

**Einstellung der physikalischen Eigenschaften von
zusammengesetzten oder formanisotropen
Edelmetallnanopartikeln während der Synthese
in Mikrofluidsegmentsequenzen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der

**Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau**

von Diplom-Physikerin

Andrea Knauer

geboren am 7. September 1980 in Sonneberg

Promotionskommission

Vorsitzender: **Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Schober**

(Institut für Chemie und Biotechnologie,
Technische Universität Ilmenau)

Gutachter: **Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Michael Köhler**

(Institut für Chemie und Biotechnologie,
Technische Universität Ilmenau)

Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund

(Institut für Werkstofftechnik,
Technische Universität Ilmenau)

Prof. Dr. rer. nat. habil. Holger Löwe

(Fraunhofer ICT-IMM Mainz;
Institut für Organische Chemie,
Johannes Gutenberg Universität Mainz)

Weitere Mitglieder: **Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter**

(Institut für Chemie und Biotechnologie,
Technische Universität Ilmenau)

Dr. rer. nat. G. Alexander Groß

(Institut für Chemie und Biotechnologie,
Technische Universität Ilmenau)

Eingereicht am: **15.07.2014**

Tag der Verteidigung: **15.12.2014**

**Bring' vor, was wahr ist;
Schreib' so, dass es klar ist
Und verficht's, bis es mit dir gar ist!¹**
Ludwig Boltzmann

Für meine Familie und Freunde

¹ aus: *Vorlesungen über die Principe der Mechanik, I. Theil*, Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1897

I. Kurzfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Entwicklung eines mikrofluidischen Mehrstufenverfahrens zur Synthese verschiedener Edelmetallnanopartikelsysteme. Die, den experimentellen Untersuchungen zugrundeliegende, Fragestellung forderte eine Aussage über die Vorteilhaftigkeit der gewählten mikrofluidischen Syntheseführung auf die Ensembleeigenschaften der untersuchten Edelmetallnanopartikelsysteme. Ein hohes Potential zur kontrollierten Erzeugung homogener Nanopartikelsysteme weist die, bereits aus früheren Arbeiten^[1] als vorteilhaft bekannte, kontinuierliche Prozessführung unter Mikrodurchflussbedingungen auf. Es soll nun festgestellt werden, ob unter Anwendung der Mikrofluidsegmenttechnik eine weitere, signifikante Verbesserung Qualität der verschiedenen Produktpartikel – sowohl bei homogener Keimbildung als auch durch gezielt einstellbare Metallabscheidung bei heterogener Keimbildung – hinsichtlich der Teilchengrößenverteilung, der Formausbeute und, daraus resultierend, der optischen Eigenschaften, erreicht werden kann.

Zum Nachweis der Eignung des tropfenbasierten Mikrodurchflussverfahrens für die Synthese sowie zur Einstellung der physikalischen Eigenschaften von Nanomaterialien wurden drei nanopartikuläre Stoffsysteme ausgewählt, die neben interessanten optischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften deutliche Unterschiede bezüglich der Zusammensetzung, der Form oder der Kristallstruktur aufweisen. Bei der Wahl der Nanopartikelsysteme wurde berücksichtigt, dass aus den Synthesen potentiell interessante Materialien für weitere Grundlagenforschung, beispielsweise in Bereichen der heterogenen Katalyse, der Sensorik oder der Bioanalytik resultieren. Vor diesem Hintergrund wurden Silbriernanodreiecksprismen, Gold/Silber-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikel sowie einkristalline Goldnanokuben als Modellsysteme ausgewählt. Für jedes Partikelsystem wurde zunächst die Vorteilhaftigkeit der Übertragung der jeweils notwendigen, für konventionelle Syntheseverfahren aus der Literatur bekannten,^[2-4] Prozessschritte in das tropfenbasierte Mikrodurchflussverfahren überprüft.

Die Synthese einkristalliner Goldnanokuben, mit im Bereich zwischen 55 und 80 nm einstellbaren Kantenlängen, gelang unter Anwendung des Mikrofluidsegment-basierten Durchflussverfahrens. DCS- und REM-Analysen bestätigten eine hohe Homogenität der Kubenssembles. UV-Vis-Analysen an einkristallinen Goldnanokuben und polykristallinen Goldpartikeln gleicher Größe zeigten eine schmalere Halbwertsbreite für die Nanoeinkristalle aufgrund deutlich reduzierter Dämpfung des Partikelplasmons an Gitterfehlstellen.

Im ersten der beiden zur Synthese von Silbriernanodreiecksprismen notwendigen Prozessschritte erfolgt die Reduktion von Silberionen aus Silbernitrat in Gegenwart des polyanionischen Liganden PSSS (Polystyrolsulfonsäure) mit Natriumborhydrid zu Silber-Kristallisationskeimen mit typischen Durchmesser von wenigen Nanometern. Aufgrund der effektiven Mischbedingungen im bewegten Mikrofluidsegment konnte die Halbwertsbreite

der Teilchengrößenverteilung von 7,5 (konventionell gerührt) auf 2,3 nm (Mikrodurchfluss) bei gleichzeitiger Verkleinerung des mittleren Teilchendurchmessers von 4,2 auf 3,8 nm reduziert werden. Die Durchführung des Wachstumsschritts zur Erzeugung der Dreiecksprismen erfolgte ebenfalls im segmentbasierten Mikrodurchflussverfahren. Über die Einstellung der Anzahldichte der Kristallisationskeime im Segment bei konstanter Silbernitratkonzentration konnte die Kantenlänge der Silbernanoprismen in einem Bereich zwischen 40 und 180 nm variiert werden. Mithilfe eines computergesteuerten Spritzenpumpensystems, einem Flussratenprogramm zur kombinatorischen Variation der Eduktkonzentrationen und in das Durchflusssystem integrierter, optischer *in-situ*-Analytik gelang die Einstellung der Kantenlänge in feinen Abstufungen. Mit steigender Kantenlänge wurde die spektrale Lage der longitudinalen Dipolplasmonenmode der Silbernanodreiecksprismen von 550 nach 900 nm verschoben. Analytische Sedimentationszentrifugation (DCS) bestätigte eine Verbesserung Ensembleeigenschaften hinsichtlich der Teilchengrößenverteilung und Rasterelektronenmikroskopie (REM) eine hohe Ausbeute an gewünschter Form.

Ebenfalls gelang die Mikrofluidsegment-basierte Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle- und Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikel. Die Analyse der Produktpartikel der einzelnen Synthesestufen ergab für die mikrofluidisch hergestellten Nanopartikelsysteme eine Verkleinerung der Halbwertsbreite der Teilchengrößenspektren von je rund 5 nm. Die vollständige Bedeckung der als Kristallisationskeime eingesetzten Nanopartikelsysteme mit dem äußeren Hüllenmaterial konnte durch XPS-Analysen nachgewiesen werden. TEM-Aufnahmen der Partikel bestätigten den Kern/Doppelhüllen-Charakter. Zur präzisen Einstellung der Hüllendicke während der Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln wurde ein Flussratenverlauf mit logarithmischer Variation der effektiven Silbernitratkonzentration und linearer Änderung der Anzahldichte der Goldkerne entworfen. Durch die kombinatorische Variation der Eduktkonzentrationen im Segment gelang in Experimenten mit verschiedener initialer Anzahldichte an Goldkernen die präzise Abscheidung von Silberhüllen mit Dicken zwischen 1,1 und 20 nm. Die optischen Spektren der Kern/Hülle-Nanopartikel mit Hüllendicken unter 2 nm zeigten in *in-situ*-Spektralphotometrie einen deutlichen plasmonischen Beitrag des Kernmaterials. Die rechnerische Bestätigung dieses Befundes gelang mit dem, auf der Mie-Theorie basierenden, GNU Programm *MieLab v.0.2.1*.

Mit diesen Experimenten gelang es, zu zeigen, dass die physikalischen Eigenschaften verschiedener Nanopartikelsysteme mithilfe der Mikrofluidsegmenttechnik exakt adressiert werden können. Weiterhin konnten die Teilchengrößenverteilungen der untersuchten Nanopartikelsysteme reduziert und darauf basierend schmalere Absorptionsbanden in optischer Spektroskopie gemessen werden. Als Ergebnis der Arbeit resultieren optimierte, reproduzierbare Syntheseprotokolle für segmentbasierte Mikrodurchflussverfahren, welche für Silbernanodreiecksprismen, Gold/Silber-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikel und Goldnanokuben mit regelmäßiger Kristallstruktur die präzise Einstellung der physikalischen Eigenschaften ermöglichen.

I. Abstract

The subject of this work was the development of a microfluidic multistep process for the synthesis of noble metal nanoparticle systems. The underlying question of the experimental studies demanded a statement about the advantages of the selected microfluidic synthesis strategy to the ensemble properties of the investigated noble metal nanoparticle systems. A continuous process under micro flow-through conditions, which is already known to be advantageous from a previous work^[1], shows a high potential for the controlled generation of homogeneous nanoparticle systems. In this work it will be investigated, whether the use of micro fluid segment technique enables a further significant improvement of the quality of the different product particles regarding size distribution, yield of the desired shape, and thus, the optical properties. This requirement shall apply to both cases: particle formation by homogeneous nucleation and also by heterogeneous nucleation with controllably adjustable metal deposition on preformed nuclei.

To demonstrate the suitability of the droplet-based micro flow-through method for the synthesis of nanoparticulate materials as well as for the tuning of the physical nanoparticle properties, three nanoparticle systems were selected that furthermore display in addition to interesting optical, electronic, and chemical properties distinct differences in composition, shape, or crystal structure. When selecting the nanoparticle systems it was considered that potentially interesting materials for further basic research – for example in areas of heterogeneous catalysis, sensors or bioanalysis – result from the syntheses. Against this background, triangular silver nano prisms, gold/silver core/double shell, and single-crystalline gold nano cubes were chosen as model systems. In the first stage of the experimental work, the advantage of the transfer into the droplet based flow-through system was investigated for every single synthesis step of the batch protocols as known from literature.^[2-4]

The synthesis of single-crystalline gold nano cubes, with adjustable edge lengths in a range between 55 and 80 nm, succeeded under application of a segment-based micro flow-through process. DCS and SEM analyses confirmed a high homogeneity of the cube ensembles. UV-Vis analyses of single-crystalline gold nano cubes and poly-crystalline gold nanoparticles of similar size showed a narrower half-width for the monocrystals due to a significantly reduced damping of the particle plasmon, which is caused by lattice defects in case of poly-crystalline nanoparticles.

In the first of the two necessary process steps for the synthesis of triangular silver nano prisms the reduction of silver ions from silver nitrate was achieved under application of sodium borohydride in the presence of the poly-anionic ligand PSSS (polystyrene sulfonic acid). Silver nuclei with typical diameters of a few nanometers were obtained from this synthesis. Due to the effective segment internal mixing conditions, the half width of the size distribu-

tion of 7.5 nm (conventionally stirred) could be reduced to 2.3 nm (micro flow-through) with a simultaneous reduction of the average particle diameter from 4.2 to 3.8 nm. The growth step for the generation of the triangular silver nano prisms was also implemented in a droplet-based micro flow-through system. Through an adjustment of the number density of the seed crystals inside the micro fluid segments, at a constant concentration of silver nitrate, the edge length of the silver nano prisms could be varied in a range between 40 and 180 nm. By using a computer-controlled syringe pump system, a flow rate program for combinatorial variation of reactant concentrations, and optical *in situ* analysis, which was integrated into the flow-through system, the adjustment of the edge length succeeded in fine gradations. With increasing edge length of the triangular silver nano prisms, the spectral position of the longitudinal dipole plasmon mode was red shifted from 550 to 900 nm. Differential centrifugal sedimentation (DCS) spectroscopy confirmed the improvement in terms of particle size distribution and scanning electron microscopy (SEM) a high yield of the desired shape.

The droplet-based flow-through synthesis of binary composed Au/Ag core-shell and core-double shell nanoparticles succeeded as well. The analysis results of the product particles of the individual synthesis steps showed a reduction of the size distribution half width of 5 nm in case of both microfluidically synthesized nanoparticle systems. The complete coverage of the nanoparticles, which were used as core nanoparticles for the deposition of the shell material could be confirmed by means of XPS analysis. TEM analyses clearly showed the desired core-shell and core-double shell structure. For a precise adjustment of the shell thicknesses during the synthesis of Au/Ag core-shell nanoparticles, a flow rate course with a logarithmic variation of the effective silver nitrate concentration and linear change in the number density of gold core nanoparticles was designed. Due to the combinatorial variation of reactant concentrations inside the micro fluid segments, the precise deposition of silver shells with thicknesses between 1.1 and 20 nm succeeded in experiments with different initial number densities of gold core nanoparticles. The optical spectra of the core/shell nanoparticles with shell thicknesses below 2 nm showed in *in situ* spectrophotometry a distinct plasmonic contribution of the core material. The confirmation of this finding was achieved by model calculations using the Mie theory based GNU program *MieLab v.0.2.1*.

With these experiments it could be shown that the physical properties of different nanoparticle systems can be addressed exactly under application of the droplet-based micro flow-through technique. Furthermore, the particle size distributions of the investigated nanoparticle systems were reduced and, based on that, narrower absorption bands were measured in optical spectroscopy. As a result of the work, optimized, reproducible synthesis protocols for droplet-based micro flow-through methods were presented, which allow a precise adjustment of the physical properties for triangular silver nano prisms, gold/silver core double shell nanoparticles and gold nano cubes with single-crystalline structure.

II. Publikationen zur Dissertation [*list of publications*]

A. Knauer, A. Thete, S. Li, H. Romanus, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis,

Chemical Engineering Journal, 166 (2011), 1164-1169.

A. Knauer, A. Csáki, F. Möller, C. Hühn, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Microsegmented Flow-Through Synthesis of Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties,

Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012), 9251-9258.

A. Knauer, F.M. Möller, S. Schneider, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Screening of plasmonic properties of composed metal nanoparticles by combinatorial synthesis in micro-fluid segment sequences,

Chemical Engineering Journal, 227 (2013), 80-89

A. Knauer, N. Visaveliya, J. M. Köhler, Spontaneous transformation of polyelectrolyte-stabilized silver nanoprisms by interaction with thiocyanate,

Journal of Colloid and Interface Science, 394 (2013), 78-84.

A. Knauer, J. M. Köhler, Screening of Multiparameter Spaces for Silver Nanoprism Synthesis by Microsegmented Flow Technique,

Chemie Ingenieur Technik, 85 (2013), 467-475.

A. Knauer, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. M. Köhler, Nanometer precise adjustment of the silver shell thickness during the automated Au/Ag core/shell nanoparticle synthesis in micro fluid segment sequences,

Nanoscale, 6 (2014), 5230-5238

III. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich in den vergangenen Jahren bei der Erarbeitung der vorliegenden Dissertationsschrift unterstützt haben.

Mein erster und besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Michael Köhler**. Er hat dieses spannende Promotionsthema für mich initiiert und stand mir zu jeder Zeit mit großem Interesse am Fortgang meiner Arbeiten und vielen hilfreichen Anregungen und Ratschlägen zur Seite. Dank seiner steten, freundlichen Unterstützung waren mir zahlreiche Teilnahmen an internationalen Konferenzen und Veröffentlichungen meiner Arbeiten in Fachzeitschriften und Buchbeiträgen möglich.

Bei Herrn **Prof. Dr. Andreas Bund** und Herrn **Prof. Dr. Holger Löwe** bedanke ich mich herzlich für die Bereitschaft, Gutachten zu dieser Arbeit anzufertigen.

Für die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen unseres dreijährigen *DFG-Projekts KO 1403/22-1* und in der Zeit darüber hinaus bedanke ich mich bei unseren Projektpartnern aus der Arbeitsgruppe *Nanobiophotonik* vom IPHT Jena. Herrn **PD Dr. Wolfgang Fritzsche** und Frau **Dr. Andrea Csáki** gilt mein großer Dank für ihre häufige Unterstützung und für die wertvollen Diskussionen. Weiterhin ermöglichten sie mir für die Zeit von Januar bis Ende März 2014 die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe. In diesem Zeitraum untersuchte ich in Zusammenarbeit mit **Matthias Thiele** die Bildung von einkristallinen Goldnanokuben. Für unsere kollegiale und erfolgreiche Kooperation danke ich ihm sehr.

Mein ausdrücklicher Dank gilt der **Jutta Heidemann Stiftung** für die Vergabe eines Qualifikationsstipendiums für den Zeitraum von April 2014 bis Jahresende. Besonders vor dem Hintergrund eines reinen Promotionsabschlussstipendiums danke ich dem Vorstand der Stiftung vielmals für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Die Annahme als Stipendiatin empfinde ich als große Wertschätzung meiner bisher geleisteten Arbeit.

Hervorheben möchte ich auch die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik. Dafür danke ich herzlich *allen Kollegen der Gruppe von Professor Köhler*. Die freundliche Unterstützung meiner Kollegen, die hilfreichen Diskussionen und unser generell guter Zusammenhalt ließen mich konsequent in meinen Arbeiten vorankommen. Besonderer Dank gilt **Dr. Alexander Groß**, dessen Tür mir für all meine Fragen stets offen stand. Den Kollegen **Frances Möller** und **Steffen Schneider** danke ich für die technische Unterstützung meiner Arbeiten. Meinen Kollegen **Shuning Li**, **Nikunj Kumar Visaveliya** und **Lars Hafermann** danke ich für die Bereitschaft, von Zeit zu Zeit Übersichtsmessungen am Rasterelektronenmikroskop für mich anzufertigen. Ich danke den mir zur Seite gestellten hilfswissenschaftlichen Mitarbeitern **Carolin Hühn** und **Maciej Topyla** für ihre engagierte Mitarbeit im Labor.

Den von mir im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten betreuten Studenten **Rüdiger Röhl** und **Joanne-Zi-En Soh** danke ich im Besonderen für die geschickte experimentelle Zuarbeit während der Forschung am interessanten Partikelsystem der einkristallinen Goldnanokuben.

Dr. Henry Romanus, Franka Jahn und **Dr. Thomas Kups** danke ich für die Anfertigung von TEM-Aufnahmen und EDX-Spektren meiner Nanopartikel.

Weiterhin danke ich Herrn **Prof. Dr. Andreas Bund** und seiner Mitarbeiterin **Magali Camargo** für die Einweisung am Zetasizer sowie für Messzeiten zur Bestimmung des Zetapotentials meiner kolloidalen Lösungen.

Herrn **PD Dr. Stefan Krischok** und Frau **Dr. Anja Eisenhardt** danke ich vielmals für XPS-Analysen meiner Kern-Hülle-Nanopartikelsysteme sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen und ihr Engagement während der Veröffentlichung unseres gemeinsamen Zeitschriftenbeitrags in Nanoscale.

Der feinmechanischen Werkstatt der Institute für Physik und Chemie und Biotechnologie danke ich für die Anfertigung verschiedenster Bauteile meines Versuchsaufbaus. Unter anderem verdanke ich der präzisen Arbeit der Werkstatt alle optischen Detektionseinheiten und die schlauchführenden Komponenten des Heiz- und Peltierelements.

[Front Matter]

| | | |
|------|--|-----|
| I. | Kurzfassung | vii |
| | Abstract | ix |
| II. | Publikationen zur Dissertation [<i>list of publications</i>] | xi |
| III. | Danksagung | xii |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| | 1.1 Eigenschaften nanoskaliger Materie | 5 |
| | 1.2 Plasmonische Edelmetallnanopartikel | 9 |
| | 1.3 Mikrofluidsegment-basierte Nanopartikelsynthese | 16 |
| | 1.4 Motivation und Zielstellung | 23 |
| | 1.5 Aufgaben | 25 |
| 2 | Theoretische Grundlagen und Modelle | 27 |
| | 2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonen | 27 |
| | 2.2 Grundlagen zur Kolloidstabilität | 35 |
| | 2.3 Erzeugung und Formstabilisierung nicht-sphärischer Edelmetallnanopartikel | 41 |
| 3 | Materialien und Methoden | 47 |
| | 3.1 Stoff- und Mikrodurchflusssystem | 47 |
| | 3.2 Nukleation und Nanopartikelwachstum in (bewegten) Mikrofluidsegmenten | 51 |
| | 3.3 Kombinatorische Variation der Eduktkonzentrationen durch Erzeugung von Mikrofluidsegmentsequenzen | 61 |
| | 3.4 Analyse der physikalischen Eigenschaften verschiedener Nanopartikelsysteme | 65 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 67 |
| 4.1 | Mikrodurchflussverfahren zur Synthese regelmäßiger Gold-Nanokuben | 67 |
| 4.2 | Mikrodurchflusssynthese von Silbernanodreiecksprismen | 80 |
| 4.3 | Kombinatorische Mikrodurchflusssynthese von Silbernanodreiecksprismen | 94 |
| 4.4 | Spontane Formtransformation von Silbernanodreiecksprismen in Gegenwart von SCN ⁻ | 104 |
| 4.5 | Mikrodurchflusssynthese von Gold/Silber-Kern/Mehrfachhüllen-Nanopartikeln | 114 |
| 4.6 | Kombinatorische Mikrodurchflusssynthese von Gold/Silber-Kern/Hüllen-Nanopartikeln | 124 |
| 5 | Schlussfolgerungen | 145 |
| 5.1 | Thesen | 150 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 153 |
| 7 | Anhang | 173 |
| 7.1 | Versuchsprotokolle und ergänzende Daten | 173 |
| 7.2 | Abkürzungsverzeichnis | 193 |
| 7.3 | Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge | 197 |
| 7.4 | Lebenslauf | 205 |
| 7.5 | Selbstständigkeitserklärung | 207 |

1 Einleitung

„Die moderne Physik spielt als Wissenschaftsdisziplin eine Doppelrolle: Zum einen ist sie eine naturwissenschaftliche Grundlagenwissenschaft, die primär auf Erkenntnis gerichtet ist; zum anderen hat sie starke anwendungsorientierte Bezüge, die das Fundament zukünftiger Technologien legen. Besonders eng verzahnt sind diese beiden Aspekte auf dem aktuellen Gebiet der *Nanotechnologie*.“^[5] Diese Worte von Eckehard Schöll, Professor für theoretische Physik an der TU Berlin, beschreiben den Wesenskern moderner Naturwissenschaft. Neben einem umfassenden Spektrum bereits auf dem Markt befindlicher Produkte, welche auf der Nanotechnologie aufbauen, besteht fortdauernd ein immenser Forschungsbedarf zur Aufklärung der Eigenschaften und des Verhaltens von Nanomaterialien, welcher alle Naturwissenschaftsdisziplinen sowie die Ingenieurwissenschaften anspricht. Im Jahr 2013 beschäftigten sich in Deutschland rund 950 Unternehmen mit der Entwicklung und Vermarktung auf Nanotechnologie basierender Produkte. Diese Firmen erzielten einen linear extrapoliert geschätzten Jahresumsatz von 14 Milliarden Euro.^[6] Auf akademischer Ebene arbeiten derzeit deutschlandweit Wissenschaftler an rund 700 Forschungseinrichtungen an Aufgabenstellungen aus der Nanotechnologie. Nach Angaben des BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung), durch welches die nanotechnologiebezogene Grundlagenforschung sowie die anwendungsorientierte Forschung seit Anfang der neunziger Jahre gefördert wird, wurden über diesen Zeitraum rund 440 Millionen Euro an öffentlichen Fördermitteln für diesen Zweck aufgewendet.^[7] Dass die Nanotechnologie fortwährend intensiv im Fokus des Interesses steht, zeigt der im Jahr 2011 veröffentlichte Aktionsplan Nanotechnologie 2015. Ein ressortübergreifendes, integriertes Konzept zur Nutzung der Nanotechnologie in Deutschland, dessen Zielstellung unter anderem die Forschungsförderung sowie den Technologietransfer von forschenden Einrichtungen hin zu wirtschaftlichen Anwendern umfasst.^[8]

Der Charakter der Nanotechnologie als Querschnittstechnologie widerspiegelt sich im breiten Spektrum der bereits heute im alltäglichen Leben etablierten Anwendungsgebiete nanostrukturierter Materialien. Nanopartikel unterschiedlicher Materialien finden bereits Verwendung als Füllstoffe in Holzschutzmitteln, Drucktinten, Kosmetikprodukten oder Zahnfüllungen. Titandioxidnanopartikel erhöhen die UV-Absorption von Sonnencremes, Zinkoxidnanopartikel in der Gummimischung von Autoreifen verbessern die Reifenhaftung und reduzieren gleichzeitig den Abrieb. Nanopartikel werden zum Schutz verschiedenster Oberflächen gegen Anlaufen, Verkratzen oder Algenbewuchs eingesetzt. Keramiknanopartikel in der oberen Klarlackschicht von Autolacken, welche sich beim Aushärten des Lacks miteinander vernetzen, tragen zu einer deutlich länger anhaltenden Lackbrillanz und erhöhter Kratzfestigkeit bei.^[5] Im Bereich der Nanoelektronik konnten mithilfe von Nanopartikeln effektivere Leuchtdioden mit gesteigerter Emission aber geringerer Wärmeabstrahlung oder optimierte Akkumulatoren für Mobiltelefone entwickelt werden. Des Weiteren existieren verschiedene Visionen zukünftiger Anwendungen oder Konzepte für Produkte, bis zu deren Marktreife noch Forschungsbedarf besteht. Im Bereich der Medizin sind mithilfe von nanoskaligen Materialien neue Diagnose- und Therapieverfahren, ein zielgerichteter Medikamententransport oder das Wachstum künstlicher Knochen denkbar.^[9] Für die Kommunikations- und Informationstechnologie ist das Potenzial der Nanoelektronik zur Höchstintegration besonders vielversprechend, vor allem vor dem Hintergrund der anhaltenden Gültigkeit des Moore'schen Gesetzes.^[10] Ein aktueller Forschungsschwerpunkt ist die Entwicklung und Etablierung von Edelmetall-Nanopartikel-basierten, optischen Bio-Sensoren mit hoher Sensitivität und Selektivität.^[11-14] Die bioanalytischen Applikationen nutzen die ausgeprägten Streu- und Absorptionseigenschaften plasmonischer Nanopartikel sowie deren charakteristisches optisches Antwortverhalten bei Veränderungen der Partikelumgebung. Die stetige Forderung nach der Steigerung der Sensorqualität bedingt gleichzeitig die Forderung nach einer hohen Qualität der eingesetzten Nanopartikel hinsichtlich Form- und Größengleichheit.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in den Kontext der Grundlagenforschung zur Synthese homogener, formanisotroper oder komplex aufgebauter plasmonischer Nanopartikelsysteme mit gezielt einstellbaren optischen Eigenschaften ein. Im ersten Kapitel der Arbeit sind die physikalischen Besonderheiten und die darauf beruhenden Anwendungsmöglichkeiten nanoskaliger Materie auf allgemeiner Ebene dargelegt. Die grundlegenden Ursachen der

speziellen Eigenschaften mesoskopischer Systeme sowie der Kolloidbegriff sind in *Abschnitt 1.1* erklärt. *Abschnitt 1.2* ist ausschließlich den interessanten Stoffsystemen plasmonischer Nanopartikel gewidmet. Neben der Form- und der daraus resultierenden Eigenschaftsvielfalt sind hier Herstellungsmethoden, Anwendungspotentiale und aktuelle Forschungsergebnisse zum Thema Edelmetallnanopartikel erörtert. Die Vorteile bis hin zur Notwendigkeit der mikrofluidischen Syntheseführung zur Erzeugung homogener kolloidaler Nanopartikeldispersionen sind in *Abschnitt 1.3* erläutert. Aus den Schilderungen des Standes der Technik und der Forschung in den beiden vorhergehenden Abschnitten ergeben sich die in *Abschnitt 1.4* ausgeführte Motivation sowie die in *Abschnitt 1.5* formulierte Aufgabenstellung dieser Arbeit. Das zweite Kapitel befasst sich mit den physikalisch-chemischen Grundlagen kolloidaler Edelmetallnanopartikel. Nach der in *Abschnitt 2.1* erbrachten Erklärung des Zustandekommens der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz, sind in *Abschnitt 2.2* die Grundlagen der Kolloidstabilität zusammengefasst. In *Abschnitt 2.3* ist gezeigt, dass – im Gegensatz zu den in der Literatur bereits ausführlich dargelegten Wissenschaftsfeldern „Plasmonik“ und „Kolloidik feinverteilter Stoffe“ – Modelle zur Nanopartikelnukleation sowie zur Formstabilität nichtsphärischer Edelmetallnanopartikel im Kreis der Fachkollegen aktuell intensiv diskutiert werden. Das dritte Kapitel schildert ausführlich die verwendeten Synthese- und Analysemethoden. Nach der in *Abschnitt 3.1* erfolgenden Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus ist in *Abschnitt 3.2* eine Erklärung des Nukleations- und Wachstumsverhaltens von Edelmetallnanopartikeln in Mikrofluidsegmenten gegeben. Das Verfahren zur automatisierten Variation der Eduktkonzentrationen und der sich daraus ergebenden Möglichkeit zur Einstellung der physikalischen Eigenschaften der Produktpartikel oder einem Parameterscreening zur Optimierung der Syntheseprotokolle ist in *Abschnitt 3.3* eingehend geschildert. *Abschnitt 3.4* ist den verschiedenen, im Rahmen der Arbeit angewandten, Analysemethoden gewidmet. Im vierten Kapitel der Arbeit sind die Ergebnisse der Forschungsarbeiten gezeigt, diskutiert und in den aktuellen Stand der Wissenschaft eingeordnet. In *Abschnitt 4.1* ist erklärt, wie mittels mehrstufiger Mikroreaktionstechnik regelmäßige und einkristalline Goldnanokuben hergestellt und durch Einstellung der Würfelkantenlänge gezielt in der mittleren Teilchengröße variiert werden. Im *Abschnitt 4.2* ist die Mikrodurchflusssynthese von Silbernanodreiecksprismen erklärt. Die weiterführende Erforschung dieses interessanten Partikelsystems ist im *Abschnitt 4.3* geschildert. Hier ist anhand einer kombinatorischen Variation der Eduktkonzentrationen gezeigt, dass sich die spektrale Lage

der Hauptplasmonenmode der Silbernanodreiecksprismen stufenlos über einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums bis in den nahen infraroten Bereich einstellen lässt. Die Ursache der Formstabilität der flachen Silbernanodreiecksprismen in kolloidaler Lösung sowie das Verhalten der Prismen *in absentia* des formstabilisierenden Faktors sind in *Abschnitt 4.4.* erläutert. Neben den Silbernanodreiecksprismen wurden im Rahmen der Arbeit binär zusammengesetzte Kern-Mehrfachhüllen-Nanopartikel aus den Elementen Gold und Silber untersucht. In *Abschnitt 4.5* ist die Mikrodurchflusssynthese von Gold/Silber-Kern-Mehrfachhüllen-Nanopartikeln beschrieben. Dass die Hüllendicke und somit der resultierende Teilchendurchmesser mithilfe der verwendeten Synthesemethode über einen weiten Wertebereich gezielt angesteuert werden kann, ist in *Abschnitt 4.6* bewiesen. Aus diesem Abschnitt geht ebenfalls hervor, in welchem Maß die Elemente Gold und Silber in Abhängigkeit der geometrischen Abmessungen der Nanopartikel zum optischen Spektrum beitragen. Aus den im fünften Kapitel formulierten Schlussfolgerungen aus den Resultaten der in Kapitel 4 vorgestellten Arbeiten sind in *Abschnitt 5.1* die der Dissertationsschrift zugrundeliegenden Thesen abgeleitet.

