodal ist. Der Anteil an kleineren Partikeln, in der Größenordnung von etwa 25 nm, ist jedoch sehr gering. In Tabelle 11.2-2 sind die Charakteristika der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion, bzw. nach Redispergierung in wässriger Lösung dargestellt.

Ebenso wie für die CdS Nanopartikel, kommt es während des Prozesses der Eintrocknung und Redispergierung zu einer Destabilisierung der Gold Nanopartikel. Die Partikelgrößen liegen deutlich über den zu erwartenden Dimensionen entsprechend den Ergebnissen aus der UV-vis Absorptionsspektroskopie in der Mikroemulsion. Lediglich ein sehr geringer Anteil der Nanopartikel kann in einer Größenordnung von etwa 25 nm redispergiert werden, jedoch ist dieser zu gering um mittels UV-vis Spektroskopie eine entsprechende Oberflächenplasmonenresonanz-Bande zu erhalten. Entsprechend den

Schlussfolgerungen für die CdS Nanopartikel kann auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass es zu einer Destabilisierung während des Prozesses der Aufarbeitung aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Tensid SDS und dem kationischen Polyelektrolyt PEI kommt.

*Tabelle 11.2-2:* Eigenschaften der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion und nach der Redispergierung in Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mikroemulsion, sowie der Reaktionstemperatur.

Punkt	$\vartheta$ [°C]	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>1</sup>		$d_{\text{DLS}}$ [nm] <sup>2</sup>	
				Fraktion 1	Fraktion 2
A	RT	Schulter 1	Peak 2	125 ± 90	/
		340 - 410	525		
A	100	Schulter 1	Peak 2	/	
		330 - 420	525		
C	RT	Schulter 1	Peak 2	24 ± 6	210 ± 170
		340 - 410	525		
C	100	Schulter 1	Peak 2	/	
		340 - 420	525		

<sup>1</sup> Absorption in der Mikroemulsion bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

<sup>2</sup> Partikelgröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung in der redispergierten Lösung; Auswertung nach der Intensität der Teilchen

### 11.3. Zusammenfassung

Die im ersten Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)-modifizierte, als auch die Poly (ethylenimin)-modifizierte SDS-basierte W/O Mikroemulsion erfolgreich als Templatphase zur Herstellung von Cadmiumsulfid Nanopartikeln eingesetzt werden können.

In den Wassertröpfchen der Polyelektrolyt-modifizierten W/O Mikroemulsionen werden CdS Quantum Dots gebildet, welche in einer Größenordnung kleiner 4 nm vorliegen. Ursächlich ist hierfür der sogenannte Templat-Effekt, welcher das Partikelwachstum erfolgreich begrenzt, aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Tensid und den Polyelektrolyten. Eine Veränderung in der Zusammensetzung der Mikroemulsion führt zu keiner Änderung der CdS Nanopartikel

bezüglich der Partikelgröße und optischen Eigenschaften. Die Modifizierung der Mikroemulsion mit unterschiedlichen Polyelektrolyten hat jedoch signifikanten Einfluss auf die CdS Nanopartikelbildung.

Zum einen lassen sich Partikel unterschiedlicher Größe synthetisieren, da das verzweigte PEI einen stärkeren Einfluss auf das Partikelwachstum ausübt als das lineare PDADMAC (unterschiedlich starker Templat-Effekt). Zum anderen lassen sich völlig unterschiedliche Absorptionsverhalten der modifizierten CdS Nanopartikel beobachten. Zum Teil wird dies durch die unterschiedlichen Partikelgrößen hervorgerufen, jedoch liegt die Hauptursache in der Modifizierung der Partikeloberfläche. Das lineare PDADMAC beeinflusst die Partikeloberfläche kaum, während PEI zu einer ausschlaggebenden Veränderung der Partikeloberfläche führt. Die verzweigte Molekülstruktur von PEI verursacht einen zusätzlichen Templat-Effekt, da das Polykation im Inneren des Tröpfchens lokalisiert ist und somit den Partikelbildungsprozess direkt beeinflusst.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das verzweigte, niedermolekulare Poly(ethylenimin) in der SDS-basierten W/O Mikroemulsion sowohl als Reduktions- sowie auch als Stabilisierungsmittel für die Gold Nanopartikelbildung eingesetzt werden kann. Somit konnte die Verwendung eines zusätzlichen Reduktionsmittels (wie  $\text{NaBH}_4$ ), welches die Mikroemulsion destabilisieren könnte, vermieden werden.

Die Reduktion fand dabei sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  statt, wobei anzumerken ist, dass sich ähnliche Resultate ergaben, die Reduktion bei Raumtemperatur jedoch vielversprechender ist.

Die erfolgreiche Synthese von sphärischen Gold Nanopartikeln kleiner  $25\text{ nm}$  in den Wassertröpfchen der Mikroemulsion konnte mittels UV-vis Spektroskopie eindeutig belegt werden. Zusätzlich deutet die kleine Absorptionsschulter zwischen  $330$  und  $420\text{ nm}$  auf die Ausbildung kleinerer Gold Cluster an. Eine solche Beobachtung konnte bisher in keinem anderen Mikroemulsionssystem beobachtet werden. Das niedermolekulare, verzweigte PEI scheint auch bei der Bildung der Gold Nanopartikel einen besonderen Einfluss zu haben (Templat-Effekt), jedoch sind die bisherigen Ergebnisse nicht ausreichend um diesen zu verifizieren.

---

Die bisherigen Ergebnisse belegen, dass die SDS-basierte Mikroemulsion sehr gut geeignet ist, um unterschiedliche anorganische Nanopartikel in der Mikroemulsion zu synthetisieren. Es zeigt sich ein besonderer Einfluss der Polyelektrolytadsorptionsschicht und der Templatphase auf die Größe und die Eigenschaften der Nanopartikel in der Mikroemulsion, auch aufgrund starker elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und den Polyelektrolyten.

Jedoch führen eben diese starken elektrostatischen Wechselwirkungen zu dem entscheidenden Nachteil dieser SDS-basierten Mikroemulsion als Templatphase für die Nanopartikelsynthese. Eine Abtrennung der Cadmiumsulfid, bzw. Gold Nanopartikel aus der Mikroemulsion unter Erhalt der Größe und der charakteristischen Eigenschaften ist nicht möglich. Die Destabilisierung der Partikel und die damit verbundene Partikelaggregation resultiert aus der Bildung von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen und dem damit einhergehenden „Abstreifen“ der stabilisierenden Polyelektrolytschicht während des Aufarbeitungsprozesses.

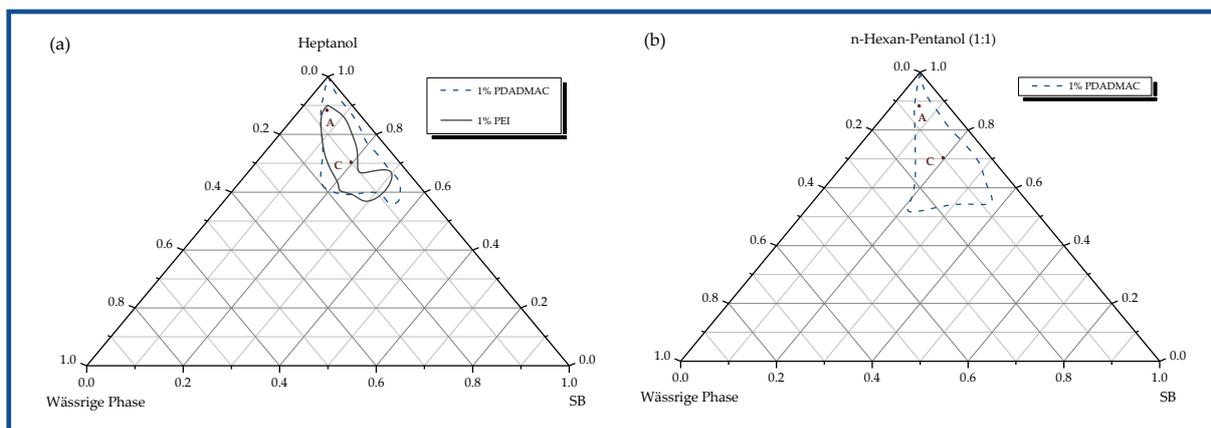
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die SDS-basierte Mikroemulsion bedingt als Templatphase zur Synthese von anorganischen Nanopartikeln definierter Größe, Form und Eigenschaften eignet, wobei sich die Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion ohne Partikelaggregation als größtes Manko darstellt.

---

## 12. HERSTELLUNG VON NANOPARTIKELN IN SB-BASIERTEN MIKROEMULSIONEN

### 12.1. Herstellung von Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikeln

In diesem ersten Abschnitt steht die Synthese und Charakterisierung von Cadmiumsulfid Nanopartikeln im Polyelektrolyt-modifizierten System SB/Heptanol/Wasser (Abbildung 12.1-1 (a)), sowie im Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)-modifizierten System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser (Abbildung 12.1-1 (b)) an den Punkten A und C im Vordergrund. Ein Vergleich mit dem Poly (ethylenimin)-modifizierten System, welches die n-Hexan-Pentanol (1:1)-Komponente enthält ist nicht möglich, da der Phasenbereich zu klein ist (siehe Abbildung 7.2-1).



**Abbildung 12.1-1:** Partielles Phasendiagramm des Systems SB/Heptanol/Wasser nach Modifikation mit PDADMAC und PEI (a), sowie des Systems SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser nach Modifikation mit PDADMAC (b) inklusive der Punkte A und C zur CdS Nanopartikelherstellung.

Entsprechend den Erläuterungen in Abschnitt 7 sind die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Tensid SB und den kationischen Polyelektrolyten im Vergleich zum SDS-basierten deutlich abgeschwächt. Hinsichtlich dieser moderaten Wechselwirkungen ist die Stabilität der Wassertröpfchen gegenüber dem SDS-basierten System reduziert, was in einer geringeren Toleranz gegenüber den eingesetzten Reaktanden  $\text{CdCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  resultiert. Eine Konzentration von 40 mmol/L der Reaktanden in der W/O Mikroemulsion ist möglich, jedoch führt dies zu einer leichten Destabilisierung der Mikroemulsion nach mehreren Stunden. Alle nachfolgenden Untersuchungen werden daher umgehend nach der Vermischung der Mikroemulsionen

durchgeführt um eine Alterung der Proben zu vermeiden. Um die Eigenschaften der gebildeten CdS Nanopartikel vergleichen zu können, wurden die Zusammensetzungen der Mikroemulsionen und die Konzentrationen der Reaktanden genau wie für das SDS-basierte System gewählt. Die Zusammensetzung der Mikroemulsionen an den Punkten A und C, welche die Reaktanden CdCl<sub>2</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in gelöster Form enthalten, sind in Tabelle 12.1-1 zusammengefasst.

**Tabelle 12.1-1:** Zusammensetzung der Mikroemulsion am Punkt A und C.

Punkt	c <sup>1</sup> [mmol/L]	c <sup>2</sup> [m%]	Zusammensetzung [%]			R <sup>3</sup>
			SB	Heptanol bzw. n-Hexan-Pentanol (1:1)	Wässrige Phase	
A	40	2	6	88	6	1
C	40	2	20	70	10	0.5

<sup>1</sup> Molare Konzentration von CdCl<sub>2</sub> bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in der Mikroemulsion

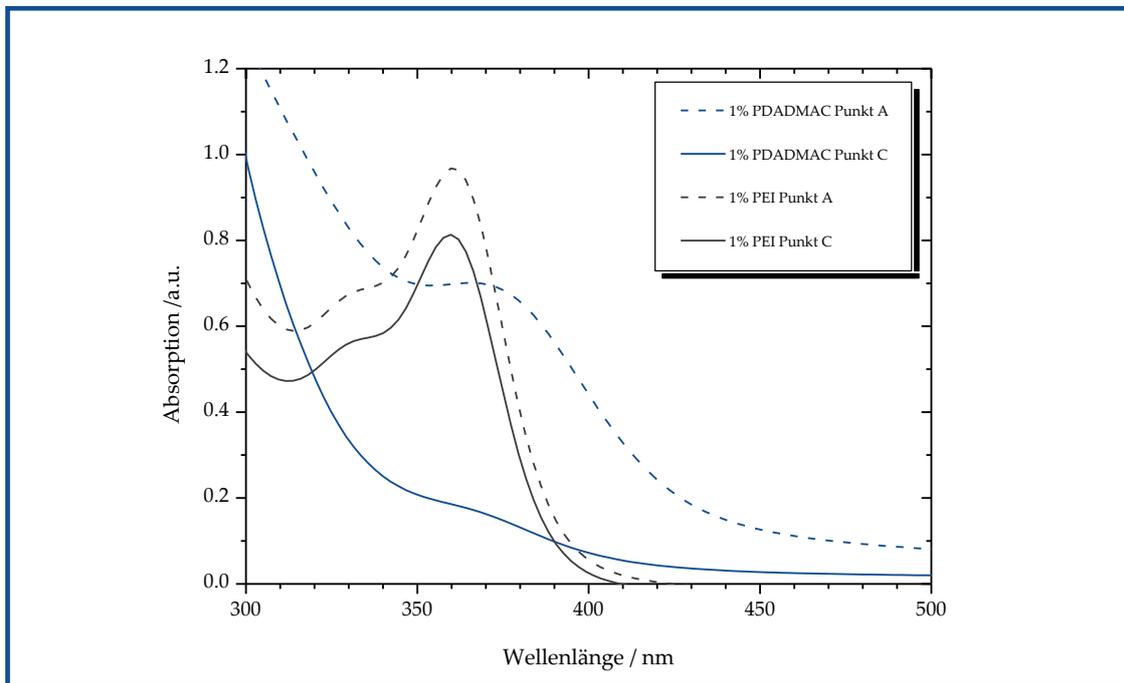
<sup>2</sup> Masseprozent an Polyelektrolyt in der CdCl<sub>2</sub>-haltigen Mikroemulsion

<sup>3</sup> Molares Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid SB

Die UV-vis Spektren für das Polyelektrolyt-modifizierte System SB/Heptanol/Wasser zeigen unabhängig von der Zusammensetzung und somit von der Tröpfchengröße ein ähnliches Absorptionsverhalten wie in der SDS-basierten Mikroemulsion (Abbildung 12.1-2). Für das PDADMAC-modifizierte System lässt sich eine breite Absorptionsschulter zwischen 350 und 420 nm beobachten, welche am Punkt A deutlich intensiver ausgeprägt ist. Die Blauverschiebung der Absorptionsbande im Vergleich zum SDS-basierten System ist auf die Bildung kleinerer CdS Nanopartikel zurückzuführen. Die Mikroemulsionen zeigen eine vergleichsweise helle Gelbfärbung. Weiterhin ist anzumerken, dass auch für das unmodifizierte SB-basierte System eine ähnliche, schwache Absorptionsschulter resultiert (Abbildung A1-1).

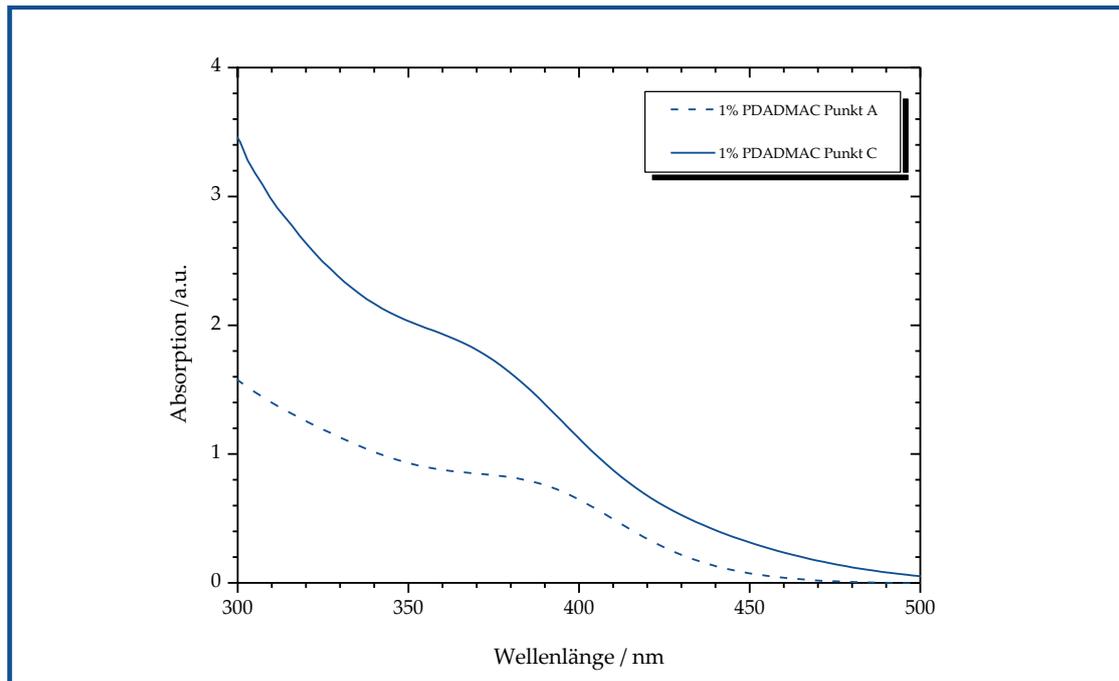
Die Modifizierung mit PEI führt wiederum zur Ausbildung zweier Absorptionspeaks, wobei der erste Absorptionspeak deutlich schwächer ausgeprägt ist. Die Peakmaxima, welche bei 330 nm und 360 nm lokalisiert sind, weisen demnach im Vergleich zum SDS-basierten System eine minimale bathochrome Verschiebung auf. In Verbindung

mit einer hellgelben Färbung der Mikroemulsion deutet dies die Bildung etwas größerer PEI-modifizierter CdS Nanopartikel an.



**Abbildung 12.1-2:** UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

In dem PDADMAC-modifizierten System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser zeigt sich ein identisches Absorptionsverhalten der CdS Nanopartikel (Abbildung 12.1-3). In diesem Fall kann jedoch ein Einfluss der Tröpfchengröße auf die gebildeten Nanopartikel beobachtet werden. Punkt C zeigt eine klare Blauverschiebung der Absorptionsbande, welche im Bereich zwischen 340 und 420 nm liegt. Für den Punkt A liegt der Bereich zwischen 370 und 450 nm, wobei eine Abschwächung der Intensität, sowie eine Änderung der Färbung von hellgelb zu gelb beobachtet werden kann. Demnach kann für den Punkt C die Bildung kleinerer CdS Nanopartikel vermutet werden, vergleichbar mit der Partikelgröße im Heptanol-System an beiden Punkten.



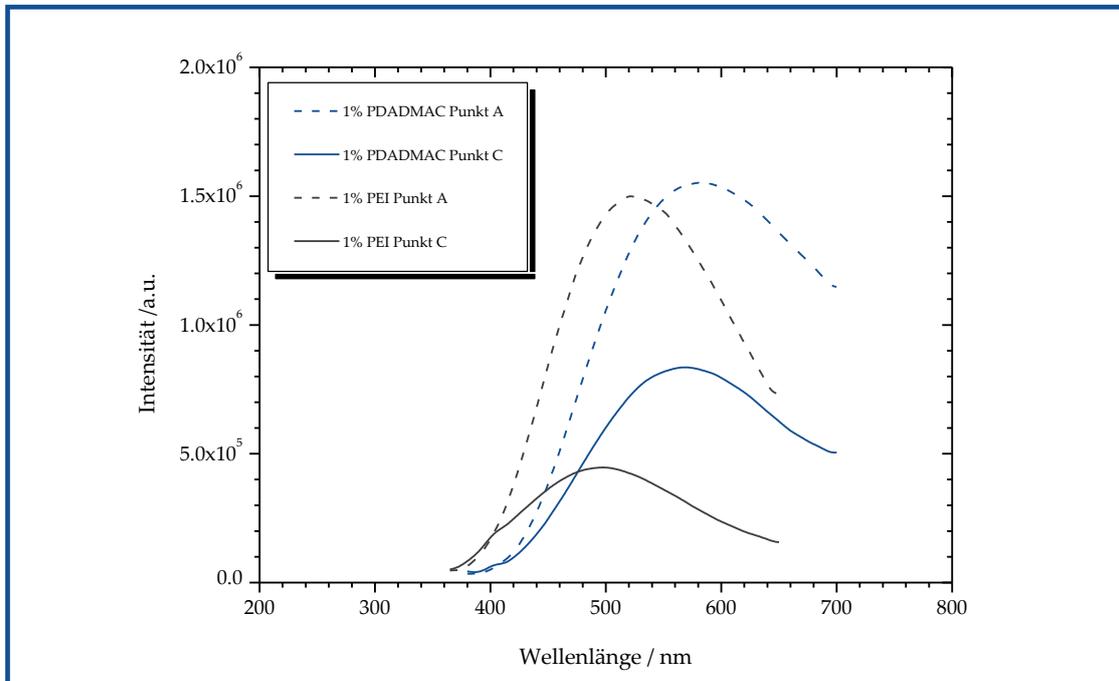
**Abbildung 12.1-3:** UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in an den Punkten A und C.

Entsprechend den bisherigen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass auch im SB-basierten System die Bildung sehr kleiner CdS Quantum Dots möglich ist. Des Weiteren untersetzen diese Ergebnisse die bisherigen Diskussionen, dass das verzweigte PEI einen Einfluss auf das Absorptionsverhalten und die Größe der gebildeten CdS Nanopartikel aufweist.

In Abbildung 12.1-4 sind die Fluoreszenzspektren der CdS Nanopartikel in den modifizierten Mikroemulsionen dargestellt. Die Anregungswellenlängen liegen bei 350 nm für das PEI-modifizierte System und bei 370 nm für das PDADMAC-modifizierte System. Die Intensität der Fluoreszenzbanden ist im Vergleich zum SDS-basierten niedriger, wobei auch für das SB-basierte System auffällt, dass die Intensität am Punkt A deutlich höher ist, als am Punkt C. Im Vergleich zum SDS-basierten System entsprechen diese Ergebnisse den Erwartungen bezüglich den Resultaten der UV-vis Spektroskopie.

Für das PEI-modifizierte System kann am Punkt A ein Peakmaximum bei 510 nm beobachtet werden, während für den Punkt C eine leichte Blauverschiebung zu 500 nm auftritt. Diese, nur minimale, bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden im Vergleich zum SDS-basierten System unterstützt die Vermutung, dass sich im PEI-

modifizierten SB-basierten System CdS Nanopartikel gebildet haben, welche in etwa die gleiche Größenordnung aufweisen wie im SDS-basierten System. Unterlegt wird diese Vermutung zusätzlich durch die ähnliche blaue Emissionsfarbe der Mikroemulsion, welche in Abbildung 12.1-5 dargestellt ist. Das Vorhandensein zweier Partikelfractionen kann auch in diesem Fall, aufgrund der Symmetrie der Fluoreszenzbanden ausgeschlossen werden.

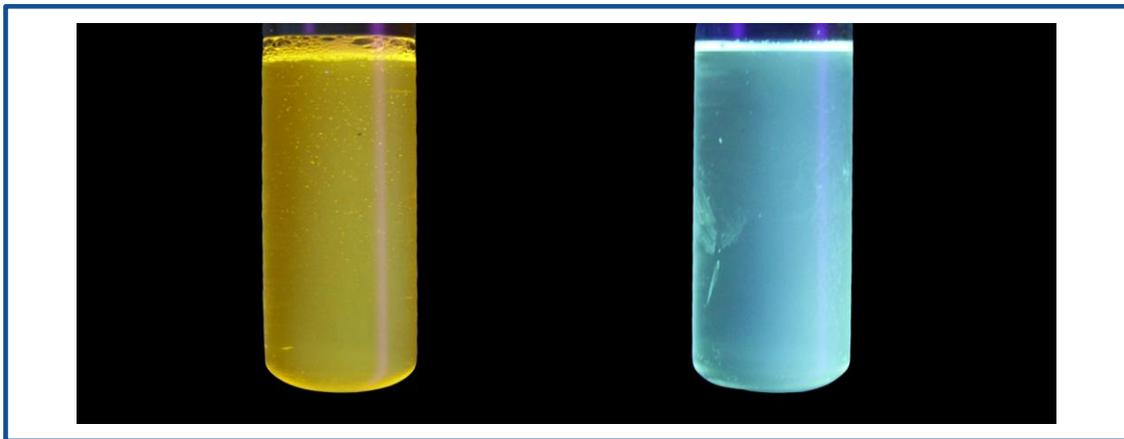


**Abbildung 12.1-4:** Fluoreszenzspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Die Fluoreszenzmessungen für das PDADMAC-modifizierte System zeigen eine breite Bande zwischen 400 und 700 nm. Das Peakmaximum für den Punkt C ist minimal zu 570 nm verschoben, während für den Punkt A ein Maximum bei 590 nm beobachtet werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die PDADMAC-modifizierten CdS Quantum Dots abermals größer sind als die PEI-modifizierten, sie jedoch im Vergleich zur PDADMAC-modifizierten SDS-basierten Mikroemulsion deutlich kleiner sind. Dies wird zusätzlich belegt durch die gelbe Emissionsfarbe der PDADMAC-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion, dargestellt in Abbildung 12.1-5.

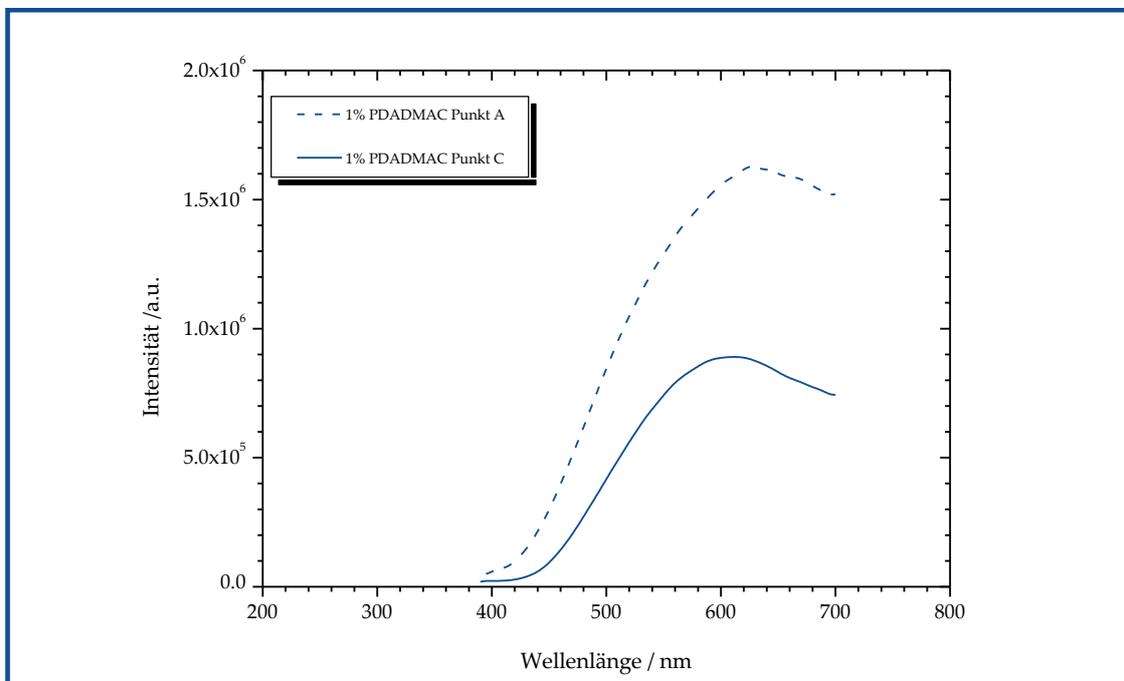
Betrachtet man die Ergebnisse aus der Fluoreszenzspektroskopie, sowie die Emissionsfarben lässt sich schlussfolgern, dass in der SB-basierten Mikroemulsion wiederum

2 nm große PEI-modifizierte CdS Quantum Dots hergestellt wurden, während in Gegenwart von PDADMAC 3 nm große Partikel gebildet werden.



**Abbildung 12.1-5:** Emissionsfarben der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O (links) bzw. 1%PEI (rechts) in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Im PDADMAC-modifizierten System mit der Ölkomponente n-Hexan-Pentanol (1:1) bestätigt sich anhand der Fluoreszenzmessungen die Vermutung, dass sich am Punkt C kleinere CdS Nanopartikel gebildet haben als am Punkt A (Abbildung 12.1-6).



**Abbildung 12.1-6:** Fluoreszenzspektren der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Die Fluoreszenzbande am Punkt A, mit dem Peakmaximum bei 620 nm, weist eine deutlich höhere Intensität auf, vergleichbar mit den Ergebnissen aus dem Heptanol-System. Am Punkt C kann eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande auf 600 nm beobachtet werden. Demzufolge bilden sich auch in diesem SB-basierten System in Gegenwart von PDADMAC 3 nm große CdS Nanopartikel.

Basierend auf den Ergebnissen aus der UV-vis Spektroskopie werden im Folgenden die Größen der Cadmiumsulfid Nanopartikel nach Patidar et al. rechnerisch bestimmt<sup>[18]</sup>. In der nachfolgenden Tabelle 12.1-2 sind die Absorptionscharakteristika und die berechneten Werte für die Teilchengröße, ebenso wie die Fluoreszenzcharakteristika der CdS Nanopartikel in der Mikroemulsion dargestellt.

**Tabelle 12.1-2:** Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika der CdS Nanopartikel, sowie die kalkulierte Partikelgröße in Abhängigkeit der Modifizierung und der Zusammensetzung der Mikroemulsion.

Punkt	Polymer	$\lambda_{max}$ [nm] <sup>1</sup>		$d_{cal}$ [nm] <sup>2</sup>		$\lambda_{max}$ [nm] <sup>3</sup>	Emissionsfarbe <sup>4</sup>
A	PDADMAC <sup>5</sup>	Schulter		2,9		590	gelb
		350 - 420					
A	PDADMAC <sup>6</sup>	Schulter		3,4		620	hellorange
		370 - 450					
A	PEI	Peak 1	Peak 2	2,3	2,6	510	blau
		330	360				
C	PDADMAC <sup>5</sup>	Schulter		2,9		570	gelb
		350 - 420					
C	PDADMAC <sup>6</sup>	Schulter		2,9		600	gelb
		340 - 420					
C	PEI	Peak 1	Peak 2	2,3	2,6	500	blau
		330	360				

<sup>1</sup> Absorption bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

<sup>2</sup> Kalkulierter Partikeldurchmesser nach Gleichung 11.1.1

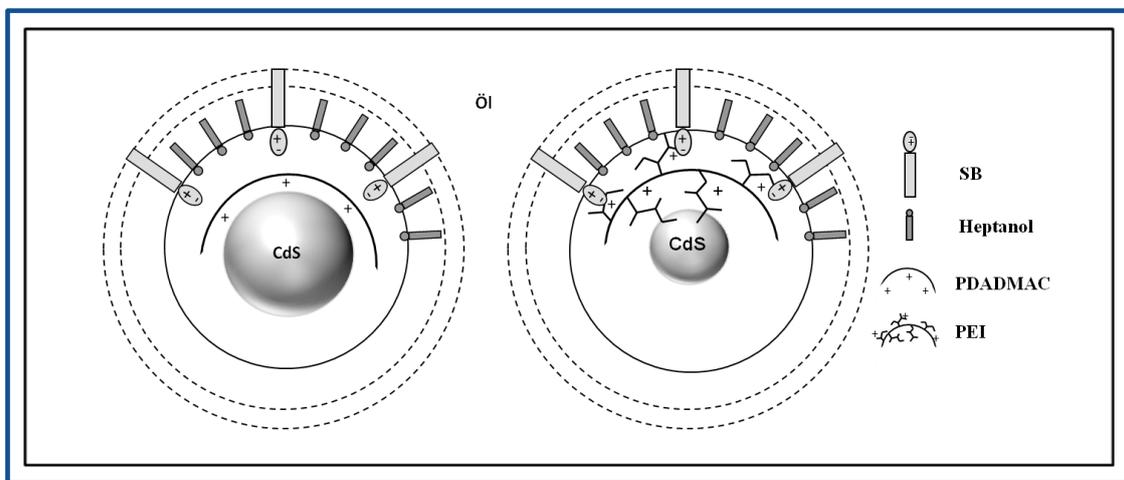
<sup>3</sup> Fluoreszenz bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie

<sup>4</sup> Emissionsfarbe bestimmt mit einer UV-Lampe

<sup>5</sup> Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1% PDADMAC

<sup>6</sup> Mikroemulsionssystem SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC

Wie bereits für das SDS-basierte Mikroemulsionssystem erläutert, lässt sich das unterschiedliche Absorptions- bzw. Fluoreszenzverhalten der modifizierten CdS Nanopartikel sowohl auf die unterschiedlichen Partikelgrößen, als auch auf die Modifizierungen der Partikeloberfläche zurückführen. Das verzweigte PEI beeinflusst die Partikel in Größe und Oberflächenmodifizierung stärker als das lineare PDADMAC. Im SB-basierten System werden diese Erläuterungen nunmehr bestätigt. In der folgenden schematischen Darstellung ist der Effekt des PDADMAC, sowie der des PEI auf die Größe und die Oberflächenmodifizierung der CdS Nanopartikel dargestellt (Abbildung 12.1-7).



**Abbildung 12.1-7:** Schematische Darstellung der Lage und Wechselwirkung der Polykationen PDADMAC und PEI in den Wassertropfchen der SB-basierenden Mikroemulsion.

Entsprechend der geringeren Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Tensid SB und dem linearen PDADMAC, befindet sich dieses mehr im Inneren der Wassertropfchen, im Vergleich zum SDS-basierten System. Aus diesem Grund wird das Wachstum der CdS Nanopartikel stärker eingeschränkt und im Vergleich zum SDS-basierten System werden kleinere CdS Nanopartikel gebildet. Die Oberfläche der Partikel wird jedoch, vergleichbar mit dem SDS-basierten System, nicht durch das lineare PDADMAC beeinflusst. Die verzweigte Molekülstruktur von PEI verursacht jedoch wiederum einen zusätzlichen Templat-Effekt, da das Polykation im Tröpfcheninneren lokalisiert ist. Das Partikelwachstum findet somit innerhalb des PEI statt und verursacht somit signifikante Oberflächenänderungen bzw. Fehlstellen der Partikeloberfläche. Es ergeben sich gleiche Größenordnungen für die PEI-modifizierten CdS Nanopartikel wie in dem SDS-basierten System, welche die gleichen Absorptionscharakteristik aufweisen.

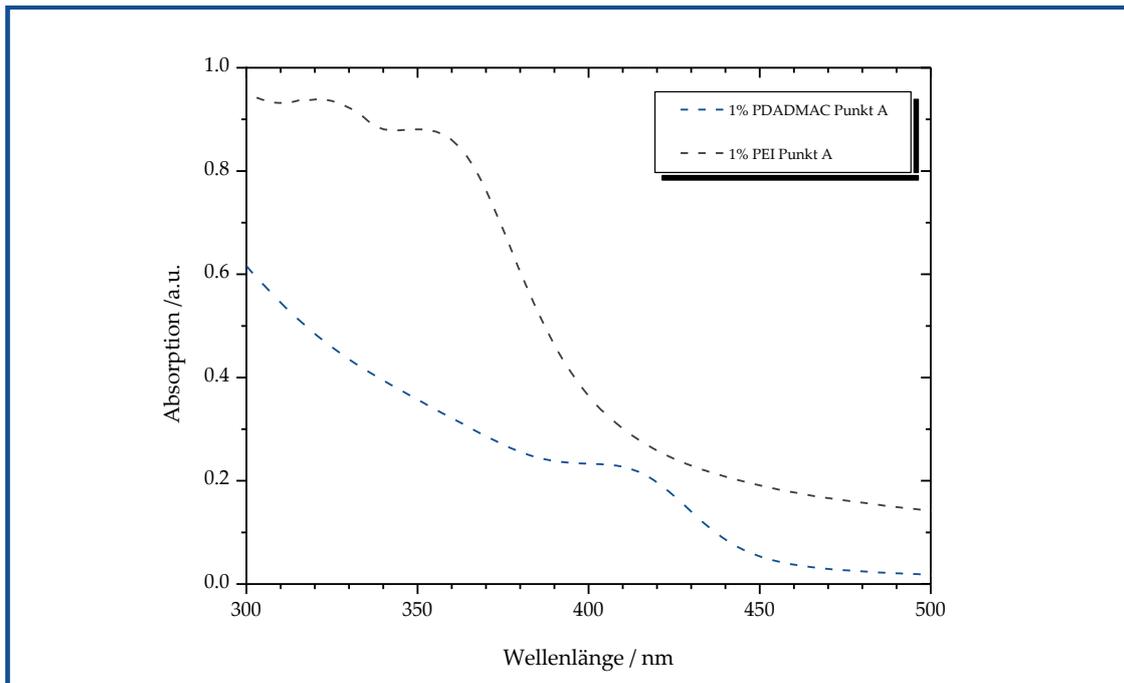
Für die weiterführende Charakterisierung der Nanopartikel erfolgen die Abtrennung aus der Mikroemulsion, abermals mittels einer Verdampfung der Lösungsmittelkomponenten (Heptanol bzw. n-Hexan-Pentanol, Wasser) und eine anschließende Redispergierung des Rückstandes in Wasser. Die Proben sind nach einer Behandlung im Ultraschallbad klar und zeigen zudem, insbesondere für das PEI-modifizierte System, eine Langzeitstabilität. Wie bereits eingangs beschrieben, beeinflusst speziell die Adsorption der Polyelektrolyte auf der Oberfläche der Partikel die Stabilität der Partikel und kann somit eine Aggregation dieser während des Aufarbeitungsprozesses verhindern.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse, welche in der Mikroemulsion erhalten wurden, werden im Folgenden für das Heptanol-System die redispergierten Proben, hergestellt am Punkt A, charakterisiert. Die CdS Nanopartikel zeigten sowohl am Punkt A, als auch am Punkt C ein sehr ähnliches Absorptions- bzw. Fluoreszenzverhalten und die kalkulierten Größen der Partikel stimmten überein. Am Punkt A konnten sowohl in der Absorptions-, als auch in der Fluoreszenzspektroskopie höhere Intensitäten beobachtet werden. Für das n-Hexan-Pentanol-System erfolgt eine Charakterisierung an beiden Punkten, da sich die Ergebnisse in der Mikroemulsion unterschieden haben.

Die redispergierten CdS Nanopartikel, hergestellt im Polyelektrolyt-modifizierten System SB/Heptanol/Wasser, werden zunächst mittels UV-vis Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 12.1-8). Dabei zeigt sich, dass für das PEI-modifizierte System ein identisches Absorptionsverhalten beobachtet werden kann wie in der Mikroemulsion. Es können, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt, zwei Absorptionsmaxima, das erste bei 320 nm und das zweite bei 350 nm identifiziert werden. Es tritt somit eine minimale hypsochrome Verschiebung der Banden im Vergleich zur Mikroemulsion auf.

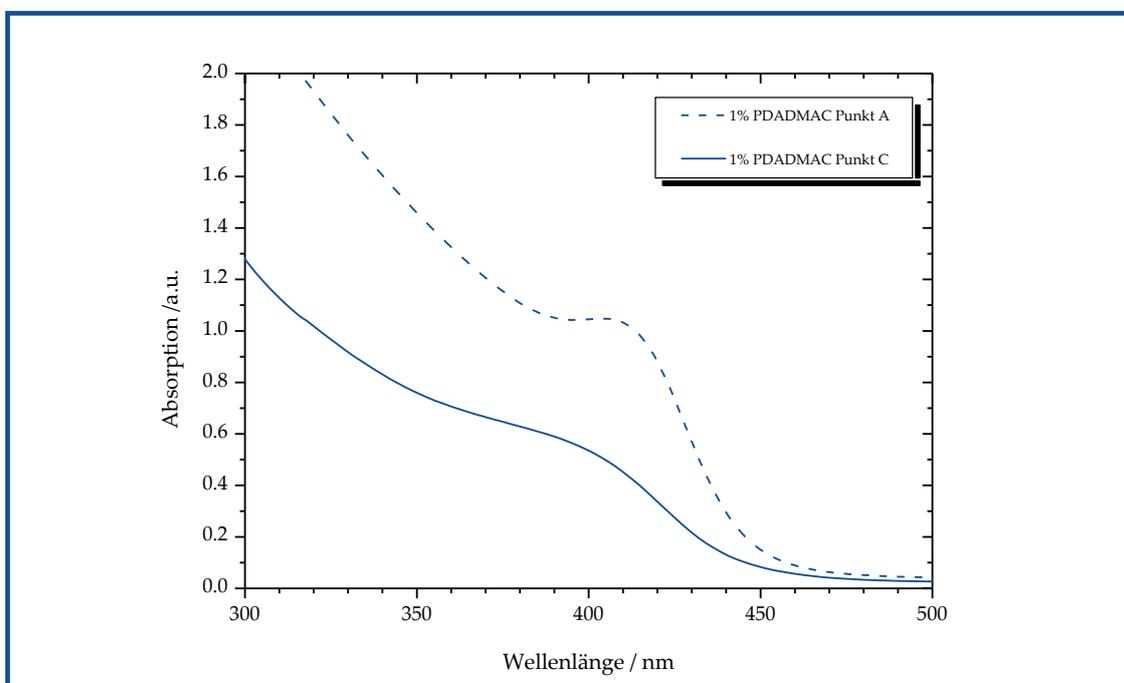
Für das PDADMAC-modifizierte System SB/Heptanol/Wasser hingegen tritt eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsschulter im Vergleich zur Mikroemulsion auf. Diese liegt zwischen 390 und 450 nm und ist somit ein Hinweis auf größere CdS Nanopartikel, sowohl im Vergleich zum PEI-modifizierten System, als auch zum Mikroemulsionssystem.

---



**Abbildung 12.1-8:** UV-vis Absorptionsspektren der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Die Ergebnisse für die redispergierten Partikel aus dem n-Hexan-Pentanol-System bestätigen die Bildung kleinerer CdS Nanopartikel am Punkt C (Abbildung 12.1-9).

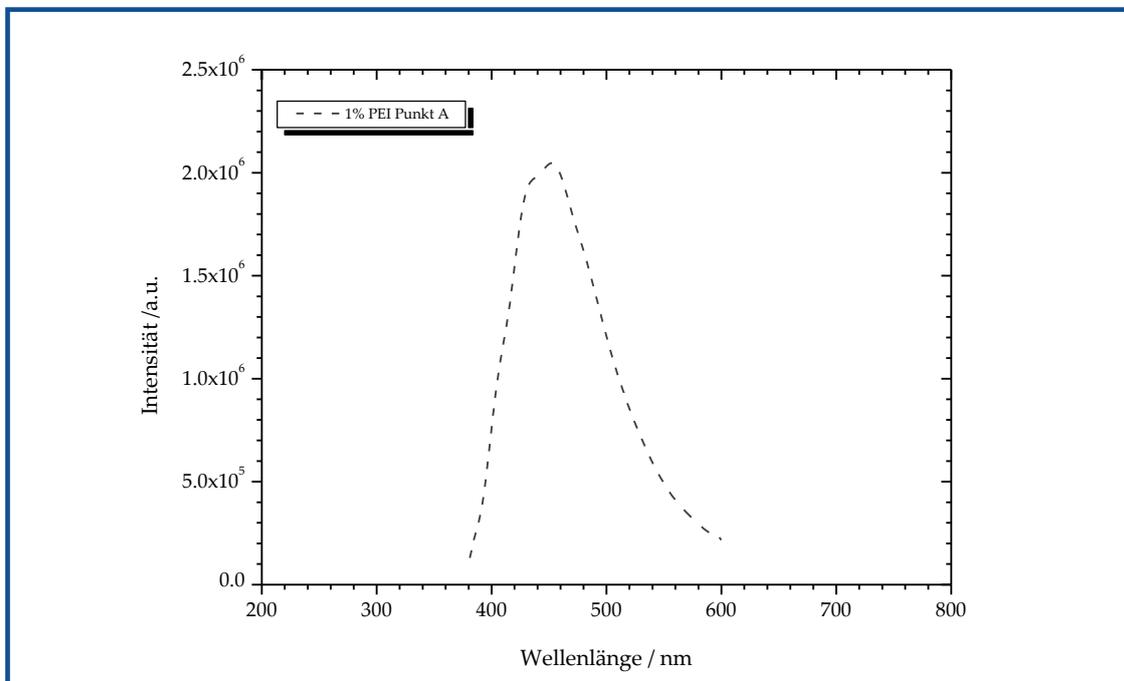


**Abbildung 12.1-9:** UV-vis Absorptionsspektren der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Jedoch lässt sich für beide Punkte feststellen, dass auch in diesem System größere PDADMAC-modifizierte CdS Nanopartikel redispersiert wurden, als in der Mikroemulsion anfangs hergestellt. So kann eine Schulter für den Punkt A zwischen 395 und 460 nm und für den Punkt C zwischen 360 und 440 nm beobachtet werden.

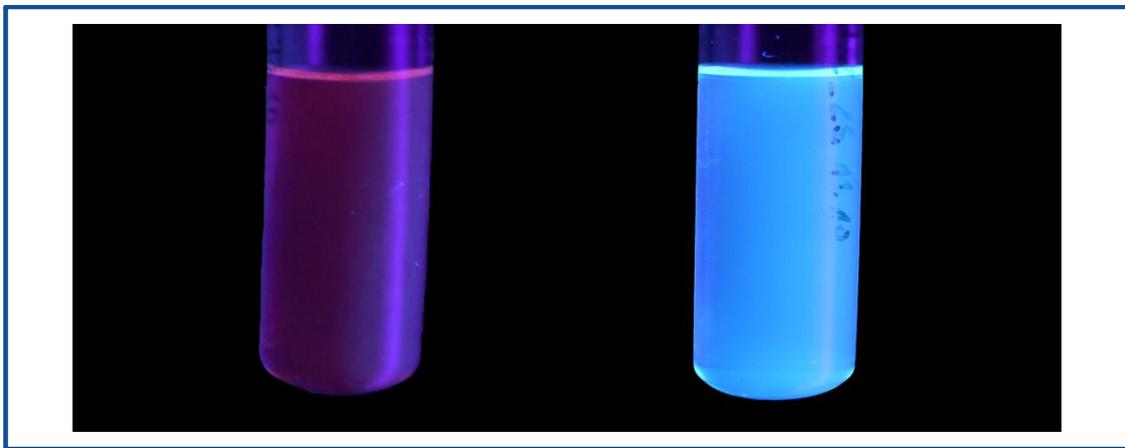
Eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden in der redispersierten Lösung, im Vergleich zur Mikroemulsion, bestätigt somit, dass die PDADMAC-modifizierte CdS Nanopartikel nicht in der gleichen Größenordnung redispersiert werden können, wie sie anfangs in der Mikroemulsion vorliegen. Im Vergleich dazu, scheint dies in dem PEI-modifizierten System möglich zu sein.

Um diese Vermutung weiter zu verifizieren, werden die redispersierten Proben mittels Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. In Abbildung 12.1-10 ist das Fluoreszenzspektrum für die PEI-modifizierte CdS Nanopartikel dargestellt. Für die PDADMAC-modifizierte CdS Nanopartikel, sowohl im System SB/Heptanol/Wasser, als auch im System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/Wasser sind die Emissionspeaks zu gering für eine Auswertung.



**Abbildung 12.1-10:** Fluoreszenzspektrum der redispersierten CdS Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/ 1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Im Vergleich zur Mikroemulsion verschiebt sich der Emissionspeak der PEI-modifizierten CdS Nanopartikel zu kleineren Wellenlängen und ist außerdem sehr viel schmaler. Das Peakmaximum liegt bei 450 nm. Zusätzlich zur blauen Emissionsfarbe (siehe Abbildung 12.1-11) unterstützt das Ergebnis aus der Fluoreszenzspektroskopie die Vermutung, dass PEI-modifizierte CdS Quantum Dots redispersiert werden konnten, ohne Änderung in der Partikelgröße. Entsprechend der Vermutung, dass die redispersierten PDADMAC-modifizierten CdS Quantum Dots größer sind, als in der Mikroemulsion, ändert sich die Emissionsfarbe von gelb (in der Mikroemulsion) zu orange-rot in der redispersierten Lösung (siehe Abbildung 12.1-11).