Aus dieser Kurzbeschreibung des Inhalts geht hervor, dass die vorliegende Arbeit thematisch in die Schnittmenge der Wissenschaftsgebiete Physikalische Chemie, Anorganische Chemie, Physik sowie der Verfahrenstechnik und insbesondere der Mikroreaktionstechnik einzuordnen ist. Im weiteren Verlauf der Ausführungen ist gezeigt, dass das interdisziplinäre Vorgehen essentiell für das Gelingen der Forschungsarbeit an nanopartikulären Stoffsystemen ist.

1.1 Eigenschaften nanoskaliger Materie

Die physikalischen Eigenschaften nanopartikulärer Materie liegen zwischen denen molekulardisperser Systeme und Festkörpern. Nanopartikel^{[15],2} nehmen somit eine Sonderstellung als Erscheinungsform der Materie bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften ein, welche zum einen mit den Eigenschaften beider entlang der Größenskala benachbarter Systeme vergleichbar sind und zum anderen diesen gegenüber kritische Unterschiede aufweisen. Dass Nanopartikel eines Materials ein deutlich verschiedenes physikalisches Verhalten gegenüber makroskopischen Festkörpern des gleichen Materials aufweisen, liegt an der speziellen Relevanz quantenmechanischer Gesetze aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung. Das stark erhöhte Verhältnis zwischen Oberflächen und Volumenatomen ist weiterhin maßgeblich für die nanopartikelspezifischen Eigenschaften verantwortlich. Ein abnehmendes Partikelvolumen erhöht jedoch nicht nur den Anteil an Oberflächenatomen sondern bewirkt ebenso eine deutliche Änderung der elektronischen und optischen Eigenschaften der Nanopartikel. Materialspezifische Konstanten makroskopischer Festkörper wie beispielsweise der Bandabstand bei Halbleitern oder der Schmelzpunkt zeigen unterhalb einer bestimmten Partikelgröße eine signifikante Größenabhängigkeit. Dies bewirkt, dass verschieden große Nanopartikel ein und derselben Substanz deutlich verschiedene Eigenschaften aufweisen.

Ein Beispiel, welches die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Nanopartikelgröße deutlich illustriert, ist die zunehmende Größe der Bandlücke bei sinkendem Teilchendurchmesser im Fall von Halbleiter-Nanopartikeln. Wegen der Quantisierung der elektronischen Energiezustände werden Nanokristallite aus halbleitenden Materialien *Quantum Dots*, Pseudoatome oder Superatome genannt, obwohl diese Nanokristallite in Abhängigkeit ihrer Größe aus einigen tausend bis wenigen zehntausend Atomen bestehen. Ein besonders intensiv erforschtes System sind Cadmiumselenid-*Quantum-Dots*.^[16, 17] CdSe-*Quantum-Dots* zeigen eine größenabhängig verschiedenfarbige, schmalbandige Fluoreszenz, deren Emissionsmaximum durch entsprechende Variation der Partikelgröße über den sichtbaren Spektralbereich verschoben werden kann (Abb. 1.1). Durch Anregung mit ultraviolettem Licht entsteht im halbleitenden Material ein Elektron-Loch-Paar (Exziton), bei dessen Rekombination

² Größenbereich: Der Größenmaßstab „nanoskalig“ wird in der Mehrzahl der Definitionsansätze zwischen ungefähr 1 und 100 nm angesetzt und grenzt sich damit nach oben zur Mikroskala ($> 0,1 \mu\text{m}$) und nach unten zu Atomen und einfachen Molekülen ab ($< 1 \text{ nm}$). Nanospezifische Eigenschaften sind in diesem Größenbereich weitgehend abgedeckt, können in Ausnahmefällen prinzipiell aber auch oberhalb 100 nm auftreten.^[15]

ein Fluoreszenzphoton ausgesendet wird, dessen Energie der Breite des Bandabstands entspricht. Auf makroskopischer Ebene beträgt der Bandabstand im halbleitenden Material Cadmiumselenid (CdSe) bei 300 K 1,74 eV. Liegt das CdSe jedoch beispielsweise in Form von Nanostäbchen mit Längen von $11 \pm 0,7$ nm und Durchmessern von 3,2 nm vor, so vergrößert sich die Energiedifferenz des Bandabstandes auf 2,2 eV.^[18] Der Grund für die Aufweitung der Bandlücke mit abnehmendem Partikelradius ist, dass das Elektron-Loch-Paar kein Kontinuum von energetischen Zuständen im Leitungs- und Valenzband mehr besetzen kann, da sich im kleiner werdenden Nanopartikel die kontinuierlichen Bandstrukturen zu diskreten Energieniveaus aufspalten.



Abb. 1.1: Kolloidale CdSe-Nanopartikel zeigen unter UV-Anregung eine größenabhängige Fluoreszenzemission. [Foto: Arbeitsgruppe Prof. Weller, Uni Hamburg]

Das Exziton kann physikalisch mit denselben Gesetzen wie ein Wasserstoffatom beschrieben werden, aus welchen ein bevorzugter Abstand, der Bohr'sche Radius, zwischen elektrisch positiver und negativer Ladung resultiert. Der Bohr-Radius eines Exzitons beträgt bei Cadmiumselenid 4,9 nm.^[19] Bei diesem Wert ist das Exziton über einige tausend Gitteratome delokalisiert. Unterschreiten jedoch die geometrischen Abmessungen des Partikels

den Bohr'schen Exzitonenradius, werden die Exzitonen räumlich beschränkt. Die benötigte Energie zur räumlichen Begrenzung des Exzitons wird durch eine Vergrößerung der Bandlücke kompensiert. Dieser Effekt wird in der Literatur als *quantum confinement* bezeichnet.

Quantum Dots werden zur Markierung von Biomolekülen^[20] oder als Effizienz erhöhender Bestandteil in optoelektronischen Bauteilen, zum Beispiel in LEDs (Licht-emittierende Dioden), verwendet. Durch den Einsatz von Halbleiter-Kristalliten konnte bei gleichzeitig geringerer Wärmeentwicklung die Leuchteffizienz in Leuchtdioden um 10% erhöht werden.^[21] Der spektrale Bereich des Emissionsmaximums lässt sich bei organisch-anorganischen Hybrid-Leuchtdioden, welche aus mehreren Schichten CdSe-Nanokristalliten auf einem elektrolumineszenten Polymer bestehen, spannungs- und partikelgrößenabhängig einstellen, sodass eine Durchstimbarkeit der Lichtfarbe ermöglicht wird.^[22]

Der *Quantum-Confinement*-Effekt eröffnet also weite Anwendungsgebiete für Halbleiter-*Quantum-Dots* und bietet einige Perspektiven für zukünftige Entwicklungen, jedoch ergeben sich aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien auch Nachteile bezüglich deren Verwendung. Neben der bedenklichen Toxizität der in *Quantum Dots* verwendeten Schwermetalle, wie Cadmium, Blei, Quecksilber und Tellur, ist das Blinken der Fluoreszenzemission unter kontinuierlicher Anregung ein entscheidender Nachteil für deren Verwendung als Bio-Konjugate. Für das mitunter stark ausgeprägte Blinken sind Auger-Ionisationsprozesse sowie Strukturdefekte an der Oberfläche der Halbleiterkristallite verantwortlich, welche die Rekombination des Exzitons verhindern.^[23-25] Um das Blinken zu reduzieren und eine hohe Quantenausbeute zu gewährleisten, müssen die Halbleiter-*Quantum-Dots* einer aufwändigen Nachbehandlung unterzogen werden.^[26] Diese eher unbequemen Nachteile lassen sich einfach umgehen, wenn für biologische Anwendungen oder zur Markierung von Molekülen beziehungsweise Einzelzellen auf einen anderen physikalischen Effekt zurückgegriffen wird, dessen Ursache ebenfalls im nanoskaligen Vorliegen der entsprechenden Materie begründet ist. Unter der Voraussetzung frei beweglicher Ladungsträger im Leitungsband des Partikels und Teilchengrößen, die deutlich unterhalb der Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung liegen, kann das Auftreten lokalisierter Oberflächenplasmonen beobachtet werden. Für die Elemente Gold, Silber, Kupfer und Natrium tritt eine Resonanz der lokalisierten Oberflächenplasmonen bei Anregungsfrequenzen aus dem sichtbaren Spektralbereich auf, welche in der optischen Spektroskopie

zu intensiven Absorptions- und Streuspektren führt. Nachfolgend befasst sich die vorliegende Dissertationsschrift ausschließlich mit den plasmonischen Eigenschaften und deren gezielter Einstellung während der Synthese der untersuchten Edelmetallnanopartikelsysteme.

Nanopartikel liegen häufig in Form kolloidaler Lösungen vor, in welchen sie als feste disperse Phase in flüssigem Dispersionsmedium dispergiert sind. Nanopartikelkolloide stehen zwischen echten (molekulardispersen) Lösungen und grob dispersen Suspensionen. Kolloidale und echte Lösungen erscheinen von außen als homogene Phasen, da die Teilchengrößen bei stabilen kolloidalen Lösungen deutlich unterhalb der Wellenlängenwerte sichtbaren Lichts liegen. Sind die individuellen Teilchen im Dispersionsmittel frei beweglich und hinreichend klein, so verhindert die Brown'sche Molekularbewegung ein Sedimentieren der Partikel. Ein nichtstabilisiertes Dispersionskolloid ist jedoch thermodynamisch nicht stabil und neigt zur Aggregation oder Auflösung kleinerer Partikel zugunsten des Wachstums größerer Partikel.^[27, 28] Jedes System, welches einen hohen Zerteilungszustand des Feststoffes aufweist, der somit auch eine stark vergrößerte Oberfläche im Vergleich zum entsprechenden makroskopischen Ausgangsmaterial besitzt, neigt, wenn keine Energiebarriere existiert, welche eine Annäherung der dispergierten Partikel verhindert, dazu, durch Ausflockung in einen Zustand kleinerer Gesamtoberfläche überzugehen. In Gegenwart einer solchen Energiebarriere wird das System stabil, und der kolloidale Zustand kann über eine lange Zeit hinweg aufrechterhalten werden.^[29] Dies beweisen die von Michael Faraday in den 1850'er Jahren hergestellten Goldkolloide, welche in der heutigen Zeit noch immer kolloidal stabil im Faraday Museum der Royal Institution in London ausgestellt sind (Abb. 1.2). Faradays stark verdünnte Goldkolloide sind in wässriger Phase elektrostatisch stabilisiert. Eine weitere Möglichkeit, die Nanopartikelagglomeration zu verhindern, ist die sterische Stabilisierung. Hier werden der Nanopartikeldispersion bevorzugt unverzweigte, langkettige Moleküle hinzugefügt, welche fest an der Partikeloberfläche adsorbieren können. Eine detailliertere Schilderung der Grundlagen zur Kolloidstabilität findet sich in *Abschnitt 2.2*.



Abb 1.2: Originalprobe eines Goldkolloids, welches 1856 von Michael Faraday synthetisiert wurde. (Foto: Paul Wilkinson)^[30]

1.2 Plasmonische Edelmetallnanopartikel

Seit Beginn der neunziger Jahre des 20. Jahrhunderts stehen Edelmetallnanopartikel im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Die Anzahl der Publikationen in den verschiedenen Fachzeitschriften zu diesem Thema zeigt seit dem einen exponentiellen Anstieg. Inhaltlich befassen sich die Veröffentlichungen unter anderem mit Themen wie Syntheseverfahren, der gezielten Ansteuerung der Form, Größe oder Zusammensetzung der Nanopartikel, Aufklärung deren intrinsischer Struktur, Untersuchungen zum Nukleationsprozess, Reaktionsvermögen, Anwendungsmöglichkeiten oder der theoretischen Beschreibung des physikalischen Verhaltens der Nanopartikel, z. B. deren optische Antwort auf einfallende elektromagnetische Strahlung.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten der Herstellung nanoskaliger Materie. Die beiden Ansätze werden in der Literatur als *bottom-up*- beziehungsweise als *top-down-Verfahren* beschrieben. Ein *top-down-Verfahren* zur Dispergierung nanostrukturierter Partikel ist die Echtzerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen. Mit diesem Verfahren lassen sich stoffabhängig Teilchengrößen bis 10 nm realisieren.^[31] In der Literatur wird weiterhin stets die Laserablationsmethode als typisches *top-down-Verfahren* zur Erzeugung einer kolloidalen Edelmetallnanopartikel-Lösung genannt.^[32-35] Der Ausgangspunkt der Synthese ist das Vorliegen eines hochreinen makroskopischen Festkörpers der zu dispergierenden Substanz in einer flüssigen Matrix. Der Festkörper liegt meist in Form eines dünnen Plättchens oder eines

Drahtes aus beispielsweise Gold, Silber, Platin, Palladium, eines beliebigen anderen Metalls oder einer Legierung vor. Nanopartikelärer Materialabtrag wird durch Energieeintrag über fokussierte gepulste Laserstrahlen mit Wellenlängen aus dem Sichtbaren oder nahen infraroten Spektralbereich erwirkt. Die Nanopartikel entstehen in einer durch die Laserfluenz erzeugten Kavitationsblase an der Metalloberfläche und treten bei deren Zerfall in die umgebende Matrix aus. Das Verfahren kann jedoch im engeren Sinn nur als *top-down*-Methode gelten, wenn bereits Nanopartikel aus dem Substrat herausgelöst werden. Basiert der Mechanismus jedoch auf einer Ionisierung und Verdampfung des Materials, mit anschließender Keimbildung und Wachstum der Nanopartikel, so ist die Nanopartikelentstehung wiederum ein *bottom-up*-Prozess. Die per Laserablation erzeugten Metallnanopartikel sind vor allem ligandenfrei und liegen als hochreines kolloidales System vor. Derartige Partikel eignen sich besonders für biologische Anwendungen, da das Dispersionsmedium keine Syntheserückstände enthält.^[36-38] Andererseits ist die Adressierung der Nanopartikelform sowie einer komplexeren Kern-Hüllenstruktur unter Anwendung dieses Syntheseverfahrens deutlich komplizierter durchzuführen als mithilfe einer nasschemischen *bottom-up-Strategie*. Per Laserablation wurden bereits Kern-Hülle-Strukturen ligandenfrei erzeugt.^[39] Mit Bezug auf die Formkontrolle konnten stäbchenförmige Goldnanopartikel durch Aggregation kleiner, sphärischer Goldpartikel hergestellt werden.^[40] Es gibt jedoch keine Hinweise darauf, dass Partikelformen wie Stäbchen, Dreiecksprismen, Kuben, Dodekaeder oder Tetraeder reproduzierbar in hoher Ausbeute per Laserablationsmethode ligandenfrei erreicht werden können.

Die Möglichkeiten zur *bottom-up-Synthese* von Nanomaterialien sind vielfältig. Gängige chemisch-physikalische Prozesse sind unter anderem Aerosolverfahren wie Flammenhydrolyse,^[41, 42] Sprühpyrolyse^[43-45] oder chemische Gasphasenabscheidungsverfahren,^[46, 47] Fällungsprozesse, Sol-Gel-Prozesse,^[48-50] Hydrothermal-Prozesse^[51-55] oder lichtinduzierte Prozesse.^[56-59]

Das dieser Arbeit zugrundeliegende *bottom-up-Verfahren* zur nasschemischen Nanopartikelherstellung verlangt die Anwesenheit eines Precursors (meist ein Metallsalz bzw. ein Metallkomplex), ein geeignetes Reduktionsmittel sowie ein Lösungsmittel. Gegebenenfalls ist die Anwesenheit eines Liganden zur Stabilisierung oder Formdirektion notwendig. Zunächst liegen Precursor und Ligand in Lösung vor. Durch Zugabe des Reduktionsmittels werden die

Metallionen des Precursors zu Metallatomen reduziert. Nach Überschreiten einer bestimmten Grenzkonzentration der Metallatome setzt die Nanopartikelnukleation ein. Eine detailliertere Ausführung des Nukleations- sowie des Wachstumsprozesses ist in *Abschnitt 3.2* gegeben. Mithilfe der nasschemischen Methode der Nanopartikelsynthese ist es bei richtiger Auswahl der Reaktionsparameter möglich, Partikelform und -größe regulär und reproduzierbar einzustellen.^[60] Die Motivation zur gezielten Ansteuerung einer gewünschten Nanopartikelform hat eine weit über ästhetische Gründe hinausreichende technische Bedeutung. Die Partikelform bestimmt die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Nanopartikel-systems und beeinflusst somit deren katalytisches, elektrisches und optisches Verhalten. Das sensorische Potential von Nanopartikeln mit einem Aspektverhältnis größer als 1 ist gegenüber dem sphärischer Partikel deutlich erhöht.^[61-66] Beispielhaft sind Partikelformen, welche aus eigenen Synthesen hervorgingen, in *Abbildung 1.3* gezeigt.

In den letzten 15 Jahren wurden viele Formen von Edelmetallnanopartikeln synthetisiert und in der Literatur vorgestellt. Die Formpalette reicht von Sphären über Würfel zu Kuboktaeder, Oktaeder, Tetraeder, regelmäßigen Bipyramiden, Dekaedern, Ikosaedern, dünnen Plättchen mit dreieckigem, sechseckigem oder kreisförmigem Umriss oder Stäbchen mit kreisförmigem, quadratischem, rechteckigem, fünf- oder achteckigem Umriss.^[60] Über eine galvanische Austauschreaktion und über gezieltes Herausätzen von Opfernanopartikeln, die dem edleren Metall als Kristallisationskeime dienen, können noch weit mehr regelmäßige Strukturen wie Nanoröhrchen oder Nanokäfige erzielt werden.^[67-72] Nanostrukturierte Materie, die nur aus dem Mantel oder den Kanten des geometrischen Körpers der Opferpartikel besteht und im Inneren einen Hohlraum oder einen porösen Kern aufweist, ist vor allem für Anwendungen wie gezielter Medikamententransport attraktiv.^[73] Bei Verwendung von Nanopartikeln aus plasmonischen Elementen, für medizinische Anwendungen bevorzugt aus Gold, ist in Kombination zum Medikamententransport im oberflächennahen Gewebe gleichzeitig eine hyperthermische Behandlung möglich. Bei der lokalen Hyperthermie werden durch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Wellenlängen aus dem nahen Infrarot (NIR) und entsprechend platzierten Goldnanopartikeln, die Zellen maligner Tumore auf 42 °C erwärmt und damit zerstört.^[74] Hierfür eignen sich im Besonderen Gold-

nanopartikel, die formbedingt im NIR-Bereich absorbieren. Dies gilt beispielsweise für Stäbchen mit großem Aspektverhältnis, Nanokäfige oder flache Goldnanodreiecksprismen.^[75]

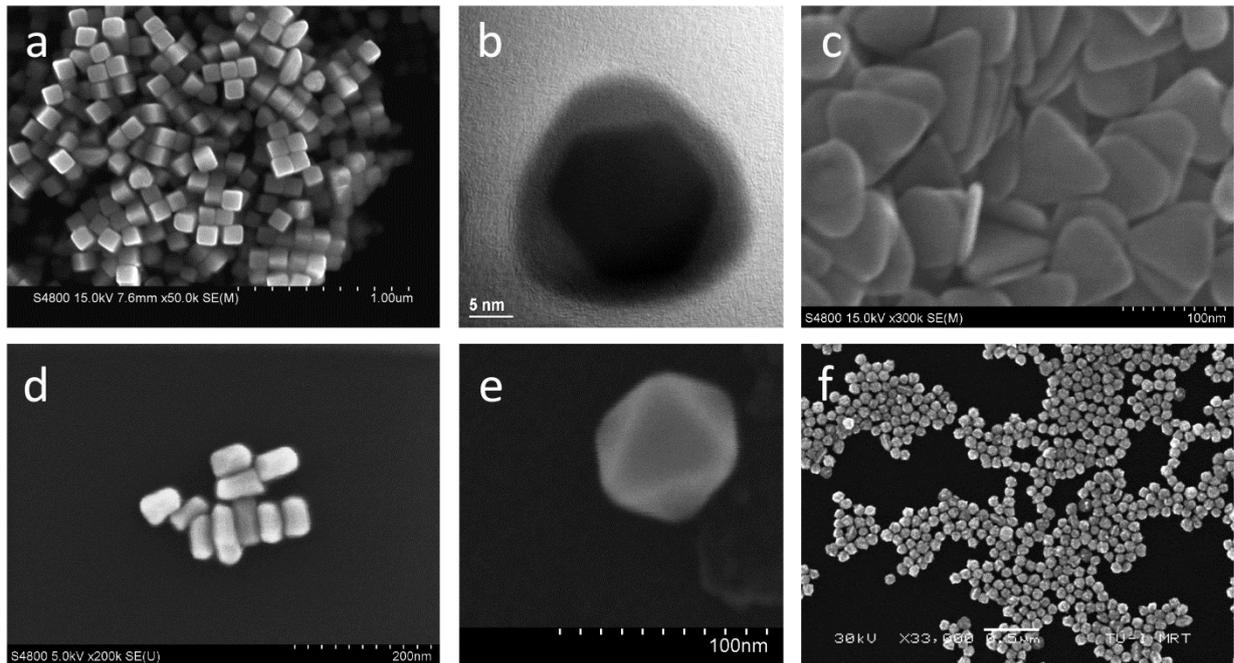


Abb. 1.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Edelmetallnanopartikeln verschiedener Formen und Strukturen. a) REM-Aufnahme von Goldnanokuben, b) TEM-Aufnahme eines Gold/Silber-Kern-/Hülle Nanopartikels, c) REM-Aufnahme von Silbernanodreiecksprismen, d) REM-Aufnahme von Goldnanostäbchen, e) REM-Aufnahme eines Goldnanooktaeders, f) REM-Aufnahme von Gold/Silber/Gold-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln. Mit Ausnahme von den in d) gezeigten Stäbchen wurden alle abgebildeten Edelmetallnanopartikel mikrofluidisch synthetisiert.

Auch für biosensorische Anwendungen^[76-78] oder für oberflächenverstärkte Infrarot-Spektroskopie^[79-82], oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie^[14, 79, 83, 84] (SERS) oder als optische Nanoantennen^[85-88] für die Kurzzeitspektroskopie sind formanisotrope plasmonische Nanopartikel oder Nanopartikel mit ausgeprägten Spitzen und Kanten, wie beispielsweise Nanodreiecksprismen, von großem Interesse. Diese spezielle Eignung ist vordergründig auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen ist die über ein äußeres Feld induzierte lokale Oberflächenplasmonenresonanz mit einer starken, lokalen Verstärkung des Nahfeldes verbunden. Diese Feldverstärkung an der Partikeloberfläche, welche genau in den Bereichen hoher Ladungsträgerdichte auftritt, ist ihrerseits wieder geometrieabhängig. Gerade an Spitzen und Kanten von Nanopartikeln ist die Feldstärke des Nahfeldes um ein großes Vielfaches

erhöht.^[89-91] Zum anderen ist die spektrale Lage der Langachsenmode der Plasmonenresonanz bei Nanopartikeln mit großem Aspektverhältnis deutlich nach Rot verschoben. Dies ist für sensorische Anwendungen vorteilhaft, da bei Energien oberhalb von 3,87 eV (320 nm; Silber) oder 2,45 eV (506 nm; Gold) materialspezifische Interbandübergänge signifikant zur Absorption beitragen und zur Dämpfung des Partikelplasmons führen.^[92] Absorptionsmoden kolloidalen Edelmetallnanopartikel, deren Maxima im spektralen Bereich oberhalb von 550 nm liegen, sind plasmonischen Ursprungs und nicht durch Inter- oder Intra-bandübergänge gedämpft, haben einen größeren Wirkungsquerschnitt als Kurzachsenmoden und reagieren deutlich sensitiver auf Änderungen in der Partikelumgebung oder elektrischer Einflussgrößen. Eine ausführliche Schilderung der physikalischen Grundlagen der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz ist in *Abschnitt 2.1* gegeben.