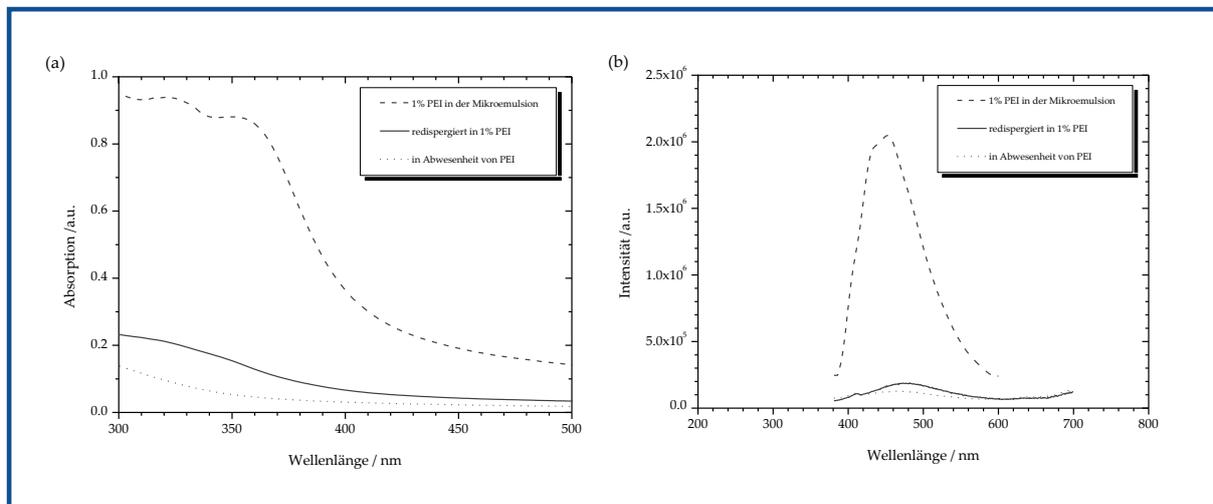


**Abbildung 12.1-11:** Emissionsfarben der redispersierten CdS Nanopartikel hergestellt in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O (links) bzw. 1%PEI (rechts) in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Entsprechend den bisherigen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die PEI-modifizierten CdS Nanopartikel aus der Mikroemulsion abgetrennt werden können, ohne dass es zu einer Änderung der Größe oder der Oberflächenmodifizierung kommt. Die besonderen Eigenschaften dieser Nanopartikel bleiben demnach während des Prozesses der Aufarbeitung erhalten.

Um den Effekt des verzweigten PEI sowohl in der Mikroemulsion, als auch während der Aufarbeitung weiter zu verifizieren, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt. Zum einen wurden CdS Nanopartikel in dem unmodifizierten System SB/Heptanol/Wasser hergestellt und anschließend in Wasser redispersiert. Zum anderen wurde das verzweigte PEI erst während des Prozesses der Aufarbeitung hinzugefügt. Die in Abbildung 12.1-12

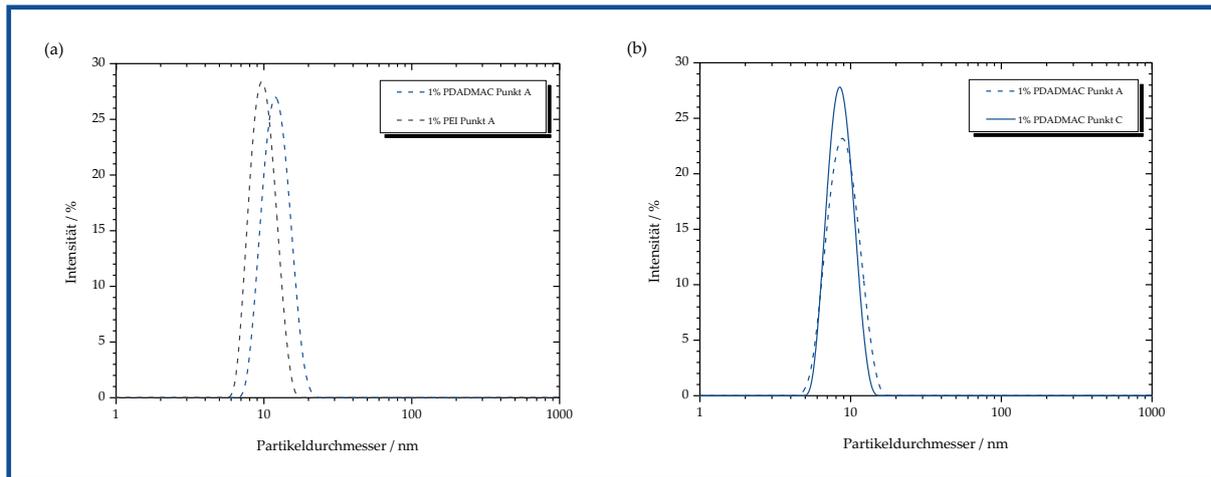
dargestellten Absorptions- und Fluoreszenzspektren verdeutlichen, dass in Abwesenheit des Polyelektrolyten keine CdS Quantum Dots redispergiert werden konnten.



**Abbildung 12.1-12:** Absorptions- (a) und Fluoreszenzspektren (b) der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt in Abwesenheit von PEI, unter Zugabe von PEI während der Redispergierung im Vergleich zu den Ergebnissen der Nanopartikel hergestellt in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Wenn das PEI während des Prozesses der Redispergierung zugegeben wird, wird nur ein sehr geringer Anteil der CdS Nanopartikel stabilisiert, so dass eine minimale Absorption beobachtet werden kann (Abbildung 12.1-12 (a)). Es fällt auf, dass es zu keiner Ausbildung der charakteristischen zwei Absorptionspeaks kommt, welche in den bisherigen Ergebnissen für das PEI charakteristisch waren. Demnach stabilisiert das zugesetzte PEI zwar einen geringen Anteil der CdS Nanopartikel, führt jedoch zu diesem Zeitpunkt zu keiner analogen Modifizierung der Oberfläche. Darüber hinaus lässt sich auch nur eine sehr geringe Fluoreszenz der Partikel detektieren (Abbildung 12.1.12 (b)), ebenfalls ein Hinweis auf einen sehr geringen Anteil an CdS Quantum Dots in der redispergierten Lösung.

Die Partikelgrößen der redispergierten CdS Nanopartikel werden im Folgenden mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. In Abbildung 12.1-13 sind die Ergebnisse für die Partikelgrößenverteilungen der modifizierten CdS Nanopartikel dargestellt.



**Abbildung 12.1-13:** Größenverteilung der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O bzw. 1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt A (a) und im Mikroemulsionssystem SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C (b).

Sowohl für das PEI-modifizierte System, als auch für die PDADMAC-modifizierte Systeme lassen sich monomodale Partikelgrößenverteilungen beobachten, welche zudem alle in der gleichen Größenordnung von etwa 10 nm vorliegen. Lediglich für das PDADMAC-modifizierte System SB/Heptanol/Wasser kann eine leichte Erhöhung der Partikelgröße auf 13 nm verzeichnet werden. Somit kann überraschenderweise kein signifikanter Unterschied der experimentell bestimmten Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Modifizierung, bzw. der Zusammensetzung der Mikroemulsion beobachtet werden. Im Vergleich zum SDS-basierten sind die Partikelgrößen deutlich geringer, jedoch immer noch größer als die erwarteten Partikelgrößen aus der Absorptionsspektroskopie. Zum Vergleich sind die Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika, die kalkulierten Partikelgrößen nach Patidar et al.<sup>[18]</sup>, sowie die mittels DLS bestimmten Größen der CdS Nanopartikel in der redispergierten Lösung in Tabelle 12.1-3 zusammengefasst.

**Tabelle 12.1-3:** Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika der redispergierten CdS Nanopartikel, sowie die kalkulierte und experimentell bestimmt Partikelgröße in Abhängigkeit der Modifizierung und der Zusammensetzung der Mikroemulsion.

Punkt	Polymer	$\lambda_{max}$ [nm] <sup>1</sup>	$d_{cal}$ [nm] <sup>2</sup>		$\lambda_{max}$ [nm] <sup>3</sup>	Emissionsfarbe <sup>4</sup>	$d_{DLS}$ [nm] <sup>5</sup>
A	PDADMAC <sup>6</sup>	Schulter	3,5		--	orange-rot	13 ± 4
		390 - 450					
A	PEI	Peak 1	2,2	2,5	450	blau	10 ± 3
		320					
A	PDADMAC <sup>7</sup>	Schulter	3,6		--	orange-rot	9 ± 3
		395 - 460					
C	PDADMAC <sup>7</sup>	Schulter	3,3		--	hellorange	9 ± 2
		360 - 440					

<sup>1</sup> Absorption bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

<sup>2</sup> Kalkulierter Partikeldurchmesser nach Gleichung 11.1.1

<sup>3</sup> Fluoreszenz bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie

<sup>4</sup> Emissionsfarbe bestimmt mit einer UV-Lampe

<sup>5</sup> Partikelgröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung; Auswertung nach der Intensität der Teilchen

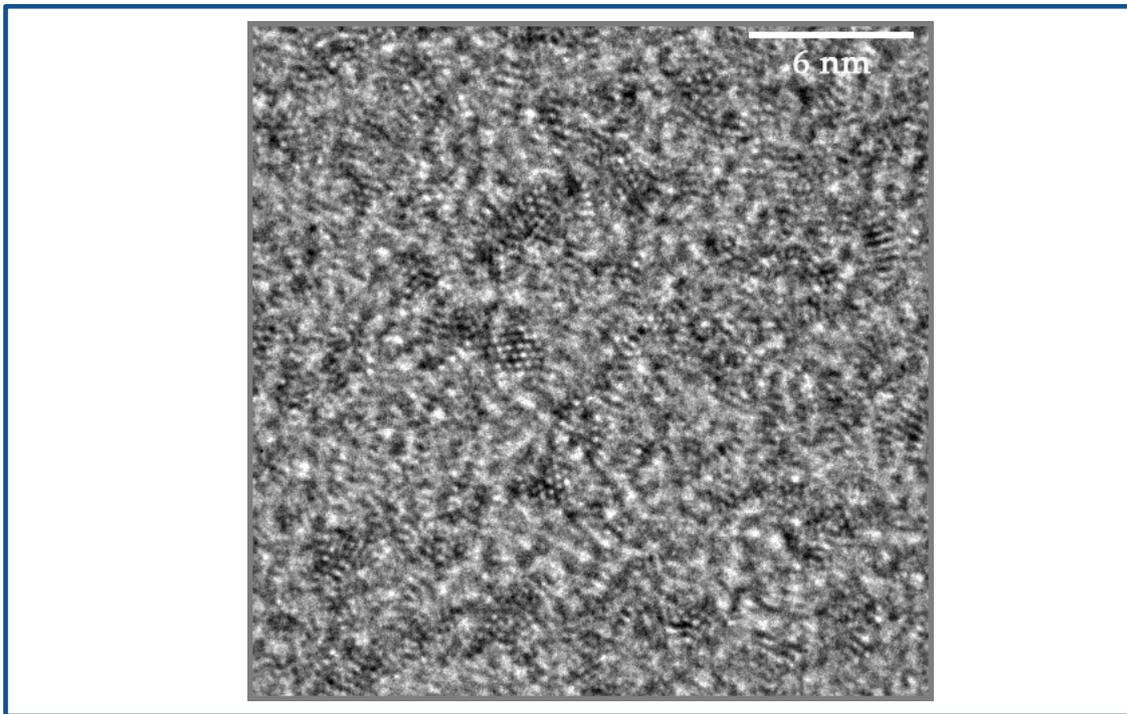
<sup>6</sup> Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1% PDADMAC

<sup>7</sup> Mikroemulsionssystem SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC

Es fällt auf, dass es zwischen den kalkulierten und den experimentell bestimmten Werten für die Partikelgrößen in jedem Fall zu einer sehr ähnlichen Diskrepanz kommt. Die Partikelgrößen, welche mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden, sind etwa drei Mal so groß wie die kalkulierten Werte aus der Absorptionsspektroskopie. Um diese Unstimmigkeiten zu klären sind weitere Untersuchungen der redispergierten Proben notwendig.

Insbesondere elektronenmikroskopischen Aufnahmen eignen sich, um die Größe und die Form der redispergierten CdS Nanopartikel zu bestimmen. Aufgrund des großen Überschusses an Tensid erweisen sich diese Aufnahmen als schwierig. Lediglich für die redispergierten PDADMAC-modifizierten CdS Nanopartikel aus dem n-Hexan-Pentanol-System am Punkt C konnten erfolgreich hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen erhalten werden. Der Partikeldurchmesser liegt in diesem Fall bei 2-3 nm

(Abbildung 12.1-14) und bestätigt somit die kalkulierte Partikelgröße aus der Absorptionsspektroskopie.



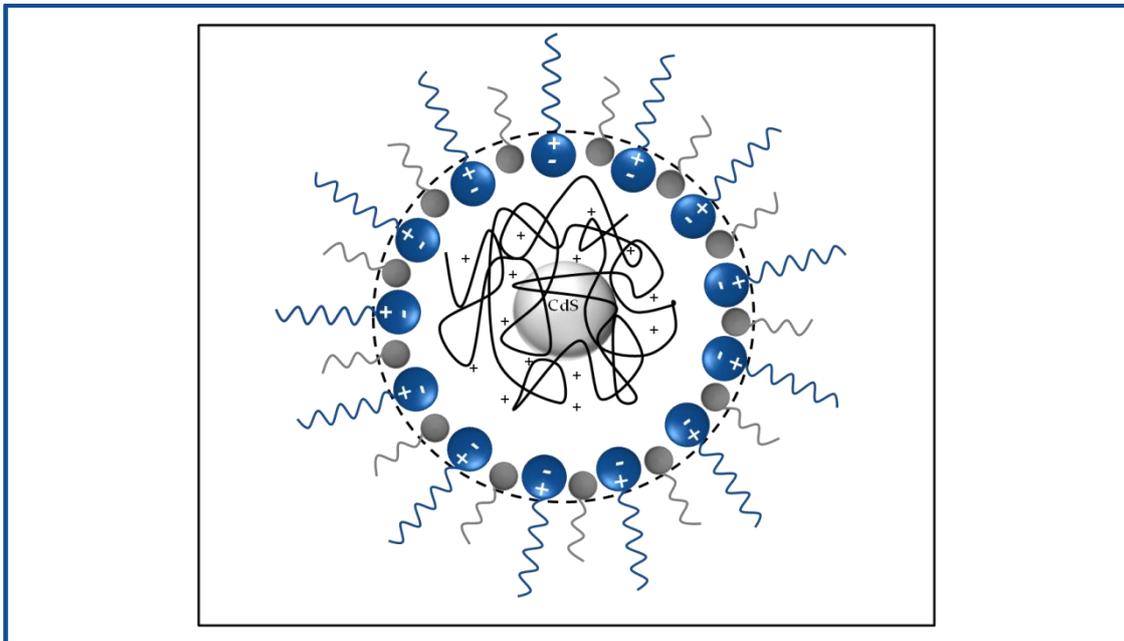
**Abbildung 12.1-14:** Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der redispergierten PDADMAC-modifizierten CdS Nanopartikel hergestellt im System SB/n-Hexan-Pentanol (1:1)/1% PDADMAC in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

Aufgrund dieser Beobachtung, ist davon auszugehen, dass sich sowohl für das PEI-modifizierte, als auch für das PDADMAC modifizierte System kleinere CdS-Aggregate, bestehend aus etwa 3-4 Nanopartikeln bilden, welche in der dynamischen Lichtstreuung detektiert werden. In der Absorptionsspektroskopie führen die individuellen CdS Quantum Dots weiterhin zu dem entsprechenden Absorptionsverhalten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass diese Polyelektrolyt-modifizierten CdS Quantum Dots noch immer separat vorliegen und lediglich lockere Cluster bilden.

Wie bereits anfangs erwähnt, beeinflussen die Polyelektrolyte insbesondere die Stabilität der Partikel während der Aufarbeitung und verhindern somit eine Aggregation. Eine Messung des Zetapotentials in der redispergierten Lösung ergibt für die unterschiedlich modifizierten CdS Nanopartikel jeweils einen positiven Wert von  $+8 \pm 3$  mV und bestätigt somit eine Adsorption der Polykationen auf der Partikeloberfläche. Eine entsprechende Langzeitbeobachtung der redispergierten Lösungen, führte zu der Erkenntnis, dass das

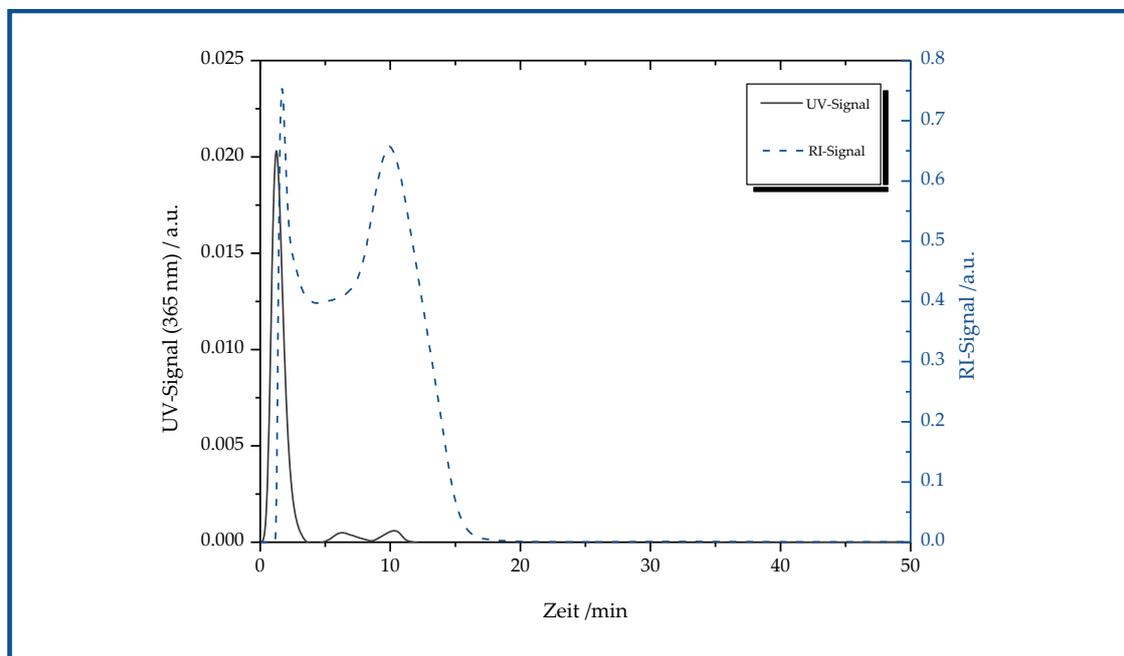
lineare PDADMAC nur bedingt geeignet ist zur Stabilisierung der Nanopartikel. Bereits nach wenigen Wochen lässt sich für die Proben keine Absorption bzw. Fluoreszenz mehr feststellen, ganz im Gegenteil zum PEI. Diese Beobachtung korrespondiert mit den bisherigen Beobachtungen und Erkenntnissen, insbesondere aus der Absorptionsspektroskopie. Wie bereits festgestellt beeinflusst das lineare PDADMAC das Absorptionsverhalten der CdS Nanopartikel kaum und eine ähnliche Absorptionsschulter kann auch für das unmodifizierte System beobachtet werden. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass sich das kationische Polyelektrolyt nur „locker“ um die redispergierten Nanopartikel legt und diese somit nur bedingt gegen eine Aggregation schützt.

Im Gegensatz dazu zeigen die Absorptionsspektren für PEI, dass dieses die Oberfläche modifiziert. Die Ursache liegt in der verzweigten Molekülstruktur von PEI. Das Polykation ist im Inneren des Tröpfchens lokalisiert. Entsprechende dynamische Lichtstreuungsergebnisse zeigen, dass PEI eine Knäuelgröße von etwa 7 nm aufweist und somit in den Tröpfchen der Mikroemulsion vorliegen kann. In Abbildung 12.1-15 ist der Partikelbildungsprozess der CdS Nanopartikel innerhalb der PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion schematisch dargestellt.



**Abbildung 12.1-15:** Schematische Darstellung der CdS Nanopartikelbildung in der PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion.

Es wird ersichtlich, dass die Bildung der CdS Nanopartikel im Inneren der verzweigten PEI-Moleküle stattfindet und es daher zu einer signifikanten Modifizierung der Partikeloberfläche kommt. Dies bleibt während der Redispergierung unverändert und resultiert in einer effizienten Stabilisierung der CdS Quantum Dots. Aus diesem Grund wurden die PEI-modifizierten CdS Quantum Dots für eine weiterführende Charakterisierung mittels asymmetrischer Fluss - Feldflussfraktionierung (aF-FFF) ausgewählt. In Abbildung 12.1-16 ist das Eluogramm der PEI-modifizierten CdS Nanopartikel nach der Fokussierungszeit, mit dem UV-, sowie dem RI-Signal als Detektorsignal, dargestellt.



**Abbildung 12.1-16:** Eluogramm der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt im System SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt A.

Das UV-Signal zeigt drei gut voneinander getrennte Peaks zwischen 0 - 12 min, während das RI-Signal lediglich zwei Peaks aufweist, welche sehr breit sind und nicht voneinander getrennt, zwischen 0 – 20 min, vorliegen.

Aufgrund der Auswertebeziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Retentionszeit  $t_r$ , dargestellt in Gleichung 12.1-1:

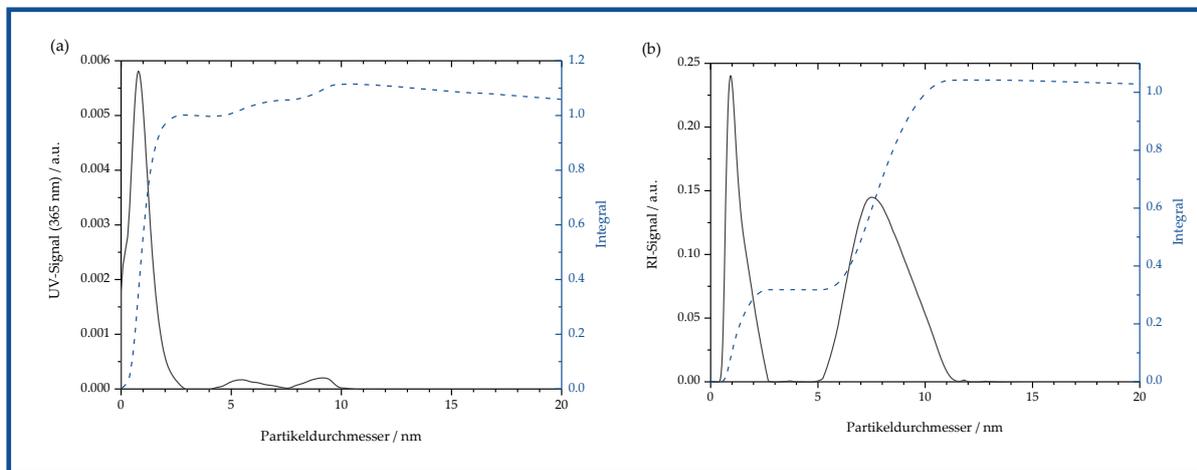
$$D = \frac{\delta^2 V_c t^0}{6V^0 t_r} \quad \text{Gleichung 12.1-1}$$

mit  $\delta$  = Kanaldicke,  $V_c$  = Querflussrate,  $t^0$  = Totzeit und  $V^0$  = Totvolumen, lässt sich der hydrodynamische Durchmesser der Partikel mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 12.1-2) ermitteln:

$$d_h = \frac{RT}{3\pi N_A \eta D} \quad \text{Gleichung 12.1-2}$$

mit  $N_A$  = Avogadrozahl und  $\eta$  = Viskosität.

Nach einer Basislinienkorrektur sind im Folgenden die korrespondierenden Partikelgrößen für das UV- und das RI-Signal in Abbildung 12.1-17 dargestellt.

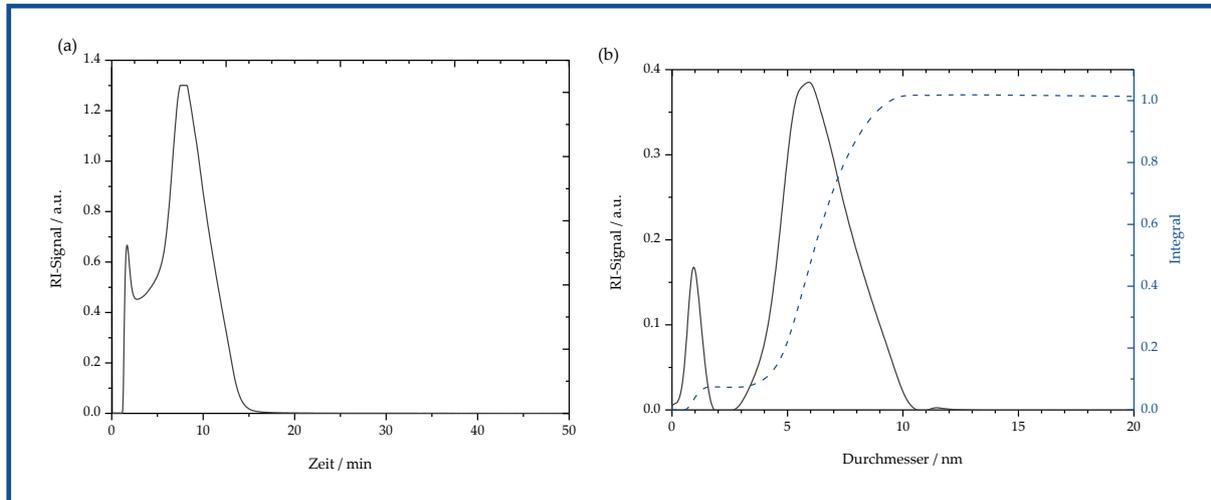


**Abbildung 12.1-17:** Partikeldurchmesser der redispergierten CdS Nanopartikel hergestellt im System SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt A in Abhängigkeit vom UV-Signal (a) und vom RI-Signal (b).

Die Ergebnisse, welche mittels RI-Signal erhalten wurden, ergeben für den ersten Peak einen Durchmesser von  $1,3 \pm 0,5$  nm und für den zweiten Peak einen Durchmesser von  $7,9 \pm 1,2$  nm. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Resultaten welche mittels aF-FFF in einer 10%igen wässrigen Lösung von SB erzielt wurden, lässt sich feststellen, dass ein sehr ähnliches Eluogramm erzielt wurde.

Das in Abbildung 12.1-18 dargestellte Eluogramm verdeutlicht, dass die zwei Peaks für das reine SB in der gleichen Größenordnung liegen wie für das redispergierte System. Für den ersten Peak kann eine Größenverteilung von  $1,0 \pm 0,2$  nm und für den zweiten eine Größenverteilung von  $6,4 \pm 1,4$  nm ermittelt werden. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass in der redispergierten Lösung ein großer Überschuss des Tensids

vorliegt. Entsprechend den ermittelten Größenordnungen ist davon auszugehen, dass der erste Peak den individuellen SB-Molekülen zuzuordnen ist, während der zweite Peak den Tensid-Mizellen zugeordnet werden kann.



**Abbildung 12.1-18:** Elugramm der wässrigen SB-Lösung (a), sowie der Durchmesser in Abhängigkeit von dem RI-Signal (b).

Die drei Peaks, welche mittels UV-Signal erhalten wurden, korrelieren hingegen direkt mit drei verschiedenen Partikelfractionen der redispergierten PEI-modifizierten CdS Nanopartikel. Es kann somit gezeigt werden, dass in der redispergierten Lösung PEI-modifizierten CdS Quantum Dots in einer Größenordnung von  $1,7 \pm 0,5$  nm vorliegen, entsprechend des ersten Peaks. Zusätzlich können zwei weitere, größere Partikelfractionen mit einer Größenverteilung von  $5,6 \pm 1,2$  nm, bzw.  $9,2 \pm 0,9$  nm beobachtet werden, welche belegen, dass neben den CdS Quantum Dots auch ein geringer Anteil an größeren CdS Nanopartikeln gebildet wurde.

Demzufolge konnten mittels aF-FFF sowohl die Ergebnisse aus der Absorptionsspektroskopie, als auch die Resultate der dynamischen Lichtstreuung bezüglich der Partikelgrößen bestätigt werden.

## 12.2. Herstellung von Gold (Au) Nanopartikeln

In diesem zweiten Abschnitt stehen die Synthese und die Charakterisierung von Gold Nanopartikeln in der PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion im Fokus. Wie

bereits in Abschnitt 11.2 beschrieben, dient das verzweigte Poly (ethylenimin), sowohl als Reduktionsmittel, sowie auch als Stabilisierungsmittel bei der Gold Nanopartikelsynthese.

Entsprechend den Ergebnissen für die SDS-basierte Mikroemulsion erfolgt die Synthese der Gold Nanopartikel an den Punkten A und C in diesem Fall nur bei Raumtemperatur. Die genaue Zusammensetzung der Mikroemulsionen, sowie die Konzentrationen der Reaktanden und die Reaktionsbedingungen sind der Tabelle 12.2-1 zu entnehmen.

**Tabelle 12.2-1:** Zusammensetzung der Mikroemulsion am Punkt A und C.

Punkt	c <sup>1</sup> [mmol/L]	c <sup>2</sup> [m%]	Zusammensetzung [%]			R <sup>3</sup>	t <sup>4</sup> [h]
			SB	Heptanol	Wässrige Phase		
A	20	2	6	88	6	1	12
C	20	2	20	70	10	0.5	12

<sup>1</sup> Molare Konzentration von HAuCl<sub>4</sub> in der Mikroemulsion 1

<sup>2</sup> Masseprozent an Polyelektrolyt in der Mikroemulsion 2

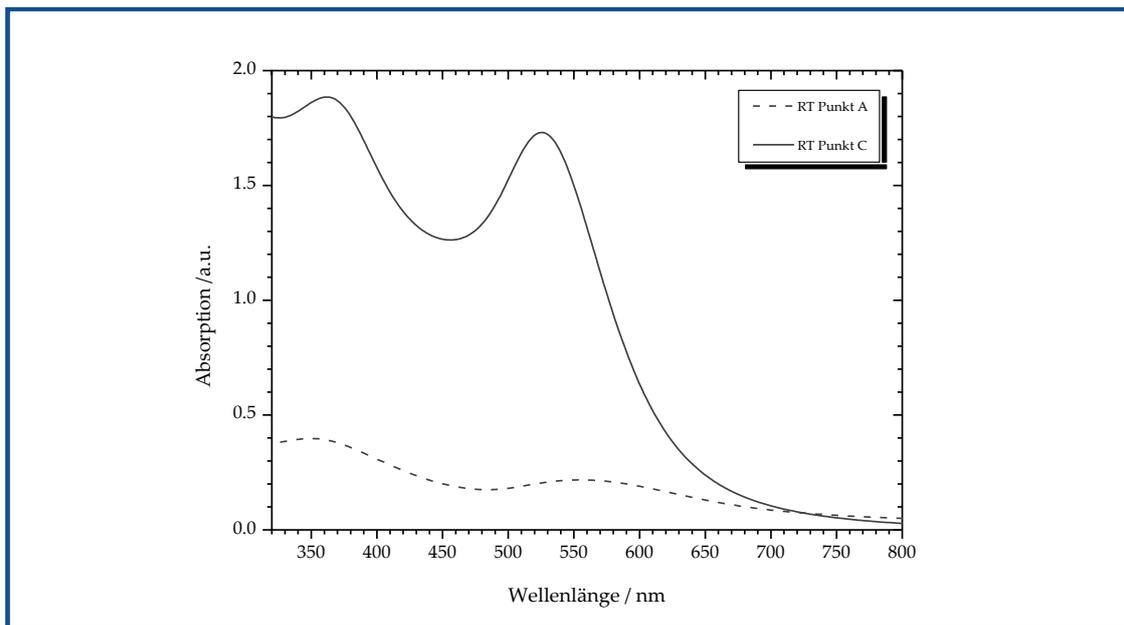
<sup>3</sup> Molares Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid SB

<sup>4</sup> Reaktionszeit bei Raumtemperatur

Ebenso wie für das SDS-basierte System werden die zwei adäquaten Mikroemulsionen, welche die Reaktanden HAuCl<sub>4</sub> und PEI enthalten, miteinander vermischt. Aufgrund der spontanen Kollision der Mikroemulsionströpfchen kommt es zu einem Kontakt der Reaktanden. Anders als im Fall der SDS-basierten Mikroemulsion ist die Reaktion bei Raumtemperatur bereits nach 12 Stunden abgeschlossen, erkennbar an einem Farbumschlag. Wiederum zeigt sich eine optisch klare, rubinrote Mikroemulsion, welche sich für den Punkt C über mehrere Monate optisch nicht verändert. Im Gegensatz dazu, lässt sich für den Punkt A beobachten, dass die Gold Nanopartikel bereits nach einem Tag aggregieren, erkennbar an einem deutlichen, violett gefärbten Niederschlag. Die SB-basierte Mikroemulsion scheint demnach am Punkt A nicht ausreichend stabil um die Partikel in der Mikroemulsion zu stabilisieren, wahrscheinlich aufgrund der geringen Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Tensid und dem verzweigten PEI. Die nachfolgenden Charakterisierungen der Gold Nanopartikel erfolgen aus diesem Grund umgehend nach dem Ende der Reaktionszeit.

Die rotbraune Farbe der Mikroemulsion ist ein Hinweis auf die Bildung von Gold Nanopartikeln in einer Größenordnung kleiner 25 nm, während der violett gefärbte Niederschlag ein Hinweis auf Partikelaggregation ist. Zusätzlich zeigt die leicht braune Färbung der Mikroemulsion, dass sich im Vergleich zum SDS-basierten System wahrscheinlich kleinere Gold Nanopartikel gebildet haben.

Die in Abbildung 12.2-1 dargestellten Absorptionsspektren zeigen, dass sowohl für den Punkt A, als auch für den Punkt C zwei deutliche Absorptionsbanden auftreten.



**Abbildung 12.2-1:** UV-vis Absorptionsspektren der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C hergestellt bei Raumtemperatur.

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Bande für den Punkt C liegt, vergleichbar mit dem SDS-basierten System, bei 525 nm und kann somit ebenfalls mit Partikelgrößen von 20 – 25 nm in Verbindung gebracht werden. Für den Punkt A hingegen tritt eine Rotverschiebung dieser Bande zu 560 nm auf, ein deutliches Zeichen für die Bildung größerer Gold Nanopartikel. Dieses Ergebnis, ebenso wie die sehr geringe Intensität der Absorptionsbanden, korrelieren sehr gut mit der bereits beschriebenen Instabilität der Mikroemulsion am Punkt A. Demnach ist davon auszugehen, dass eine Partikelaggregation bereits umgehend nach dem Ende der Reaktionszeit einsetzt.

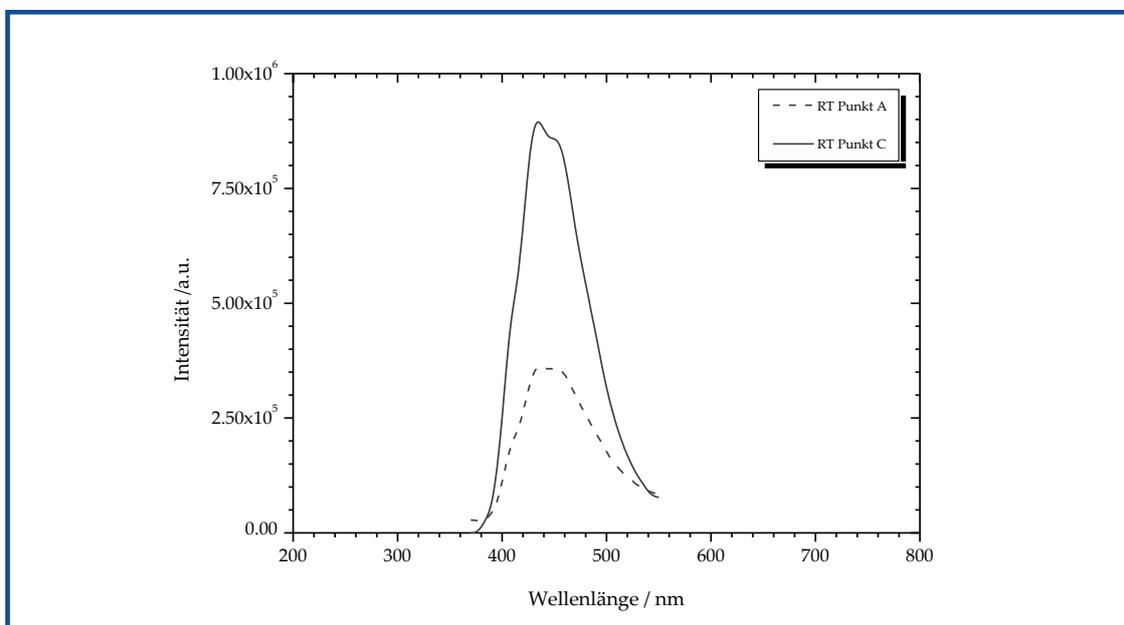
Der Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 360 nm, welcher sowohl für den Punkt A, wenn auch ebenfalls nur schwach ausgeprägt, als auch für den Punkt C auftritt, ist

ein Zeichen für die Ausbildung von deutlich kleineren Gold Clustern. Im Vergleich zum SDS-basierten, bei dem lediglich eine leichte Schulter beobachtet werden konnte, zeigt dieser Peak eine hohe Intensität und ist zudem sehr schmal. Auch hier zeigt sich, dass die Bildung am Punkt C von Vorteil ist.

Die Absorptionsbande bei 360 nm kann als Hinweis auf das Vorhandensein von sehr kleinen, fluoreszierenden Gold Nanopartikel, mit einem Durchmesser  $< 2$  nm verstanden werden. Die Ergebnisse der UV-vis Absorptionsspektroskopie deuten demnach wiederum auf die Bildung kleinerer Gold Cluster neben größeren, sphärischen Gold Nanopartikeln hin, wobei in diesem Fall davon auszugehen ist, dass eine größere Anzahl an Gold Clustern gebildet wurde, im Vergleich zum SDS-basierten System

Das Fehlen einer weiteren Absorptionsbande zwischen 600 und 1200 nm, bestätigt wiederum, dass sich auch in der SB-basierten Mikroemulsion keine anisotropen Gold Nanopartikel gebildet haben.

In Abbildung 12.2-2 sind die Fluoreszenzspektren der Gold Nanopartikel in den Mikroemulsionen dargestellt.

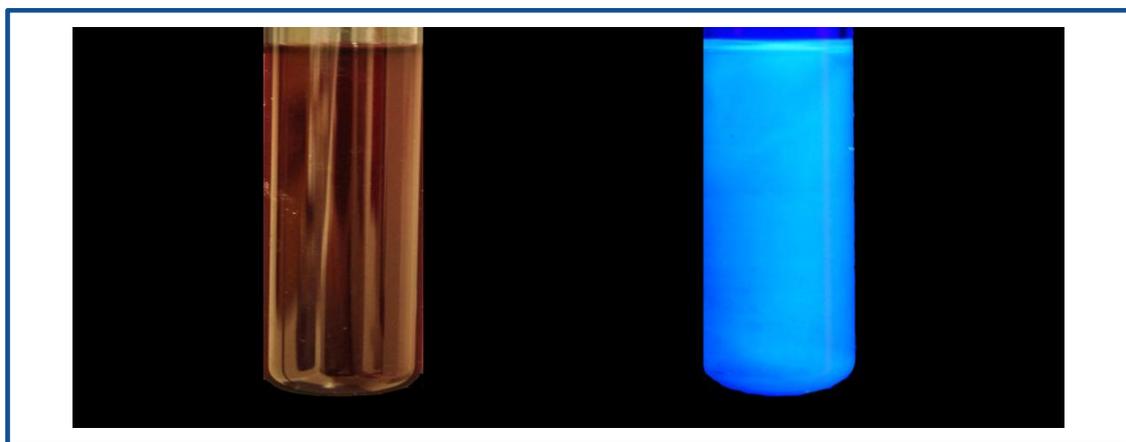


**Abbildung 12.2-2:** Fluoreszenzspektren der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion SB/Heptanol/1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Die Anregungswellenlänge liegt bei 360 nm. Die Fluoreszenzspektren in der Mikroemulsion zeigen zwei Maxima, bei 435 nm und bei 450 nm, sowohl für Punkt A, als

auch für Punkt C. Wie auch für die entsprechenden Absorptionsspektren zeigt sich eine deutlich geringere Intensität der Fluoreszenzbande für den Punkt A. Entsprechend der zwei Maxima lässt sich schlussfolgern, dass zwei verschiedene Fraktionen von fluoreszierenden Gold Clustern gebildet wurden.

Die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie, ebenso wie die blaue Emissionsfarbe der Mikroemulsion, dargestellt in Abbildung 12.2-3, verdeutlichen, dass die PEI-modifizierte SB-basierte Mikroemulsion wesentlich besser geeignet ist zur Synthese von kleinen, fluoreszierenden Gold Clustern als die SDS-basierte Mikroemulsion.



**Abbildung 12.2-3:** Farbe (links) und Emissionsfarbe (rechts) der Gold Nanopartikel hergestellt in der Mikroemulsion SB/Heptanol/ 1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

In der nachfolgenden Tabelle 12.2-2 sind die Absorptions-, sowie die Fluoreszenzcharakteristika der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion dargestellt.

**Tabelle 12.2-2:** Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika der Gold Nanopartikel, in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mikroemulsion.

Punkt	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>1</sup>		$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>2</sup>		Farbe	Emissionsfarbe <sup>3</sup>
	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2		
A	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	rotbraun	blau
	360	560	435	450		
C	Peak 1	Peak 2	Peak 1	Peak 2	rotbraun	blau
	360	525	435	450		

<sup>1</sup> Absorption bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

<sup>2</sup> Fluoreszenz bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie

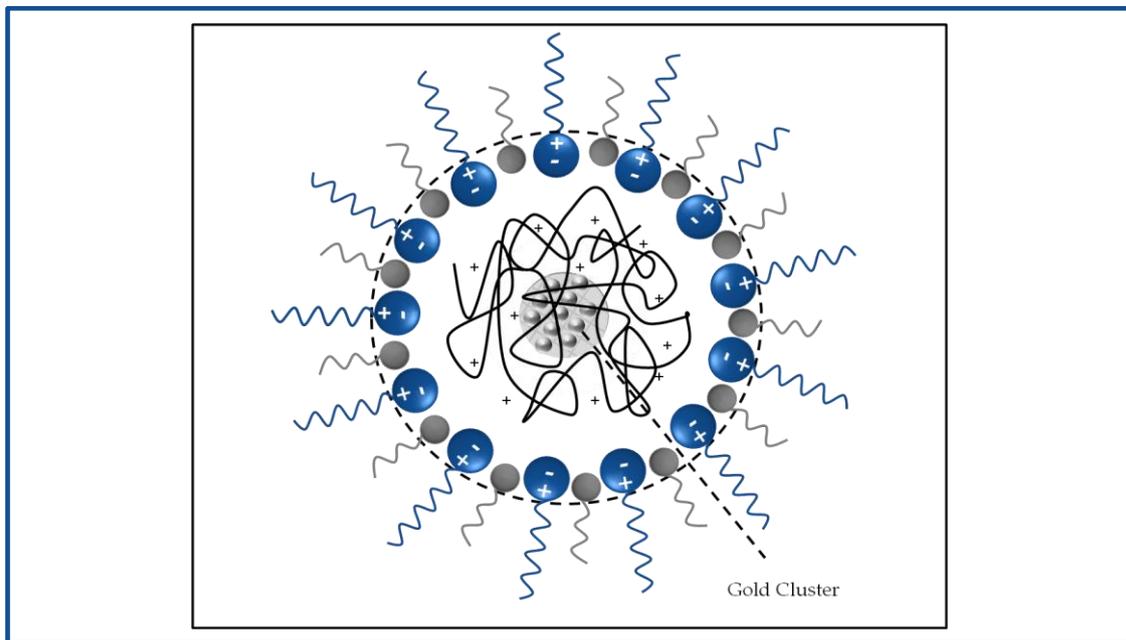
<sup>3</sup> Emissionsfarbe bestimmt mit einer UV-Lampe

Vergleichbar mit den Ergebnissen für die PEI-modifizierte CdS Nanopartikel, scheint das niedermolekulare, verzweigte PEI einen besonderen Einfluss auf die Bildung der Gold Nanopartikel in der Mikroemulsion zu haben. Insbesondere bezogen auf die Synthese von kleinen, fluoreszierenden Gold Clustern in der Mikroemulsion, wurden bisher keine vergleichbaren Ergebnisse erzielt. Daher wird im Folgenden die Rolle des PEI während des Prozesses der Nanopartikelbildung in der Mikroemulsion näher erläutert.

Viele Untersuchungen, insbesondere in Verbindung mit Molekulardynamik Simulationen, zeigen, dass die Stabilität des Tensidfilms erhöht werden kann, wenn Polyelektrolyte hinzugefügt werden<sup>[36]</sup>. Dies resultiert insbesondere aus der Abschwächung der Tröpfchen-Tröpfchen Wechselwirkungen in der Mikroemulsion. Aufgrund dessen wird der Transportprozess zwischen den Mikroemulsionströpfchen in Gegenwart von PEI erschwert. Folglich wird der Nukleationsprozess erst initiiert, wenn die  $\text{Au}^{3+}$ -Ionen mit dem verzweigten PEI in Kontakt kommen. Jedoch erschweren die abgeschwächten Tröpfchen-Tröpfchen Wechselwirkungen das Erreichen der minimalen Keimbildungskonzentration und einen weiteren Konzentrationsanstieg der Reaktanden in den Mikroemulsionströpfchen. Aus diesem Grund ist das Partikelwachstum begrenzt und die Bildung kleinerer Partikel ist möglich. Zusätzlich stellt die verzweigte Struktur des PEI in den Wassertröpfchen ein zweites Hindernis dar. Dies erschwert den Kontakt zwischen den  $\text{Au}^{3+}$ -Ionen und den sekundären Aminogruppen des PEI, welche entsprechend dem Reaktionsmechanismus nach Wang et al. für die Reduktion verantwortlich sind<sup>[33]</sup>.

Der anschließende Partikelbildungsprozess ist somit „doppelt“ gehindert und stoppt daher bei einem sehr geringen Umsatz. Das Wachstum der Gold Partikel ist demnach eingeschränkt und die Bildung sehr kleiner Gold Cluster in der Mikroemulsion wird möglich. Ähnliche, aber deutlich schwächer ausgeprägte Größenkontrolleffekte wurden auch in wässrigen PEI-modifizierten Lösungen beobachtet, in denen Gold Nanopartikel in einer Größenordnung von etwa 3,6 nm gebildet wurden<sup>[26]</sup>. Somit lässt sich, ebenso wie für die CdS Nanopartikel von einem „doppelten“ Templat-Effekt sprechen, zum einen ausgelöst durch die verzweigte Struktur des PEI und zum anderen basierend auf den Austauschprozessen in der Mikroemulsion. In Abbildung 12.2-4 ist die Bildung der Gold Cluster in der PEI-modifizierten Mikroemulsion schematisch dargestellt und verdeutlicht insbesondere den Effekt der verzweigten Molekülstruktur von PEI. Es wird deutlich, dass

die Reduktion im Inneren der verzweigten PEI-Moleküle stattfindet, ebenso wie das Partikelwachstum der Gold Cluster.

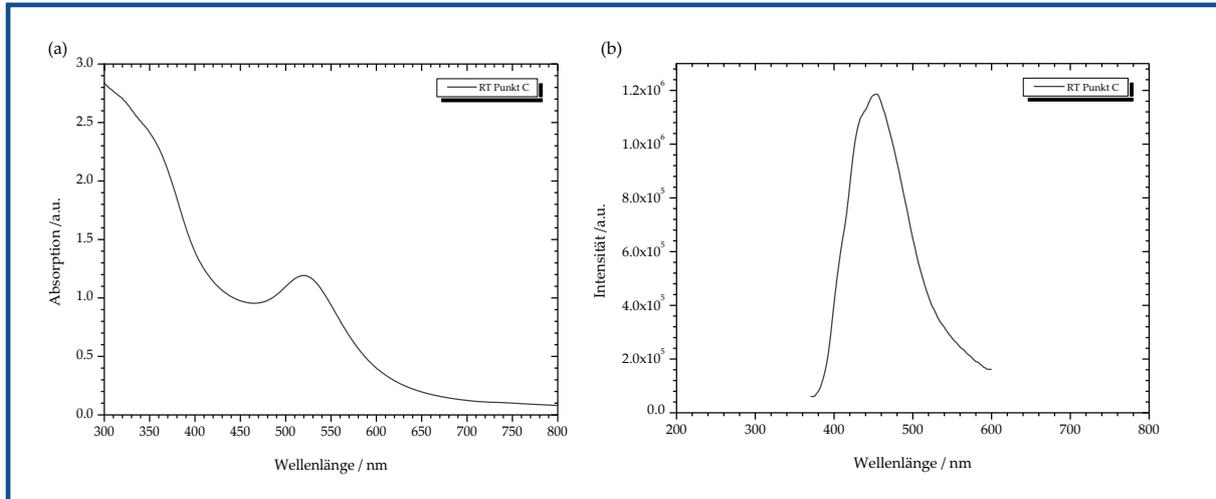


**Abbildung 12.2-4:** Schematische Darstellung der Gold Clusterbildung in der PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion.

Für die weiterführende Charakterisierung der Nanopartikel werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wird in Wasser redispersiert. Diese Prozedur erfolgt nur für die Probe, hergestellt am Punkt C, da die Mikroemulsion für den Punkt A nicht lange genug stabil bleibt. Die Proben sind nach einer Behandlung im Ultraschallbad klar und zeigen eine rubinrote Farbe. Außerdem lässt sich, ähnlich wie für die PEI-modifizierten CdS Nanopartikel eine Langzeitstabilität beobachten. Wie bereits beschrieben, stabilisiert PEI die Gold Cluster und verhindert somit eine Aggregation während der Eintrocknung.