Eine regelmäßige Nanopartikelform wie beispielsweise Nanokuben, -tetraeder, -oktaeder oder Nanostäbchen mit rechteckigem oder oktagonalem Querschnitt setzt ein regelmäßiges Kristallgitter voraus. Die genannten Formen entspringen einem einkristallinen Nanopartikelwachstum und entsprechen den charakteristischen Formen einkristalliner Nanopartikel aus Metallen, welche im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisieren. Der Nanoeinkristall ist bezogen auf die plasmonischen Eigenschaften vorteilhaft, da das Partikelplasmon nicht durch Streuung an Gitterfehlstellen, welche in polykristallinen Nanopartikeln in großer Zahl zu erwarten sind, zerfallen kann. Die größere Lebensdauer des Partikelplasmons im einkristallinen Nanopartikel führt zu einer schmalen Halbwertsbreite der Absorptionsbande. Dies ist vor allem für Anwendungen interessant, welche auf den plasmonischen Eigenschaften basieren und Nanopartikel mit Durchmessern oberhalb von ca. 60 nm verlangen. Eine solche Anwendung ist die Einzelpartikelspektroskopie, deren experimentelle Basis ein optisches Mikroskop mit Durchlicht-Dunkelfeld-Beleuchtung ist.^[93, 94]

Neben der geometrischen Form bestimmen auch die Zusammensetzung und die innere Struktur der Nanopartikel deren physikalische Eigenschaften. Interessante Systeme sind in diesem Zusammenhang Kern/Hülle- oder Kern/Mehrfachhüllen-Nanopartikel. Eine gezielte Auswahl der Materialien für Partikelkern und -hülle eröffnet die Möglichkeit zur Synthese von Nanomaterialien mit einstellbaren physikalischen Eigenschaften, da sich durch die Kombination der Materialien auch deren Eigenschaften überlagern. Somit können Funktionalitäten entstehen, die mithilfe eines reinen Materials nicht realisierbar wären. Aus der Literatur

sind verschiedene Kern/Hüllen-Nanopartikelsysteme bekannt. Ein Schwerpunkt liegt beispielsweise auf Strukturen mit dielektrischem Kern und plasmonischer Hülle. Die optische Antwort solcher Partikelsysteme wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv untersucht, und es konnte gezeigt werden, dass das Plasmonenresonanzverhalten stark durch die Gegenwart des dielektrischen Kerns beeinflusst wird.^[95-98] Im Gegensatz zu soliden Nanosphären kann hier die spektrale Lage der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit des Kerndurchmessers und der Hüllendicke vom ultravioletten bis in den nahen infraroten Wellenlängenbereich durchgestimmt werden. Ebenfalls interessant ist eine Umkehrung der Struktur. Es konnte gezeigt werden, dass sich Nanopartikel mit einem Kern aus Silber und einer dünnen Hülle aus Siliziumdioxid in biologischer Umgebung als Sensorpartikel verwenden lassen. Silberionen und Silbernanopartikel zeigen eine bekannte, stark antimikrobielle Wirkung. Die nanometerdünne Glashülle verhindert das Herauslösen von Silberionen aus dem Ag₀-Kristall der Kern-Nanopartikel und ermöglicht so die Ausnutzung des gegenüber Goldpartikeln gleicher Größe sowohl in Streu- als auch in Absorptionsbanden stark vergrößerten Wirkungsquerschnitts der optischen Antwort von Silbernanopartikeln.

Ein interessantes Beispiel für die Generierung außergewöhnlicher Materialeigenschaften durch den geschickten Aufbau von Kompositnanopartikeln sind Kern/Hülle-Systeme mit einem Kern aus Wüstit (Eisen(II)-oxid) und einer Hülle aus Gold.^[99, 100] Diese Partikel zeigen sowohl magnetische als auch plasmonische Wechselwirkung, was sie zur optischen Adressierung magnetfeldinduzierter Vorgänge prädestiniert.

Bezogen auf die Einstellbarkeit der optischen Antwort sind ebenfalls binäre Kern/Hüllen-Nanopartikel, aufgebaut aus zwei plasmonischen Elementen, von Interesse. Gold/Silber-Kompositpartikel verschiedener Größen, Formen und Zusammensetzungsverhältnisse wurden untersucht und der Literatur zugänglich gemacht.^[101-103] Die Besonderheit an diesen Strukturen ist, dass bei geeigneter Wahl der Parameter für Kerndurchmesser und Hüllendicke, beide Edelmetalle zum optischen Spektrum beitragen. Dadurch kann die chemische Inertheit von Gold mit dem ausgeprägten optischen Wirkungsquerschnitt von Silber kombiniert und die Gestalt sowie die Lage der Absorptionsbande im optischen Spektrum variiert werden. Diese einstellbaren kollektiven Eigenschaften von zusammengesetzten Nanopartikeln mit mindestens einer plasmonischen Komponente ermöglichen deren Einsatz in zahlreichen Anwendungsfeldern wie medizinischen bildgebenden Verfahren,^[104, 105] optoelektroni-

schen Schaltungen,^[106, 107] Krebstherapie,^[108-110] Biolabelling, als SERS-Substrate^[83, 111, 112] oder Biosensoren,^[113, 114] zur Wasseraufbereitung^[115] oder in Gassensoren.^[116] Auch ist die katalytische Aktivität von zusammengesetzten Nanopartikeln gegenüber der der monometallischen Gegenstücke deutlich erhöht.^[117, 118]

Die nanopartikelbasierte heterogene Katalyse ist ein weites Forschungsgebiet, welches seit Dekaden parallel zu den anderen angesprochenen Teilgebieten der Nanotechnologie intensiv und vielfach erforscht wird. Bei der heterogenen Katalyse werden kleine Goldcluster, deren Durchmesser bevorzugt unterhalb von 2 nm liegen, derart auf einem geeigneten oxidischen Trägermaterial immobilisiert, dass eine hinreichend große Oberflächenbedeckung des Supportmaterials erzielt wird. Goldnanopartikel mit Durchmessern von 2 nm oder kleiner sind nicht mehr chemisch inert, sondern fungieren auf der Oberfläche der Trägermaterialien als hochreaktive, katalytische Zentren. Entscheidend für die hohe Reaktivität dieser Katalysatorstrukturen ist der oben bereits angesprochene Aspekt des Verhältnisses zwischen Oberflächen- und Volumenatomen. Ein Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 2 nm besteht unter Voraussetzung der kubisch dichtesten Raumfüllung aus 247 Goldatomen, von denen 142 (57 %) an der Oberfläche des Partikels liegen. Verkleinert sich der Durchmesser der Goldpartikel auf 1,2 nm, sinkt die Anzahl der Goldatome im Cluster auf 53. Der Anteil an Oberflächenatomen beträgt dann 96%. Die Oberflächenatome des Nanopartikels sind koordinativ und elektronisch ungesättigt. Die räumliche Einschränkung bei sehr kleinen Metallpartikeln bewirkt abermals eine Diskretisierung der Energieniveaus in Valenz- und Leitungsband. Für Gold wurde gefunden, dass ein Metallcluster aus 55 Atomen den Grenzbereich zwischen Nanopartikel und Molekül darstellt.^[119] Diese Änderungen der elektrischen Eigenschaften ändern die Reaktivität der Partikel signifikant. Das Ablaufen thermodynamisch möglicher, chemischer Reaktionen wird durch Ionisierungspotentiale, Elektronenverschiebungen und Elektronendichten initiiert, und es wurde gezeigt, dass das Ionisierungspotential bei Metallclustern mit abnehmender Größe steigt.^[120, 121] Dadurch ist es möglich, neue, für eine effiziente Katalyse notwendige Reaktionspfade zu erschließen. Arbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe zum Thema nanopartikelkatalysierter organischer Synthesen berichten über den erfolgreichen Einsatz von kleinen, auf Aluminiumoxid immobilisierten Goldnanopartikeln zur Feinchemikaliensynthese. Mittels eines zweistufigen, kontinuierlichen Mikrodurchflussverfahrens und dem Einsatz des heterogenen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}_0$ -Katalysators konnten Reaktionen

zur Synthese von Propargylamin-Derivaten und verschiedenen Polypyridin-Liganden mit einer signifikanten Prozessintensivierung katalysiert werden.^[122-124] In diesem System gelang es unter anderem, Reaktionszeiten von 24 Stunden auf 30 Minuten zu verringern. Neben der effizienten Katalysmethode war der Einsatz der Mikroreaktionstechnologie maßgeblich entscheidend für den Erfolg der Arbeiten. Der folgende Abschnitt dieser Arbeit erläutert eingehend die Vorteile der Mikroreaktionstechnologie zugunsten der Nanopartikelsynthese.

1.3 Mikrofluidsegment-basierte Nanopartikelsynthese

Die Mikroreaktionstechnik ist eine Verfahrenstechnologie, die aufgrund extrem verkleinerter geometrischer Abmessungen von Reaktorstrukturen und Analyseschnittstellen und den sich daraus ergebenden spezifischen Vorteilen bei der Prozessführung für chemische, verfahrenstechnische und pharmazeutische Anwendungen sowohl für die Forschung als auch im industriellen Bereich von großem Interesse ist. Die ersten Patente für Mikroreaktoren wurden bereits in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts eingereicht.^[125] Jedoch setzte der aktuelle Trend zur Miniaturisierung in der chemischen Verfahrenstechnik erst mit dem Aufkommen der Mikroelektronik und -mechanik vor wenigen Dekaden ein. Mikroreaktoren bestehen aus mikrostrukturierten Reaktionskanälen in einer Matrix, welche aus Glas, Keramik, verschiedenen Kunststoffen, Silizium oder rostfreiem Stahl bestehen kann. Je nach Komplexität des Systems und Länge der Reaktorstruktur haben Mikroreaktionsmodule Abmessungen im Bereich von einigen Millimetern bis hin zu einigen Zentimetern. Die Gestaltungsmöglichkeiten für ein Mikroreaktionsmodul sind vielfältig. Die individuellen Anforderungen des geplanten Verfahrens oder der zu leistenden Synthese können beim Design des Reaktors zugunsten einer zu erwartenden Prozessintensivierung berücksichtigt werden. Verschiedene Arbeitsgruppen in staatlichen oder halbstaatlichen Forschungseinrichtungen sowie forschende Unternehmen beschäftigen sich mit dem Entwurf, der Optimierung und der Charakterisierung von Mikroreaktionssystemen. Die Literatur wird durch verschiedene wissenschaftliche Fachzeitschriften mit hohen Zeitschriftenbewertungen bereichert, die in bis zu 24 Ausgaben pro Jahr erscheinen und deren angenommene Arbeiten thematisch ausschließlich die Miniaturisierung der Chemie, Biologie, Biotechnologie, Physik, Verfahrenstechnik und Materialwissenschaften behandeln.^[126]

Die Prozessintensivierung bei mikroreaktionstechnischen Syntheseführungen ist auf die großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisse aufgrund von Kanalquerschnitten im Submillimeterbereich zurückzuführen. Im Vergleich zu herkömmlichen Kolbenreaktoren oder Rührkesseln bieten Mikroreaktionskanäle um ein Vielfaches vergrößerte Stoff- und Energieaustauschflächen sowie kürzere Diffusionswege, wodurch die Effizienz der chemischen Reaktionen hinsichtlich Ausbeute und Selektivität gesteigert wird. Die Effizienz einer Synthese hängt ebenfalls von der Art der Kontaktierung der Eduktphasen ab. In Mikroreaktoren mit effektiven Mischstrukturen können Konzentrationsgradienten zugunsten einer einheitlichen Produktqualität vermieden werden. Große Energieaustauschflächen erlauben weiterhin eine einfache Steuerung der thermischen Bedingungen während der Synthese. Dies ermöglicht die mikroreaktionstechnische Handhabung von Tieftemperaturreaktionen oder stark exotherm ablaufenden Reaktionen.^[127-131] Aufgrund der kontinuierlichen Prozessführung und der hohen Mischgüte lassen sich kurze Verweilzeiten für ein definiertes Reaktandenvolumen im Reaktor realisieren. Die Verweilzeit sowie die chemischen Reaktionsparameter als auch die zugeführten Reaktandenvolumina lassen sich exakt und *in situ* einstellen. Die Antwort des Systems auf die veränderten chemischen Bedingungen erfolgt ebenso rasch, wodurch eine präzise Reaktionsführung gewährleistet ist. Verschiedene physikalische Analyseverfahren, beispielsweise spektroskopische Methoden, lassen sich in das Mikrosystem integrieren, wodurch die Mikroreaktionstechnik eine besondere Eignung für die Prozessoptimierung oder für Reaktions- und Parameterscreening bietet.^[132] Die Steuerbarkeit der chemischen und physikalischen Reaktionsbedingungen sowie die effiziente Reaktandenmischung ermöglichen die Unterdrückung von unerwünschten Nebenprodukten während der Synthese, insbesondere bei mehrstufigen Synthesen oder katalysierten Reaktionen.^[133, 134] Ein geschlossenes Mikrodurchflusssystem stellt nur geringe Anforderungen an die Umgebungsbedingungen bei gleichzeitig hoher Betriebssicherheit. Kleine Reaktionsvolumina ermöglichen die Handhabung giftiger oder explosiver chemischer Substanzen. Zukünftige Mikroreaktionssysteme sollen dem industriellen und akademischen Anwender neben einer komplexen Prozessanalytik zur Generierung kinetischer und mechanistischer Daten auch zusätzliche Funktionalitäten bieten. Beispielsweise führen veränderte physikochemische Eigenschaften der Oberflächen der inneren Reaktionskanäle zu gezielten physikalischen und chemischen Wechselwirkungen, die zur Prozessintensivierung als auch zur Widerstandsfä-

higkeit der Reaktoren gegenüber stark oxidierender oder reaktionsfähiger Stoffe beitragen.^[135]

Die genannten Vorteile unterstreichen das Potential der Mikroreaktionstechnik zur ressourcen- und umweltfreundlichen Synthese von Feinchemikalien auch im industriellen Maßstab. Nach geleisteter Optimierung der Reaktionsbedingungen im Mikrodurchflusssystem ist kein *Scale-Up-Verfahren* notwendig, um die Synthese vom Labormaßstab in den gewünschten Industriemaßstab zu transferieren, wie es konventionelle Verfahren in Verbindung mit Optimierungsschritten für jedes vergrößerte Reaktorvolumen erfordern. Eine Vergrößerung des Produktionsumfangs erreicht man in der Mikroreaktionstechnik durch das parallele Betreiben identischer Mikroreaktoren.^[132]

Neben der Feinchemikaliensynthese erwies sich die mikrofluidische Syntheseführung auch für Fällungs- und Polymerisierungsreaktionen als vorteilhaft. Nanopartikel eines großen Materialspektrums wurden bereits in Mikroreaktoren synthetisiert. Aus der Literatur sind Arbeiten über die kontinuierlich geführte mikroreaktionstechnische Herstellung homogener Nanopartikel aus halbleitenden oder oxidischen Materialien,^[136-139] anorganischen dielektrischen Materialien,^[140-143] Metallen,^[144] Edelmetallen,^[145-148] Polymeren,^[149, 150] Biopolymeren^[151, 152] und anorganischen molekularen Materialien bekannt. Dank der regelmäßigen und reproduzierbaren Kontaktierung der Eduktströme und den hohen Mischraten der Mikroreaktionstechnik eignet sich die Methode ebenfalls für die Herstellung von Nanomaterialien mit komplexer innerer Struktur.^[153] Multiskalige Partikel mit räumlichen Abmessungen im Mikrometerbereich und nanopartikulärer oder molekularer innerer Struktur oder Janus-Partikel, bestehend aus zwei chemisch voneinander unterscheidbaren Bereichen, die entweder aus zwei Materialien zusammengesetzt sind oder eine verschiedene Oberflächenfunktionalisierung tragen, wurden bereits mikrofluidisch erzeugt.^[154-158]

Die Syntheseführung einer Fällungsreaktion im kontinuierlichen Mikrodurchflussreaktor eröffnet neben den vielfältigen Vorteilen auch Problemstellungen, an deren Überwindung der Erfolg der Synthese gebunden ist. Gerade aufgrund der großen fluidberührenden Oberflächen im Mikroreaktor ist bei der Synthese kolloidaler Edelmetallnanopartikel in hydrophilen Kanälen die wandinduzierte Keimbildung eine Ursache nicht regulären Verhaltens hinsichtlich Teilchengrößenverteilung, Ausbeute, Ablagerung von Material an den Reaktorwän-

den und schließlich der Blockierung des Mikrokanals. Experimente zur nasschemischen Goldnanopartikelsynthese in *Glas/Silizium/Glas-split-and-recombine-Mikromischern* zeigten, dass die Keimbildung bevorzugt an der Reaktorwand initiiert wird. Das Wachstum der durch Chemisorption an die Kanalwand gebundenen Goldkeime wurde durch die kontinuierlich nachströmenden Reaktanden unterstützt. Um die Ausbildung einer so entstehenden unerwünschten Schicht oder Blockierung im Reaktorkanal zu verhindern, ist es notwendig, eine Hydrophobierung der hydrophilen Kanalwände beispielsweise durch Silanisierung zu erwirken.^[1] Die durch die Silanisierung erreichte Hydrophobierung kann im Verlauf der Durchflusssynthese kolloidaler Edelmetallnanopartikel jedoch wieder verloren gehen, was eine Wiederholung des Silanisierungsvorgangs notwendig macht. Eine Alternative für die Nanopartikelsynthese stellt die Verwendung von Mikroreaktoren aus hydrophoben Materialien, beispielsweise perfluorierten Polymeren, dar. Ein weiterer kritischer Aspekt der kontinuierlichen Einphasenströmung ist die Ausbildung eines laminaren Geschwindigkeitsprofils. Die parabolische Geschwindigkeitsverteilung $\vec{v}(\vec{r})$, wie in Abbildung 1.4 gezeigt, wirkt sich negativ auf die Teilchengrößenverteilung der im Mikrokanal entstehenden Nanopartikelprobe aus. Aufgrund der Reibungskraft zwischen Fluid und Kanalwand gilt für Nanopartikel, welche in einem Volumenelement nahe der Reaktorwand entstehen, eine höhere Verweilzeit als für Nanopartikel, welche in der Kanalmitte entstehen. Mit zunehmender Reaktorlänge wächst der Einfluss dieser Verweilzeitverteilung auf die Teilchengrößenverteilung, da für randnahe Nanopartikel ein größeres Zeitintervall für das Wachstum resultiert als für achsennahe. Ein weiterer signifikanter Nachteil der laminaren Strömung für schnell ablaufende, chemische Reaktionen ist die mangelhafte Durchmischung innerhalb der Strömung. Das Fluid strömt in Schichten, zwischen welchen nur langsame Durchmischung durch Diffusion stattfindet.

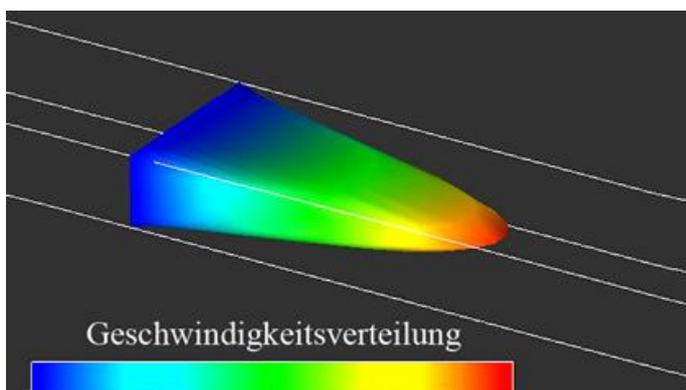


Abb 1.4: Parabolische Geschwindigkeitsverteilung in einem Kanal mit rechteckigem Querschnitt mit den Werten 0 an den Kontaktpunkten zur Reaktorwand und \vec{v}_{max} in der Mitte. Die Ausprägung der fluidischen Dispersion steigt mit zunehmender Flussrate.

(Abbildung: Paul Yager, University of Washington,
<http://faculty.washington.edu/yagerp/>)

Dies führt zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten, welche die Homogenität des Partikelensembles herabsetzen oder zur Agglomeration der Nanopartikel führen können. Diese Schwierigkeiten können durch eine Syntheseführung in einer heterogenen Zweiphasenströmung überwunden werden.^[159] Die tropfenbasierte Mikrofluidik ist innerhalb der Mikroreaktionstechnik ein eigenes, intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Die Kompartimentierung der Reaktandenlösung kann auf unterschiedliche Weise, mit verschiedenen Bauteilen oder Methoden erfolgen.^[160-170] Aus der Literatur sind verschiedene Zweiphasenströmungen wie flüssig-gas, flüssig-flüssig-gas oder flüssig-flüssig bekannt. Im Nachfolgenden werden ausschließlich flüssig-flüssig Zweiphasenströmungen behandelt.

Wenn zwei nicht mischbare Flüssigkeiten in einem Reaktionskanal derart vereinigt werden, dass der Durchmesser der zur Kugel relaxierten, kompartimentierten Phase geringfügig größer als der Durchmesser des Mikrokanals ist, entsteht eine ideale Pfropfenströmung, welche in der Literatur mit dem Begriff „mikrosegmentierter Fluss“ bezeichnet wird. Einen geordneten Transport der Mikrofluidsegmente wie in Abbildung 1.5 gezeigt, erreicht man durch die Zuführung wässriger Reaktandenlösungen in ein organisches Trägermedium. Als Trägersubstanz können Silikonöle, höhere Alkane oder perfluorierte Alkane verwendet werden, wobei letztere aufgrund ihrer Reaktionsträgheit und Ungiftigkeit im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt wurden.

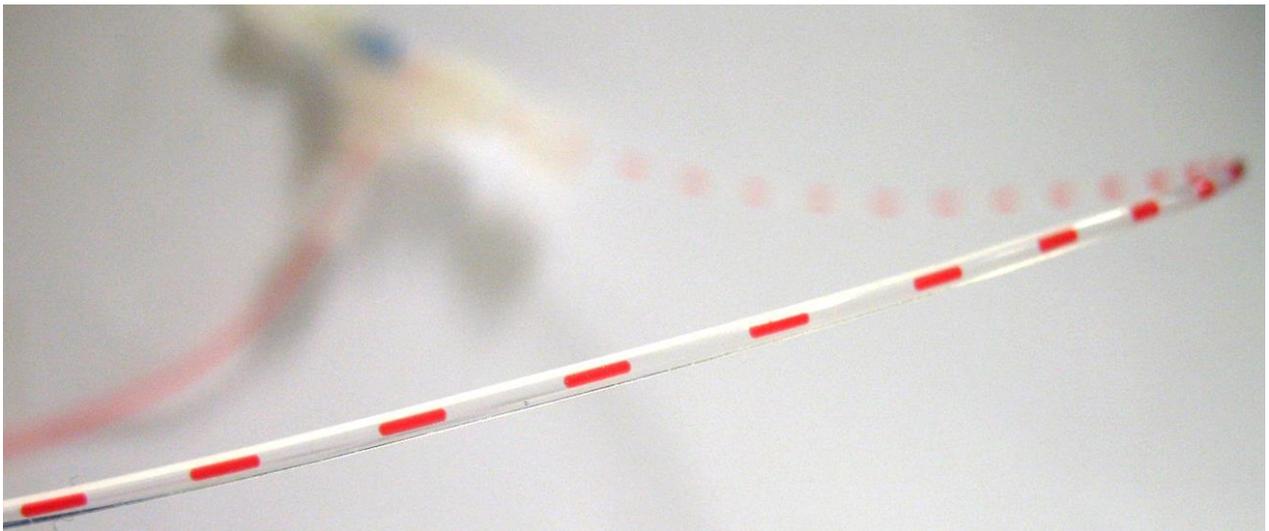


Abb. 1.5: Mikrofluidsegmente einer gefärbten wässrigen Lösung in einem FEP-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm. Die Segmente haben eine Länge von etwa 4 mm. Damit beträgt das Gesamtvolumen des Tropfens etwa 800 nL.

Durch die Verwendung von Reaktorschläuchen aus perfluorierten Polymeren sind die chemischen Eigenschaften des Trägermediums den Eigenschaften der Reaktorwände derart gut angepasst, dass durch eine gleichmäßige Benetzung der Kanalwand mit der Trägersubstanz der Kontakt zwischen wässrigem Segment und Reaktorwand verhindert wird. Die individuellen Mikrofluidsegmente verhalten sich jeweils wie abgeschlossene Reaktionsräume, zwischen denen kein Stoff- oder Energieaustausch stattfinden kann. Wird die Eduktlösung anstatt im kontinuierlichen Strom in wohlseparierten Kompartimenten durch den Mikrokanal transportiert, so gilt für jedes Volumenelement eines Segmentes dieselbe, von der Reaktorlänge unabhängige Verweilzeit. Des Weiteren bietet der mikrosegmentierte Fluss einen deutlichen Vorteil bezogen auf die Mischeffizienz des Verfahrens. Die Unterdrückung des laminaren Strömungsprofils durch die Kompartimentierung wird durch eine segmentinterne Konvektion ausgeglichen, die die Grundlage einer effizienten Eduktdurchmischung ist. Eine detaillierte Erklärung der segmentinternen Konvektion und deren vorteilhafter Einfluss auf die Homogenität der in Mikrofluidsegmenten synthetisierten Nanopartikel ist in *Abschnitt 3.2* gegeben.

Verschiedene Partikelspezies wurden bereits erfolgreich in Mikrofluidsegmenten synthetisiert. Das Spektrum der Partikelformen, Materialien und Zusammensetzungen ist weit und beinhaltet unter anderem Metallnanostrukturen wie Goldnanokugelschalen,^[171] Goldnanostäbchen, Silbernanosphären, Silbernanodreiecksprismen oder Kupfernanopartikel. Weiterhin eignet sich die Methode zur Synthese anorganischer Nanokristalle wie Ferromangan-, Siliziumdioxid-, Bariumsulfat- und Bariumtitanatnanopartikel sowie Cadmiumselenid-*Quantum-Dots*. Die kontrollierte Proteinkristallisation gelang ebenfalls in Mikrofluidsegmenten.^[172, 173]

Die durch die zahlreichen Arbeiten zur Synthese von Nanomaterialien im mikrosegmentierten Fluss bestätigte Relevanz der Methode resultiert neben der Aussicht auf eine konstant hohe Partikelhomogenität auch aus der Möglichkeit zur direkten Überwachung der physikalischen Eigenschaften der kolloidalen Lösung durch Schnittstellen zur Einkopplung von kontaktfreien *in-situ*-Analyseverfahren im Mikroreaktionssystem. Optische Analysemethoden eignen sich sowohl zur Überwachung des Durchflussprozesses sowie der Segmentqualität als auch zur Analyse der optischen Eigenschaften der Nanopartikeldispersionen in den Fluidsegmenten. Bereits etablierte Verfahren sind Mehrkanal-Mikrodurchflussphotometrie und

-spektralphotometrie. Die spektrale Information der optischen Antwort kolloidaler Lösungen lässt sich über die Ankopplung von Lichtquelle und Detektor an das Mikrodurchflusssystem mithilfe von Lichtleitfasern leicht gewinnen.^[174, 175] Ergänzend dazu kann durch online-Fluoreszenzmessverfahren das Wechselwirkungsverhalten der segmentierten Lösungen mit Licht weiter spezifiziert werden.^[176, 177] Druck- und Temperatursensoren ermöglichen die Kontrolle der entsprechenden Prozessparameter.^[178] Der Einsatz von *in-situ*-Ramanspektroskopie ermöglicht einen Einblick in die stoffliche Zusammensetzung der Fluidsegmente.^[179-181]

Grundsätzlich bietet die Kombination aus tropfenbasierter Mikrofluidik und *in-situ*-Analyseverfahren der akademischen Forschung eine leistungsstarke experimentelle Plattform für die Suche nach neuen funktionalen Nanomaterialien. Dank der exakten Adressierbarkeit der Eduktkonzentrationen in den Fluidsegmenten durch Anpassung der individuellen Volumenströme der Eduktlösungen eröffnet sich die Möglichkeit zu kombinatorischen Parameterstudien in zwei oder mehr Dimensionen (siehe *Abschnitt 3.3*). Mit konventionellen Syntheseansätzen können diese kombinatorischen Experimente aufgrund der hohen Anzahl an Einzelversuchen und dem damit verbundenen Material- und Zeitaufwand nicht bewältigt werden. Die tropfenbasierte Mikrofluidik arbeitet mit Probenvolumina im nL-Bereich. Der Einfluss der automatisierten systematischen Veränderung der Segmentzusammensetzung und damit der chemischen Bedingungen während der Synthese auf die physikalischen Eigenschaften des Produkts kann *in situ* beobachtet werden. Mit dieser Methode können innerhalb weniger 10 Minuten mehrere 10 Einzelexperimente mit hoher Wiederholungszahl bei einem Gesamtverbrauch von wenigen Millilitern Eduktlösungen durchgeführt werden.^[182-184] Das beschriebene Verfahren wurde bereits erfolgreich für ökotoxikologische Screenings an geeigneten, im Segment kultivierten Modellorganismen angewandt.^[185] In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit zur Untersuchung der Kombinationswirkung mehrerer toxischer oder potentiell toxisch wirkender Substanzen hervorzuheben.^[175, 186, 187]

Bezüglich der systematischen Variation der physikalischen Eigenschaften von nanostrukturierter Materie während der Synthese ist die aktuelle Literaturlage wenig zufriedenstellend. Auffallend ist, dass bis auf wenige Ausnahmen Veröffentlichungen entweder Synthesemethoden oder Studien über die Änderungsmöglichkeiten der physikalischen Eigenschaften von Nanopartikelsystemen thematisieren. In den Arbeiten erfolgt entweder eine Beschreibung

des Herstellungsverfahrens oder eine Analyse des Antwortverhaltens des Partikelensembles auf Parameteränderungen ohne eine einhergehende Optimierung der Synthese. Um den Stand zur Lösung dieses Problems zu beschreiben, wurde ein *Review*-Artikel abgefasst, in welchem der aktuelle Stand der Forschung zum Thema „*Screening* der Nanopartikeleigenschaften während mikrofluidischer Synthesen“ behandelt wird.^[174]

1.4 Motivation und Zielstellung

Die Suche nach neuen Nanomaterialien und die Synthese von funktionalen, auf ihr Anwendungsfeld zugeschnittenen Nanopartikeln ist eine Herausforderung, die sowohl nach einer reproduzierbaren und gut kontrollierbaren Synthesemethode als auch nach einer material-, zeit- und energieeffizienten Bewältigung der hohen Anzahl an möglichen Parameterkombinationen, deren Testung zur Optimierung der Synthese notwendig ist, verlangt.