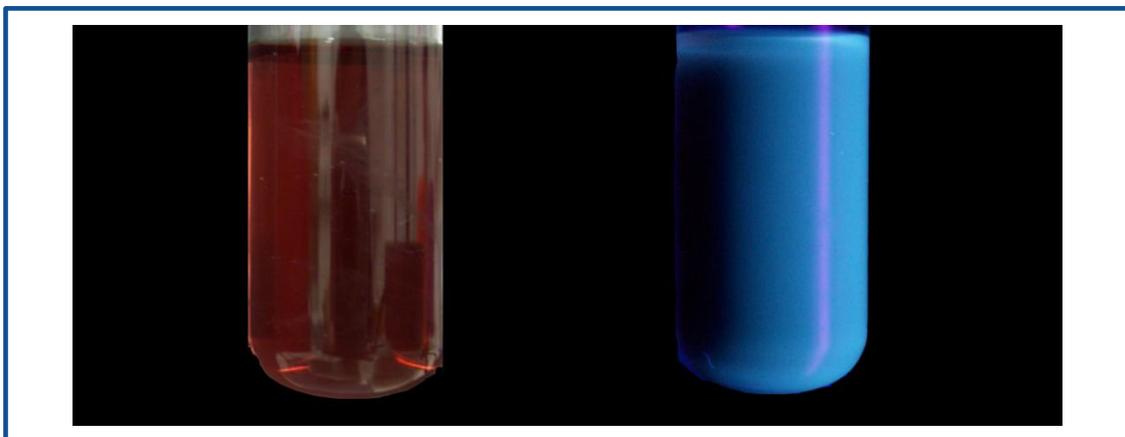
Die redispersierten Gold Nanopartikel werden zunächst mittels UV-vis- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert (Abbildung 12.2-5). Das UV-vis Absorptionsspektrum (Abbildung 12.2-5 (a)) zeigt eine Schulter bei etwa 360 nm, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der Mikroemulsion. Zusätzlich kann ein weiteres Peakmaximum bei 525 nm beobachtet werden, welches ebenfalls exakt mit dem Ergebnis aus der Mikroemulsion korrespondiert. Entsprechend lässt sich schlussfolgern, dass die PEI-modifizierten Gold Nanopartikel, sowie die Gold Cluster ohne eine Änderung in der

Partikelgröße redispergiert werden konnten. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die PEI-modifizierten CdS Nanopartikel, eignet sich die PEI-modifizierte SB-basierte besonders für die Synthese und Abtrennung stabiler, kleiner Nanopartikel.



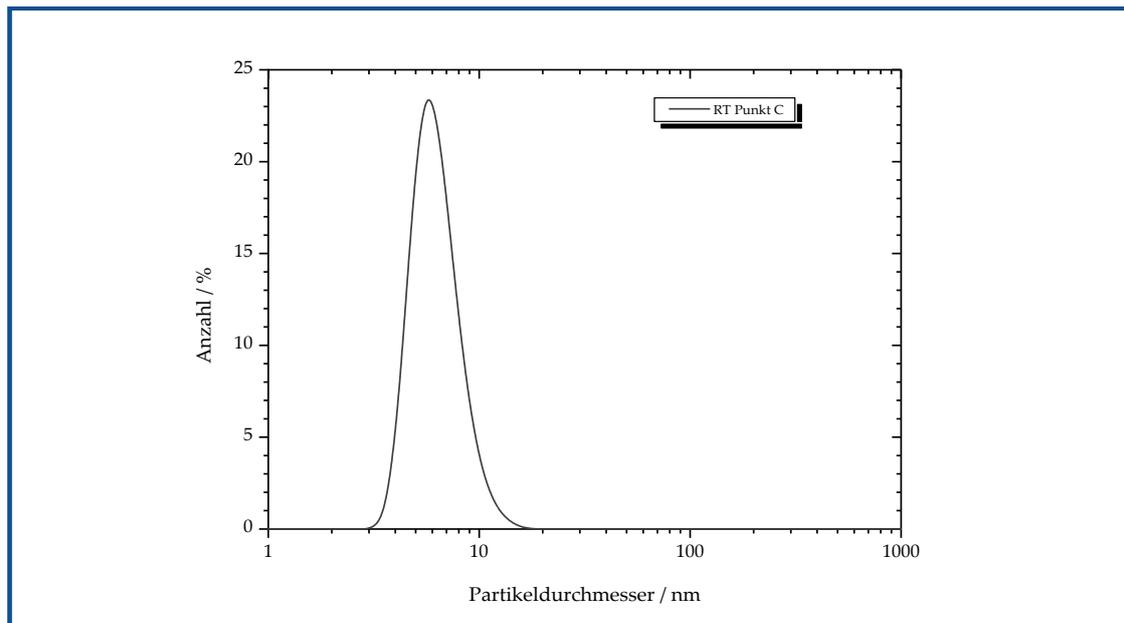
**Abbildung 12.2-5:** UV-vis Absorptionsspektrum (a) und Fluoreszenzspektrum (b) der redispergierten Gold Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

Das Fluoreszenzspektrum der redispergierten Gold Cluster, dargestellt in Abbildung 12.2-5 (b), zeigt ein Emissionspeak-Maximum bei 455 nm und eine höhere Intensität. Zusätzlich lässt sich eine Schulter bei 435 nm beobachten. Demnach kann geschlussfolgert werden, dass die zwei unterschiedlichen Fraktionen an Gold Clustern, welche bereits in der Mikroemulsion nachgewiesen wurden, erfolgreich redispergiert werden konnten. Zusätzlich lässt sich auch für die redispergierte Lösung eine blaue Emissionsfarbe beobachten (Abbildung 12.2-6).



**Abbildung 12.2-6:** Farbe (links) und Emissionsfarbe (rechts) der redispergierten Gold Nanopartikel hergestellt in der Mikroemulsion SB/Heptanol/ 1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

Für eine umfassende Charakterisierung der redispergierten Gold Nanopartikel wurden darüber hinaus die Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung, sowie das Zetapotential der Partikel bestimmt. Abbildung 12.2-7 zeigt eine relative breite, monomodale Partikelgrößenverteilung, mit einem Partikeldurchmesser von  $7 \pm 4$  nm, ohne Aufspaltung in verschiedene Partikelfractionen. Jedoch deutet die breite Partikelgrößenverteilung auf die Existenz verschieden großer Partikel hin.



**Abbildung 12.2-7:** Größenverteilung der redispergierten Gold Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1%PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

Das, mittels elektrophoretischer Lichtstreuung bestimmte, Zetapotential zeigt einen positiven Wert von  $+35 \pm 6$  mV. Dieser ist deutlich höher, im Vergleich zu den PEI-modifizierten CdS Nanopartikeln und zeigt, dass sehr gut stabilisierte Gold Nanopartikel redispergiert werden konnten.

In der nachfolgenden Tabelle 12.2-3 sind die Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika, sowie die Partikelgröße der redispergierten Gold Nanopartikel zusammengefasst.

**Tabelle 12.2-3:** Absorptions- und Fluoreszenzcharakteristika, sowie die Partikelgröße der redispergierte Gold Nanopartikel.

Punkt	$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>1</sup>		$\lambda_{\max}$ [nm] <sup>2</sup>		Farbe	Emissionsfarbe <sup>3</sup>	d <sub>DLS</sub> [nm] <sup>4</sup>
	Schulter 1	Peak 2	Schulter 1	Peak 2			
C	Schulter 1	Peak 2	Schulter 1	Peak 2	rot	blau	7 ± 4
	360	525	435	455			

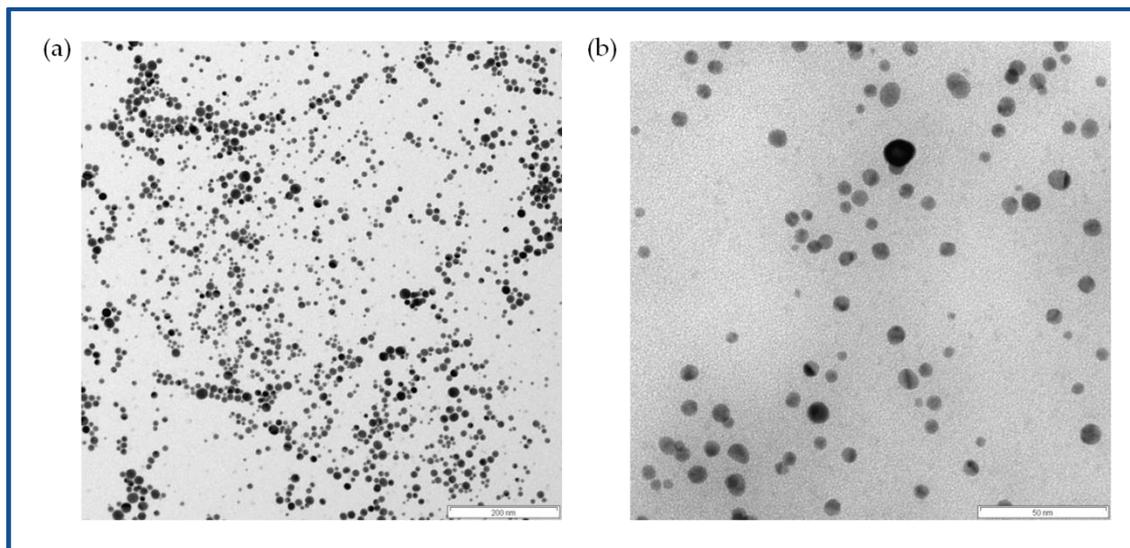
<sup>1</sup> Absorption bestimmt mittels UV-vis Spektroskopie

<sup>2</sup> Fluoreszenz bestimmt mittels Fluoreszenzspektroskopie

<sup>3</sup> Emissionsfarbe bestimmt mit einer UV-Lampe

<sup>4</sup> Partikelgröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung; Auswertung nach der Anzahl der Teilchen

Zur Unterlegung und Erweiterung der bisherigen Ergebnisse werden die Größe und die Form der redispergierten Gold Nanopartikel zusätzlich anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Abbildung 12.2-8 zeigt die TEM Aufnahmen der am Punkt C hergestellten Gold Nanopartikel.

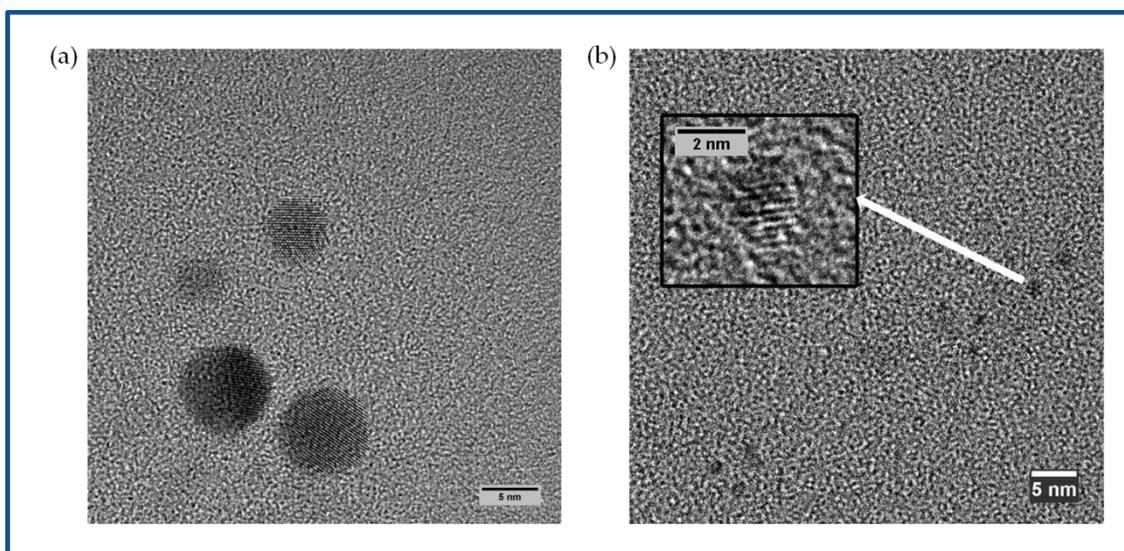


**Abbildung 12.2-8:** Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der redispergierten PEI-modifizierten Gold Nanopartikel hergestellt im System SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

Die aus der Mikroemulsion redispergierten Partikel zeigen ausschließlich eine sphärische Partikelform, darüber hinaus können keine weiteren Strukturen beobachtet werden. Die Größe der Partikel variiert zwischen 5 und 20 nm und es ist zudem erkennbar, dass keine Aggregation der individuellen Partikel auftritt. Dieses Ergebnis bestätigt die Bildung sphärischer, sehr gut stabilisierter PEI-modifizierter Gold Nanopartikel, in einer Größenordnung kleiner 20 nm. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus der dynamischen

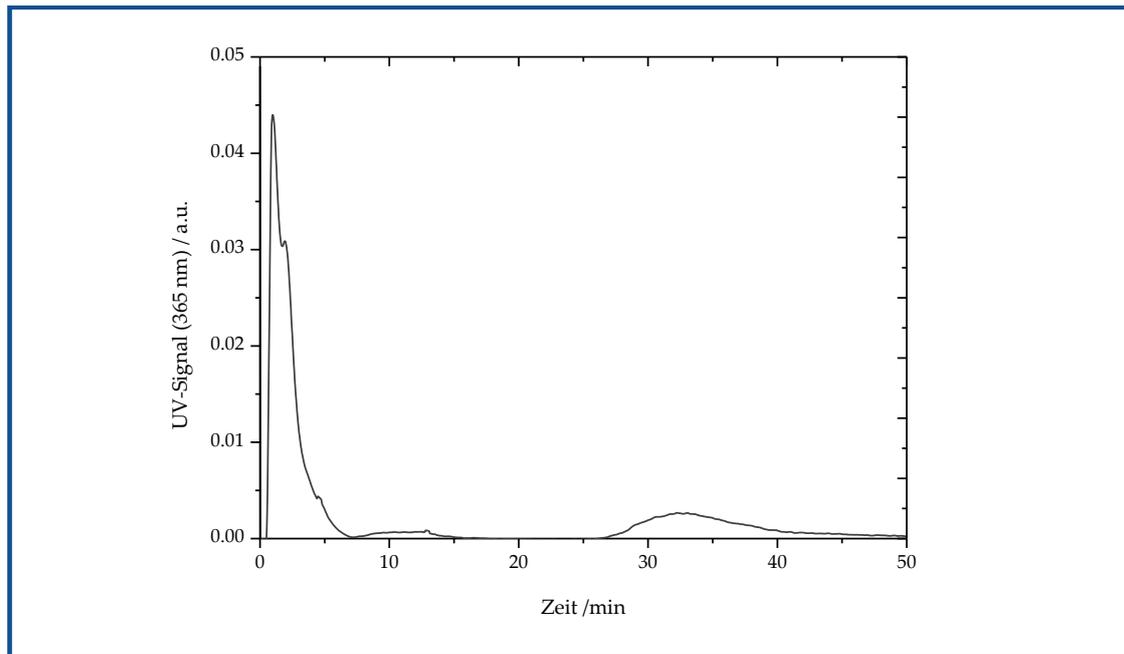
Lichtstreuung, sowie teilweise mit den Ergebnissen aus der Absorptionsspektroskopie. Jedoch konnten mittels Transmissionselektronenmikroskopie keine Gold Cluster, welche eine Partikelgröße kleiner 2 nm aufweisen, nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich auch Gold Cluster, neben großen Gold Nanopartikeln nachweisen. Abbildung 12.2-9 (a) zeigt kristalline, sphärische Gold Nanopartikel von 8 nm, die mit der Partikelgröße aus der dynamischen Lichtstreuung übereinstimmen. Zusätzlich können sehr kleine, kristalline Gold Cluster mit einem Durchmesser von 2 nm beobachtet werden (Abbildung 12.2-9 (b)).



**Abbildung 12.2-9:** Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der redispergierten PEI-modifizierten Gold Nanopartikel hergestellt im System SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

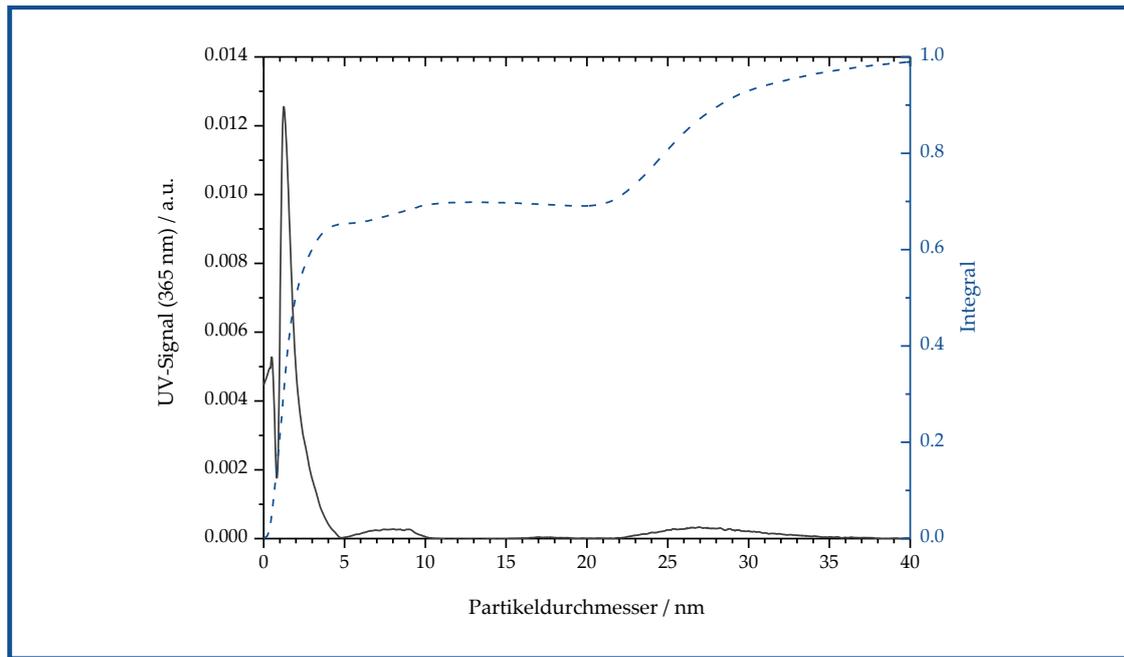
Um die verschiedenen Partikelfractionen zu differenzieren wurde wiederum die asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung eingesetzt. In Abbildung 12.2-10 ist das Elugramm der PEI-modifizierten Gold Nanopartikel nach der Fokussierungszeit, mit dem UV-Signal als Detektorsignal, dargestellt. Für das RI-Signal wurde ein absolut identisches Ergebnis wie für die PEI-modifizierten CdS Nanopartikel erhalten. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da auch in diesem Fall, aufgrund des Redispergierungsprozesses, ein großer Überschuss an SB vorliegt. Aus diesem Grund wird im Folgenden das RI-Signal nicht noch einmal diskutiert.



**Abbildung 12.2-10:** Elugramm der redispergierten Gold Nanopartikel hergestellt im System SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C.

Das UV-Signal zeigt vier Peaks, welche mit vier verschiedenen Gold Nanopartikelfractionen korrelieren. Es wird deutlich, dass die beiden ersten Fractionen nicht voneinander getrennt vorliegen. Entsprechend der FFF-Theorie wird, nach einer Basislinienkorrektur, mit Hilfe der Gleichungen 12.1-1 und 12.1-2 der Partikeldurchmesser aus den Retentionszeiten bestimmt (Abbildung 12.2-11).

In sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Transmissionselektronenmikroskopie können Gold Nanopartikel mit einem Durchmesser von  $27 \pm 3$  nm nachgewiesen werden. Zusätzlich tritt eine Partikelfraktion in der Größenordnung von  $7,6 \pm 1,2$  nm auf, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung. Partikel dieser Größenordnungen lassen sich zudem der Oberflächenplasmonenresonanz-Bande bei 525 nm (UV-Bande), sowohl in der Mikroemulsion als auch in der redispergierten Lösung, zuordnen. Somit konnte gezeigt werden, dass zwei verschiedene Fractionen von Gold Nanopartikeln in der redispergierten Lösung vorhanden sind.



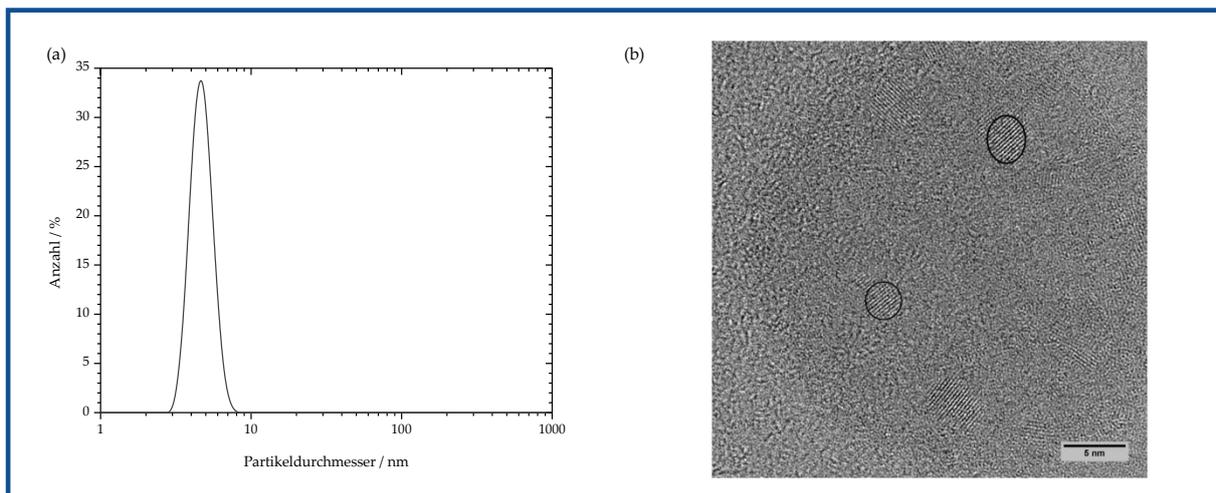
**Abbildung 12.2-11:** Partikeldurchmesser der redispergierten Gold Nanopartikel hergestellt im System SB/Heptanol/1% PEI in H<sub>2</sub>O am Punkt C in Abhängigkeit von dem UV-Signal.

Die beiden kleinen Partikelfractionen, welchen nicht vollständig voneinander separiert werden können, haben einen Partikeldurchmesser von  $0,5 \pm 0,2$  nm, bzw.  $1,8 \pm 0,7$  nm. Diese Partikel können direkt mit den zwei unterschiedlichen Cluster-Fractionen in Verbindung gebracht werden, welche entsprechend den Ergebnissen aus der Fluoreszenzspektroskopie vermutet wurden.

Die Ergebnisse aus der aF-FFF bestätigen somit, in voller Übereinstimmung, die bisherigen Vermutungen, dass in der PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion kleine Gold Cluster, neben größeren Gold Nanopartikeln synthetisiert werden können. Diese lassen sich zudem ohne eine Änderung der Partikelgröße aus der Mikroemulsion abtrennen und anschließend in Wasser redispergieren.

Die aF-FFF wurde zudem genutzt, um die kleinen Gold Cluster von den größeren Nanopartikeln abzutrennen, da insbesondere diese kleinen, fluoreszierenden Gold Cluster von Interesse sind. Dafür wurde die erste Fraktion (Cut nach 5 min) mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen, wobei diese Prozedur mehrere Male durchgeführt wurde.

Die stark verdünnte, wässrige Lösung zeigte keine Peaks bei der dynamischen Lichtstreuung, Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektroskopie, aufgrund der sehr geringen Konzentration der Gold Cluster in der Lösung. Aus diesem Grund wurde die Probe aufkonzentriert und erneut mittels dynamischer Lichtstreuung und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildung 12.2-12).



**Abbildung 12.2-12:** Partikeldurchmesser der abgetrennten Gold Cluster bestimmt mittels DLS (a) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (b).

Für die dynamische Lichtstreuung wird ein Peak beobachtet, welcher einer Größenordnung von  $4 \pm 1$  nm entspricht (Abbildung 12.2-12 (a)). Dieses Ergebnis wird durch die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt (Abbildung 12.2-12 (b)).

Entsprechend dieser Resultate lässt sich schlussfolgern, dass mittels asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung eine Abtrennung der Gold Partikel kleiner 5 nm, von größeren Partikeln möglich ist.

### 12.3. Herstellung von Bariumsulfat ( $BaSO_4$ ) Nanopartikeln

Das PEI-modifizierte SB-basierte Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1%PEI in  $H_2O$  wurde darüber hinaus für die Herstellung von Bariumsulfat Nanopartikeln eingesetzt, da es sich als „beste“ Templatphase herausgestellt hatte.

Die Zusammensetzung der Mikroemulsionen an den Punkten A und C, welche die Reaktanden  $BaCl_2$  und  $Na_2SO_4$  in gelöster Form enthalten, sind in Tabelle 12.3-1 zusammengefasst.

Tabelle 12.3-1: Zusammensetzung der Mikroemulsion am Punkt A und C.

Punkt	c <sup>1</sup> [mmol/L]	c <sup>2</sup> [m%]	Zusammensetzung [%]			R <sup>3</sup>
			SB	Heptanol	Wässrige Phase	
A	40	2	6	88	6	1
C	40	2	20	70	10	0,5

<sup>1</sup> Molare Konzentration von BaCl<sub>2</sub> bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Mikroemulsion

<sup>2</sup> Masseprozent an Polyelektrolyt in der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Mikroemulsion

<sup>3</sup> Molares Verhältnis zwischen der wässrigen Phase und dem Tensid SB

Die vereinigten klaren, farblosen Mikroemulsionen wurden direkt nach dem Zusammengeben getrocknet, um die Lösungsmittelkomponenten zu entfernen. Der Rückstand wurde wiederum in Wasser redispersiert und ebenso wie für die CdS bzw. Gold Nanopartikel erhält man nach dem Behandeln mit Ultraschall eine klare Lösung, welche langzeitstabil ist.

Die dynamische Lichtstreuung (Abbildung 12.3-1) zeigt, dass am Punkt A, relativ kleine Partikel mit einem Durchmesser von  $9 \pm 3$  nm entstehen. Am Punkt C ergeben sich entsprechend den kleineren Wassertröpfchen etwas kleinere Partikelgrößen von  $6 \pm 1$  nm.

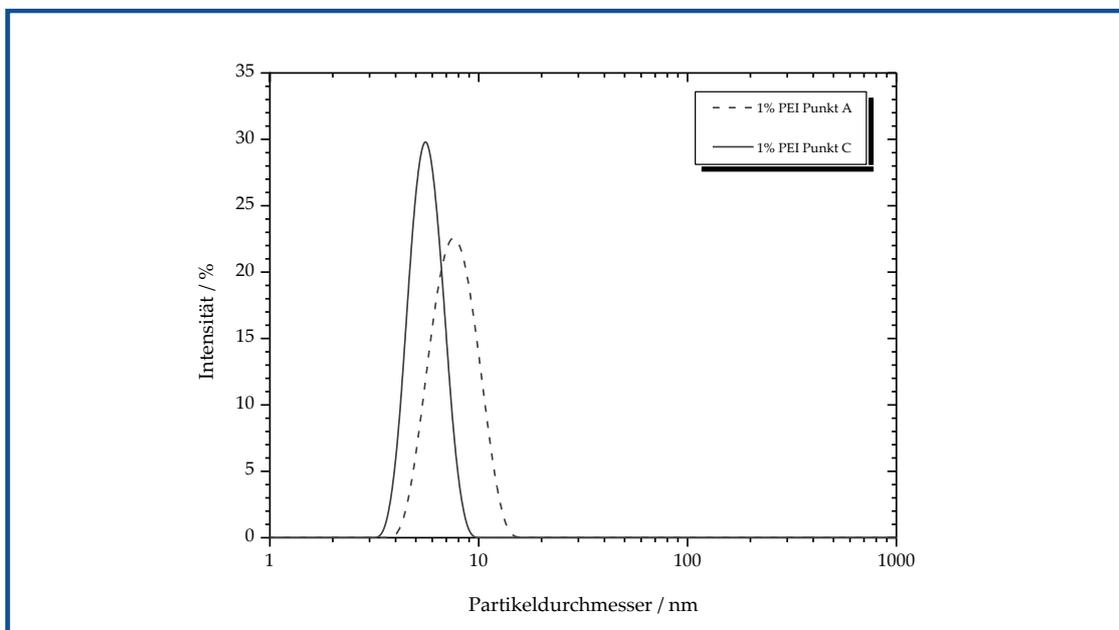


Abbildung 12.3-1: Größenverteilung der redispersierten BaSO<sub>4</sub> Nanopartikel hergestellt im Mikroemulsionssystem SB/Heptanol/1%PEI in H<sub>2</sub>O an den Punkten A und C.

Ähnlich wie für die CdS Nanopartikel kann eine monomodale Partikelgrößenverteilung erzielt werden, jedoch ergibt sich im Vergleich zu den PEI-modifizierten CdS Nanopartikeln eine leichte Abhängigkeit der Partikelgröße von der Zusammensetzung der Mikroemulsion.

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass PDADMAC-modifizierte BaSO<sub>4</sub> Nanopartikel in der gleichen Größenordnung redispergiert werden konnten<sup>[37]</sup>.

Darüber hinaus wurden auch die redispergierten BaSO<sub>4</sub> Nanopartikel mittels elektrophoretischer Lichtstreuung charakterisiert, um Informationen über den Ladungszustand der Partikeloberfläche zu erhalten. Die Untersuchungen zeigen, dass die redispergierten BaSO<sub>4</sub> Partikel ein positives Zetapotential von  $+10 \pm 3$  mV an beiden Punkten aufweisen. Entsprechend dem Partikelbildungsprozess, welcher für die CdS Nanopartikel in der PEI-modifizierten Mikroemulsion erläutert wurde, resultiert das positive Zetapotential aus einer Oberflächenmodifizierung mit PEI. Das Wachstum der BaSO<sub>4</sub> Nanopartikel findet ebenfalls im Inneren des verzweigten PEI-Moleküls statt.

Eine weiterführende Charakterisierung der BaSO<sub>4</sub> Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie ist, ähnlich wie für die CdS Nanopartikel, aufgrund des großen Überschusses an SB nicht möglich.

Es ist anzunehmen, dass auch in diesem Fall kleine, sphärische Nanopartikel gebildet wurden, welche eine Oberflächenmodifizierung mit dem verzweigten PEI aufweisen.

#### *12.4. Zusammenfassung*

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Polyelektrolyt-modifizierte SB-basierten Mikroemulsionen erfolgreich als Templatphase zur Herstellung unterschiedlicher anorganischer Nanopartikel eingesetzt werden können.

In den Wassertröpfchen der Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)-modifizierten SB-basierten Mikroemulsionen werden CdS Quantum Dots in einer Größenordnung von 3 nm gebildet. Aufgrund der abgeschwächten Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Tensid und dem linearen PDADMAC, ist, im Vergleich zum SDS-basierten PDADMAC-modifizierten System, die Bildung kleinerer CdS Quantum Dots möglich. Es

---

wird zudem eine Größenabhängigkeit von der Tröpfchengröße der Mikroemulsion beobachtet. Nach der Verdampfung der Lösungsmittelkomponenten und Redispergierung in Wasser ist eine minimale Erhöhung der Partikelgröße zu beobachten. Diese Veränderung, zusätzlich zu der Beobachtung einer fehlenden Langzeitstabilität der Partikel, lassen schlussfolgern, dass die Partikel durch das lineare PDADMAC nicht ausreichend gegenüber Aggregationsphänomenen geschützt sind.

Andererseits erweist sich die Poly (ethylenimin)-modifizierte SB-basierte Mikroemulsion als besonders interessant für die Nanopartikelbildung. Der verzweigte Charakter des PEI beeinflusst wiederum die Größe und die optischen Eigenschaften der Nanopartikel und zeigt, sowohl für die CdS Nanopartikel, als auch für die Gold Nanopartikel einen deutlichen zusätzlichen Templat-Effekt.

Die PEI-modifizierten CdS Quantum Dots (2 nm) lassen sich ohne eine Veränderung in der Größenordnung und zudem unter Erhalt der charakteristischen optischen Eigenschaften aus der Mikroemulsion abtrennen. Die Partikel sind durch das verzweigte PEI effektiv gegen eine Partikelaggregation geschützt und zeigen eine Langzeitstabilität.

Insbesondere eignet sich die PEI-modifizierte SB-basierte Mikroemulsion zur Synthese kleiner, fluoreszierender Gold Cluster, welche, nach einer erfolgreichen Abtrennung aus der Mikroemulsion, zusätzlich von größeren Gold Nanopartikel separiert werden können. Somit gelang erstmals die Synthese von fluoreszierenden Gold Clustern in einer Mikroemulsion, wobei das verzweigte, niedermolekulare PEI von besonderer Bedeutung ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die PEI-modifizierte SB-basierte Mikroemulsion hervorragend zur größen- und eigenschaftentrollierten Synthese von anorganischen Nanopartikeln genutzt werden kann. Zum einen ermöglichen die moderaten Wechselwirkungen des verzweigten PEI mit dem zwitterionischen Tensid die erfolgreiche Abtrennung aus der Mikroemulsion und zum anderen beeinflusst das verzweigte PEI die Nanopartikelgröße und deren optische Eigenschaften.

---

### 13. ANWENDUNG VON POLYELEKTROLYT-MODIFIZIERTEN NANOPARTIKELN

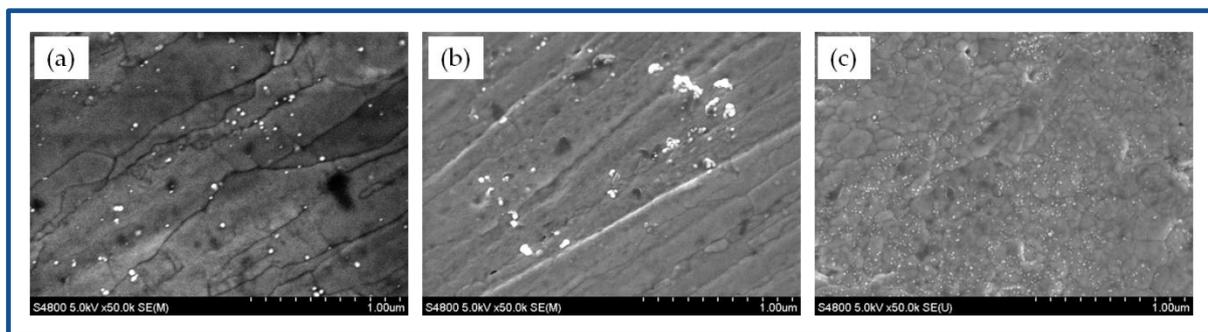
Metallische und Halbleiter-Nanopartikel finden aufgrund ihrer speziellen elektronischen, optischen und metallischen Eigenschaften vielseitige technische Anwendungen. Im Folgenden soll die Anwendung der redispergierten Poly (ethylenimin)-modifizierten Nanopartikel, hergestellt im System SB/Heptanol/1%PEI in H<sub>2</sub>O, für ein Biosensor-System kurz erläutert werden. Die redispergierten Nanopartikel wurden hierfür der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Wollenberger zur Verfügung gestellt, wo alle entsprechenden Modifizierungen vorgenommen wurden.

Die verschiedenen anorganischen Nanopartikel werden an einer Gold-Elektrode immobilisiert und in Kombination mit Biomolekülen für biosensorische Zwecke verwendet. Insbesondere werden sie genutzt, um eine günstige Oberflächenmodifizierung für die Biomoleküle, wie z.B. Enzyme, zu erhalten. Diese sollen an der Oberfläche anhaften, ohne ihre Aktivität zu verlieren. So sollen die Nanopartikel unter anderem eine Mikroumgebung ermöglichen, welche eine günstige Orientierung der Enzyme gewährleistet. Ebenso dienen sie auch als „Nano-Elektroden“ und verkürzen den Abstand für den Elektronentransfer zwischen dem Protein und der Elektrode. Sie erhöhen daher die elektrokatalytische Aktivität<sup>[38-40]</sup>. Erste Veröffentlichungen für PEI-modifizierte Gold Nanopartikel, hergestellt in ionischen Flüssigkeiten, zeigen vielversprechende Ergebnisse bezüglich einer Erhöhung der katalytischen Aktivität<sup>[41]</sup>.

In diesem Abschnitt soll insbesondere gezeigt werden, dass die PEI-modifizierten Nanopartikel stabil genug sind, um zur Modifizierung von Gold-Elektroden zu dienen. Für diese Untersuchungen werden zwei verschiedene Modifizierungen von Gold-Elektroden genutzt, zum einen eine selbst assemblierende Monoschicht (SAM) mit Mercaptoundekansäure (MAU)- Mercaptoundekanol (MU) (1:3) und zum anderen mit 3,3'-Dithiodipropionsäure-di-(N-succinimidylester) (DTSP). Die PEI-modifizierten Nanopartikel werden aufgrund der Bindung mit den Amino-Gruppen des Polyelektrolyten auf der Oberfläche der modifizierten Elektrode immobilisiert. Anschließend werden die Nanopartikel-modifizierten Gold-Elektroden zudem mit dem Redox-Enzym Sulfioxidase (human, *hSO*), modifiziert. Die positiv geladene Partikeloberfläche (Zetapotential +8 bis +35 mV) bildet dabei eine gute Möglichkeit zur Bindung des negativ geladenen Proteins.

---

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 13-1, zeigen, dass die Immobilisierung der Partikel auf der Oberfläche der Elektroden erfolgreich durchgeführt werden konnte. Insbesondere für die DTSP-modifizierte Gold-Elektroden können fein verteilte, gut separierte Nanopartikel in einer Größenordnung von 5 – 10 nm auf der Oberfläche aufgezeigt werden. Speziell für die PEI-modifizierte  $\text{BaSO}_4$  Nanopartikel (c) fällt auf, dass eine sehr gleichmäßige, großflächige Oberflächenmodifizierung mit den Partikeln erzielt werden konnte, im direkten Vergleich zu den CdS Nanopartikeln (a) und den Gold Nanopartikeln (b), bei denen Partikelaggregation einsetzt.



**Abbildung 13-1:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der modifizierten Gold-Elektrode (a) Modifizierung mit DTSP/CdS Nanopartikeln, (b) Modifizierung mit DTSP/Gold Nanopartikeln und (c) Modifizierung mit DTSP/ $\text{BaSO}_4$  Nanopartikeln.

Die ersten Ergebnisse für die modifizierten Elektroden werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Entsprechend der guten Leitfähigkeiten der Gold und CdS Nanopartikel wird der Elektronentransfer zu  $hSO$  in dem System deutlich erhöht. Das nicht-leitende  $\text{BaSO}_4$  dient hingegen als Referenzsystem. Da die Partikel analog hergestellt wurden, wie die CdS und Gold Nanopartikel in einer PEI-modifizierten SB-basierten Mikroemulsion, lassen sich die Ergebnisse für die CdS und Gold Nanopartikel weiter verifizieren. Die  $\text{BaSO}_4$  Nanopartikel-modifizierte Elektrode zeigt eine den mit PEI-modifizierten Elektroden ohne Nanopartikel vergleichbare Elektronentransferrate. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die guten Ergebnisse für CdS und Gold auf die Nanopartikel zurückzuführen sind.

Es zeigt sich zudem, dass die CdS Nanopartikel die katalytischen Aktivität des Enzyms stärker erhöhen als die Gold Nanopartikel.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die PEI-modifizierten Nanopartikel sehr gut geeignet sind die Ladungsübertragung in Enzymsensoren zu

verbessern. Eine Immobilisierung auf den modifizierten Gold-Elektroden ermöglicht darüber hinaus eine Bindung des Enzyms aufgrund der PEI-umhüllten Nanopartikel. Insbesondere die CdS Nanopartikel zeigen erste vielversprechende Ergebnisse bezüglich der katalytischen Aktivität von  $hSO$ , während die nichtleitenden  $BaSO_4$  Nanopartikel als Referenzsystem dienen. Die Rolle der Nanopartikel konnte somit weiter verifiziert werden, ist jedoch noch immer nicht komplett aufgeklärt. Insbesondere ist die Frage der unterschiedlichen Verteilung der Partikel auf der Oberfläche zu klären. Bisher ist es nicht möglich zu verifizieren inwiefern die Effekte spezifisch durch die Nanopartikel oder durch die Belegung der Oberfläche verursacht worden sind.

## 14. LITERATUR

- [1] Eastoe J., Warne B., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 800.
- [2] Capek I., *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 49.
- [3] Uskokovic V., Drofenik M., *Surf. Rev. Lett.* 12 (2005) 239.
- [4] Lopez-Quintela M.A., Tojo C., Blanco M.C., Rio L.G., Leis J.R., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 264.
- [5] Eastoe J., Hollamby M., Hudson L., *Adv. Colloid Interface Sci.* 128 (2006) 5.
- [6] Katz E., Willner I., *Angew. Chem.* 116 (2004) 6166.
- [7] Huang X., Jain P., El-Sayed H., El-Sayed M., *Nanomedicine* 2 (2007) 681.
- [8] Brus L.E., *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5566.
- [9] Brus L.E., *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403.
- [10] Jacobs B., Sottmann T., Strey R., Allgaier J., Willner L., Richter D., *Langmuir* 15 (1999) 6707.
- [11] Lang J., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5156.
- [12] Mayer A.B.R., Mark J.E., *Polymer* 41 (2000) 1627.
- [13] Corbierre M.K., Cameron N.S., Lennox R.B., *Langmuir* 20 (2004) 2867.
- [14] Agostiano A., Catalano M., Curri M.L., Della Monica M., Manna L., Vasanelli L., *Micron* 31 (2000) 253.
- [15] Raevskaya A.E., Grodzyuk G.Y., Stroyuk A.L., Kuchmii S.Y. and Dzhagan V.N., *Theoretical Exp. Chem.*, 46 (2010) 234.
- [16] Baskoutas S., Terzis A.F., *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 013708.
- [17] Lippens P.E., Lannoo M., *Phys. Rev.* 39 (1989) 10935.
- [18] Patidar D., Rathore K.S., Saxena N.S., Sharma K., Sharma T.P., *J. Nano Res.* 3 (2008) 97.
- [19] Tamborra M., Striccoli M., Comparelli R., Curri M.L., Petrella A., Agostiano A., *Nanotechnology* 15 (2004) 240.
- [20] Venus, J., Diplomarbeit, Universität Potsdam, (2013).
- [21] Koetz J., Gawlitza K., Kosmella S., *Colloid Polym. Sci.* 288 (2010) 257.
- [22] Wang S., Yan J., Chen L., *Mater. Lett.* 59 (2005) 1383.
- [23] Sun X., Dong S., Wang E., *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 301.
- [24] Sun X., Dong S., Wang E., *Polymer* 45 (2004) 2181.
- [25] Köth A., Koetz J., Appelhans D., Voit B., *Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 1317.
-

- [26] Köth A., Tiersch B., Appelhans D., Gradzielski M., Cölfen H., Koetz J., *J. Dispersion Sci. Technol.* 33 (2012) 33.
- [27] Lee J., Hasan W., Stender C.L., Odom T.W., *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1762.
- [28] Shankar S.S., Rai A., Ahmad A., Sastry M., *Chem. Mater.* 17 (2005) 566.
- [29] Skrabalak S., Chen J., Sun Y., Lu X., Au L., Cobley C.M., Xia Y., *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1587.
- [30] He S., *Chem. Commun.* 40 (2008) 4885.
- [31] Huang C.C., Chang H.T., *Chem. Commun.* 12 (2007) 1215.
- [32] Note C., Kosmella S., Koetz J., *Colloids Surf. A* 290 (2006) 150.
- [33] Wang S.T., Yan J.C., Chen L., *Mater. Lett.* 59 (2005) 1383.
- [34] Link S., El-Sayed M. A., *J. Phys. Chem. B* 103( 1999) 4212.
- [35] Sau T.K., Murphy C.J., *Langmuir* 20 (2004) 6414.
- [36] Poghosyan A., Arsenyan L., Gharabekyan H., Falkenhagen S., Koetz J., Shahinyan A., *J. Colloid Interface Sci.* 358 (2011) 175.
- [37] Koetz J., Bahnemann J., Lucas G., Tiersch B., Kosmella S., *Colloids Surf. A* 250 (2004) 423.
- [38] Pingarrón J.M., Yáñez-Sedeño P., González-Cortés A., *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5848.
- [39] Xiao Y., Patolsky F., Katz E., Hainfeld J.F., Willner I., *Science* 299 (2003) 1877.
- [40] Liu S., Leech D., Ju H., *Anal. Lett.* 36 (2003) 1.
- [41] Frasca S., Rojas O., Salewski J., Neumann B., Stiba K., Weidinger I.M., Tiersch B., Leimkühler S., Koetz J., Wollenberger U., *Bioelectrochemistry* 87 (2012) 33.
-

## IV. EXPERIMENTELLE AUSFÜHRUNGEN

### 15. CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

#### *Elektronenmikroskopie<sup>[1]</sup>*

Je kleiner Partikel und Strukturen werden, desto schwieriger ist es, diese mikroskopisch abzubilden. Nach der Interferenztheorie von Abbé ist das Auflösungsvermögen  $\delta$  durch folgende Gleichung gegeben:

$$\delta = \frac{1,22 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad \text{Gleichung 15-1}$$

mit  $\lambda$  = Wellenlänge und  $n \cdot \sin \alpha$  = numerische Apertur. Begrenzt wird das Auflösungsvermögen durch den Abstand zweier Punkte, die bei definierter Wellenlänge und vorgegebener numerischer Apertur eines Mikroskopobjektives gerade noch unterschieden werden können. Es ist daher nicht möglich Strukturen kleiner 500 nm im Lichtmikroskop sichtbar zu machen.

Die Wellenlänge des verwendeten Lichtes muss daher verkleinert werden, um kolloidale Strukturen sichtbar zu machen. Die Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie beruhen dabei auf dem sogenannten Welle-Teilchen-Dualismus, welcher besagt, dass Teilchen auch Eigenschaften von Wellen aufweisen. Über die De Broglie-Beziehung ist die Geschwindigkeit  $v$  der Elektronen mit der Wellenlänge  $\lambda$  verknüpft:

$$\lambda = \frac{c}{m_e \cdot v} \quad \text{Gleichung 15-2}$$

mit  $c$  = Lichtgeschwindigkeit und  $m_e$  = Elektronenmasse. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und erhöhen damit die Auflösung.

---

### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)<sup>[2]</sup>**

Zusammengefasst beruht das Prinzip der TEM auf der Durchstrahlung des Objektbereiches mit einem Elektronenbündel, wobei die Abbildung mit elektronenoptischen Mitteln direkt erfolgt. Der Aufbau und das Prinzip eines Transmissionselektronenmikroskops entsprechen im Wesentlichen einem Lichtmikroskop, jedoch werden anstelle von Glaslinsen Elektronenlinsen verwendet, welche den Elektronenstrahl brechen. Als Strahlungsquelle dient eine Glühkathode, welche die Elektronen emittiert, die dann im elektrischen Feld beschleunigt werden. Um eine geringe Aufweitung des Elektronenstrahls zu gewährleisten wird im Hochvakuum gearbeitet.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Nanopartikel wurden unter Verwendung der sogenannten Suspensionspräparation angefertigt. Dazu wurden sehr kleine Volumina der Lösung der redispergierten Nanopartikel auf ein Kupfernetz, welches zuvor mit einem dünnen Kohlenstofffilm bedampft wurde, aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Proben mit Wasser gewaschen.

Die TEM Aufnahmen wurden am EM 902 der Firma Zeiss, ausgestattet mit einer CCD Kamera, bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt.

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

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)<sup>[3]</sup>**

Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird in der Elektronenquelle ein Elektronenstrahl erzeugt, der im elektrischen Feld beschleunigt wird. Mit Hilfe von Magnetspulen wird dieser auf einen Punkt im Objekt fokussiert und das Objekt wird anschließend punktweise abgerastert. Dabei treten die Elektronen des Strahls (Primärelektronen) in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objektes, wobei Sekundärelektronen in den Objektpunkten ausgelöst werden. Dabei ist die Ausbeute an Sekundärelektronen an jedem Punkt unterschiedlich und es entsteht mit Hilfe von Verstärkern und Detektoren ein Hell-Dunkel-Bild.

---

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Gold-Elektroden (Abbildung 13-1) wurden mit Hilfe des hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops S-4800 der Firma HITACHI angefertigt. Das Gerät ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet und die Beschleunigungsspannung liegt zwischen 0,5 – 30 kV.

#### *Dynamische Lichtstreuung (DLS)<sup>[1,4]</sup>*

Die dynamische Lichtstreuung, auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCT) bezeichnet, ist ein Verfahren zur Bestimmung von Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen im Dispersionsmedium in einem Bereich von 1-1000 nm.

Partikel unterliegen in einem Dispersionsmittel einer kontinuierlichen thermischen Bewegung, der sogenannten Brown'schen Molekularbewegung. Aus diesem Grund erfährt das, an den Partikeln gestreute, Licht eine Frequenzverschiebung, ausgelöst durch den Doppler-Effekt.

Zusätzlich führt die statistische Bewegung der Partikel in der Lösung zu veränderten Interferenzbedingungen der emittierten Strahlung. Resultierend wird eine statistische Fluktuation der Streuintensität  $I(t)$  beobachtet, welche in der dynamischen Lichtstreuung detektiert wird. Je kleiner die Partikel in der Lösung sind, desto schneller ist die Intensitätsfluktuation.