Die Synthese komplex strukturierter Nanomaterialien erfolgt stets in mehreren Prozessschritten. Ziel der Forschungsarbeit ist, prozessbestimmende Vorgänge wie die Nukleationskinetik während der Bildung der Kristallisationskeime und die Materialabscheidungsrate im Verlauf des Nanopartikelwachstums während der Synthese exakt kontrollieren zu können. Es existieren bereits verschiedene Protokolle zur Synthese plasmonischer Nanopartikel, die jedoch aufgrund der konventionellen Syntheseführung unumgänglich zu einer Teilchengrößenverteilung führen. Ziel der Untersuchung der Nanopartikelsynthese im Mikrofluidsegment-basierten Durchflusssystem ist es, festzustellen, ob mithilfe der effizienten Mischbedingungen im Fluidsegment schmalere Teilchengrößenverteilungen und bessere Ausbeuten an gewünschter Form und Zusammensetzung der Nanopartikel erreichbar sind. Es ist bekannt, dass die optischen Eigenschaften sensibel von Größe und Form der Nanopartikel abhängen. Daraus resultieren gerade für Anwendungen wie biologische, chemische oder molekularbiologische Screeningverfahren, deren Messprinzip auf der Auslese kleiner Resonanzwellenlängenverschiebungen basiert, hohe Anforderungen an das Partikelensemble hinsichtlich kleinstmöglicher Größenverteilungsbreite und größtmöglicher Formausbeute, um schmalbandige Absorptions- oder einheitliche Streuspektren zu gewährleisten. Jeder Syntheseschritt wird durch die Konzentrationsverhältnisse der involvierten Edukte, die Reaktionstemperatur, den pH-Wert, die Flussrate und weitere Reaktionsparametern bestimmt. Bereits

kleine Variationen dieser Parameter haben deutliche Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Produkts.^[188-190] Es soll gezeigt werden, dass unter Verwendung eines tropfenbasierten Mikrodurchflusssystemes sowohl reproduzierbare Nanopartikelsynthesen als auch gezielt exakte Variationen der physikalischen Eigenschaften möglich sind.

Partikelsysteme mit gleichartigen physikalischen Eigenschaften der Einzelpartikel ermöglichen weiterhin Untersuchungen zur Aufklärung der physikalisch-chemischen Natur eines Kolloids. Ein monodisperses Partikelsystem reagiert als chemische Spezies einheitlich auf Änderungen der Umgebungsbedingungen oder auf die Gegenwart eines Effektors. Das Ziel solcher Studien an sensitiven, einheitlichen Partikelsystemen ist es, neue Aussagen über die Eigenschaften mesoskopischer Materie treffen zu können.

Die tropfenbasierte Mikroreaktionstechnik ist aufgrund sehr kleiner Reaktionsvolumina und der damit verbundenen Minimierung der einzusetzenden Stoffmengen, der großen Energie- und Stoffaustauschflächen, der effizienten Mischbedingungen, der Möglichkeit zur Änderungen der Prozessparameter während der Synthese in Verbindung mit einer schnellen Antwort des Systems sowie der Integrierbarkeit von *in-situ*-Analysen der optischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts ein vielversprechender verfahrenstechnischer Ansatz zur Synthese von Nanomaterialien. Ziel ist es, zum Zweck eines kombinatorischen Parameterscreenings eine optische *in-situ*-Analytik in das Mikrodurchflusssystem zu integrieren und zu zeigen, dass in einem einzigen mikrofluidischen Durchlauf ein mehrdimensionaler Konzentrationsraum untersucht und der Einfluss der automatisch variierten Eduktkonzentrationsverhältnisse auf die physikalischen Eigenschaften des jeweils gewählten Nanopartikelsystems analysiert werden kann.^[162, 191, 192]

Zu Beginn der Arbeiten gab es in der Literatur keine Aussagen über die Vorteilhaftigkeit der segmentbasierten Syntheseführung im Mikrodurchflusssystem zur Herstellung binärer Kern/Mehrfachhüllen-Edelmetallnanopartikel, einkristalliner Goldnanopartikel oder Silbernanodreiecksprismen. Weiterhin war zu diesem Zeitpunkt noch kein Verfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe eine exakte Einstellung der Partikelgröße und somit der optischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen bei jeweils gleichzeitig homogenen Ensembleeigenschaften möglich ist. Die im Rahmen der Arbeiten erbrachte Realisierung kombinatorischer Para-

meterscreenings während der Synthese verschiedener Nanopartikelsysteme war zuvor ebenfalls unbekannt.

1.5 Aufgaben

Aus der in *Abschnitt 1.4* beschriebenen Nachfrage nach homogenen Nanomaterialien, deren physikalische Eigenschaften – einer potentiellen Anwendung der Partikel entgegenkommend – in einem weiten Bereich wahlfrei einstellbar sein sollen sowie der in *Abschnitt 1.4* formulierten Zielstellung, ergeben sich die dieser Arbeit zugrundeliegenden Aufgaben wie folgt:

Eine experimentelle Plattform, bestehend aus den erforderlichen mikroreaktionstechnischen Komponenten, welche dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, muss konzipiert und aufgebaut werden. Dies beinhaltet die Auswahl eines Spritzenpumpensystems, der Reaktor- und Schlauchverbindungsmaterialien, der Geräte zur Steuerung der Reaktionstemperatur im Reaktorschlauch sowie der Technik zur optischen *in-situ*-Analyse. Der fluidführende Teil des Durchflussreaktors soll mit wenig Aufwand an die jeweiligen Anforderungen der individuellen Synthesevorhaben angepasst werden können.

Mithilfe des Mikrodurchflusssystems müssen regelmäßige, adressierbare Segmentsequenzen erzeugt werden können. Es muss gezeigt werden, dass die Zugabe von Reaktandenlösungen in bereits erzeugte Mikrofluidsegmente während des gesamten Durchflussprozesses exakt und reproduzierbar verläuft.

Die Auswahl der zu untersuchenden Nanopartikelsysteme soll sowohl komplex zusammengesetzte Partikel als auch formanisotrope Nanopartikel mit einstellbaren Aspektverhältnissen oder Partikel mit regulärer Kristallstruktur und gleichmäßigem Kristallgitter berücksichtigen.

Es muss geprüft werden, ob sich die zur Herstellung der ausgewählten Partikelsysteme notwendigen Syntheseschritte in das Mikrodurchflusssystem übertragen lassen.

Neben der *in-situ*-Analyse im Reaktionssystem müssen weitere *offline*-Analysemethoden zur Charakterisierung der Edelmetallnanopartikel ausgewählt werden. Die Aussagekraft der Analysemethoden bezüglich der Ensembleeigenschaften muss kritisch eingeschätzt werden. Die Messparameter der einzelnen Methoden müssen auf die Charakteristika der verschiedenen Nanopartikelsysteme angepasst werden.

Eine kritische Analyse der physikalischen Eigenschaften des Partikelensembles nach jedem Reaktionsschritt soll eine Aussage über die Vorteilhaftigkeit des tropfenbasierten Mikrodurchflussverfahrens für jede Synthesestufe erlauben.

Es wird eine Modellentwicklung zur Erklärung interessanter Befunde, die während der Forschungsarbeit an den Nanopartikelsystemen aufgrund der Einstellbarkeit der Ensembleeigenschaften erreicht werden können, erwartet.

Ein Verfahren zur automatisierten Adressierung der Konzentrationsverhältnisse der Reaktanden soll konzipiert und umgesetzt werden. Hier wird erwartet, dass in einem einzigen mikrofluidischen Synthesedurchlauf ein zweidimensionaler Parameterraum in diskreten Stufen durch voneinander unabhängige Variation der Konzentrationen zweier Eduktlösungen vollständig abgedeckt werden kann.

Es muss eine robuste, optische *in-situ*-Analyse in das Durchflusssystem integriert werden, mit deren Hilfe stoffspezifische Daten während des Durchflussprozesses ausgelesen und gespeichert werden können.

Als Ergebnis der Arbeit wird eine Aussage über die Möglichkeit zur präzisen Einstellung der physikalischen Eigenschaften der Edelmetallnanopartikelsysteme während der Synthese in Mikrofluidsegmentsequenzen erwartet. Weiterhin wird der Nachweis der vorteilhaften Syntheseführung im segmentbasierten Mikroreaktionssystem durch Optimierung der Ensemblehomogenität verschiedener Nanopartikelsysteme erwartet.

2 Theoretische Grundlagen und Modelle

2.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Wie in Kapitel 1 erwähnt, beruhen viele Anwendungen der Edelmetallnanopartikel auf einer aktiven Einflussnahme auf die spektrale Lage der Plasmonenresonanz. Eine Beeinflussung der spektralen Position der Plasmonenresonanzlage wird durch eine Änderung der Nanopartikelgröße, der Materialzusammensetzung der Nanopartikel, der Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums, der Dichte der freien Elektronen im Leitungsband oder der Partikelform erreicht. Zunächst soll auf die grundsätzliche, physikalische Beschreibung lokalisierter Oberflächenplasmonen eingegangen werden, um im Weiteren den Einfluss der oben genannten Parameter auf die Lage und Gestalt der resultierenden Spektren erklären zu können. Mit Kenntnis dieser Abhängigkeiten lassen sich Unterschiede der spektralen Bandbreiten, bathochrome oder hypsochrome Verschiebungen der Resonanzlagen erklären oder abschätzen, ob die individuellen Partikel des Teilchenensembles eine Formanisotropie aufweisen.

Der Begriff „Plasmon“ bezeichnet in physikalischen Betrachtungen ein bosonisches Quasiteilchen, mit dessen Hilfe periodische, quantisierte Ladungsträgerdichteschwankungen beschrieben werden. Lokalisierte Oberflächenplasmonen, in der Literatur auch Partikelplasmonen genannt, sind unbewegliche Oberflächenplasmonen in Form von nicht-propagierenden Feldüberhöhungen an der Oberfläche von Metallnanopartikeln (Abbildung 2.1.1). In spektralphotometrischen Experimenten wird die Wechselwirkung von Licht und Metallen gemessen. Wie in vorhergehenden Abschnitten erwähnt, weisen die Edelmetallnanopartikel bezüglich der physikalischen Eigenschaften deutliche Unterschiede zu makroskopischen Festkörpern derselben Elemente auf. Die Anregung von Partikelplasmonen kann nur stattfinden, wenn die Ausdehnung des Nanopartikels deutlich kleiner ist als die Wellenlängen sichtbaren

Lichts. Die Eindringtiefe elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von 500 nm beträgt bei Gold 43 und bei Silber 25 nm. Wird die Wellenlänge der Strahlung auf 300 nm reduziert, beträgt die Eindringtiefe in Gold 25 nm und in Silber 48 nm.^[193]

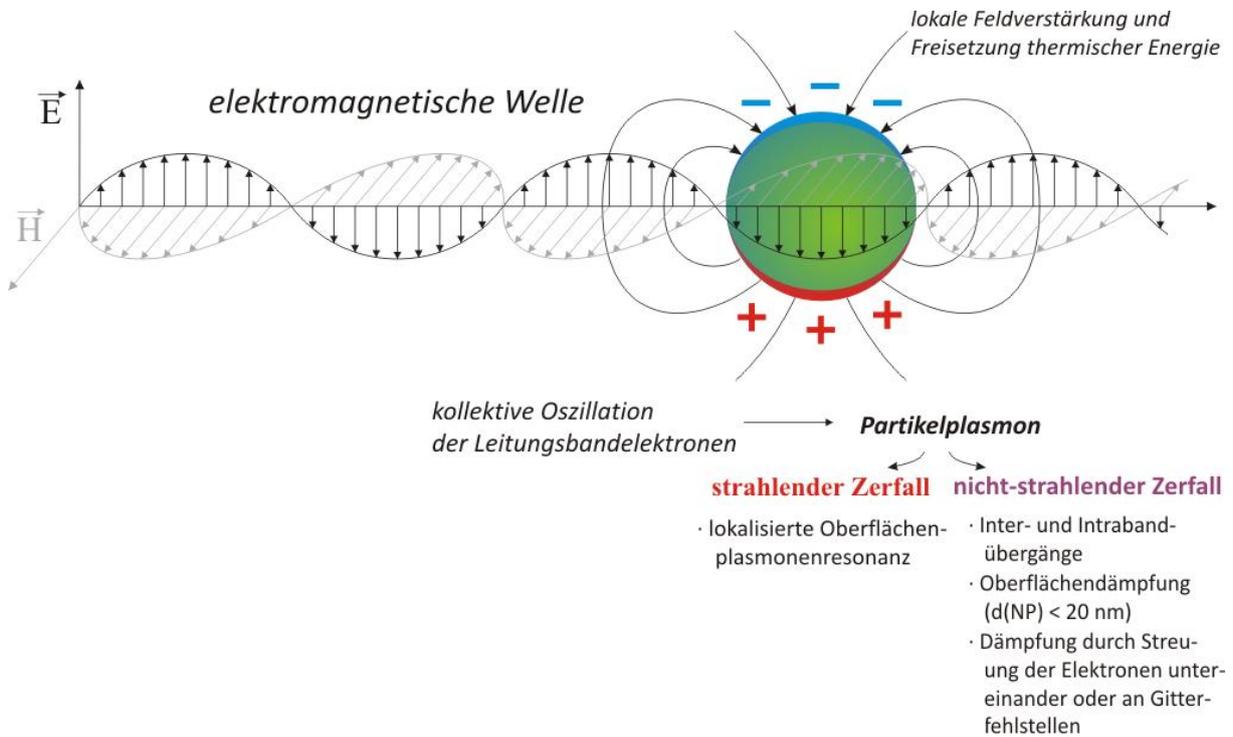


Abb. 2.1.1: Skizze zur Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen durch induzierte Ladungsträgerdichteschwankungen im Edelmetallnanopartikel sowie häufige Zerfallskanäle des Partikelplasmons.

Aus der Literatur sind makroskopische und quantenmechanische Ansätze zur theoretischen Vorhersage von Absorptions- oder Streuspektren der Edelmetallnanopartikel bekannt.^[193-196] Ein verbreiteter Ansatz zur Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Metallnanopartikeln basiert auf der klassischen Elektrodynamik. Über die Maxwellgleichungen lässt sich die örtliche und zeitliche Entwicklung elektromagnetischer Felder unter Berücksichtigung des Einflusses der Materie berechnen. Für den Lösungsweg ist, neben der Partikelgeometrie sowie dem Brechungsindex des umgebenden Mediums $\sqrt{\epsilon_m}$, die frequenzabhängige, dielektrische Funktion (Formel 1) des Partikelmetalls von entscheidender Bedeutung. Die komplexe, dielektrische Funktion repräsentiert die Antwort eines Materials auf ein externes elektrisches Feld.^[197]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{re}}(\omega) + i\varepsilon_{\text{im}}(\omega)$$

Formel 1

Im Metall können Elektronen am oberen Rand der Energieverteilung nahe der Fermikante durch photonenvermittelten Energieeintrag in Zustände höherer Energie mit verändertem Impuls angeregt werden. Diese Elektronen werden als *quasi frei* bezeichnet. Die optische Antwort eines solchen Ensembles auf ein äußeres Feld lässt sich klassisch im Drude-Sommerfeld-Modell mithilfe der Anpassung harmonischer, getriebener und gedämpfter Oszillatoren modellieren.^[196, 198] In dieser Modellvorstellung beschleunigt das elektrische Feld einer freien, externen, elektromagnetischen Welle $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ die *quasi freien* Elektronen im Resonanzfall aus ihrer Ruhelage. Aus der stationären Lösung der Bewegungsgleichung der Elektronen, welche im Drude-Sommerfeld-Modell mit: Elektronen, welche im Drude-Sommerfeld-Modell mit:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = q \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

Formel 2

beschrieben ist, kann man die Abweichung \mathbf{r}_0 eines Elektrons von seiner Ursprungsposition berechnen. In dieser Gleichung wird die Elektronenmasse mit m_e , die Dämpfung mit Γ und die Elementarladung mit q bezeichnet.^[197] Bei einer Wellenlänge der einfallenden elektromagnetischen Strahlung von 500 nm und der Annahme eines ein-Elektron-ein-Photon-Prozesses liegt die Amplitude der Auslenkung des Elektrons von seiner Ursprungslage in der Größenordnung weniger Nanometer.

Im Ergebnis liefert das Drude-Sommerfeld-Modell, welches nur den Beitrag der quasi-freien Elektronen, also Elektronen mit Energien nahe der Fermienergie, berücksichtigt, Phasenbeziehungen, Amplituden und Resonanzfrequenzen. Die komplexe, dielektrische Funktion des Metalls wird im Rahmen des Drude-Sommerfeld-Modells wie folgt formuliert:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{re}}(\omega) + i\varepsilon_{\text{im}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

Formel 3

Realteil:

$$\varepsilon_{\text{re}} = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + \Gamma^2}$$

Imaginärteil:

$$\varepsilon_{\text{im}} = \frac{\omega_{\text{p}}^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}$$

In dieser Formulierung treten zwei materialabhängige Parameter auf: die Dämpfung Γ , welche im Modell die mittlere Stoßrate nicht näher spezifizierter Stoßpartner beschreibt und von der spezifischen Leitfähigkeit des Materials abhängt, sowie die Plasmafrequenz ω_{p} , die im Drude-Sommerfeld-Modell als Eigenfrequenz der Ladungsdichteoszillationen und somit als Resonanzfrequenz aufgefasst wird. Die Plasmafrequenz ist durch $\omega_{\text{p}}^2 = N_{\text{e}} q^2 / m^* \varepsilon_0$ gegeben. Hier bezeichnet N_{e} die Anzahl der freien Elektronen, q die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und m^* die effektive Elektronenmasse, welche in komplexen Bandstrukturen von der Elektronenmasse m_{e} abweicht. Das Drude-Modell hilft, den Verlauf der komplexen dielektrischen Funktion eines Metalls zu beschreiben. Die notwendige Anpassung der Materialparameter geschieht über den Vergleich mit experimentell bestimmten Daten, wie beispielsweise den tabellierten Ergebnissen der Messung der Dielektrizitätsfunktionen von Gold und Silber durch Johnson und Christy aus dem Jahr 1972.^[199] Das Drude-Sommerfeld-Modell beschreibt den realen Verlauf der dielektrischen Funktionen nur für Wellenlängen über 700 nm in guter Übereinstimmung. Bei höheren Energien gibt es zwischen Modell und Messwerten deutliche Abweichungen, die auf die optische Anregung von Elektronen aus tieferliegenden Bändern in das Leitungsband zurückgeführt werden müssen. Inter- und Intra-Bandübergänge werden im Drude-Sommerfeld-Modell nicht berücksichtigt. Nur mithilfe der tabellierten experimentellen Daten kann die Wechselwirkung von Licht und Metallen innerhalb der klassischen Elektrodynamik beschrieben werden.^[193, 197, 200, 201]

Gustav Mie leitete im Jahr 1908 einen analytischen Lösungsweg zur Berechnung der Extinktion metallischer, in einem Medium mit Brechungsindex $\sqrt{\varepsilon_{\text{m}}}$ dispergierter Nanopartikel her. Die Extinktion kolloidaler Edelmetallnanopartikelproben ist aus Transmissionsmessungen über $E = -\log(T)$ direkt experimentell zugänglich. Der Wirkungsquerschnitt der Extinktion C_{Ext} setzt sich additiv aus den Wirkungsquerschnitten der Absorption C_{Abs} sowie der Streuung C_{Str} zusammen. Mithilfe der Mie-Theorie lässt sich der Wirkungsquerschnitt der Extinktion quasistatisch durch Ersetzen der statischen Dielektrizitätszahl ε durch die komplexe, frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion aus Formel 1 und 3 über nachfolgende Beziehungen berechnen:

$$C_{\text{Str}} = \frac{k^4}{6\pi} (3V)^2 \frac{(\varepsilon_{\text{re}}(\omega) - \varepsilon_{\text{m}})^2 + \varepsilon_{\text{im}}(\omega)^2}{(\varepsilon_{\text{re}}(\omega) + 2\varepsilon_{\text{m}})^2 + \varepsilon_{\text{im}}(\omega)^2} \quad \text{Formel 4}$$

$$C_{\text{Abs}} = 3kV \frac{3\varepsilon_{\text{im}}(\omega)\varepsilon_{\text{m}}}{(\varepsilon_{\text{re}}(\omega) + 2\varepsilon_{\text{m}})^2 + \varepsilon_{\text{im}}(\omega)^2} \quad \text{Formel 5}$$

mit: $C_{\text{Ext}} = C_{\text{Str}} + C_{\text{Abs}}$ **Formel 6**

Hierbei bezeichnen k die Wellenzahl der einfallenden Welle, V das Volumen der Partikel und ε_{m} die Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums. Über die Einbeziehung des Volumens der Partikel wird im Rahmen der Mie-Theorie die Größenabhängigkeit der spektralen Lage der Resonanzwellenlänge berücksichtigt. Die Resonanzfrequenz $\omega_{\text{p}} = E_{\text{p}}/\hbar$ ist dadurch festgelegt, dass der gemeinsame Nenner der Ausdrücke für C_{Abs} und C_{Str} in Formel 4 und 5 minimal wird. Für die dielektrischen Funktionen der Metalle werden für diese Rechnungen die interpolierten Messdaten von Johnson und Christie verwendet.^[193, 200, 201] Die analytischen Berechnungen gelten ausschließlich für reine Metalle in reinen Medien. Der Einfluss adsorbierter Liganden, von Oxidationsmitteln oder aber Überschussladungen auf die energetische Charakteristik des Leitungsbandes, und somit auf die optische Antwort der Nanopartikel, kann analytisch nicht berechnet werden.

Neben den klassischen, elektrodynamischen Betrachtungen existieren quantenmechanische Konzepte zur Beschreibung der Plasmonenanregung, wie beispielsweise das Hubbard-Modell zur Berechnung der dielektrischen Funktion.^[193, 202] Berechnungen der dielektrischen Funktion und die Formulierung der Resonanzbedingung für einen periodischen Kristall wurden von Adler^[203] und Wisner^[204] durchgeführt. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass durch den Einfluss des periodischen Potentials des Gitters das parabolische Band des freien Elektronengases in separate Bänder im reduzierten Brillouin-Schema mit einer Bandlücke an der oberen Kante der Brillouin-Zone aufgespalten wird. Dies erlaubt nun direkte Interbandübergänge, welche substantiell zum Absorptionsverhalten beitragen.

Sowohl das Streulicht- als auch das Absorptionsspektrum der Edelmetallnanopartikel zeigen in optischer Spektroskopie bei materialspezifischen Wellenlängen eine ausgeprägte Re-

sonanz, deren Maximum für die Metalle Gold und Silber (und ebenfalls für Kupfer und Natrium) im sichtbaren Spektralbereich liegt.

Die spektrale Lage der Plasmonenresonanz ist von der Partikelgröße abhängig. Mit zunehmender Ausdehnung des Nanopartikels erfährt die Resonanzlage eine Rotverschiebung im optischen Spektrum. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Resonanzlage wird im klassischen, elektrodynamischen Modell durch die Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit begründet. Mit zunehmender Ausdehnung des Partikels schwächen elektrodynamische Retardierungseffekte das interne, die Leitungsbandelektronen auslenkende, elektrische Feld und führen zu einer Verschiebung der Plasmonenresonanz hin zu niedrigeren Energien. Dieser Effekt wird, wie oben erwähnt, in der Mie-Theorie berücksichtigt.^[200, 205, 206]

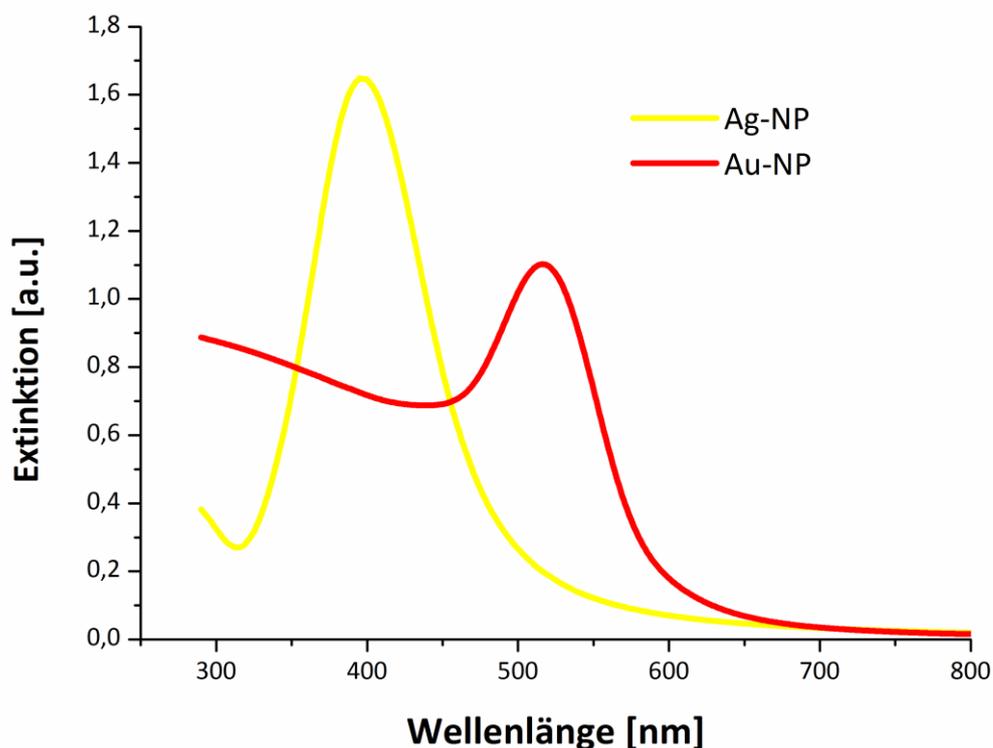


Abb. 2.1.2: Gemessene Extinktionsspektren an sphärischen Silber- (gelb) und Goldnanopartikeln (rot). Die Plasmonenresonanzlage kolloidaler Silbernanopartikel ist bei etwa gleichen Partikelgrößen deutlich gegenüber den kolloidalen Goldpartikeln blauverschoben.

Weiterhin bestimmen die Materialzusammensetzung sowie die Elektronendichte im Leitungsband der Partikel die Lage der Plasmonenresonanz. In Abbildung 2.1.2 sind typische Absorptionsspektren von Gold- (rot) und Silbernanopartikeln (gelb) gezeigt. Sphärische Goldpartikel zeigen größenabhängig eine typische entartete Plasmonenmode im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 580 nm, während für sphärische Silbernanopartikel größenabhängig eine Resonanzwellenlänge zwischen 395 und 450 nm erwartet werden kann. Die Materialabhängigkeit der spektralen Lage der Plasmonenresonanzwellenlänge wird durch die unterschiedliche Polarisierbarkeit der d-Elektronen und einer damit einhergehenden Abschirmung der Coulomb-Anziehungskraft hervorgerufen. Obwohl die tiefer gebundenen d-Elektronen nicht zur Elektronenoszillation beitragen, sind sie dennoch durch Anregung über das äußere Feld aus ihrer Ruhelage auslenkbar. Die Polarisierbarkeit der d-Elektronen ist in Gold wesentlich größer als in Silber. Dieser zusätzliche Beitrag der 5d-Valenzelektronen führt für Goldnanopartikel zu Plasmonenresonanzen bei kleineren Photonenenergien und somit höheren Wellenlängen.