Die Streuintensität wird zeitabhängig innerhalb sehr kleiner Zeitintervalle bestimmt und der Korrelator berechnet aus den gemessenen Streuintensitäten  $I(t)$  und  $I(t+\delta t)$  die normierte Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion  $g_2(\delta t)$ :

$$g_2(\delta t) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \delta t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad \text{Gleichung 15-3}$$

Für monodisperse, sphärische Partikel resultiert daraus nach Fouriertransformation ein exponentieller Zusammenhang, welcher als Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes  $g_1(\delta t)$ :

$$g_1(\delta t) = \exp(-q^2 D \cdot t) \quad \text{Gleichung 15-4}$$

mit  $q$  = Streuvektor und  $t$  = Zeit, die charakteristische Zeitkonstante mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  verknüpft.

Für polydisperse Systeme kann die Autokorrelationsfunktion nicht mehr durch eine Exponentialfunktion, sondern durch eine Überlagerung mehrerer Exponentialfunktionen dargestellt werden.

Über die Stokes-Einstein-Gleichung ist der Diffusionskoeffizient  $D$ , im Fall kompakter, sphärischer Teilchen mit dem hydrodynamischen Radius  $r_h$  und der Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$  verknüpft:

$$r_h = \frac{kT}{3\pi\eta_{LM}D} \quad \text{Gleichung 15-5}$$

mit  $k$  = Boltzmann-Konstante und  $T$  = Temperatur.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Charakterisierung der redispergierten Proben bei 25 °C und einem festen Winkel von 173 ° unter Verwendung des Zetasizer Nano ZS 3600 (Malvern Instruments). Dieser ist ausgestattet mit einem Helium-Neon Laser ( $\lambda = 633$  nm) und einem digitalen Autokorrelator. Die untere Bestimmungsgrenze für die Teilchengröße liegt bei 0.6 nm, aufgrund der Verwendung der Rückstreu-Detektion, welche zudem den Effekt der Mehrfachmessung minimiert. Die Partikelgrößenverteilung wurde unter Verwendung des „multimodalen“ Modus mittels der Intensitäts-, Volumen- und Zahlenmittelverteilung bestimmt.

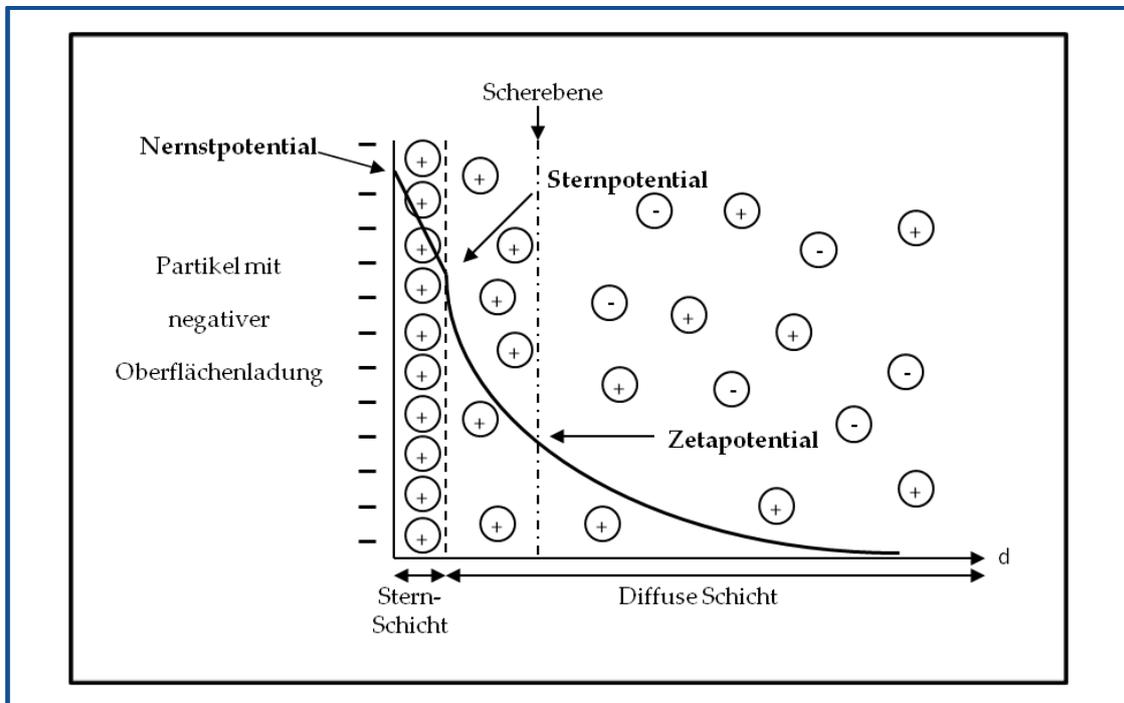
Die Messung erfolgte in Einweg-Küvetten mit 5 Wiederholungsmessungen, wobei pro Messung 10 „runs“ durchgeführt wurden. Für das Lösungsmittel Wasser wurden die Lösungsmittelparameter für die Viskosität ( $\eta_{H_2O}$ ) und den Brechungsindex ( $n_{H_2O}$ ) bei 25 °C wie folgt eingesetzt:  $\eta_{H_2O} = 0,89$  cP und  $n_{H_2O} = 1,33$ .

#### *Zetapotential und elektrophoretische Lichtstreuung<sup>[1,5]</sup>*

Das Zetapotential ist ein wichtiger elektrochemischer Parameter zur Beschreibung der Ladungseigenschaften von kolloidalen Teilchen. Dispergierte Partikel können an ihrer Oberfläche Ladungen tragen, was zu einer elektrostatischen Wechselwirkung mit Gegenionen, die sich in der Nähe der Partikel befinden, führt. Daraus resultiert die

---

Entstehung einer elektrochemischen Doppelschicht, welche eng verknüpft mit dem Zetapotential ist. Das in Abbildung 15-1 dargestellte Modell (Stern-Modell) verdeutlicht, dass die Doppelschicht in zwei verschiedene Bereiche zu unterteilen ist.



**Abbildung 15-1:** Schematische Darstellung des Aufbaus der elektrischen Doppelschicht eines Partikels mit negativer Oberflächenladung und des Potentialverlauf innerhalb dieser Schicht.

Zum einen die innere Schicht (Stern-Schicht), welche aus entgegengesetzt geladenen Ionen, die an der Partikeloberfläche fixiert sind, besteht. Zum anderen aus der äußeren, diffusen Schicht, in der die Partikel frei beweglich sind und sich somit weiter vom Partikel entfernen können.

Im Bereich der Stern-Schicht fällt das Potential linear, auf das so genannte Sternpotential, ab, während es in der diffusen Schicht exponentiell abfällt.

Wenn sich die Partikel beispielsweise aufgrund ihrer Diffusion bewegen, kommt es aufgrund von Reibungskräften zum teilweisen Abstreifen der diffusen Schicht. Als Folge erscheinen die Partikel nicht mehr elektrisch neutral, da eine Potentialdifferenz entsteht. Diese wird als Zetapotential ( $\zeta$ ) bezeichnet. Dabei handelt es sich um das Potential an der effektiven Scherebene zwischen beweglichem und unbeweglichem Teil der Doppelschicht. Eine zusätzliche Bewegung der geladenen Partikel, ausgelöst durch das Anlegen eines elektrischen Feldes, resultiert in einer zunehmenden Abstreifung der diffusen Schicht mit

zunehmender Partikelgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Partikel wird in Form ihrer elektrophoretischen Mobilität  $\mu$  angegeben und ist ein direktes Maß für das Zetapotential  $\zeta$ :

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta \cdot f(ka)}{3\eta} \quad \text{Gleichung 15-6}$$

mit  $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante und  $\eta$  = Viskosität, wobei die Funktion  $f(ka)$  die sogenannte Henry-Funktion beschreibt.

Die Henry-Funktion  $f(ka)$  kann in Abhängigkeit von der Größe der Partikel und der sie umgebenden Doppelschicht durch die Hückel- bzw. Smolochowski-Näherung beschrieben werden. Somit erfolgt die experimentelle Bestimmung des Zetapotentials von Partikeln über die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität in einem definierten elektrischen Feld. Dabei wird die Mobilität auf der Grundlage des Doppler-Effektes mit Hilfe eines Laserstreulichtverfahrens bestimmt, da die Wechselwirkung der Partikel aufgrund ihrer Bewegung eine Frequenzverschiebung des gestreuten Lichtes hervorruft. Diese ist proportional zur elektrophoretischen Mobilität.

Die Bestimmung des Zetapotentials erfolgte mit dem Zetasizer Nano ZS 3600 von Malvern Instruments, bei 25 °C und einem festen Winkel von 173°. Das Gerät ist mit einem Helium-Neon-Laser ausgestattet. Für eine Probe wurden 10 Messungen mit jeweils 10 Durchläufen á 10 sec durchgeführt.

#### *UV-vis Spektroskopie<sup>[6,7,8]</sup>*

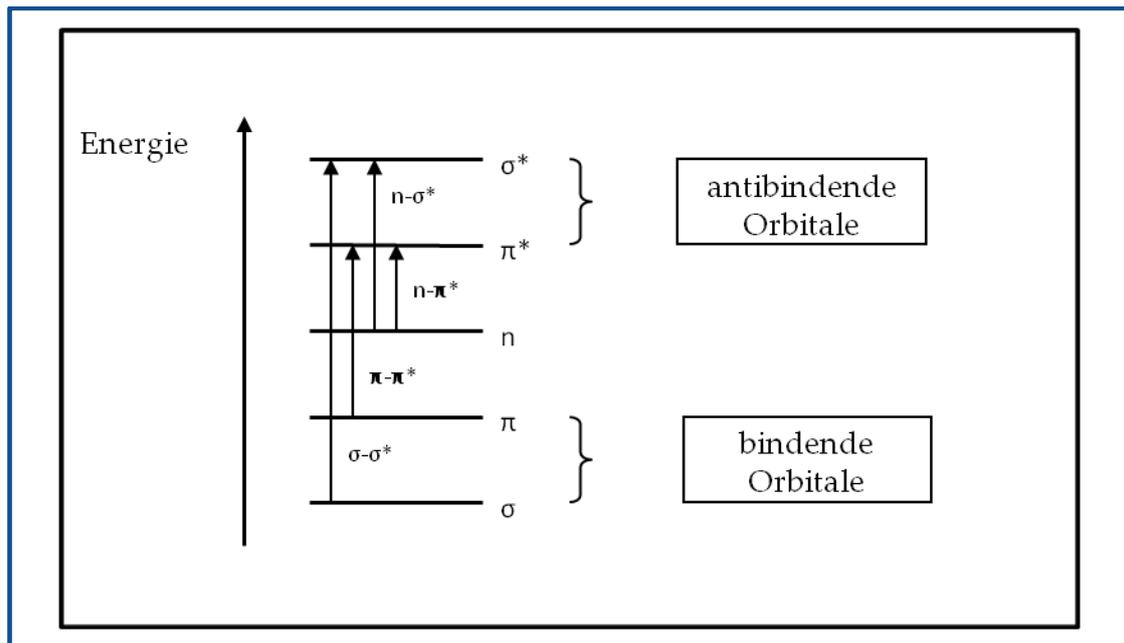
Die UV-Vis-Spektroskopie untersucht die Lichtabsorption im sichtbaren (ca. 400-800 nm) und im ultravioletten (ca. 200-400 nm) Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Eine Anregung der elektronischen Übergänge erfolgt durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Valenzelektronen im Molekül. Angeregt werden HOMO-LUMO-Übergänge an denen n-,  $\pi$ - oder  $\sigma$ - Orbitale beteiligt sind, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. Auf der Grundlage der Einstein-Bohr-Gleichung kann die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Orbitalen mit der Wellenlänge  $\lambda$  der absorbierten elektromagnetischen Strahlung verknüpft werden:

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Gleichung 15-7

mit  $c$  = Lichtgeschwindigkeit und  $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum.

Die möglichen Übergänge in der UV-Vis-Spektroskopie sind in Abbildung 15-2 dargestellt.



**Abbildung 15-2:** Schematische Darstellung der möglichen Übergänge, welche durch Absorption elektromagnetischer Strahlung induziert werden können.

In der UV-Vis-Spektroskopie in Lösung finden sich keine scharfen Linien als Signale, sondern viel mehr erhält man eine Bandenstruktur. Ursache dafür ist die Anregung verschiedener Vibrations- und Rotationszustände, welche sich energetisch nur geringfügig unterscheiden (Franck-Condon-Prinzip). Außerdem kann es zu einer sogenannten Stoßverbreiterung kommen, aufgrund von Zusammenstößen der Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen.

Substanzen sind UV-Vis-aktiv wenn sie sogenannte Chromophore aufweisen, die in der Lage sind das Licht zu absorbieren, in der Regel ungesättigte Gruppen, wie Doppelbindungen, aromatische Systeme oder auch schwere Heteroatome mit freien Elektronenpaaren.

Eine der wichtigsten Grundlagen für die qualitative und quantitative Auswertung der UV-Vis-Spektren bildet das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gleichung 15-7}$$

mit  $E$  = Extinktion,  $I_0$  = Intensität des einfallenden Lichtstrahls,  $I$  = Intensität des austretenden Lichtstrahls,  $\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient,  $c$  = Konzentration und  $d$  = Schichtdicke der Küvette.

Somit hängt die untersuchte Abschwächung der Intensität der elektromagnetischen Strahlung sowohl von der Konzentration der Probe, als auch von der Weglänge ab.

Die UV-vis Messungen der Cadmiumsulfid und Gold Nanopartikel wurden am Lambda 750 (Perkin Elmer) UV-vis/NIR-Spektrometer in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 – 800 nm, bzw. 200 – 1200 nm durchgeführt. Sowohl die Mikroemulsionen, als auch die redispergierten Proben wurden in einer Quarzküvette mit einer Breite von 1 cm untersucht. Als Referenz wurde zudem die jeweilige Mikroemulsion ohne Nanopartikel, bzw. die wässrige Lösung ohne Nanopartikel vermessen.

#### *Fluoreszenzspektroskopie<sup>[6]</sup>*

Eine der wichtigsten und vielseitigsten spektroskopischen Untersuchungsmethoden stellt die Fluoreszenzspektroskopie dar. Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung werden Elektronen in einen angeregten Singulettzustand  $S_n$  angehoben und relaxieren anschließend durch strahlungslose Übergänge und innere Umwandlung (IC) in den niedrigsten angeregten Singulettzustand  $S_1$ . Von dort erfolgen die Fluoreszenz als strahlender, oder die innere Umwandlung als strahlungsloser Übergang in den Elektronengrundzustand  $S_0$ .

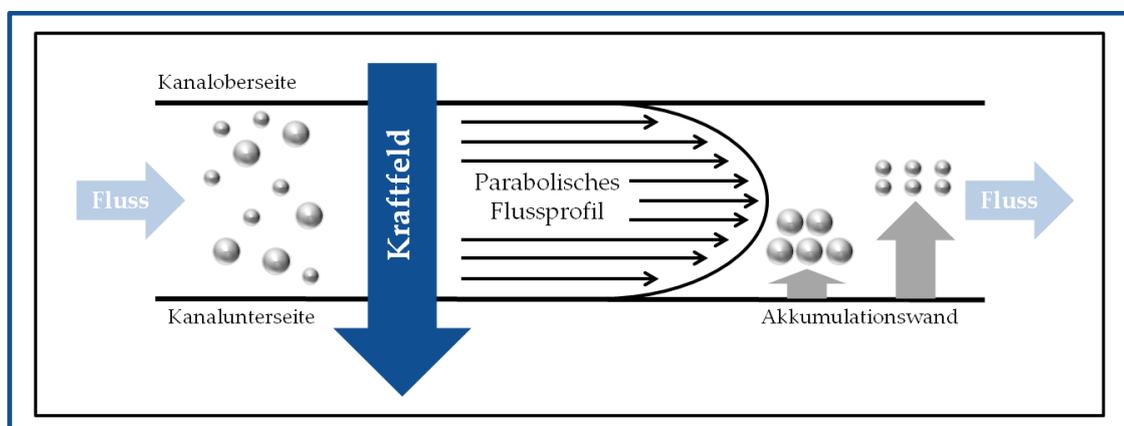
Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem Fluoromax3 (HORIBA), unter Verwendung von Quarzküvetten mit einer Breite von 1 cm, aufgenommen. Die Anregungswellenlängen variierten zwischen 360 nm und 420 nm, entsprechend den korrespondierenden Absorptionsspektren.

---

*Asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung (aF-FFF)<sup>[9-13]</sup>*

Neben den sehr viel bekannteren Methoden zur Größenauftrennung und zur Charakterisierung von Makromolekülen und Partikeln, wie der Größenausschlusschromatographie, der Ultrazentrifugation und der Elektrophorese, gewinnt die Methode der Feldflussfraktionierung (FFF) immer mehr an Bedeutung.

Die unterschiedlichen Arten der Feldflussfraktionierung basieren alle auf Trennung der Partikel mit Hilfe der Überlagerung eines Flusses und eines Kraftfeldes, welche senkrecht aufeinander treffen. Die Partikel treten dabei, anders als z.B. bei der Größenausschlusschromatographie, nicht in Wechselwirkung mit einer stationären Phase sondern in Wechselwirkung mit dem angelegten physikalischen Feld. Die Partikel werden somit in Richtung der Akkumulationswand gedrückt, die Eigendiffusion der Partikel, aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung, wirkt dem jedoch entgegen. Dies bewirkt eine Migration der Partikel in Richtung der Kanalmitte. Demnach ordnen sich die Partikel nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes in unterschiedlicher Kanalhöhe an, wenn sie, aufgrund ihrer Eigenschaften, auf unterschiedliche Weise von der Querkraft beeinflusst werden. Der Trennkanal weist aufgrund der geringen Höhe eine laminare Schichtenströmung auf und daraus ergibt sich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil, wobei die Strömungsgeschwindigkeit zur Kanalwand immer weiter abnimmt. Entsprechend ihrer Gleichgewichtslage befinden sich die Partikel in verschiedenen schnellen Strömungsschichten und verlassen daher zu unterschiedlichen Elutionszeiten den Kanal. In Abbildung 15-3 ist das allgemeine Funktionsprinzip der FFF dargestellt.



**Abbildung 15-3:** Schematische Darstellung der Fraktionierung in der FFF am Beispiel von unterschiedlich großen Teilchen mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

Entsprechend der Art des physikalischen Feldes unterscheidet man die verschiedenen Arten der Feldflussfraktionierung, wie die Sedimentations-FFF (Zentrifugalfelder), Thermische-FFF (Temperaturgradient), Elektrische-FFF (elektrische Felder) und Fluss-FFF. Je nach Art der FFF liegt der Trennbereich zwischen 1 nm und 100  $\mu\text{m}$  und wird insbesondere durch die Stärke des physikalischen Feldes begrenzt.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die Fluss-FFF, bei der ein sogenannter Querfluss, der senkrecht zum axialen Fluss wirkt, als Trennkraft eingesetzt wird. Dabei unterscheidet man zusätzlich zwischen symmetrischer Fluss-FFF, bei der die Trennung in einem rechteckigen Kanal stattfindet und der asymmetrischer Fluss-FFF (aF-FFF), bei der der Kanal eine trapezoide Geometrie aufweist. Diese Geometrie ist notwendig um den laminaren Hauptfluss bis zum Auslass hin konstant zu halten, da die aF-FFF im Vergleich zur symmetrischen Variante auf der Unterseite eine durchlässige Fritte hat und der Querfluss vom eigentlichen Trägerstrom abgezweigt wird. Im Vergleich zur symmetrischen Fluss-FFF bietet die aF-FFF daher bessere Trennleistungen und höhere Probenkapazitäten.

Die untere Fritte wird durch eine semipermeable Membran bedeckt, welche idealerweise nur für das Lösungsmittel, nicht aber für die zu trennenden Partikel durchlässig ist. Die Fluss-FFF bietet gegenüber den meisten anderen FFF-Methoden den Vorteil einer universellen Trennung, welche nur von den Diffusionseigenschaften der Partikel abhängt und wird daher am häufigsten verwendet.

Bei der aF-FFF kann, unter Berücksichtigung des trapezoidalen Kanals, ein exponentielles Konzentrationsprofil  $c(x)$  einer Probenkomponente an der Akkumulationswand, an welcher sich die Partikel aufgrund des Querflusses anreichern, durch die Gleichung:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x}{L}\left[1 - \frac{x^2}{\delta^2} + \frac{x^3}{2\delta^2}\right]\right) \quad \text{Gleichung 15-8}$$

mit  $c_0$  = Ausgangskonzentration,  $\delta$  = Kanaldicke,  $x$  = Abstand zur Akkumulationswand und  $L$  = Kanallänge beschrieben werden. Die Position im Kanal  $x$  lässt sich weiterhin auf die Kanaldicke  $\delta$  normieren und als Retentionsparameter  $\lambda$  ausdrücken:

$$\lambda = \frac{x}{\delta} \quad \text{Gleichung 15-9}$$

Zudem hängt  $\lambda$  über  $x$  mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  in folgender Gleichung zusammen:

$$\lambda = \frac{DV^0}{V_c w^2} \quad \text{Gleichung 15-10}$$

mit  $V^0$  = Totvolumen des Kanals,  $V_c$  = Querflussrate und  $w$  = Kanaldicke. Somit kann unter Berücksichtigung der Näherung für das Retentionsverhältnis  $R = 6\lambda$  der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Retentionszeit  $t_r$  mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$D = \frac{\delta^2 V_c t^0}{6V^0 t_r} \quad \text{Gleichung 15-11}$$

Die Gleichung macht deutlich, dass die Separation in der aF-FFF sehr stark vom gewählten Querfluss und noch stärker von der Höhe des Kanals abhängt. Außerdem kann aus der aF-FFF direkt die Diffusionskoeffizientenverteilung der Probe und damit auch die Verteilung der hydrodynamischen Radien bestimmt werden.

Die Feldflussfraktionierungsmessungen wurden mit dem aF-FFF System AF 2000 Serie AF4 (Postnova Analytics GmbH), ausgestattet mit einem MALS-, einem RI- und einem UV-Detektor, bei 25 °C durchgeführt. Die regenerierte Cellulose-Acetat-Membran hatte einen 1kDa Cut-Off und die Kanalhöhe wurde mit einem Spacer auf 350  $\mu\text{m}$  eingestellt.

Der Messung wurde mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

- Injektionsfluss: 0,2 mL/min
- Detektorfluss: 0,3 mL/min
- Transition Time: 4,0 min
- Querfluss: 2,0 mL/min

wobei der Querfluss über den gesamten Zeitraum der Messung (70 min) konstant war. Für die Auswertung mit Hilfe der FFF-Software, wurden die Messungen nach dem Ende der Fokussierungszeit aufgenommen.

---

## 16. PHASENDIAGRAMME DER MIKROEMULSIONEN

Die partiellen Phasendiagramme der unterschiedlichen Mikroemulsionssysteme wurden mit Hilfe einer Titrationsmethode bestimmt. Ausgehend von unterschiedlichen Mischungen der Ölkomponenten und der Tenside wurde der isotrope Bereich der W/O Mikroemulsion erfasst. Das Verhältnis zwischen Öl und Cotensid, falls vorhanden, wurde konstant gewählt. Die Mischungen wurden tröpfchenweise mit Wasser bzw. der wässrigen Polyelektrolyt-Lösung versetzt und anschließend geschüttelt. Aufgrund der optischen Unterscheidung zwischen klarer und trüber Probe, konnte die Phasengrenze des isotropen Bereiches optisch bestimmt werden.

## 17. HERSTELLUNG DER NANOPARTIKEL

### 17.1. *Herstellungsprozess in den Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen*

#### **Herstellung der Cadmiumsulfid (CdS) Nanopartikel**

Zur Herstellung von Cadmiumsulfid Nanopartikeln in den Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionen wurden im ersten Schritt wässrige Lösungen der Ausgangssubstanzen  $\text{CdCl}_2$  ( $c = 80 \text{ mmol/L}$ ) bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ( $c = 40 \text{ mmol/L}$ ) und Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) bzw. Poly (ethylenimin) ( $c = 4 \text{ m\%}$ ) hergestellt. Es ist besonders darauf zu achten, dass die Ammoniumsulfid-Lösung frisch hergestellt und umgehend verwendet wird. Anschließend wurden die  $\text{CdCl}_2$ - und die Polyelektrolyt-Lösung in einem Verhältnis von 1:1 gemischt. Diese Lösung, sowie die  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung, welche keine Polyelektrolyten enthalten darf, wurden in zwei Mikroemulsionen adäquater Zusammensetzung als wässrige Komponenten eingesetzt. Nach der Vermischung der beiden Mikroemulsionen tritt die spontane Bildung der Cadmiumsulfid Nanopartikel ein. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionsgleichung kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



## Herstellung der Gold (Au) Nanopartikel

Bei der Herstellung der Gold Nanopartikel wurden zwei adäquate Mikroemulsionen, welche die Ausgangssubstanzen  $\text{HAuCl}_4$  ( $c = 20 \text{ mmol/L}$ ) und Poly (ethylenimin) ( $c = 2 \text{ m\%}$ ) als wässrige Komponente enthalten, vermischt. Die resultierenden Mikroemulsionen wurden anschließend für 5 min auf  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und ein entsprechender Farbumschlag registriert.

In einer zweiten Prozedur fand die Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  in der resultierenden Mikroemulsion bei Raumtemperatur statt. Ein Farbumschlag wurde für das SDS-basierte System nach 10 Tagen beobachtet, während die Reduktion im SB-basierten System bereits nach 12 Stunden abgeschlossen war.

Verantwortlich für den Reduktionsprozess sind die sekundären Aminogruppen des verzweigten PEI. Der Reduktionsprozess von Goldchlorid durch PEI, dargestellt in Abbildung 17.1-1, zeigt, dass in einem ersten Schritt Ionenpaare zwischen den negativ geladenen Chloridionen und den protonierten Aminogruppen ausbilden. Resultierend kommt es zur Bildung instabiler Doppelbindungen, welche schließlich zur Bildung von Amidgruppen führen.

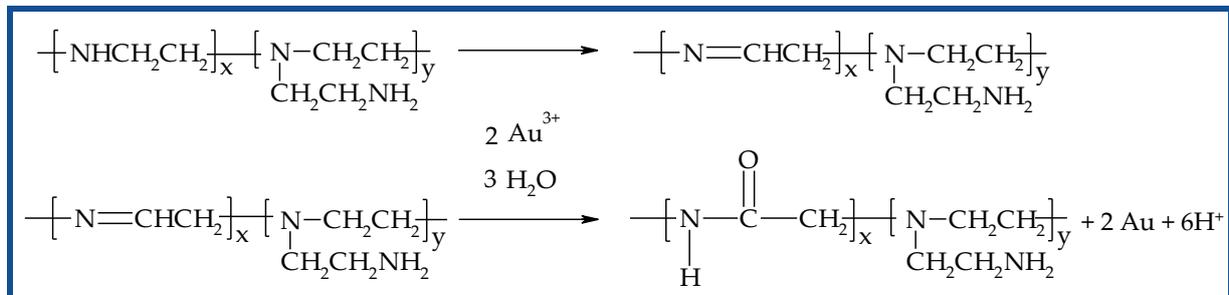
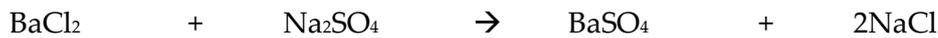


Abbildung 17.1-1: Schema des Reduktionsprozesses von Goldchlorid mit PEI<sup>[14]</sup>.

## Herstellung der Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) Nanopartikel

Für die Herstellung der Bariumsulfat Nanopartikel in der Poly (ethylenimin)-modifizierten Mikroemulsion wurden im ersten Schritt wässrige Lösungen der Ausgangssubstanzen  $\text{BaCl}_2$  ( $c = 40 \text{ mmol/L}$ ) bzw.  $\text{NaSO}_4$  ( $c = 80 \text{ mmol/L}$ ) und Poly (ethylenimin) ( $c = 4 \text{ m\%}$ ) hergestellt. Die  $\text{NaSO}_4$  Lösung und die PEI-Lösung wurden in einem Verhältnis von 1:1 gemischt, während die  $\text{BaCl}_2$  unverändert blieb. Die wässrigen

Lösungen wurden in zwei Mikroemulsionen adäquater Zusammensetzung als wässrige Komponenten eingesetzt. Nach der Vermischung der beiden Mikroemulsionen tritt die spontane Bildung der Bariumsulfat Nanopartikel ein. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionsgleichung kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



### 17.2. Redispergierungsprozess der Polyelektrolyt-modifizierten Nanopartikel

Die Mikroemulsionen wurden über einen Zeitraum von 7 Tagen im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C unter Verwendung von Phosphorpentoxid als Trockenmittel aufbewahrt, um die Lösungsmittelkomponenten (Toluol, n-Hexan, Pentanol, Heptanol, Wasser) zu entfernen. Der Rückstand wurde in Wasser bzw. Ethanol aufgenommen (c = 10 m%) und durch Behandlung im Ultraschallbad (20 min) redispergiert. Proben, welche anschließend trüb waren, wurden zusätzlich mit einem 200 nm Filter gefiltert.

## 18. CHEMIKALIEN

Die Substanzen Natriumdodecylsulfat (SDS) (> 99 %), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) (>99%), Toluol (99 %), Pentanol (99 %), n-Hexan (99 %), Cadmiumchlorid (CdCl<sub>2</sub>) (> 99 %), Bariumchlorid (BaCl<sub>2</sub>) (> 99 %) und Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (> 99 %) wurden vom Anbieter Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Heptanol (> 99 %) ist ein Produkt der Firma Merck.

Die Ausgangsprodukte Tetrachlorogoldsäure (HAuCl<sub>4</sub>), sowie die 20%ige wässrige Lösung von Ammoniumsulfid ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Die Substanzen wurden keiner weitergehenden Reinigung unterzogen.

Das zwitterionische Tensid 3-(N-N'-dimethyldodecylammonium)-propansulfonat (Sulfobetain, SB) (> 97 %) wurde von der Firma Raschig als kostenloses Muster (Handelsname: RALUFON DL) zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Das verzweigte Poly (ethylenimin), mit der Molmasse  $M_w = 25.000 \text{ g/mol}$ , wurde als Lupasol WF von der Firma BASF bezogen.

Das niedermolekulare Poly (diallyldimethyammoniumchlorid), mit der Molmasse  $M_w = 21.000 \text{ g/mol}$ , wurde im Zuge der Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert<sup>[15]</sup>.

Alle wässrigen Lösungen wurden mit Reinstwasser hergestellt, das mit Hilfe des Milli-Q Reference A+ Wasserreinigungssystems (Millipore) gereinigt wurde.

## 19. LITERATUR

- [1] Dörfler H.D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,(2002).
  - [2] Reimer L., *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, Springer Verlag, (1967).
  - [3] Schimmel G., Vogel W., *Methodensammlung der Elektronenmikroskopie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, (1970).
  - [4] Hunter R.J., *Foundations in Colloid Science Volume I / II*, Clarendon Press, Oxford,(1989).
  - [5] Müller R.H., *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, (1996).
  - [6] Perkampus H.H., *UV-Vis Spektroskopie und ihre Anwendung*, Springer Verlag, (1986).
  - [7] Schmitt W., *Optische Spektroskopie*, VCH Weinheim, (1994).
  - [8] Hesse M., Meier H., Zeeh B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, 7. Auflage, Stuttgart, (2005).
  - [9] Giddings J.C., *Sep. Sci.* 1 (1966) 123.
  - [10] Giddings J.C., Yang F.J.F., Myers M.N., *Anal. Chem.* 46 (1974) 1917.
  - [11] Giddings J.C., Yang F.J.F., Myers M.N., *Anal. Chem.* 48 (1976) 1126.
  - [12] Caldwell K.D., Kesner L.F., Myers M.N., Giddings J.C., *Science* 176 (1972) 296.
  - [13] Thompson G.H., Myers M.N., Giddings J.C., *Anal. Chem.* 41 (1969) 1219.
  - [14] Wang S.T., Yan J.C., Chen L., *Mater. Lett.* 59 (2005) 1383.
  - [15] Lemke K., Diplomarbeit, Universität Potsdam, (2009).
-

## V. ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Einmischung der unterschiedlichen, wasserlöslichen, niedermolekularen Polykationen, zum einen lineares Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und zum anderen verzweigtes Poly (ethylenimin) (PEI) in die verschiedenen, auf unterschiedlichen Tensiden basierenden, Mikroemulsionssysteme untersucht. Dabei zeigt sich, dass, unabhängig vom Ladungszustand der hydrophilen Kopfgruppe des Tensids (CTAB - kationisch, SDS - anionisch, SB - zwitterionisch), das Einmischen der Polykationen, bis auf wenige Ausnahmen, in die Wassertröpfchen der Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsion prinzipiell möglich ist. Der Einfluss der verschiedenen Polykationen auf das Phasenverhalten der W/O Mikroemulsion, insbesondere auf die Verkleinerung bzw. Vergrößerung der L<sub>2</sub>-Phase (isotrope Fläche A) ist jedoch sehr unterschiedlich. Insbesondere in Gegenwart des kationischen Tensids zeigt sich eine deutliche Reduzierung des Phasenbereiches, was auf eine Destabilisierung des Systems aufgrund der starken repulsiven Wechselwirkungen mit den Polykationen zurückzuführen ist. Jedoch zeigt sich, dass das Poly (ethylenimin), aufgrund der verzweigten Struktur mit primären, sekundären und tertiären Aminogruppen, im Vergleich zum linearen PDADMAC mit stark basischen quaternären N-Funktionen, weniger starke Wechselwirkungen mit dem Tensid hervorruft und somit den Phasenbereich A in geringerem Maße reduziert. Die ausgeprägten elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem anionischen Tensid führen in beiden Fällen zu einer Vergrößerung des Phasenbereiches A (Stabilisierung durch Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe), wobei dies im Fall des PDADMAC stärker ausgeprägt ist. Für das zwitterionische Tensid erweist sich der verzweigte Charakter des PEI als besonders interessant und resultiert in einer mäßigen Verringerung des isotropen Phasenbereiches (partielle Destabilisierung) aufgrund reduzierter Wechselwirkungen, während das lineare PDADMAC den Bereich vergrößert (Stabilisierungseffekt).

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz der unterschiedlichen, Polyelektrolyt- modifizierten Mikroemulsionen als Templatphase für die Herstellung verschiedener, anorganischer Nanopartikel. Im Vordergrund steht dabei die größen- und

eigenschaftsoptimierte Synthese und Charakterisierung von anorganischen Nanopartikeln in einer geeigneten Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsion.

Die CTAB-basierte Mikroemulsion erweist sich dabei als ungeeignet für die Herstellung von CdS Nanopartikeln, da zum einen nur eine geringe Toleranz gegenüber den Reaktanden vorhanden ist (Destabilisierungseffekt) und zum anderen das Partikelwachstum durch den Polyelektrolyt-Tensid-Film nicht ausreichend begrenzt wird. Zudem zeigt sich, dass eine Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion nicht möglich ist.

Die SDS-basierten Mikroemulsionen erweisen sich als geeignete Templatphase zur Synthese kleiner CdS Quantum Dots, sowohl für das lineare PDADMAC, als auch für das verzweigte PEI. Insbesondere die PEI-modifizierten CdS Quantum Dots zeigen interessante optische Eigenschaften, da das PEI in der Mikroemulsion einen zusätzlichen Templat-Effekt bewirkt und die gebildeten CdS Quantum Dots oberflächenmodifiziert sind. Ebenso zeigen sich bei der Synthese von Gold Nanopartikeln in der PEI-modifizierten Mikroemulsion erste Anzeichen für die Bildung von kleinen Gold Clustern, neben größeren Gold Nanopartikeln, jedoch ist der zusätzliche Templat-Effekt des verzweigten PEI in der SDS-basierten Mikroemulsion nicht ausreichend. Als deutlicher Nachteil der SDS-basierten Mikroemulsionen offenbaren sich die starken Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und den Polyelektrolyten während der Aufarbeitung der Nanopartikel aus der Mikroemulsion. Dabei erweist sich die Polyelektrolyt-Tensid-Komplexbildung als hinderlich für die Redispergierung der CdS Quantum Dots in Wasser, so dass Partikelaggregation einsetzt.

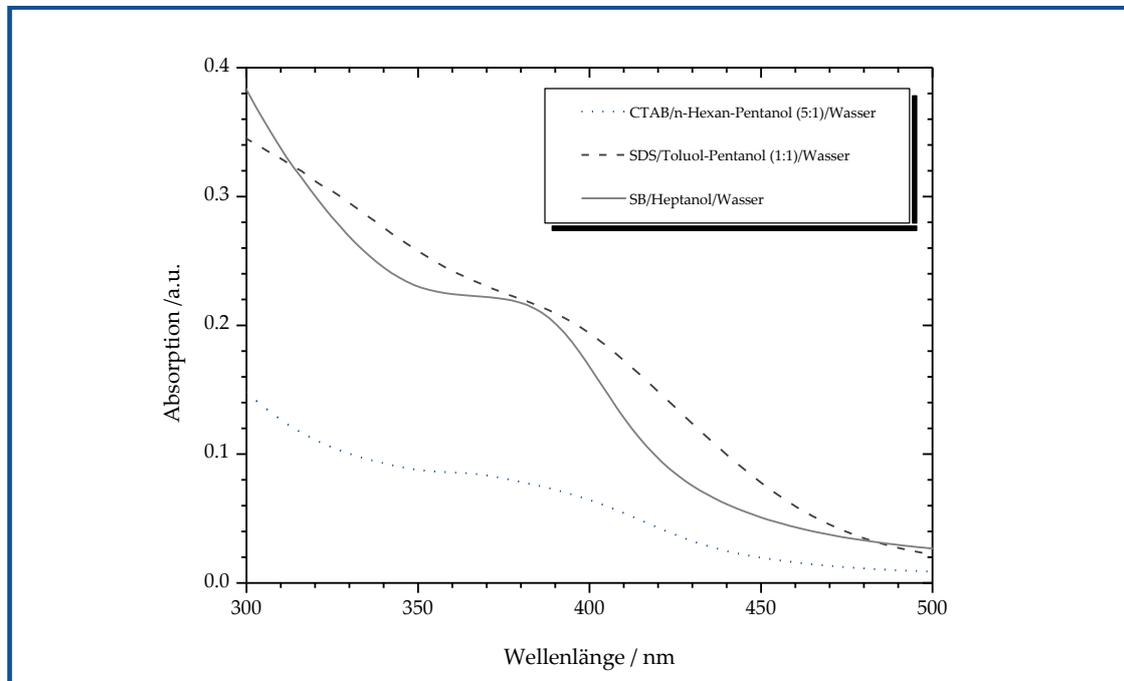
Die SB-basierten Mikroemulsionen erweisen sich hingegen als günstige Templatphase für die Bildung von größen- und eigenschaftsoptimierten Nanopartikeln, wobei insbesondere eine Modifizierung mit PEI als ideal betrachtet werden kann. Die CdS Quantum Dots zeigen für das verzweigte PEI wiederum interessante optische Eigenschaften und können in der gleichen Größenordnung wie in der SDS-basierten Mikroemulsion hergestellt werden. Im Gegensatz dazu, führen die moderaten Wechselwirkungen zwischen der Tensidkopffgruppe und dem linearen PDADMAC zu kleineren CdS Quantum Dots als in der SDS-basierten Mikroemulsion. In Gegenwart des verzweigten PEI gelang es erstmals ultrakleine, fluoreszierende Gold Cluster in einer SB-basierten Mikroemulsion als Templatphase herzustellen. Die Grundlage dafür bildet ein „doppelter“ Templat-Effekt, bedingt durch die verzweigte Struktur des PEI und die abgeschwächten Austauschprozesse

zwischen den Polyelektrolyt-modifizierten Mikroemulsionströpfchen. Als besonderer Vorteil der SB-basierten Mikroemulsion zeigen sich die moderaten Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Tensid und den Polyelektrolyten, welche eine anschließende Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion unter Erhalt der Größe und ihrer optischen Eigenschaften ermöglichen. Insbesondere die PEI-modifizierten Partikel zeigen eine Langzeitstabilität in der redispergierten Lösung bedingt durch die Oberflächenmodifizierung der Partikel. In der redispergierten wässrigen Lösung gelang somit eine Auftrennung der PEI-modifizierten Partikel mit Hilfe der asymmetrischer Fluss Feldflussfraktionierung und eine Abtrennung der Gold Cluster von der Nanopartikelfraktion.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die PEI-modifizierte SB-basierte Mikroemulsion als ideale Templatphase für die Bildung größen- und eigenschaftensoptimierter Nanopartikel genutzt werden kann. Das verzweigte PEI beeinflusst den Partikelbildungsprozess in der Mikroemulsion, sowie die Größe und Stabilität der oberflächenladungsstabilisierten Partikel. Die moderaten Wechselwirkungen mit dem zwitterionischen Tensid ermöglichen zudem eine Abtrennung der Partikel aus der Mikroemulsion unter Vermeidung von Aggregationsprozessen. Die gebildeten Nanopartikel zeigen interessante optische Eigenschaften und können zum Beispiel erfolgreich zur Modifizierung von Biosensoren eingesetzt werden.

---

## ANHANG I

*UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in den unmodifizierten Mikroemulsionen*

**Abbildung A1-1:** UV-vis Absorptionsspektren der CdS Nanopartikel in den unmodifizierten Mikroemulsionssystemen am Punkt A.

**ANHANG II***Posterpräsentationen und Vortrag***Posterpräsentationen:**

K. Lemke, J. Koetz, "Nanoparticle Formation in Polycation-Modified "Water-in-Oil" Microemulsions", 6. Zsigmondy Kolloquium, 22.-24. März **2010**, Technische Universität Chemnitz.

K. Lemke, J. Koetz, "Nanoparticle Formation in Polycation-Modified "Water-in-Oil" Microemulsions", Tag der Chemie, 06. Juni **2010**, Freie Universität Berlin.

K. Lemke, J. Koetz, "Polymer-modified microemulsions - a new template phase for the nanoparticle formation", 7. Zsigmondy Kolloquium, 21.-23. Februar **2011**, Universität Münster.

K. Lemke, J. Koetz, "Formation of nanoparticles in a poly(ethyleneimine)-modified inverse microemulsion", 25. ECIS (European Colloid and Interface Society) Konferenz, 04.-09. September **2011**, Technische Universität Berlin.

K. Lemke, J. Koetz, "Formation of fluorescent, water-soluble gold clusters in a poly(ethyleneimine) modified reverse microemulsion", 8. Zsigmondy Kolloquium, 05.-07. März **2012**, Technische Universität Darmstadt.

K. Lemke, J. Koetz, " Characterisation and separation of water soluble nanoparticles by asymmetric flow field flow fractionation (AF-FFF)", 19. Ostwaldt-Kolloquium, 20.-21. September **2012**, Humboldt Universität Berlin.

**Vortrag:**

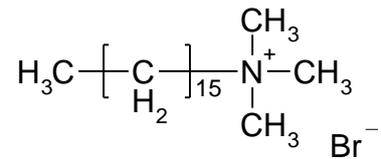
K. Lemke, J. Koetz, "Polycation capped CdS quantum dots synthesized in reverse microemulsions", 7. Zsigmondy Kolloquium, 21.-23. Februar **2011**, Universität Münster.

---

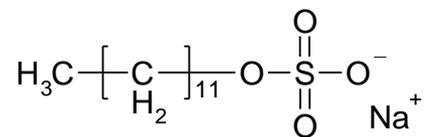
## ANHANG III

*Strukturformeln der verwendeten Chemikalien***Tenside:**

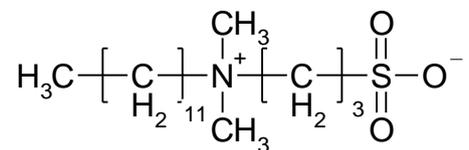
Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)



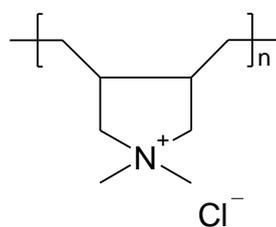
Natriumdodecylsulfat (SDS)



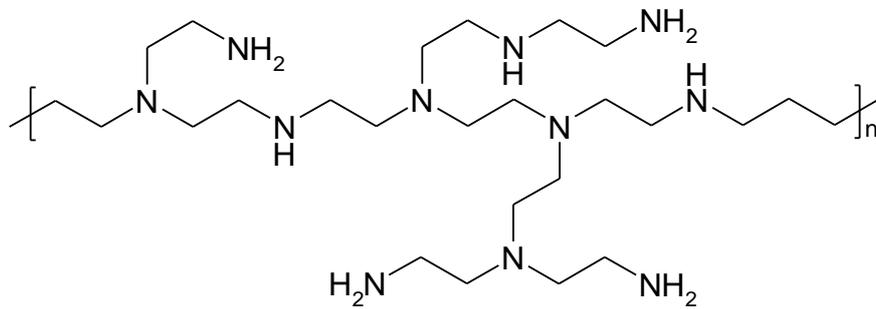
3-(N-N'-dimethyldodecylammonium)propansulfonat (SB)

**Polyelektrolyte:**

Poly (diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC)

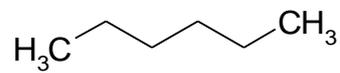


Poly (ethylenimin) (PEI) (verzweigt)

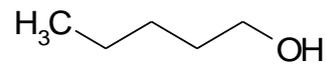


Weitere:

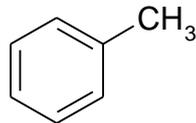
n-Hexan



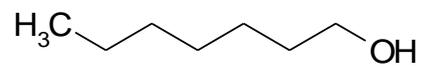
Pentanol



Toluol



Heptanol



## ANHANG IV

*Abkürzungsverzeichnis*

<b>A</b>	Fläche der L <sub>2</sub> -Phase
<b>aF-FFF</b>	asymmetrischer Fluss Feldflussfraktionierung
<b>c</b>	Konzentration
<b>c<sub>0</sub></b>	Ausgangskonzentration
<b>ca.</b>	circa
<b>CTAB</b>	Cetyltrimethylammoniumbromid
<b>D</b>	Diffusionskoeffizient
<b>d</b>	Abstand zweier Partikel
<b>d<sub>cal</sub></b>	Kalkulierter Partikeldurchmesser
<b>d<sub>DLS</sub></b>	Partikeldurchmesser bestimmt mittels DLS
<b>d<sub>h</sub></b>	hydrodynamischer Durchmesser
<b>DLS</b>	dynamische Lichtstreuung
<b>DTSP</b>	3,3'-Dithiodipropionsäure-di-(N-succinimidylester)
<b>E<sub>g<sup>bulk</sup></sub></b>	Bandlücke Bulkmaterial
<b>E<sub>g<sup>nano</sup></sub></b>	Bandlücke Nanopartikel
<b>FFF</b>	Feldflussfraktionierung
<b>H<sub>0</sub></b>	spontane Krümmung
<b>HRTEM</b>	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
<b>HLB</b>	engl. Hydrophilic Lipophilic Balance
<b>HOMO</b>	engl. highest occupied molecular orbital
<b>k</b>	Boltzmann-Konstante
<b>L<sub>1</sub></b>	Öl-in-Wasser Mikroemulsion
<b>L<sub>2</sub></b>	Wasser-in-Öl Mikroemulsion
<b>LB</b>	Leitungsband
<b>LUMO</b>	engl. lowest unoccupied molecular orbital
<b>m%</b>	Masseprozent
<b>m*</b>	effektive Masse
<b>M<sub>w</sub></b>	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes

---

---

<b>MALS</b>	Multi angle light scattering
<b>MAU</b>	Mercaptoundekansäure
<b>MU</b>	Mercaptoundekanol
<b>N<sub>A</sub></b>	Avogadrozahl
<b>n</b>	Brechungsindex
<b>O/W</b>	Öl-in-Wasser
<b>PDADMAC</b>	Poly (diallyldimethylammoniumchlorid)
<b>PEI</b>	Poly (ethylenimin)
<b>R</b>	molares Verhältnis wässrige Phase/Tensid
<b>r</b>	Radius
<b>rh</b>	hydrodynamischer Radius
<b>RI</b>	Brechungsindex
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>S<sub>0</sub></b>	elektronischer Grundzustand
<b>S<sub>1</sub></b>	erster angeregter Singulettzustand
<b>S<sub>n</sub></b>	angeregter Singulettzustand
<b>SB</b>	3-(N-N'-dimethyldodecylammonium)propansulfonat)
<b>SDS</b>	Natriumdodecylsulfat
<b>T</b>	Temperatur
<b>t</b>	Zeit
<b>t<sup>0</sup></b>	Totzeit
<b>t<sub>r</sub></b>	Retentionszeit
<b>Θ</b>	Temperatur
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>UV</b>	ultraviolett
<b>UV-vis</b>	Licht des ultravioletten und sichtbaren Bereiches
<b>v</b>	Geschwindigkeit
<b>V<sub>0</sub></b>	Totvolumen
<b>V<sub>c</sub></b>	Querflussrate
<b>V<sub>A</sub></b>	Van der Waals-Anziehungsenergie
<b>V<sub>R</sub></b>	Elektrostatische Abstoßungsenergie
<b>V<sub>st</sub></b>	Sterische Abstoßungsenergie

---

---

$V_{\text{tot}}$	Gesamtenergie
<b>VB</b>	Valenzband
<b>W/O</b>	Wasser-in-Öl
$x$	Abstand
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{max}}$	Absorptionsmaximum
$\zeta$	Zetapotential
$\delta$	Kanaldicke
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\hbar$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

---

---

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Karina Lemke

Potsdam, April 2013

---