Die Polarisierbarkeit des Umgebungsmediums und das durch diesen Effekt erzeugte elektrische Feld, beeinflussen ebenfalls die spektrale Lage der Plasmonenresonanz. Dieses Feld schwächt das elektrische Feld innerhalb des Partikels. So ist mit Erhöhung des Brechungsindex der Umgebungsmatrix, welcher, der Maxwellbeziehung folgend, mit der dielektrischen Funktion gemäß $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$ zusammenhängt, eine Verschiebung der Plasmonenresonanz in Richtung größerer Wellenlängen zu erwarten.^[200]

Die Formisotropie der Partikel ist für die Gestalt der optischen Spektren von großer Bedeutung. Sphärische Partikel zeigen *eine* entartete Plasmonenmode. Diese spaltet sich unabhängig von der Polarisation des einfallenden Lichtes in mehrere Plasmonenmoden auf, sobald das Nanopartikel eine entsprechende Formanisotropie aufweist. Nanoprismen, mit einem großen Aspektverhältnis zwischen der kurzen und der langen anregbaren Achse, zeigen aufgrund der Größenabhängigkeit der spektralen Lage der Resonanzwellenlänge eine deutliche Aufspaltung der Plasmonenmode in eine niederenergetischere, longitudinale Mode, bei welcher die Resonanzlage durch die Charakteristika der langen Achse bestimmt wird, und eine in eine höherenergetische, transversale Mode, bei welcher die elektronischen Bedingungen der kurzen Achse entscheidend sind. In Abbildung 2.1.3 ist ein typisches Absorptionsspektrum einer kolloidalen Silbernanoprismenlösung (blaue Linie) gezeigt. Die Nanoprismen der

analysierten Probe hatten eine Kantenlänge von rund 45 nm. Bei einer Prismendicke von rund 4 nm ergibt sich für diese Partikel ein Aspektverhältnis von rund 1:10. Mit steigender Kantenlänge verschiebt sich aufgrund des Größeneffekts die Langachsenmode deutlich in Richtung niedrigerer Energien. Für Prismen mit Kantenlängen über 150 nm liegt das Maximum der Plasmonenresonanzbande im infraroten Spektralbereich. Die spektrale Lage der longitudinalen Dipolmode (auch Hauptdipolmode) ist sehr sensitiv gegenüber Änderungen der Umgebung und reagiert mit gut messbarer Verschiebung der Resonanzwellenlänge von einigen 10 bis (größenabhängig) wenigen 100 nm. Aufgrund des Mechanismus des Prismenwachstums bleibt die Dicke der Nanoprismen auch mit deutlich zunehmender Kantenlänge konstant bei Werten nahe oberhalb der Durchmesser der Kristallisationskeime und die spektrale Position der transversalen Dipolmode bei etwa 410 nm.

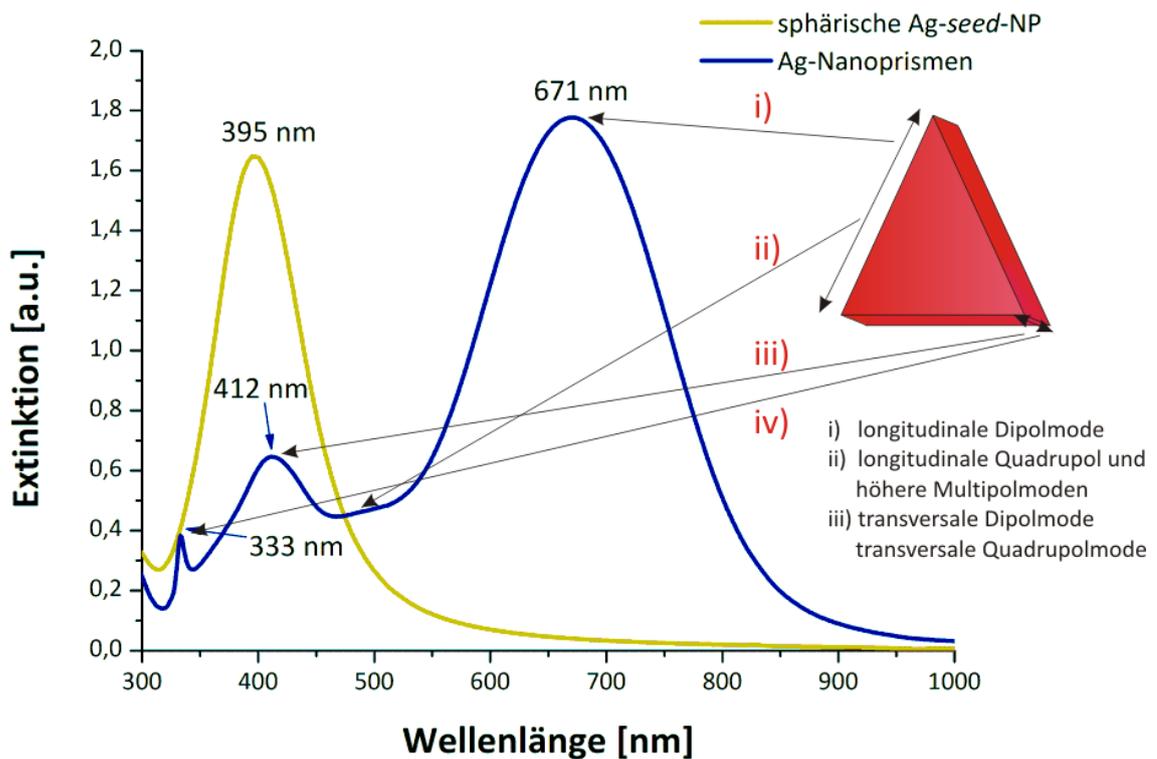


Abb. 2.1.3: Extinktionsspektren sphärischer Silbernanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 4 nm (gelbe Kurve) und einer kolloidalen Lösung von Silbernanoprismen (blaue Kurve). Das Spektrum der Silbernanoprismen zeigt die optischen Beiträge der transversalen (412 nm) und longitudinalen (auch lateralen) Dipolmode (671 nm) als auch der transversalen (333 nm) und lateralen Quadrupolmode sowie Multipolmoden höherer Ordnung im Bereich zwischen 450 und 550 nm.

Die Linienbreite der Plasmonenresonanz wird ebenfalls durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Das Auftreten einer Bandbreitbreite ist durch die endliche Lebensdauer in der Größenordnung 10 fs der Partikelplasmonen bedingt und resultiert aus den verschiedenen, unabhängig voneinander stattfindenden, strahlenden und nichtstrahlenden Relaxationsprozessen. Die mittlere Relaxationszeit des Partikelplasmons beträgt bei Goldnanopartikeln etwa 30 fs.^[197] Die Periodendauern des sichtbaren Lichts liegen zwischen 1,3 und 2,5 fs. Somit entspricht die mittlere Lebensdauer des Partikelplasmons in Gold im Resonanzbereich etwa der Zeit von 20 Periodendauern. Gründe für einen nicht-strahlenden Zerfall des Partikelplasmons sind Streuung der Elektronen an Metallgitterfehlern, Streuung der Elektronen untereinander oder Inter- und Intradbandübergänge bei entsprechenden Photonenenergien. Gold besitzt bei Photonenenergien oberhalb von 1,8 eV (oder bei Wellenlängen unter 688 nm) im sichtbaren Spektralbereich Intradbandübergänge, bei denen die 5d-Valenzelektronen in das 6sp-Leitungsband abgehoben werden.

Für den Fall sehr kleiner Partikel ($d_{NP} < 20$ nm) ist ebenfalls eine Linienverbreiterung zu erwarten, da die Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche mit abnehmendem Teilchenradius zunimmt.^[200]

Bei experimentellen Bestimmungen des Extinktionsspektrums an kolloidalen Lösungen gibt es einige Effekte, wie beispielsweise eine große Teilchengrößenverteilung, Aggregation einzelner Partikel, Unregelmäßigkeiten in der Form der Teilchen oder verschiedene, chemische Oberflächenmodifizierungen, welche zu einer inhomogenen Linienverbreiterung führen.^[200, 207]

2.2 Grundlagen zur Kolloidstabilität

Ist ein Stoffsystem in einem kolloidalen Zustand, so ist das System in einem Zustand erhöhter freier Energie. Eine Aggregation der Partikel führt zu einer thermodynamisch günstigeren Reduktion der Energie des Systems. Zur Aufrechterhaltung des kolloidalen Zustands müssen Stabilisierungsmechanismen das Bestreben des Systems, in einen Zustand niedrigerer Energie zu gelangen, mindestens kompensieren. Die Stabilisierung des Kolloids kann durch geeignete, selbstorganisierende Liganden erfolgen (sterische Stabilisierung), durch Verarmung der

kolloidalen Lösung an Partikeln (Verarmungsstabilisierung), durch gleichartig geladene, sterisch stabilisierende Liganden (elektrosterische Stabilisierung), durch Zusatz von Polymeren oder – wie im Fall vieler, aus Redoxreaktionen entstandener, Nanopartikelsysteme – durch repulsive elektrostatische Wechselwirkungen gleichnamig geladener Nanopartikel (elektrostatische Stabilisierung).

Das elektrochemische Potential eines Nanopartikels wird durch die Überlagerung von kathodischen und anodischen Partialprozessen, die räumlich voneinander getrennt an der Partikeloberfläche stattfinden, bestimmt (Abbildung 2.2.1). Der Einfluss des jeweiligen Partialprozesses auf das elektrochemische Potential der Nanopartikel wird von den jeweiligen Standardelektrodenpotentialen und den Konzentrationen der involvierten Reaktanden entsprechend der Nernst-Gleichung bestimmt. Bei den meisten nasschemischen Edelmetallnanopartikelsynthesen wird das Reduktionsmittel in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt,

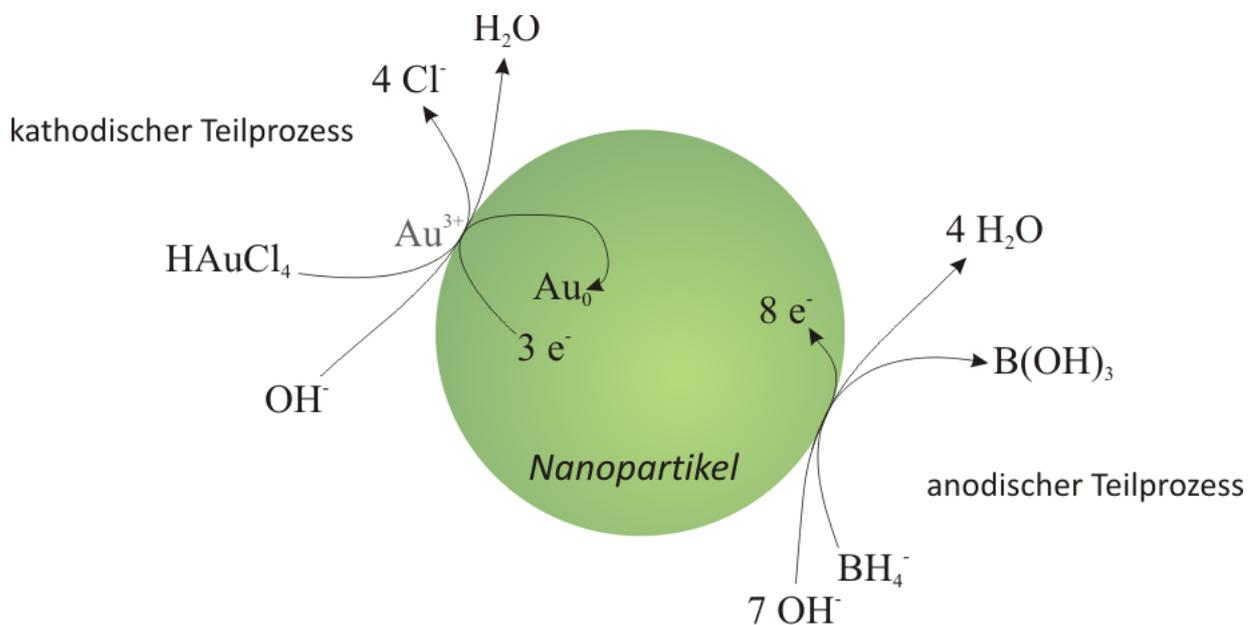


Abb. 2.2.1: Das Nanopartikel als Mischelektrode am Beispiel der Goldnanopartikelsynthese unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel. Die Standardpotentiale lauten: $E_0(\text{Au}/\text{Au}^{3+}) = 1,5 \text{ V}$; $E_0(\text{BH}_4^-/\text{B(OH)}_3) = -1,24 \text{ V}$. Natriumborhydrid ist ein sehr starkes Reduktionsmittel.

sodass eine negative Überschussladung der Edelmetallpartikel erwartet werden kann. Die Überschussladungen sowie die Adsorption nicht-hydratisierter Anionen an der Partikeloberfläche sind die Ursachen gleichnamiger negativer Ladungen der Nanopartikel und tragen somit zur elektrostatischen Stabilisierung des Kolloids bei. Aggregation und Präzipitation der Nanopartikel sind von der mittleren Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung der Partikel im Dispersionsmedium abhängig. Ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchenbewegung derart hoch, dass durch die kinetische Energie die repulsive Coulomb-Wechselwirkung ($\sim d^{-1}$) überkompensiert wird, kommt es zur Annäherung der individuellen Partikel in Abstandsbereiche, die von Van-der-Waals-Anziehung ($\sim d^{-6}$) dominiert werden. Die mittlere Geschwindigkeit der Partikel ist im Wesentlichen durch die Teilchenmasse sowie über die Temperatur reguliert. Die repulsive Coulomb-Kraft ist von der Oberflächenladung der Partikel sowie von der Ionenstärke in wässriger Umgebung abhängig. Somit lässt sich die Neigung kleiner Partikel zu schneller Aggregation erklären. Kleine, masseärmere Partikel haben bei gleicher Temperatur eine höhere Relativgeschwindigkeit im Dispersionsmedium als größere Partikel mit gleicher Oberflächenladungsdichte (Abbildung 2.2.2). Weiterhin verkleinert eine verstärkte Gegenwart von Elektrolyten die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht und schirmt die Oberflächenladung der Partikel ab. Dies resultiert in einer Herabsetzung der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung und mit steigender Elektrolytkonzentration in einer Aggregation der Partikel. Eine weitere Ursache der Destabilisierung der Partikel ist eine Verarmung der Partikeloberfläche an negativen Ladungen. Bei negativ geladenen Partikeloberflächen wirken Kationen oder Oxidationsmittel mit höherer elektrochemischer Wertigkeit destabilisierend. In Abbildung 2.2.3 sind drei Mechanismen, welche zu unerwünschter Partikelaggregation führen, zusammengefasst.

Aus Kenntnis dieser Effekte kann geschlussfolgert werden, dass sowohl die Aggregations-tendenz des Kolloids als auch eine gezielte, reproduzierbare Assemblierung der Partikel durch die Kontrolle des elektrochemischen Potentials der Nanopartikel während der Synthese gesteuert werden kann.

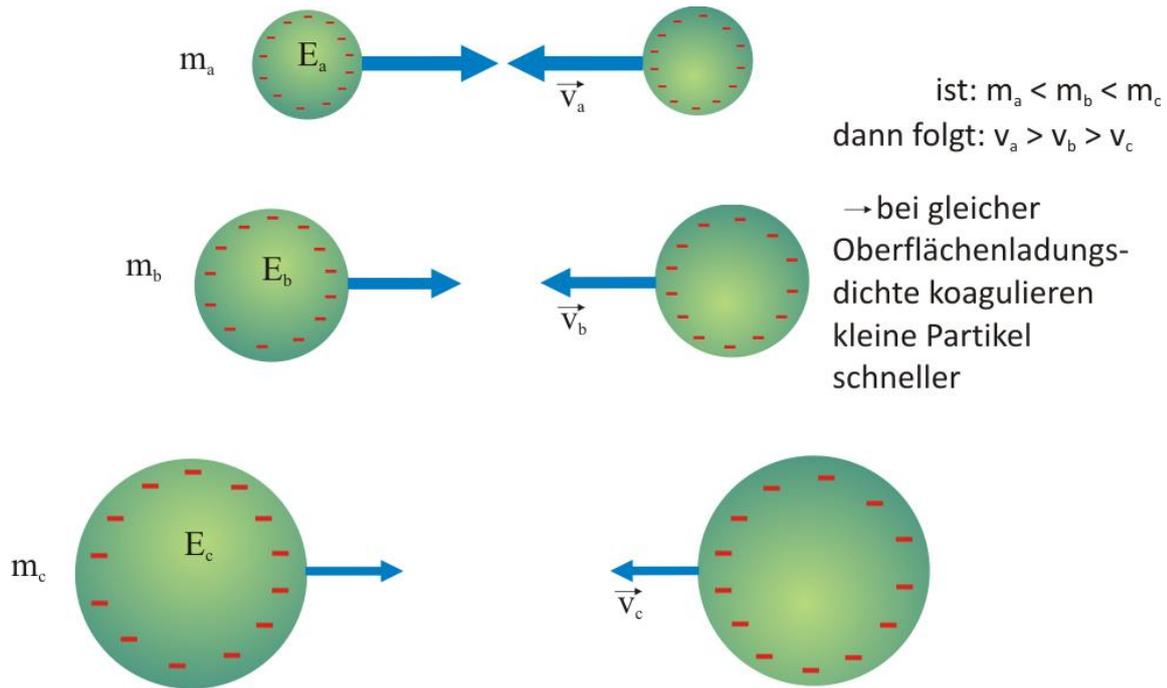


Abb. 2.2.2: Kleinere Partikel mit kleineren Massen zeigen bei gleicher Temperatur aufgrund höherer Relativgeschwindigkeiten eine höhere Aggregationstendenz als größere Nanopartikel mit gleicher Oberflächenladung.

Gründe einer unerwünschten Partikelaggregation:

- i) Ausbildung einer ausgeprägten ionischen Doppelschicht und Abschirmung der Oberflächenladung
- ii) reduzierte Oberflächenladung und dadurch reduzierte elektrostatische Abstoßung
- iii) größere mittlere Geschwindigkeit der Nanopartikel aufgrund von Temperaturerhöhung

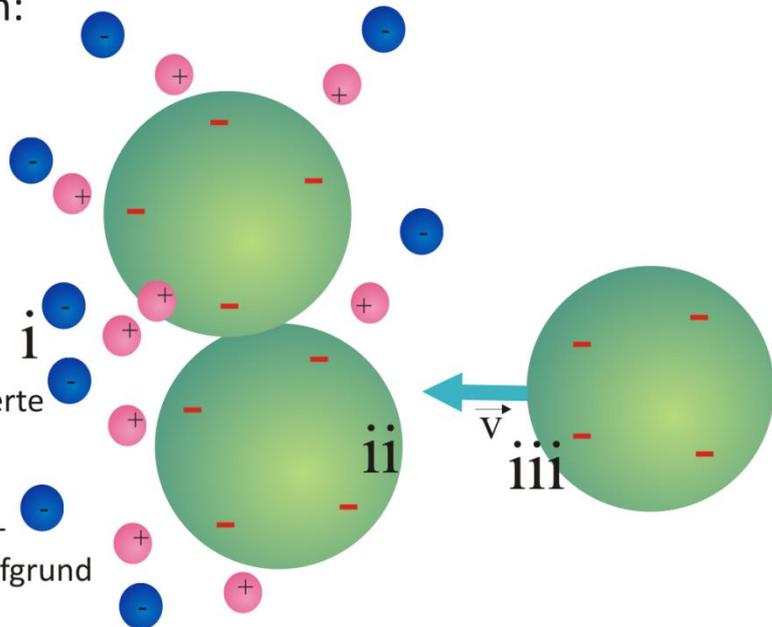
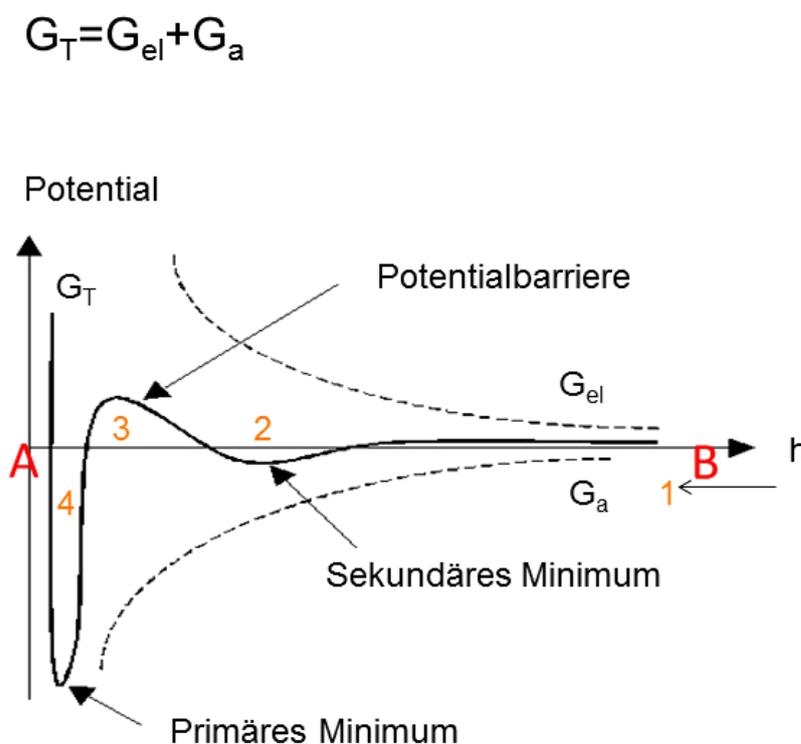


Abb. 2.2.3: Schematische Übersicht aggregationsauslösender Mechanismen.

Der Einfluss der attraktiven Van-der-Waals- und der repulsiven Coulomb-Wechselwirkung auf die – über elektrostatische Stabilisierung erreichte – Stabilität des Kolloids, wird formal mithilfe der DLVO-Theorie beschrieben. Die Namensgebung nimmt Bezug auf die russischen Physiker Derjaguin und Landau sowie auf die niederländischen Kolloidchemiker Verwey und Overbeek, welche die Theorie in den 1940er Jahren unabhängig voneinander formulierten. Entsprechend der DLVO-Theorie, welche in zahlreichen Lehrbüchern ausführlich erklärt ist,^[208, 209] entsteht durch Überlagerung von attraktivem und repulsivem Potential eine Potentialenergiekurve über dem Abstand zweier Teilchen. In Abbildung 2.2.4 sind vier Abstandspositionen eines Teilchens B von einem Teilchen A markiert. Bei 1 befindet sich Teilchen B in einem Regime langreichweitiger Anziehungskräfte. Durch Annäherung wird bei 2 ein sekundäres Potentialminimum erreicht. Die Teilchen A und B befinden sich in einem gewissen Abstand voneinander und ihre elektrochemischen Diffusionsschichten durchdringen sich nicht. Eine weitere Annäherung sowie eine erneute Vergrößerung des Abstandes bedürfen einer Energiezufuhr. Bei 3 wird eine Potentialbarriere erreicht, die von Partikel B nur durch Zufuhr kinetischer Energie überwunden werden kann. Bei 4 ist ein primäres Minimum erreicht und es erfolgt irreversible Koagulation.



Bei 1 befindet sich Partikel B in einem Bereich weiter Anziehungskräfte

Bei 2 wird ein sekundäres Minimum erreicht und es erfolgt lockere, reversible Aggregation.

Bei 3 wird eine Potentialbarriere erreicht, die von Partikel B nur durch Zufuhr kinetischer Energie überwunden werden kann.

Bei 4 ist ein primäres Minimum erreicht und es erfolgt irreversible Koagulation.

Abb. 2.2.4: Die Resultierende (schwarze Linie) ergibt sich entsprechend der DLVO-Theorie aus attraktivem Van-der-Waals- und repulsivem Coulomb-Potential.

Das sekundäre Potentialminimum führt zu einem Gleichgewicht zwischen repulsiver und attraktiver Wechselwirkung. Die Teilchen bilden redispergierbare Aggregate. Eine weitere Annäherung der Teilchen verlangt zur Überschreitung der Potentialbarriere bei 3 eine Erhöhung der kinetischen Energie. Die zur Überwindung der Potentialbarriere notwendige Energie kann durch Zufuhr thermischer Energie aufgewendet werden. Bei Überwindung der Potentialbarriere durchmischen sich die elektrochemischen Doppelschichten und das resultierende Potential sinkt rasch in das primäre Minimum bei 4 ab. Dort berühren sich die Partikel und bilden feste, nicht redispergierbare Aggregate durch Verschmelzung der Metallgitter.

Der Potentialverlauf der Resultierenden richtet sich stark nach der Dicke der elektrochemischen Doppelschicht. Mit steigender Elektrolytkonzentration verkleinert sich die Ausdehnung der diffusen Ionenhülle der Nanopartikel. Dies führt zu einer Abschirmung der Coulomb-Abstoßung. In Abbildung 2.2.5 ist der Effekt einer steigenden Elektrolytkonzentration auf den Potentialverlauf der Resultierenden gezeigt. Eine hohe Oberflächenladung der Partikel und eine geringe Elektrolytkonzentration führen zu einer ausgeprägten Potentialbarriere, welche eine Annäherung der individuellen Teilchen verhindert. Das Kolloid ist stabil. Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt im Potentialverlauf zur Ausbildung eines sekundären Minimums. Die Stabilität des Kolloids ist jedoch gewährleistet, solange eine hohe Potentialbarriere aufrechterhalten wird.

Die Höhe dieser Potentialbarriere nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration ab. Sinkt das Maximum der Potentialbarriere in den Bereich der attraktiven Wechselwirkung, ist das Kolloid destabilisiert und es findet eine rasche Aggregation der Partikel statt.

Einfluss einer zunehmenden Ionenstärke

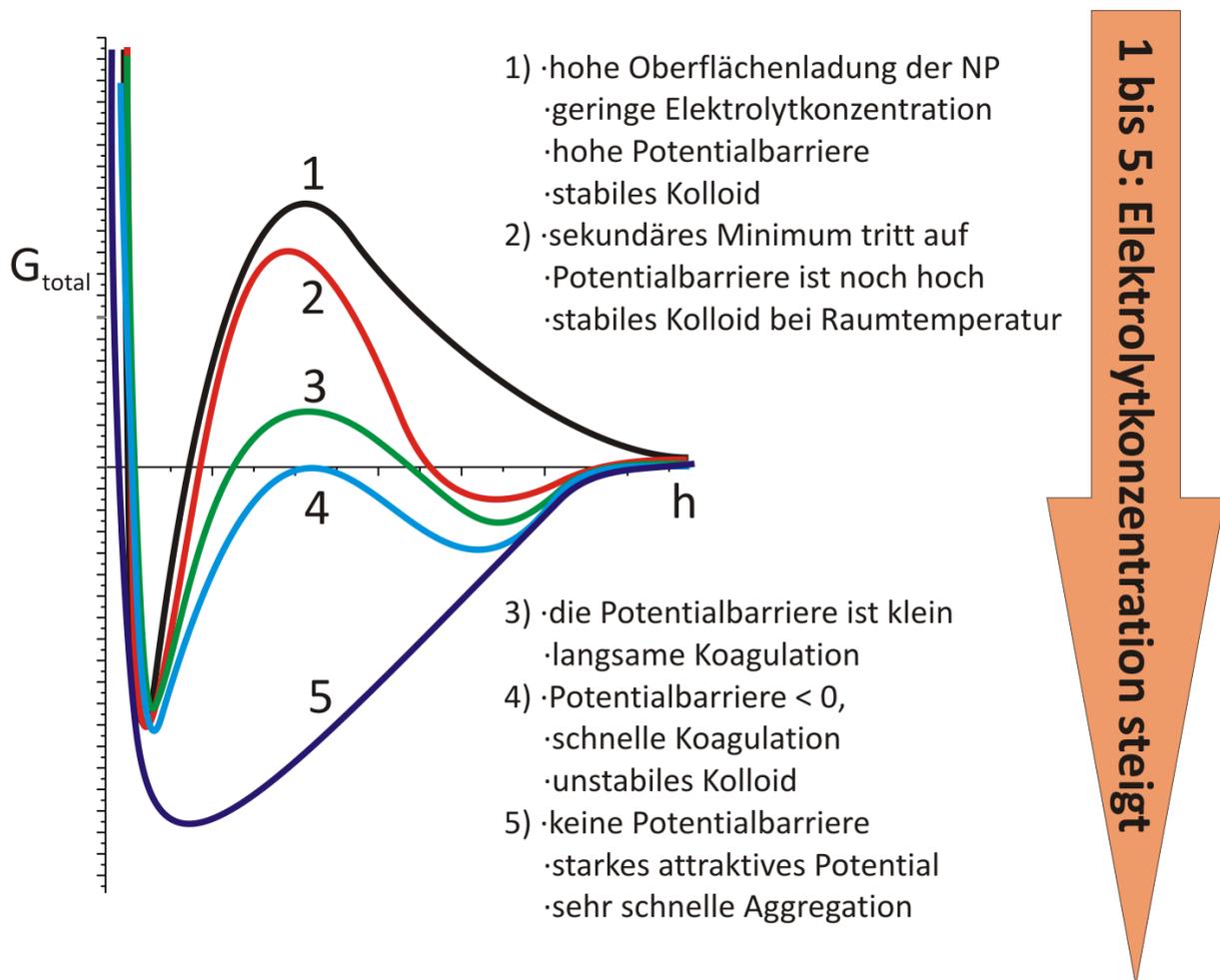


Abb. 2.2.5: Eine steigende Elektrolytkonzentration schirmt die repulsive Coulomb-Wechselwirkung durch Kompensation der Oberflächenladung wirkungsvoll ab und verschiebt den Potentialverlauf der Resultierenden aus attraktiver und repulsiver Wechselwirkung in den Bereich der Van-der-Waals-Anziehung.

2.3. Erzeugung und Formstabilisierung nicht-sphärischer Edelmetallnanopartikel

Wie eingangs beschrieben, ist die Adressierung einer gewünschten Partikelform, aus einem beachtlichen Spektrum an möglichen Strukturen während der Synthese von Edelmetallnanopartikeln möglich und kann mithilfe einer Vielzahl empirisch gefundener Protokolle umgesetzt werden. Die Interpretation der formgebenden Mechanismen, die die Wachstumsrichtung des Kristallgitters der Nanopartikel beeinflussen, gestaltet sich schwierig. Veröffentlichungen zum Thema „Formkontrolle bei der Nanopartikelsynthese“ halten sich mit Mecha-

nismuserklärungen zurück. Das folgende Zitat wurde einem Übersichtsartikel^[210] der Gruppe von L. M. Liz-Marzán entnommen:

"The mechanisms underpinning these synthetic methods have evolved empirically and there is no accepted mechanism to explain how shape control works, particularly in a material such as gold where the surface free energies and chemistry of the major facets are similar."

Professor Y. Xia betitelte seinen Review-Aufsatz zur Formkontrolle^[60] mit den Worten „Einfache Chemie, komplexe Physik“, auch darauf hinweisend, dass der analytische Zugang zu den kritischen Phasen der Keimbildung und des einsetzenden Partikelwachstums, aufgrund der kleinen, aufzulösenden zeitlichen und räumlichen Dimensionen, trotz der Fortschritte in der Entwicklung der Analysetechnik, erschwert bleibt. Die Forschung ist zum jetzigen Zeitpunkt gerade erst im Begriff, ein Verständnis der komplexen, physikalischen Vorgänge, die zum Symmetriebruch während der Entwicklung anisotroper Formen führen, zu entwickeln.^[60]

Eine typische Synthesestrategie zur Herstellung formanisotroper Nanopartikel ist das mehrstufige Verfahren, welches in einem ersten Syntheseschritt die Erzeugung kleiner ($d < 4$ nm) Kristallkeime (*seed*-Nanopartikel) in Gegenwart einer hochkonzentrierten Ligandenmatrix (z.B. CTAB oder CTAC) vorsieht, die in weiteren Wachstumsschritten, ebenfalls in Gegenwart der Ligandenspezies, zu den gewünschten Nanokristallen aufgebaut werden. Dabei sind die Wachstumsbedingungen der *seed*-Partikelsynthese gerade gegensätzlich zu den Anforderungen einer gezielten Ausbildung selektiver Kristallfacetten. Kleine Kristallkeime werden unter Bedingungen hoher chemischer Übersättigung der zu reduzierenden Spezies mithilfe starker Reduktionsmittel und somit hoher Nukleationsrate hergestellt. Dies führt zu einem schnellen, gleichmäßigen Wachstum aller Facetten und zu invariabel sphärischen Partikeln mit kleinen Durchmessern. Der Wachstumsschritt wird mithilfe eines schwächeren Reduktionsmittels und deutlich herabgesetzter Abscheidungsrate durchgeführt. Die Gegenwart einer hohen CTAB-Konzentration reduziert die Abscheidungsrate um das 1000fache.^[210] Die Ursache des formanisotropen Wachstums wird für diese Synthesen in der Literatur durch eine Br^- -vermittelte Doppelschichtbildung der amphiphilen organischen Moleküle an den kristallographischen Flächen der Edelmetallnanopartikel und mithilfe einer

dadurch erzeugt, unterschiedlichen Wachstumsrate der spezifischen kristallographischen Flächen erklärt (Abbildung 2.3.1).

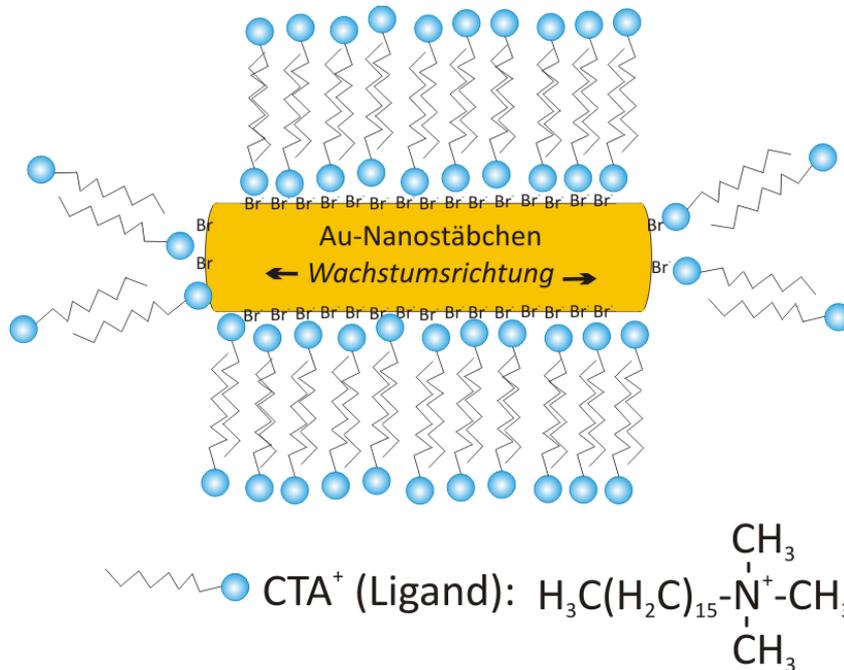


Abb. 2.3.1: Hypothese nach^[210]: Ein unterschiedlicher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Ligandenmolekülen führt zu unterschiedlichen Wachstumsraten spezifischer kristallographischer Flächen.

Der Erklärungsvorschlag, der auf einer Blockierung kristallographischer Flächen bestimmter Orientierung zur Erzeugung einer Formanisotropie durch Adsorption von Liganden beruht, hilft, die Entstehung eines Symmetriebruchs zur Formausbildung von beispielsweise Nanostäbchen zu verstehen, andere experimentelle Befunde oder Formausbildungsmechanismen lassen sich damit jedoch nicht zufriedenstellend erklären.

Die Synthese von Silbernanoprismen beruht ebenfalls auf einer Kristallkeim-vermittelten Strategie. Jedoch anders als im oben beschriebenen Fall, kann das formanisotrope Wachstum nicht durch die Blockade bestimmter kristallographischer Flächen beschrieben werden, da im zweiten Syntheseschritt zur Ausbildung der flachen, dreieckigen Nanokristalle keine erneute Ligandenzugabe erfolgt. Die von Aherne und Kollegen publizierte Synthesevorschrift verlangt das Vorhandensein des polyanionischen Makromoleküls PSSS *ab initio* während der

Herstellung der Kristallkeime. Abschätzungen (*Abschnitt 7.1.4*) ergeben ein Verhältnis zwischen der Anzahl an *seed*-Partikeln und PSSS-Molekülen in der Größenordnung von 1:1 für eine mittlere molekulare Masse des Polymers von 1000 kDa. Aufgrund der zahlreichen anionischen Sulfonsäuregruppen in der Kette des Polymers und der Coulomb-Abstoßung zwischen diesen Gruppen, kann angenommen werden, dass das Makromolekül in wässriger Lösung gestreckt vorliegt und die elektrostatische Kopplung zwischen Makromolekül und Nanopartikel nur über die Wechselwirkung weniger Sulfonsäuregruppen oder eventuell während der Reaktion gebildeter Thiolgruppen erfolgt. Eine dichte Bedeckung der 111-Grundflächen der Dreiecksprismen durch den Liganden ist eher unwahrscheinlich. Die Entstehung der flachen, dreieckigen Form der Silbernanoprismen wird in der Literatur durch Ausbildung von Zwillingsdefekten und Stapelfehlern erklärt. Unter allen Metallen, die im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisieren, haben Silber und Gold die niedrigste Energiebarriere für die Ausbildung von Stapelfehlern. Die Gegenwart solcher Defekte in einer frühen Phase der Partikelentstehung schafft selbstpropagierende Stufen, die als aktive Zentren des Kristallwachstums dienen können. Dieser Effekt wird in der Literatur als *planar twinning* bezeichnet.^[60, 211] Welchen Einfluss der Ligand auf die Ausbildung der Stapeldefekte ausübt, geht aus diesen Überlegungen jedoch nicht hervor.

Neben den viel diskutierten, interessanten kristallographischen Effekten, deren Auftreten jedoch, an eine gewisse Wahrscheinlichkeit gebunden, mit statistischer Verteilung erfolgt, werden die elektronischen Verhältnisse während der Synthese von Edelmetallnanopartikeln in der Literatur kaum diskutiert. In *Kapitel 4 Abschnitt 3* dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Aufrechterhaltung der prismatischen Form an die Wechselwirkung mit dem polyanionischen Liganden gebunden ist. Ein Entfernen des Liganden führt zu einer raschen Formrelaxation der Silbernanodreiecksprismen zu energetisch günstigeren Sphären. Sowohl die Synthesen der *seed*-Nanopartikel, als auch die der Silbernanoprismen, werden unter Bedingungen eines Reduktionsmittelüberschusses geführt. Eine zusätzliche Stabilisierung der Partikel erfolgt durch die Anwesenheit (dreifach negativ geladener) Citrationen. Die Silbernanoprismen sind demnach negativ geladen. Dies wurde durch Zetapotentialmessungen bestätigt. Größenabhängig wurden Werte zwischen - 50 und - 30 mV ermittelt. Es kann angenommen werden, dass die Ankopplung eines PSSS-Moleküls an der Silberoberfläche einen wachstumsdirigierenden Symmetriebruch bewirkt. Dieser Symmetriebruch lässt sich mithilfe der hohen intrin-

sischen Leitfähigkeit des Silbers, der Existenz von Überschussladungen sowie der hohen Dichte freibeweglicher Ladungsträger im Leitungsband der Nanopartikel und des polyanionischen Charakters des Ligands erklären (Abbildung 2.3.2). Durch repulsive Coulomb-Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Sulfonsäuregruppen werden die freibeweglichen Elektronen der Elektronengaswolke des Silbernanopartikels zu den äußeren Kanten, zur Maximierung des Abstandes insbesondere in die Kantenspitzen, gedrängt. Dieser Effekt beeinflusst vor allem das voranschreitende Partikelwachstum, denn die Ausbildung negativer Partialladungen an den Ecken der Nanoprismen wirkt sich auf die Abscheidung weiteren Silbers aus. Positiv geladene Silberionen werden sich bevorzugt an den Ecken der Prismen ablagern und über den dort stattfindenden kathodischen Partialprozess (siehe Abb. 2.2.1) reduziert werden. Die Oxidation des Reduktionsmittels hingegen ist vor allem in der Mitte der Grundflächen, im Bereich positiver Partialladung zu erwarten. Die Anlagerung von Ag_0 an den Ecken des Prismas erzeugt einen konkaven Verlauf der Seitenkanten. Weitere Atomanlagerungen an die konkaven Seitenkanten sind thermodynamisch begünstigt, da an ihnen die Anzahl an nächsten Nachbarn und somit die Stabilisierungsenergie für das Adatom erhöht ist. Diese Beschreibung des Kristallwachstums entspricht genau dem Mechanismus des *planar twinnings*. Die literaturbekannten Beschreibungen des Effekts berücksichtigen jedoch nicht den Einfluss des Polyelektrolytmoleküls und des durch die Anwesenheit des PSSS-Moleküls erzeugten Prozesses der elektrischen Polarisierung. Die Einflussnahme der dadurch bedingten Ausbildung von Partialladungen an den Ecken der Prismen auf die Anlagerung weiteren Silbers können der Grund für den Symmetriebruch, welcher zu einer stark formanisotropen Partikelgeometrie führt, sein. Der gesamte Wachstumsprozess der Nanoprismen wird durch diesen elektrischen Polarisierungsprozess dominiert. Die Polarisierung des Partikels bleibt auch nach Abschluss des Wachstums bestehen. Die Kantenlänge der Silbernanodreiecksprismen kann bis in einen Bereich um 200 nm bei gleichbleibender Dicke von etwa 4 nm präzise eingestellt werden. Bei reduzierter Temperatur und unter Lichtausschluss sind diese Prismen über mehrere Monate stabil. Diese Formstabilität muss auf der Grundlage eines starken Stabilisierungsmechanismus basieren und lässt sich ebenfalls über den elektrischen Polarisierungseffekt erklären. Durch die Kopplung des Ligands und der über den polyanionischen Charakter vermittelten Coulomb-Abstoßung werden die beweglichen Ladungsträger in Positionen größtmöglicher Entfernung ausgelenkt. Diese Positionen entsprechen den Spitzen des Dreiecks. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Partialladungen sorgt

für die Erhaltung der – im Verhältnis zur Dicke – lateral weit ausgedehnten Form. In einer aktuellen Publikation gelang es uns zu zeigen, dass zum Aufrechterhalten der vergrößerten Oberflächenenergie nur eine kleine, abzählbare Anzahl an Überschussladungen notwendig ist.^[212]

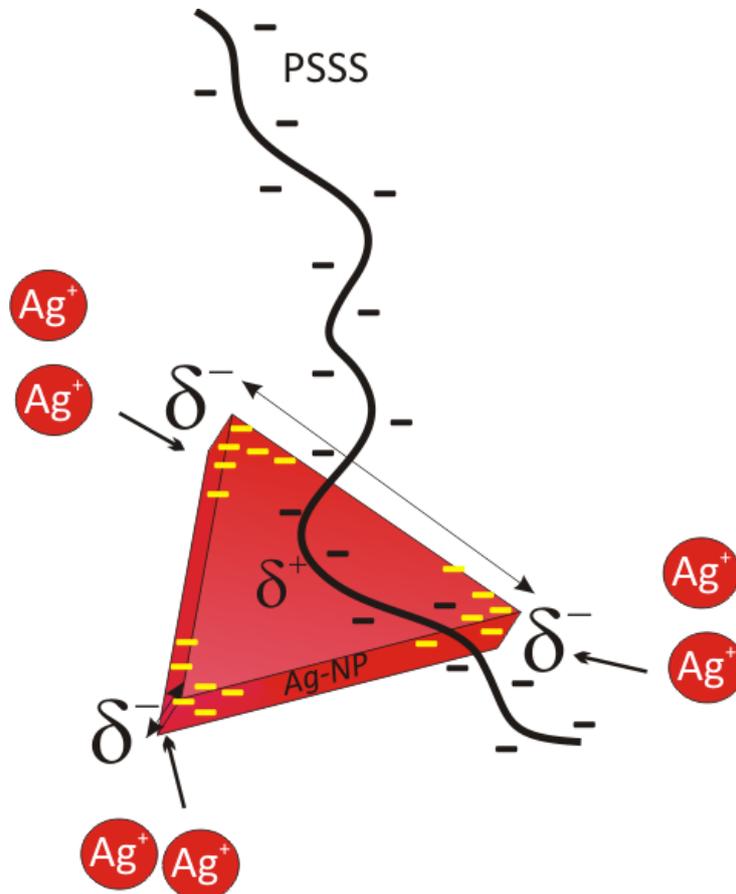


Abb. 2.3.2: Hypothese zur elektrostatischen Stabilisierung der flachen Ag-Nanoprismen: Die Kopplung des polyanionischen Makromoleküls PSSS führt zu einer Polarisation der Silbernanoprismen. Die freien negativen Ladungen im Leitungsband der Silbernanoprismen werden durch die Coulomb-Abstoßung von den Sulfonsäuregruppen des Ligands nach außen, bevorzugt in die Ecken der Prismen, gedrängt. Die dort entstehenden Partiaalladungen begünstigen bei weiterem Wachstum eine Anlagerung und Reduktion von Silberionen an den Ecken des Dreiecksprismas. Die Gegenwart des Ligands bewirkt die Aufspannung der flachen, prismatischen Form. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Partiaalladungen der Ecken überkompensiert den Energiegewinn, der durch eine Relaxation zur Kugelform frei werden würde.

3. Materialien und Methoden

3.1 Stoff- und Mikrodurchflusssystem

Mikrodurchflussarrangement

Für alle in Kapitel 4 erklärten, im segmentbasierten Mikrodurchflussverfahren geführten, Syntheseschritte ist es vorteilhaft, den Reaktoraufbau an die Anforderungen der Synthese anzupassen. Daher wurde ein Durchflusssystem konzipiert, welches aufgrund des modularen Aufbaus eine schnelle Umgestaltung des Reaktoraufbaus ermöglicht. Wie oben erwähnt, eignet sich Teflon®-Schlauchmaterial aufgrund der hydrophoben Oberflächen gut zur Umsetzung des mikrosegmentierten Flusses. Mit Ausnahme des durch die optische Analyseeinheit geführten Kanals, wurde der Reaktor mithilfe von PTFE-Schläuchen mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm (Bohlender GmbH) erstellt. Die optische Absorptionsmessung verlangt ein Schlauchmaterial, welches im sichtbaren und im nahen UV-Bereich transparent ist. Die Materialeigenschaften von FEP- oder PFA-Schläuche genügen zur Umsetzung hochauflöser optischer Analysen. Zum Zusammenführen der Fluidströme eignen sich kommerziell als HPLC-Zubehör erhältliche Standard-PEEK-T- und Kreuzverbindungsstücke (IDEX Health & Science LCC), da diese Bauteile kein bauartbedingtes Totvolumen besitzen, wie beispielsweise 7-Port-Manifolds, welches bei Experimenten, die auf präziser Zuführung von Eduktlösungen basieren, zu unerwünschten Verschleppungen führt.

Weiterhin ist eine ungleichmäßige Segmentierung für die Qualität der Produktpartikel nachteilhaft. Schwankungen der Konzentrationsverhältnisse der Ausgangsstoffe aufgrund einer unpräzisen Zuführung von Eduktlösungen führen zu einer Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung oder dem Entstehen unerwünschter zusätzlicher Partikelpopulationen und somit zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften der Kolloide. Um kontinuierliche, pulsationsfreie Volumenströme erzeugen zu können und die Vorteile des segmentierten

Flusses, wie beispielsweise die Einstellung der Konzentrationsverhältnisse der Edukte in den Segmenten durch Variation der jeweiligen Flussraten, optimal nutzbar zu machen, ging der Konzipierung des Versuchsaufbaus die Auswahl eines präzise arbeitenden Spritzenpumpensystems voraus. Das nach Marktrecherche von der DFG im Rahmen des Projekts KO 1403/22-1 zur Verfügung gestellte Spritzenpumpensystem neMESYS der cetoni GmbH erfüllte am besten die notwendigen Anforderungen zur Erzeugung eines gleichmäßigen segmentierten Flusses, da es auf sechs voneinander unabhängig ansteuerbaren Achsen mithilfe eines PID-geregelten Servoantriebs pulsationsfreie Volumenströme im Flussratenbereich von einigen nL/min bis einigen 10 mL/min fördert. Als Reservoir der Eduktlösungen dienten Glasspritzen der Firma ILS, die zum Betrieb fest auf die Achsen des Spritzenpumpensystems gespannt wurden. Die optische Detektionsstrecke bestand aus einer Gruppe von Mikrodurchflussphotometern (Konzipierung und Anfertigung in der eigenen Arbeitsgruppe), mit deren Hilfe die Absorptionsmessung in vier Farbkanälen (470, 525, 590, 615 nm) bei einer Abtastrate von bis zu 15 kHz möglich war, sowie aus einem faserbasierten Mikrospektralphotometer (AvaSpec-1024, Avantes; Lichtquelle: AvaLight-D(H)-S, Avantes) zur *in-situ*-Bestimmung des Extinktionsspektrums der kolloidalen Lösungen innerhalb der Fluidsegmente im spektralen Bereich

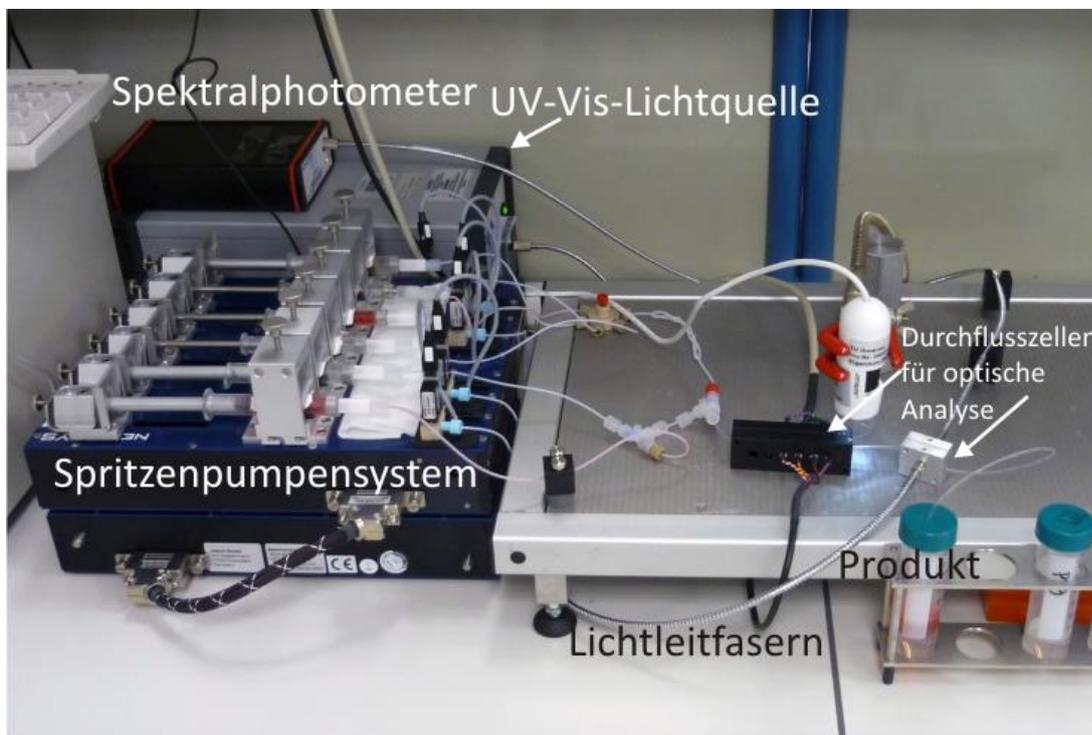


Abb. 3.1.1: Fotografie des Laborarbeitsplatzes im Reinraum (Faradaybau, TU Ilmenau) der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik aus dem Jahr 2011.

zwischen 300 und 1060 nm. Ein Foto aus dem Jahr 2011 (Abbildung 3.1.1) zeigt den experimentellen Aufbau, welcher, zur Verbesserung der Übersicht, schematisch in der für ein kombinatorisches Experiment notwendigen Konfiguration in Abbildung 3.1.2 wiederholt dargestellt ist. Zur Einstellung der Reaktionstemperatur wurden im Fachgebiet ein resistives Durchflusshenzelement und ein Durchfluss-Peltier-Element konzipiert und gebaut (nicht gezeigt).

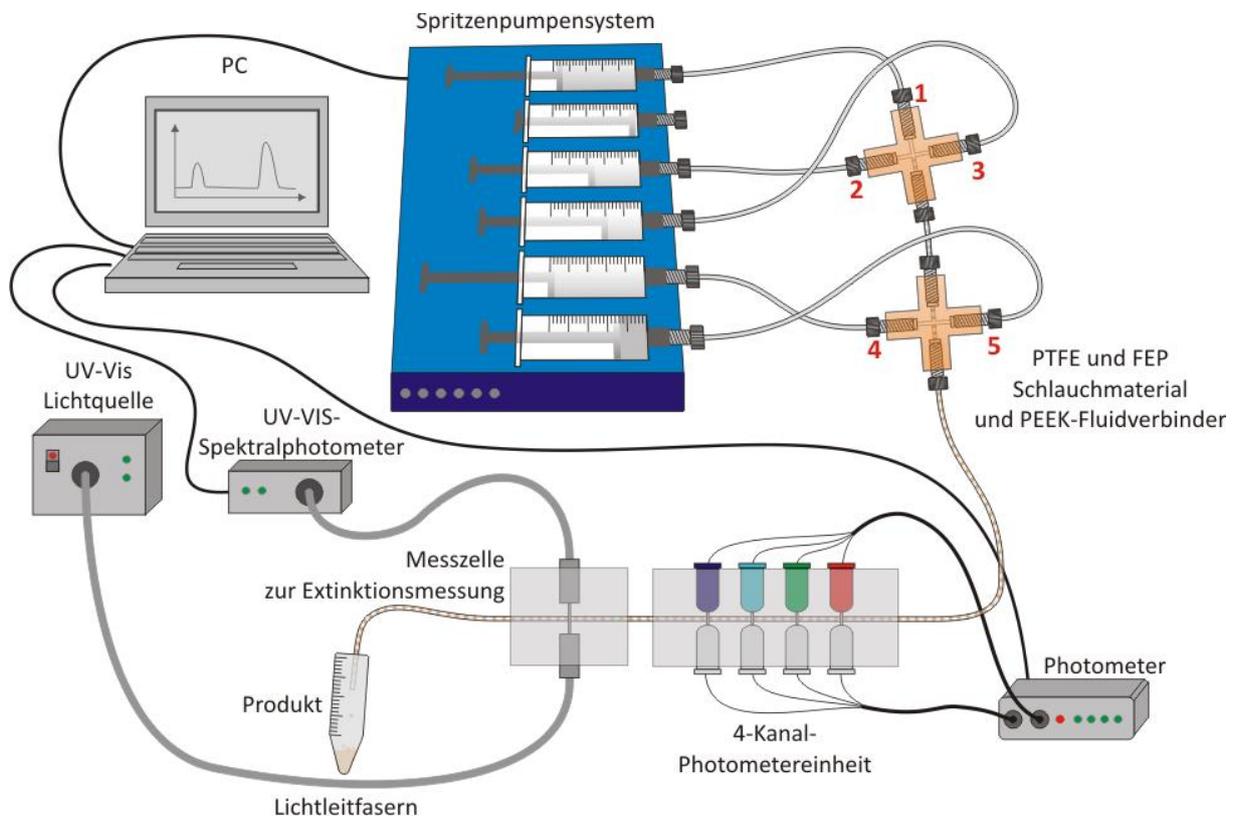


Abb. 3.1.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für Experimente zur kombinatorischen Flussratenvariation. Der Aufbau wurde in der gezeigten Form für die in Kapitel 4.3 und 4.6 beschriebenen Experimente verwendet. Zur kombinatorischen Synthese der Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel wurde die Verweilstrecke (150 cm) nach dem Auslass des zweiten PEEK-Kreuzstücks durch ein resistives Heizelement (nicht gezeigt) geführt, mit dessen Hilfe die Reaktionstemperatur auf 80 °C erhöht wurde.

Verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit gezeigten Experimente zur Nanopartikelsynthese basieren auf Redoxreaktionen in wässriger Lösung. Der Großteil der Arbeiten konnte in einem Reinraum durchgeführt werden, dessen Raumtemperatur über eine Klimaanlage auf 22 °C reguliert wurde. Alle Lösungen wurden in ultrareinem, partikelfiltrierte Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von mindestens 17,8 M Ω ·cm hergestellt (Aufbereitungsanlage: Aqua purification G 7795, Miele).

Alle nachfolgend aufgelisteten Chemikalien (Tabelle 3.1.1) wurden ohne weitere Aufbereitung, wie vom Hersteller erhalten, für die Synthesen der verschiedenen Nanopartikelsysteme verwendet.

Tabelle 3.1.1: Übersicht der verwendeten Chemikalien

| Substanz | Abkürzung/ (Summen-) Formel | Verwendet zur Synthese folgender Partikelsysteme | Hersteller | Reinheit |
|--------------------------------------|---|--|---------------|----------|
| Ascorbinsäure | Asc.Ac. C ₆ H ₈ O ₆ | Ag-Nanodreiecksprismen Au/Ag/Au- Kern/Doppelhüllen-NP Goldnanokuben | Merck KGaA | 99,7% |
| Cetyltrimethylammoniumbromid | CTAB C ₁₉ H ₄₂ BrN | Au/Ag/Au- Kern/Doppelhüllen-NP | Merck KGaA | 99% |
| Cetyltrimethylammoniumchlorid | CTAC C ₁₉ H ₄₂ ClN | Goldnanokuben | Merck KGaA | 98% |
| Natriumborhydrid | NaBH ₄ | Ag-Nanodreiecksprismen Goldnanokuben | Merck KGaA | 99% |
| Natriumbromid | NaBr | Goldnanokuben | Merck KGaA | >99% |
| Natriumcitrat | Na ₃ Cit Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ | Ag-Nanodreiecksprismen Au/Ag/Au- Kern/Doppelhüllen-NP Goldnanokuben | Merck KGaA | 99% |

| | | | | |
|--|--|---|------------------------|-------|
| Natriumhydroxid | NaOH | Au/Ag/Au- Kern/Doppelhüllen-NP | Merck KGaA | 99% |
| Per- fluoro(methyldekalin) | PP9 C ₁₁ F ₂₀ | Trägermedium | F2 Chemi- cals Ltd. | / |
| Polystyrolsulfonsäure- Natriumsalz (M_w ~ 70.000 Da, auch M_w ~ 1000 kDa) | PSSS | Ag-Nanodreiecksprismen | ACROS Organics | / |
| Tetrachlorogoldsäure- Hydrat | HAuCl ₄ ·3H ₂ O | Au/Ag/Au- Kern/Doppelhüllen-NP Goldnanokuben | Roth | 99,5% |
| Tetradekan | C ₁₄ H ₃₀ | Trägermedium | Roth | / |
| Silbernitrat | AgNO ₃ | Ag-Nanodreiecksprismen Au/Ag/Au- Kern/Doppelhüllen-NP | Merck KGaA | 99% |

3.2 Nukleation und Nanopartikelwachstum in (bewegten) Mikrofluidsegmenten

Die Erforschung von Keimbildung (Nukleation) und Partikelwachstums wurde erst vor wenigen Jahren mit der Entwicklung von *in-situ*-Messverfahren, die derart leistungsstark sind, Vorgänge im Größenbereich weniger Nanometer in Zeitintervallen kleiner als 50 ms aufzulösen, möglich. Inzwischen existiert eine Reihe von Arbeiten, welche neue Einblicke in die Frühphase der Partikelentstehung spezifischer Partikelsynthesen geben und die klassische Nukleationstheorie von LaMer aus dem Jahr 1952 ergänzen. ^[213-216] Der tatsächliche Mechanismus der Partikelbildung richtet sich jedoch nach den chemischen Bedingungen während der Synthese. So ist bekannt, dass die Gegenwart des Tensids CTAB die Abscheidungsrate um das 1000fache senkt und dass der Citrat-Reduktionsmethode andere Mechanismen zugrunde liegen als der Borhydrid-Reduktionsmethode. Im Wesentlichen können drei mögliche Wachstumsmechanismen vorliegen (Abbildung 3.2.1). Der Ausgangspunkt der Betrachtung sei das Vorliegen einer hohen Konzentration an Metallatomen, deren Wert oberhalb einer

kritischen Konzentration (Nukleationskonzentration) liegt. Dies initiiert in der klassischen Theorie nach LaMer eine Selbstnukleation, deren Prozess bis zum Absinken der Metallatomkonzentration unter den kritischen Wert andauert. Mit dem Entstehen der ersten Kristallkeime beginnt deren Wachstum durch Abscheidung von Atomen am Kristallkeim. Nukleation und Partikelwachstum sind bis zum Unterschreiten der kritischen Metallatomkonzentration konkurrierende Prozesse. Nach Unterschreiten der kritischen Konzentration findet ausschließlich Partikelwachstum statt, welches anhält, bis die abscheidbare Menge an Metallatomen verbraucht ist. Dies entspricht dem klassischen Modell nach LaMer. Bezugnehmend auf die absolute Anzahl der Nanopartikel bedeutet dies entsprechend des klassischen Modells einen zunächst rapiden Anstieg der Teilchenzahl, welche nach Ende der Nukleationsphase auf einem konstant hohen Wert verbleibt und erst im Alterungsprozess der kolloidalen Lösung sinkt. Neue Befunde, welche vor allem von J. Polte und Kollegen veröffentlicht wurden,^[215] zeigen ein dem klassischen Modell widersprechendes Verhalten. Es wurde mithilfe von *in-situ*-SAXS-Messungen gefunden, dass sich bei schnell ablaufenden Prozessen, wie beispielsweise der Borhydrid-Reduktionsmethode zur Synthese von Goldnanopartikeln, innerhalb der ersten 100 ms eine große Anzahl an Keimen mit Strukturgrößen von 0,8 nm bildet. Diese Nuclei koagulieren anschließend zu Keimen mit Ausdehnungen von 1,7 nm, einhergehend mit einer drastischen Reduktion der absoluten Anzahl an Keimen. Weiterhin wurde durch *in-situ*-XANES-Messungen gezeigt, dass 200 ms nach Start der Reaktion alles Gold - als Au₀ vorliegend - in Clustern oder in Partikeln gebunden ist. Weiteres Partikelwachstum findet durch Koagulation der Keime mit Durchmessern von rund 2 nm statt. In einer weiteren Arbeit^[214] derselben Gruppe werden die Befunde der oben genannten Analysen für Goldnanopartikel, hergestellt entsprechend der Citrat-Reduktionsmethode, diskutiert. Der dort beschriebene Mechanismus folgt ebenfalls einer Aggregation von Nuclei, jedoch in Verbindung mit einer anhaltenden Abscheidung von Goldatomen auf den entstehenden Nanopartikeln. Andere Synthesen, wie beispielsweise die Herstellung einkristalliner Goldnanopartikel werden in einer dichten Matrix eines amphiphilen organischen Moleküls geführt. Die Gegenwart des Tensids verhindert weitgehend eine Aggregation der in der ersten Phase der Partikelbildung aus homogener Nukleation entstehenden Keime. Diese Keime werden zur weiteren Goldabscheidung durch heterogene Keimbildung in mindestens einem weiteren Syntheseschritt vergrößert. Bei diesem Prozess ist zur Ausbildung einer homogenen Kristallstruktur keine Koagulation von Partikeln erwünscht. Obwohl verschiedene Syn-

theseverfahren auf verschiedenen Partikelwachstumsmechanismen beruhen, ist es zur Ausbildung von einheitlichen Partikelensembles essentiell wichtig, dass die kritische Phase der Nukleation durch optimale Eduktdurchmischung kurz gehalten und auch das Partikelwachstum unter homogenen Mischbedingungen geführt wird. Entsprechend sind die Prozesse in der frühen Phase der Nanopartikelentstehung maßgeblich entscheidend für die Qualität der Produktpartikel hinsichtlich der Teilchengrößenverteilung.

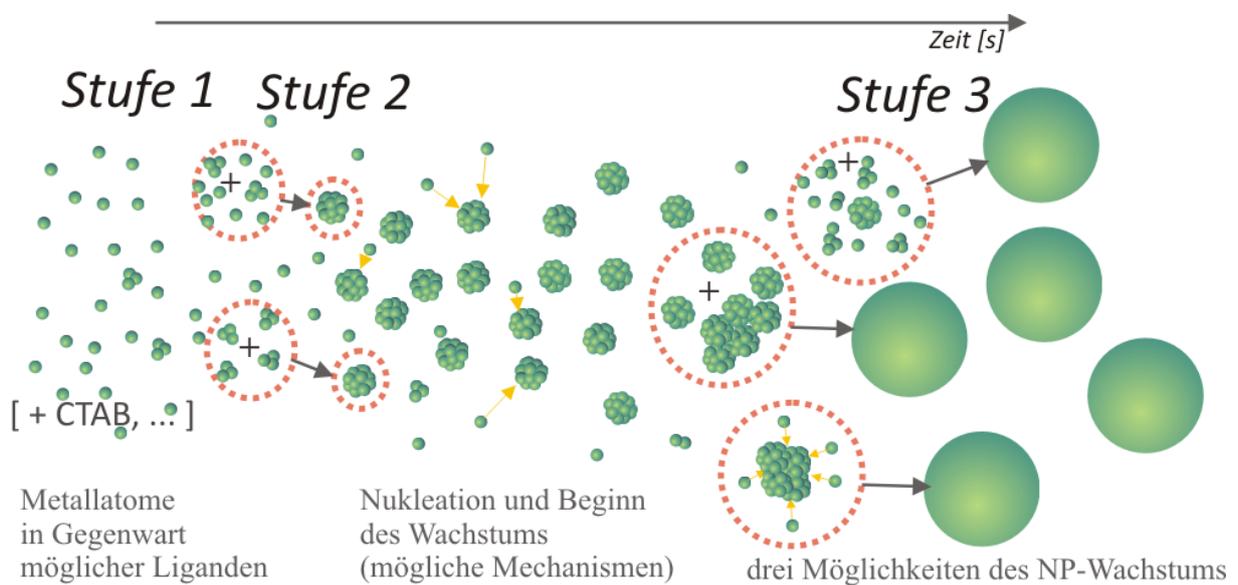


Abb. 3.2.1: Prinzipskizze möglicher Mechanismen während der Partikelentstehung: Ausgehend von einer oberhalb der Nukleationskonzentration liegenden Metallatomkonzentration in Stufe 1 und dem dadurch bedingten Start der Selbstnukleation sind zwei weitere Mechanismen für den Übergang in Stufe 2 denkbar: (oben) Kristallisationskeime wachsen durch Anlagerung von Metallatomen oder (unten) durch Koagulation zu größeren Keimen. Die verstärkten Keime wachsen im Übergang zu Stufe 3 durch weitere Koagulation (Mitte) oder durch Koagulation und gleichzeitigem Überwachsen (unten) zu Nanopartikeln. Bei effizienter Durchmischung resultieren aus beiden Fällen homogene Nanopartikel. Die Markierung oben illustriert den Fall eines breiten Nukleationsintervalls und dem dadurch bedingten Vorliegen verschiedener Teilchengrößen, da das Wachstum einiger Keime bereits fortgeschritten ist, während noch immer neue Nuclei entstehen.

Die Reaktionsraten der Nukleation sowie des Partikelwachstums sind von den lokalen Konzentrationsgradienten der Edukte abhängig. Diese lokalen Konzentrationsgradienten ändern sich rasch bei Durchmischung der Reaktanden. Die Nukleation ist, wie oben beschrieben, ein zeitkritischer Prozess. Das Zeitintervall der Nukleationsphase wird durch den Mischprozess beeinflusst. In Abbildung 3.2.2 sind mögliche Mischverfahren gezeigt. Die beiden konventionellen Methoden der Zugabe von Reaktandenlösungen in Abb. 3.2.2 a und b führen zur Ausbildung lokaler Konzentrationsgradienten, welche die Partikelgrößenverteilung sowie die Kolloidstabilität negativ beeinflussen können. Sowohl die Metallionen, das Reduktionsmittel als auch die Gegenwart weiterer ionischer Spezies oder Liganden beeinflussen das Oberflächenpotential der sich bildenden Nanopartikel in entgegengesetzte Richtungen. Hohe lokale Konzentrationen an Metallionen oder anderer wechselwirkender Lewis-Säuren bewirken

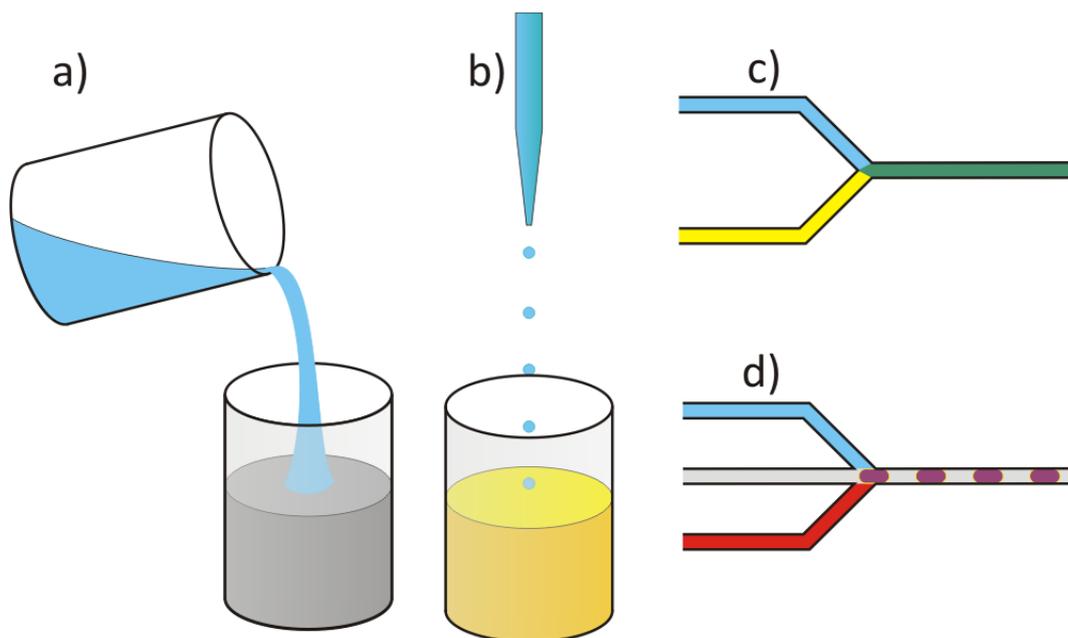


Abb. 3.2.2: Vier mögliche Verfahren der Eduktzugabe: a) ein Zuschütten einer Metallsalzlösung in eine, das Reduktionsmittel beinhaltende, Reaktandenmischung, führt zu ausgeprägten Konzentrationsfronten an denen eine rasch ablaufende Redoxreaktion abläuft. Lokal kann durch Verbrauch von Reduktionsmittel und nicht reduzierten Metallionen das Zetapotential der Nanopartikel deutlich steigen, was zu einer Instabilität des Kolloids führen kann. b) Bei einer tropfenweisen Zugabe entstehen weiterhin Konzentrationsfronten, jedoch wird eine ausgeprägte lokale Überhöhung des Potentials vermieden. c) Bei einer kontinuierlichen, einphasigen Reaktionsführung im Mikrokanal ohne passive Mischstruktur, findet die Reaktandenmischung nur durch Diffusion statt. d) Eine heterogene flüssig-flüssig-Zweiphasenströmung bietet ideale Mischbedingungen für schnell ablaufende Redoxreaktionen.

eine Erhöhung des Potentials. Hohe lokale Konzentrationen des Reduktionsmittels oder weiterer wechselwirkender Lewis-Basen führen zu einer Herabsenkung des Oberflächenpotentials. Dieser Zusammenhang hat kritischen Einfluss auf das Nanopartikelwachstum. Eine partielle oder eine vollständige Abschirmung der (meist negativen) Oberflächenladung durch einen lokalen Überschuss an Metallionen führt zu einer Intensivierung der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Partikeln, zu Koagulation und schließlich zum Zusammenbruch des kolloidalen Zustands. Daher sind eine schnelle Mischung der Reaktanden und gut kontrollierbare Transportbedingungen zentrale Anforderungen an die Reaktionsbedingungen während der Nanopartikelsynthese. Diese Ansprüche können von mikroreaktionstechnischen Methoden (Abb. 3.2.2 c und d) erfüllt werden. Bei einer Syntheseführung in einer kontinuierlichen Einphasenströmung sind passive mikrofluidische Mischstrukturen vonnöten, um die in einem geraden Mikrokanal sonst ausschließlich diffusionsgesteuerte Mischung zu verstärken. Das im kontinuierlichen Einphasensystem auftretende Problem der Verweilzeitverteilung aufgrund des laminaren Strömungsprofils wird durch Syntheseführung im heterogenen flüssig-flüssig-Zweiphasensystem überwunden. Die transportinduzierte, segmentinterne Konvektion (Abbildung 3.2.3) führt zu einer schnellen Durchmischung der Reaktanden im Fluidsegment. Die Skizze beschreibt die Verhältnisse im Fall hydrophober Reaktorwände, wässriger Segmente und die Reaktorwand ideal benetzender organischer Trägerphasen. Die Ausprägung und die Gestalt der segmentinternen Strömungsfelder wurden von D. Malsch und Kollegen mithilfe von μ PIV-Untersuchungen (*micro particle imaging velocimetry*) sichtbar gemacht.^[217] Die Richtung der tropfeninternen konvektiven Strömung ist im beschriebenen Fall der Transportrichtung der Segmente entgegengesetzt, die Strömungsgeschwindigkeit und somit die Geschwindigkeit der Reaktandenmischung steigt mit zunehmender Flussrate.

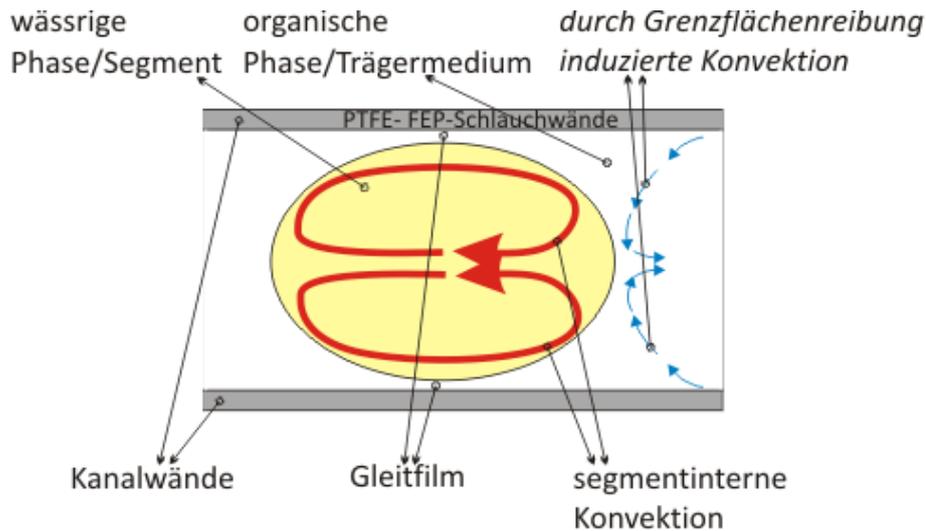


Abb. 3.2.3: Schematische Strömungsfelder einer flüssig-flüssig Zweiphasenströmung wie von D. Malsch und Kollegen mithilfe von μ PIV beobachtet.^[217] Die Flussrichtung der Segmente zeigt nach rechts. Im Trägermedium wird ein stabiles Strömungsfeld durch Reibung an der Reaktorwand induziert (blaue Pfeile). Zwischen wässrigem Segment und Reaktorwand befindet sich ein dünner Film Trägermedium, dessen Dicke mit steigender Flussrate zunimmt. Die bewegten Segmente haben keinen Wandkontakt, daher dominiert die Reibung an der flüssig-flüssig Phasengrenze die Ausbildung des segmentinternen Strömungsfelds (rote Pfeile). Dieses Verhalten gilt nur dann, wenn Wandkontakt der Segmente ausgeschlossen ist. Im Fall eines Wandkontakts der wässrigen Phase ändert sich die Bewegungsrichtung der Geschwindigkeitsvektoren.

Als Beispiel für die Auswirkung der Mischeffizienz auf das Gelingen der Synthese homogener Nanopartikel wird in Abbildung 3.2.4 ein Methodenvergleich von konventionellem Syntheseverfahren (grüne Kurve), Syntheseführung im Dean-Flow-Mischer (rote Kurve) und im Mikrofluidsegment-basierten Durchflussverfahren (schwarze Kurve) gezeigt. Der Vergleich zeigt, dass unter Konstanzhaltung der chemischen Parameter die optimalen Mischbedingungen im Fluidsegment zu einer höheren Anzahl kleinerer Partikel mit schmalere Halbwertsbreite der Teilchengrößenverteilung führen.

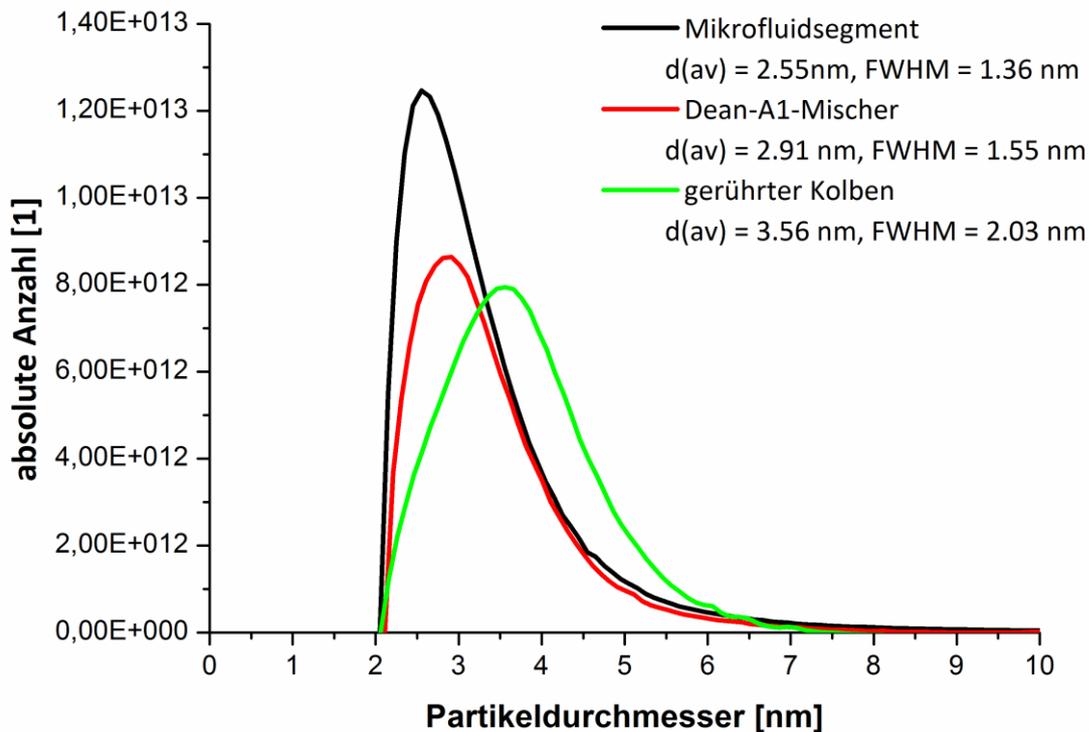


Abb. 3.2.4: Methodenvergleich am Beispiel der Gold-*seed*-Nanopartikelsynthese zur Herstellung einkristalliner Goldnanokuben. Die Herstellung der Gold-*seed*-Partikel im ersten Syntheseschritt (siehe *Abschnitt 4.1*) wurde unter gleichen chemischen Bedingungen im *batch*-Verfahren (grün), im kontinuierlichen Durchfluss (rot) und im segmentbasierten Durchflussverfahren ausgeführt. Wie erwartet, lässt sich der Einfluss der Mischbedingungen am Verlauf der mittels differentieller zentrifugaler Sedimentation (DCS, *engl.* differential centrifugal sedimentation) bestimmter Teilchengrößenverteilungsspektren erkennen. Die Verteilungsbreite der *batch*-prozessierten Nanopartikel ist deutlich höher und es besteht eine Neigung zur Ausbildung größerer Partikel, ein Effekt, der auf unerwünschte Aggregation in einer frühen Phase des Partikelwachstums hindeutet. Insgesamt ist die absolute Anzahl der konventionell hergestellten Partikel geringer als die der mikrofluidisch synthetisierten. Auch dies ist als Hinweis auf unkontrollierte Synthesebedingungen interpretierbar.

Die Unterschiede in der Homogenität der Partikelensembles können qualitativ durch die Annahme eines langsameren Interdiffusionsprozesses der Reaktandenlösungen im *batch*-Verfahren erklärt werden. In *Abbildung 3.2.5* (links) wird die Auswirkung einer langsamen Konzentrationsänderung auf die Dauer des Nukleationsintervalls gezeigt. Das gleichzeitige Vorliegen weniger kleiner und einer Mehrzahl an größeren Nanopartikeln in anzahlbasierter DCS-Analyse weist auf eine längere Überlagerung des Nukleations- und Wachstumsprozesses

sowie auf partielle Koagulation hin. Die effiziente Mischung im mikrosegmentierten Fluss führt zu einem raschen Anstieg der Nukleationsrate in jedem Volumenelement des Segments (Abb. 3.2.5, rechts). Der Nukleationsprozess führt zu einem schnellen Abbau der Metallatomkonzentration, welche nach kürzerer Zeit Werte unterhalb des Grenzwerts erreicht. Die Ausbildung neuer Kristallisationskeime stoppt in jedem Volumenelement des Segments zugunsten eines homogenen Partikelwachstums.

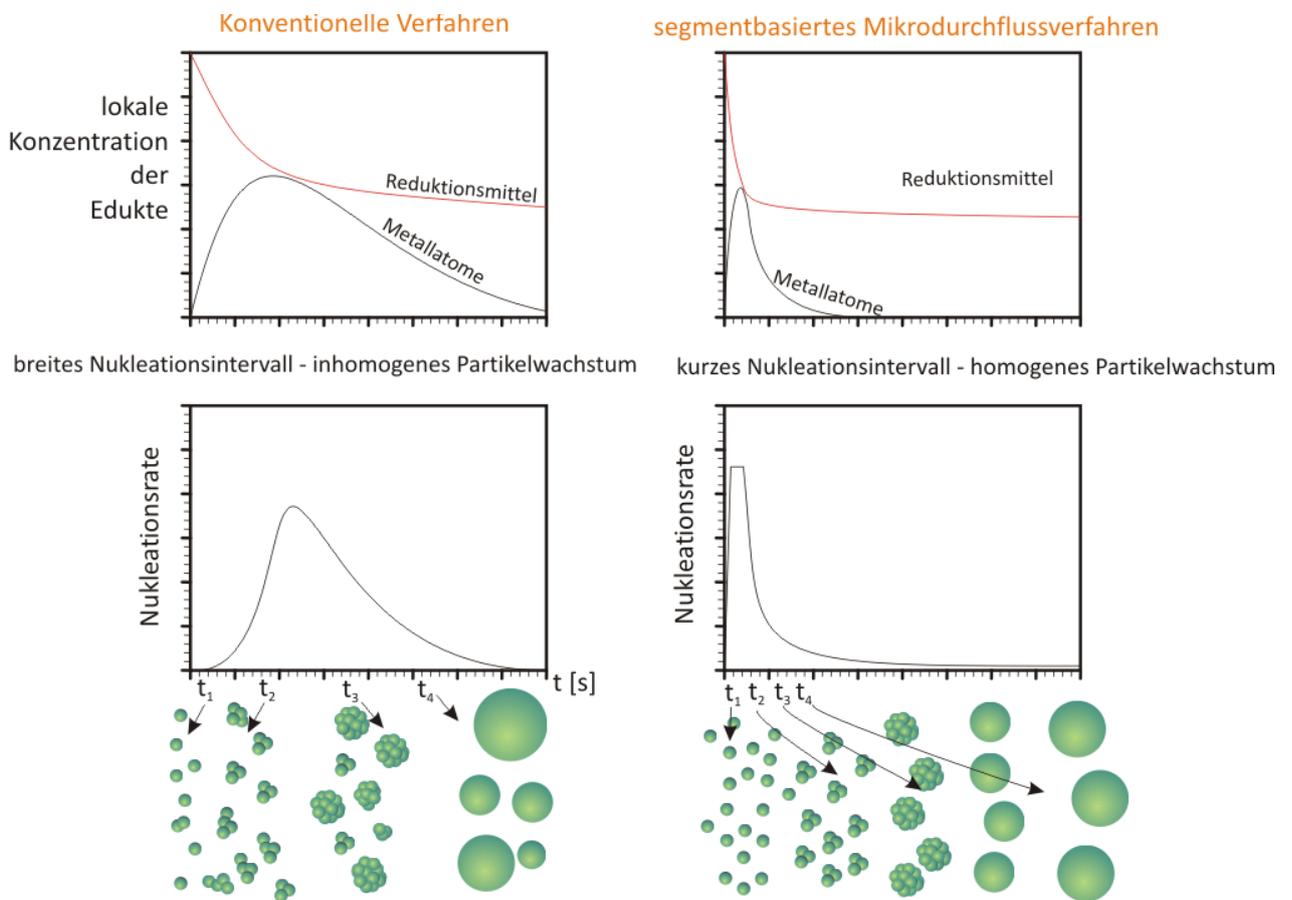


Abb. 3.2.5: Vergleich der Geschwindigkeit des Abbaus lokaler Konzentrationsgradienten im konventionellen (links) und segmentbasierten, mikrofluidischen Verfahren (rechts) und daraus resultierende Auswirkung auf die Dauer der Nukleationsphase sowie Teilchengrößenverteilung.

Die Vorteilhaftigkeit der segmentbasierten Durchflusssynthese bezüglich der Ensembleeigenschaften der Produktpartikel ist jedoch nur im Fall einer gleichmäßigen Segmentierung gewährleistet. Bei Experimenten mit Zuführung einer weiteren Eduktlösung in zuvor erzeug-

te Segmente, muss die Zugabe der Eduktlösungen regelmäßig und unter Wahrung einer konstanten Segmentlänge sowie eines konstanten Segmentabstandes erfolgen. Photometrische und spektralphotometrische Analysen der Segmentierungsqualität zeigten, dass die Breiten der Teilchengrößenverteilungen der in den jeweiligen Experimenten erzeugten Nanopartikel mit der Regelmäßigkeit der Segmentfolge korrelieren. In Abbildung 3.2.6 sind drei beobachtete Fälle gezeigt. Mithilfe photometrischer Absorptionsmessung wird für jedes Segment fortlaufend der Zeitpunkt der Detektion des Segmentanfangs und des Segmentendes aufgezeichnet. Im Resultat ergeben sich längen- und abstandsäquivalente Zeitintervalle, deren Werte bei regelmäßiger Segmentierung identisch sind. Eine breite Verteilung der Werte für Segmentabstand und -länge führt aufgrund der Konzentrationsunterschiede von Segment zu Segment, wie in Abb. 3.2.6 a gezeigt, zu breiten Teilchengrößenverteilungen. Eine Ausbildung zweier klar unterscheidbarer Klassen von Segmenten kann, wie in Abb. 3.2.6 b gezeigt, zur Ausbildung zweier Populationen an unterschiedlich großen Produktpartikeln führen. In Abbildung 3.2.6 c wird gezeigt, dass bei regelmäßiger Segmentierung homogene Produktpartikel erwartet werden können, deren Halbwertsbreite der Teilchengrößenverteilung nah an das nasschemisch erreichbare, Limit reichen.^{[218],3}

³ Die Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung beträgt bei nasschemischen Nanopartikelsynthesen mindestens $10\% < \sigma < 15\%$ des mittleren Teilchendurchmessers.

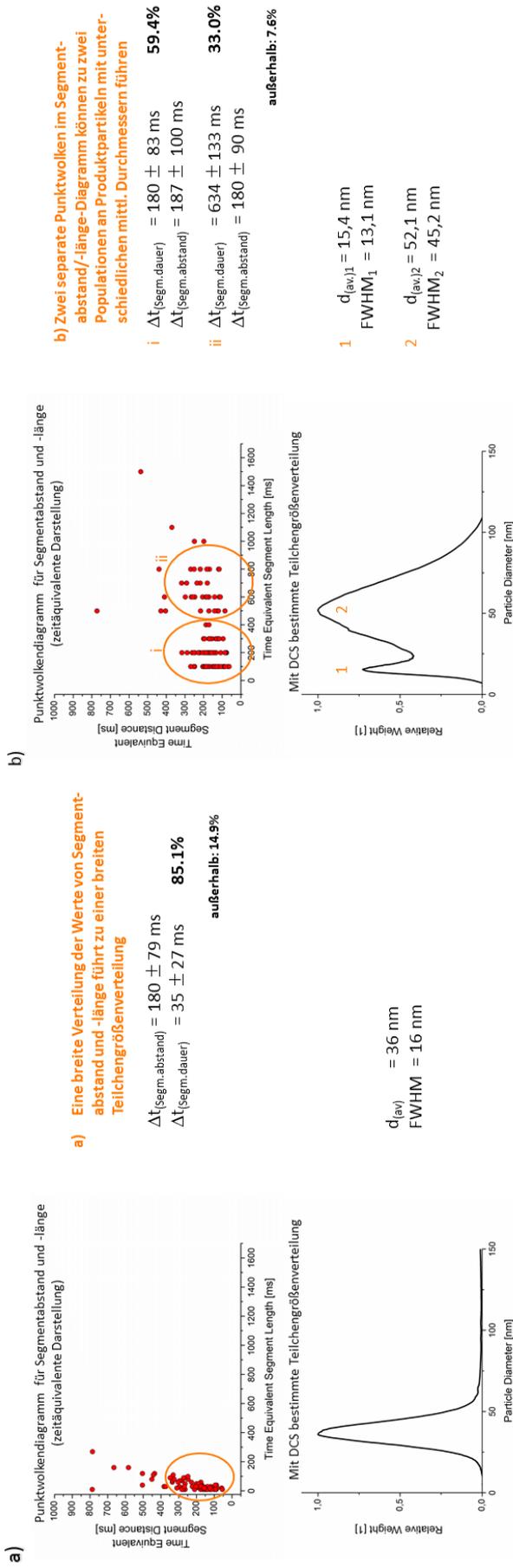
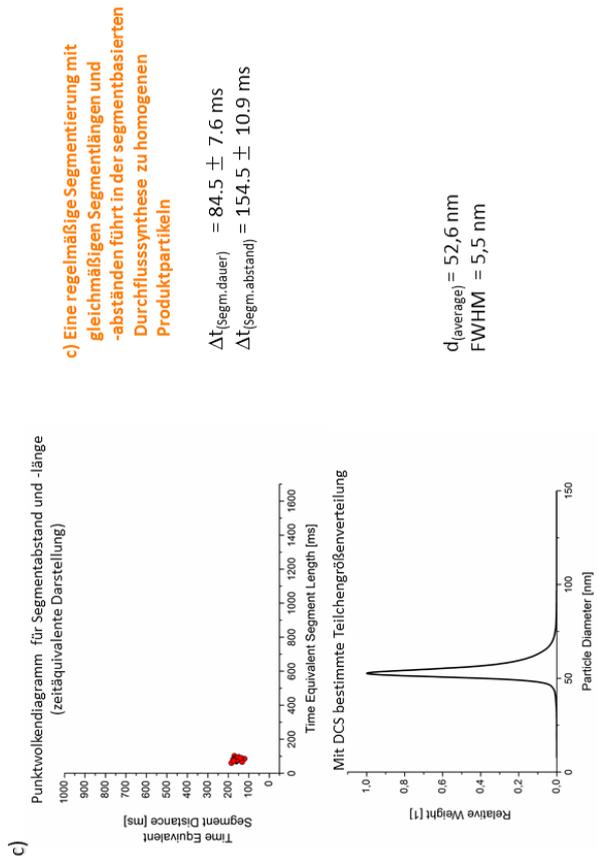


Abb. 3.2.6: Zusammenhang zwischen Regelmäßigkeit der Segmentierung und der Partikelgrößenverteilung
 Beispiel Au/Ag-Partikelsynthese, Hüllwachstum auf eingesetzten Kernen



3.3 Kombinatorische Variation der Eduktkonzentrationen durch Erzeugung von Mikrofluidsegmentsequenzen

Das Verfahren des mikrosegmentierten Flusses bietet die Möglichkeit der kontinuierlichen Förderung aller Fluidströme und somit zur Erzeugung eines beliebigen Probenvolumens an homogenem Produkt unter konstanten fluidischen Bedingungen. Weiterhin ermöglicht das Verfahren die gezielte Änderung der Segmentzusammensetzung. Mithilfe des computergesteuerten Spritzenpumpensystems und eines, an die Anforderungen der Synthese angepassten, Flussratenprogramms, können Konzentrationsänderungen der Edukte im Segment durch Änderungen der individuellen Flussraten der Fluidströme in feinen Abstufungen erreicht werden. Im Verlauf des Flussratenprogramms werden A^D kombinatorische Stufen angesteuert. Hierbei entspricht A der Anzahl an Abstufungen der initialen Eduktkonzentrationen und D der Anzahl an Reaktanden, deren Konzentration geändert wird. Werden zwei Eduktkonzentrationen zwischen 100 und 0% in Stufen von 20% variiert, so ergeben sich 36 diskrete kombinatorische Stufen. Zum Zweck einer statistischen Analyse ist empfohlen, während jeder kombinatorischen Stufe mindestens einige 10 Segmente zu fördern. Diese n Segmente der individuellen kombinatorischen Stufen haben identische Eduktzusammensetzungen. Die Eduktkonzentrationsverhältnisse in den Segmenten verschiedener kombinatorischer Stufen unterscheiden sich hingegen deutlich messbar voneinander.

Die Gesamtzahl N der im kombinatorischen Experiment erzeugten Segmente ergibt sich somit zu:

$$N = n \cdot A^D.$$

Formel 7

Der Parameter D entspricht ebenfalls der Dimension des aufgespannten Konzentrationsraums. Aus Formel 7 geht hervor, dass entweder hochaufgelöste kombinatorische Untersuchungen mit feinen Konzentrationsabstufungen in einem niedrigdimensionalen Parameterraum oder gering aufgelöste Untersuchungen in einem höherdimensionalen Raum möglich sind. In Tabelle 3.3.1 ist eine Übersicht über die Auswirkung der gewünschten Auflösung (Anzahl prozentualer Abstufungen und somit Gesamtanzahl kombinatorischer Stufen) auf die Gesamtanzahl der erzeugten Segmente aufgeführt. Aus der Übersicht geht hervor, dass für ein kombinatorisches Experiment ein Kompromiss zwischen Auflösung und Dimension des Parameterraums gefunden werden muss.

Tabelle 3.3.1: Zusammenhang zwischen Grad der Auflösung des Konzentrationsraums, Dimension des aufgespannten Konzentrationsraums und Gesamtanzahl der zu generierenden Segmente.

| prozentuale Abstufung der Ausgangs- konzentration | Anzahl der Abstufungen A | Anzahl der Seg- mente pro Stufe n | Dimension D | | | | | |
|--|----------------------------------|---|--|------|---------|---|--------|--------------------|
| | | | 2 | 3 | 5 | 2 | 3 | 5 |
| | | | Anzahl der kombinato- rischen Stufen A^D | | | Gesamtanzahl der generierten Segmente N | | |
| 5 % | 21 | 50 | 441 | 9261 | 4084101 | 22050 | 463050 | $2,042 \cdot 10^8$ |
| 10 % | 11 | 50 | 121 | 1331 | 161051 | 6050 | 66550 | 8052550 |
| 20 % | 6 | 50 | 36 | 216 | 7776 | 1800 | 10800 | 388800 |
| 50 % | 3 | 50 | 9 | 27 | 243 | 450 | 1350 | 12150 |

Die Variation der Eduktkonzentrationen durch Änderung der entsprechenden Reaktandenströme kann einem linearen oder einem nicht-linearen Verlauf folgen. Nicht-lineare Flussratenverläufe sind zur Untersuchung der Auswirkung einer Variation der Konzentrationsverhältnisse in höherer Größenordnung geeignet (siehe *Abschnitt 4.6*).

Ein doppelt linearer Flussratenverlauf ist in Abbildung 3.3.1 dargestellt. Während des, auf dieser Parametervariation basierenden, kombinatorischen Experiments wird ein zweidimensionaler Parameterraum in Stufen von 20% abgedeckt. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, basiert das Verfahren auf der Überlagerung zweier stufenweise geänderter Flussratenpaare. Der Flussratenverlauf der beiden langsam variierten Fluidströme (gelbe und orange Linie in Abb. 3.3.1) wird von zwei schnell geänderten Flussraten (grüne und blaue Linie) überdeckt. Da die Gesamtflussrate im System zu jeder Zeit des kombinatorischen Experiments konstant gehalten wird, sind konstante fluidische Bedingungen gewährleistet. Dies ist ein kritischer Faktor, denn die Gesamtflussrate hat einen großen Einfluss auf die Mischbedingungen im Segment und somit auf die Eigenschaften der resultierenden Nanopartikel.

Auf Grundlage des Flussratenprogramms in Abb. 3.3.1 wurde ein Experiment mit Farbstofflösungen durchgeführt und das *in situ* gemessene Extinktionsspektrum eines jeden Segments aufgezeichnet.

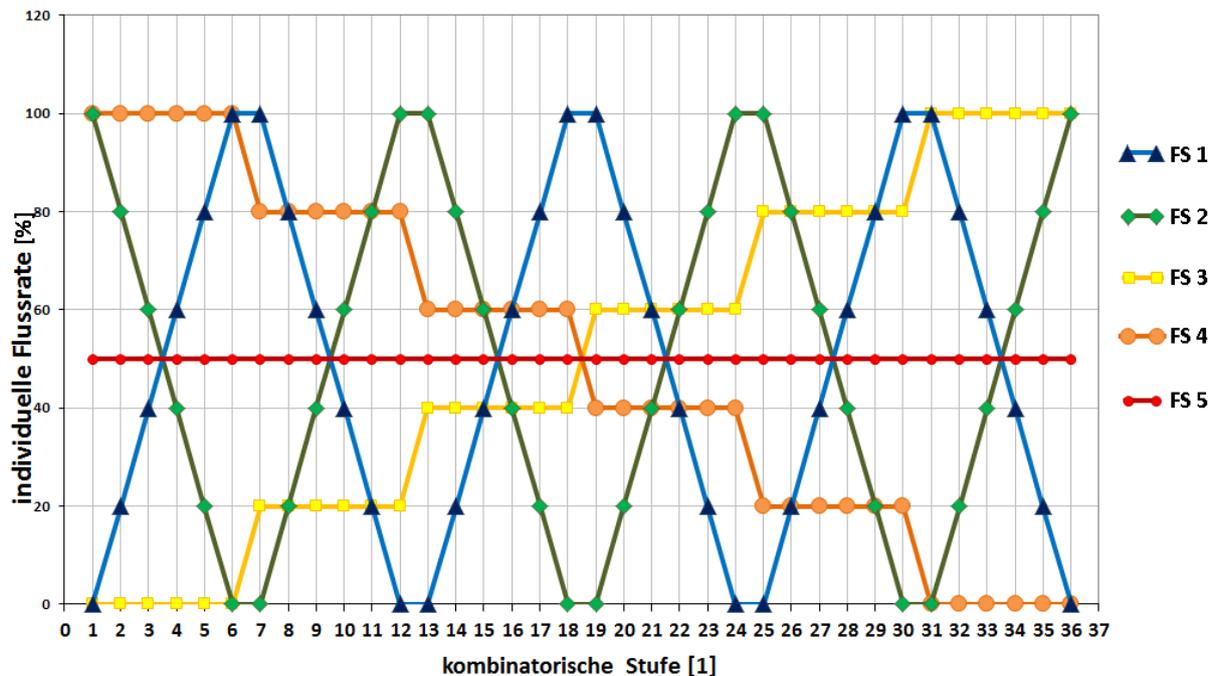


Abb 3.3.1: Flussratenverlauf eines Durchflussexperiments zur kombinatorischen Variation der Konzentrationsverhältnisse im Mikrofluidsegment mit 36 unterschiedlichen kombinatorischen Stufen. Zur Erzeugung von Mikrofluidsegmentsequenzen wurde das organische Trägermedium (im Diagramm nicht gezeigt) mit einer konstanten Flussrate von 120 $\mu\text{L}/\text{min}$ gefördert. Mit diesem Experiment wurden alle sechs Achsen des Spritzenpumpensystems unabhängig voneinander adressiert.

Eine definierte Stoffmenge der Farbstoffe Thiazolgelb, Orange G, Säurefuchsin, Bromphenolblau und Patentblau V wurde jeweils in NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) gelöst und über 5 der 7 Dosierschnittstellen eines PEEK-7-Port-Manifolds mit der Trägerphase (PP9) vereinigt. Das Trägermedium wurde mit einer konstanten Flussrate von 120 $\mu\text{L}/\text{min}$ (im Flussratenverlauf in Abb. 3.3.1 nicht gezeigt) gefördert. Die Summe der Flussraten der langsam variierten Farbstofflösungen sowie die Flussratensumme der schnell variierten betragen jeweils 45 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Flussrate einer Farbstofflösung wurde nicht variiert und konstant bei einem Wert von 45 $\mu\text{L}/\text{min}$ gehalten. Daraus ergibt sich eine Gesamtflussrate von

255 $\mu\text{L}/\text{min}$. Nach *in-situ*-Messung und Aufzeichnung der Extinktionsspektren wurde mithilfe eines rechnerischen Verfahrens, welches in der Arbeitsgruppe im Rahmen des BMBF-Gemeinschaftsprojekts OptiMi entwickelt wurde,^[185] die effektive Konzentration jeder individuellen Farbstofflösung im Segment bestimmt. In Abbildung 3.3.2 sind die für jedes Segment ermittelten, prozentualen Anteile der Farbstoffkonzentrationen der fünf Farbstoffe, gemeinsam mit dem theoretischen Sollwert, dargestellt.

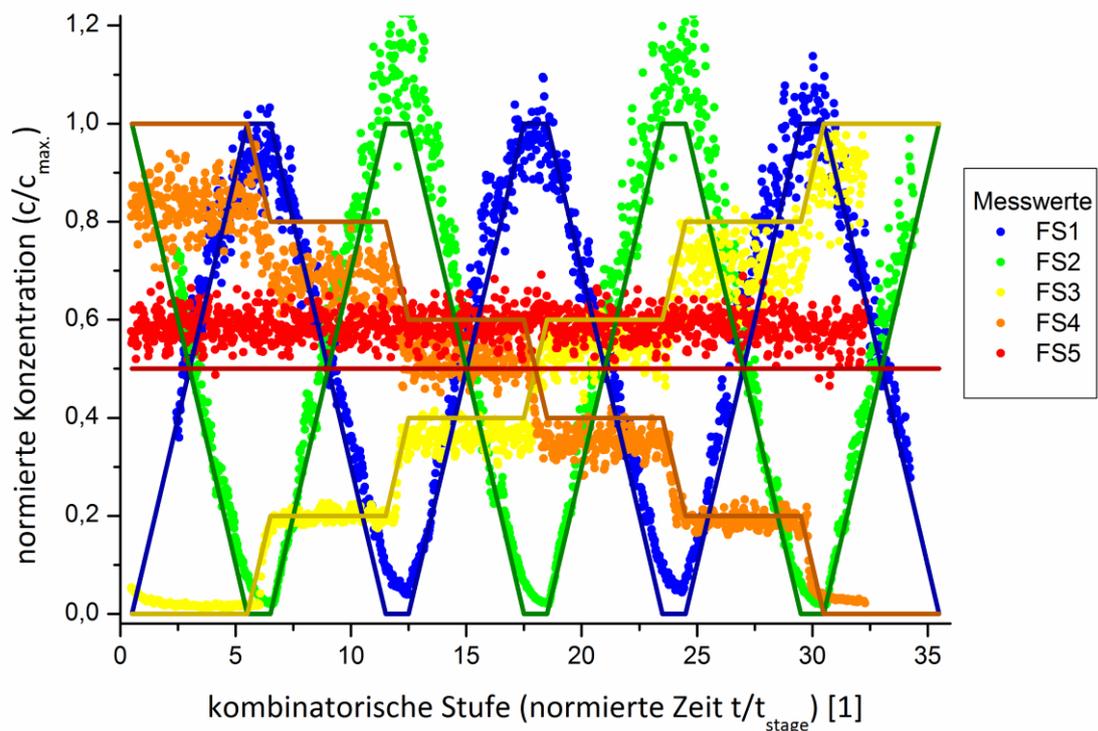


Abb. 3.3.2: Theoretischer, über das Flussratenprogramm eingestellter, und gemessener Verlauf der Farbstoffkonzentrationen während eines zweidimensionalen kombinatorischen Experiments.

Im Wesentlichen stimmt der Verlauf der mithilfe des Flussratenprogramms eingestellten Variation der individuellen Farbstoffkonzentrationen mit der Lage der Messwerte in guter Näherung überein und es konnte gezeigt werden, dass ein kombinatorisches Experiment zur Synthese von Nanopartikeln mithilfe des gewählten Reaktoraufbaus möglich wäre. Während des in Abb. 3.3.2 gezeigten Experiments ergeben sich in einigen Wellenlängenbereichen Superpositionen der Extinktionsspektren der einzelnen Farbstofflösungen, die in der Berech-

nung der tatsächlich vorliegenden Farbstoffkonzentration nicht erfasst wurden, oder es finden chemische Reaktionen der Farbstoffe untereinander statt, welche einen γ -Versatz der Messwerte über den Maximalwert von 100% verursachen können. Das bauartbedingte Totvolumen von 2,2 μL des verwendeten 7-Port-Manifolds führt zu Verschleppungen der Chemikalien, welche die präzise Einstellung der Eduktkonzentration im Segment erschweren. Zur Umsetzung der kombinatorischen Nanopartikelsynthesen wurden, wie in Abb. 3.1.2 gezeigt, zwei PEEK-Kreuzstücke, mit je zwei gegenüberliegenden, im Winkel von 90° auf den Reaktionskanal treffenden, Einlasskanälen ohne Totvolumen gewählt.

3.4 Analyse der physikalischen Eigenschaften verschiedener Nanopartikelsysteme

Die Analyse der Partikeldurchmesser der Nanopartikel aller Prozessstufen der untersuchten Syntheseverfahren erfolgte mithilfe differentieller zentrifugaler Sedimentation (DCS, DC 2000, CPS Instruments Inc.). Zur Formanalyse wurden ausgewählte Proben mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (Hitachi S-4800 FE-SEM, Hitachi High Technologies America, Inc.) und eines Transmissionselektronenmikroskops (Philips Tecnai S 20) untersucht. Mittels im Transmissionselektronenmikroskop integriertem EDX-Detektor kann eine energiedisper-sive Röntgenanalyse an den Nanopartikelproben durchgeführt werden. Die in der Arbeit gezeigten TEM- und EDX-Messungen wurden mit der Hilfe von Dr. Henry Romanus und Dr. Thomas Kups am Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN) in Ilmenau angefertigt. Die Aufzeichnung der Absorptionsspektren der kolloidalen Lösungen erfolgte mithilfe eines Zweistrahl-UV-Vis-Spektralphotometers (Specord 200, Analytik Jena AG). Die *in-situ*-Analyse der optischen Eigenschaften der im Mikrodurchflusssystem prozessierten kolloidalen Edelmetallnanopartikellösungen fand unter der Verwendung eines Mikrospektralphotometers der Firma Avantes (AvaSpec-1024) statt. Als anregende Lichtquelle diente eine Deuterium-Halogen-Lampe (AvaLight-DHS) desselben Herstellers. Die LabView-Anwendungen, welche als Kontroll- und Analysesoftware für diese Messungen diente, wurde von Steffen Schneider aus der Arbeitsgruppe von Professor Köhler, Fachgebiet Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik an der TU Ilmenau, entworfen. Das Zetapotential der kolloidalen Lösungen wurde mithilfe eines Zetasizers der Serie nano von Malvern bestimmt (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments GmbH). XPS-Analysen der Kern/Hülle- und Kern/Doppelhülle-

Nanopartikel konnten mit freundlicher Unterstützung von Dr. Anja Eisenhardt und PD Dr. Stefan Krischok am Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN), TU Ilmenau, angefertigt werden. Die XPS-Messungen wurden in einer UHV-Kammer ($p < 2 \cdot 10^{-10}$ mbar) unter Verwendung monochromatischer $Al_{K\alpha}$ -Strahlung ($h\nu = 1486.7$ eV) aus einer PHI 10-610 Röntgenquelle mit Omicron XM1000 Monochromator durchgeführt. Die XPS-Spektren wurden mit einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator (Omicron, Type EA 125) aufgezeichnet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Mikrodurchflussverfahren zur Synthese regelmäßiger Goldnanokuben

Die optischen Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln werden nicht nur durch die Partikelform, -größe und Materialzusammensetzung beeinflusst, sondern auch durch die Regularität der intrinsischen Kristallstruktur. Ein polykristalline Kristallstruktur, die aus den meisten schnellen, nasschemischen Synthesemethoden resultiert, bewirkt eine zusätzliche Dämpfung des Partikelplasmons, welche die Bandbreite der Resonanzpeaks in der optischen Spektroskopie vergrößert. Einkristalline Nanopartikel zeigen also im Gegensatz zu polykristallinen Nanopartikeln gleicher Größe und gleichen Materials schärfere, schmalbandigere Plasmonenresonanzen. Das Vorliegen einer charakteristischen Nanopartikelform ist ein sicheres Indiz einer einkristallinen Gitterstruktur. Die für das kubisch-flächenzentrierte Gitter von Gold typischen Einkristallformen sind perfekte oder abgestumpfte Kuben, perfekte oder abgestumpfte Oktaeder, perfekte oder abgestumpfte Tetraeder sowie orthogonale Stäbe.^[60]

In der Literatur existieren verschiedene Protokolle zur Synthese einkristalliner Goldnanopartikel. Trotz des Erfolgs in der Herstellung von Goldnanokuben im Verlauf der letzten Jahre fällt auf, dass viele der veröffentlichten Protokolle keine weitere Erwähnung in der Literatur bezüglich weiterführender Studien der physikalischen Eigenschaften oder potentieller Einsatzmöglichkeiten dieser Partikel finden.^[2, 219-221] Ein Grund dafür könnte der hohe experimentelle Anspruch der Protokolle sein. Die Synthese regelmäßiger Goldnanokuben wird auch in der Literatur als sehr anspruchsvoll bezeichnet, da die Würfel ausschließlich durch geschlossene 100-Flächen begrenzt sind, zu deren Ausbildung exakte Wachstumsbedingungen getroffen werden müssen.^[2] Die gleichmäßige 100-Orientierung der Partikeloberfläche bietet wiederum ein hohes Potential für weitere Untersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung oder für Studien zur Partikelassemblierung.

In diesem Abschnitt wird ein reproduzierbares, auf der Mikrofluidsegmenttechnik basierendes Protokoll zur Erzeugung von regelmäßigen Goldnanokuben mit einstellbaren geometrischen Abmessungen, stets hoher Formausbeute und enger Teilchengrößenverteilung beige-steuert. Die Synthese der Goldnanokuben basiert auf einem von Wu *et al.* 2010 veröffentlichtem Protokoll^[2] für eine konventionelle Reaktionsführung im Laborgefäß. Wu und Kollegen erzielten bereits sehr regelmäßige Goldnanokuben mit einstellbaren Kantenlängen und einer hohen Ausbeute an gewünschter kubischer Form. Der Erfolg dieses Protokolls hängt von einer strikten Einhaltung zeitkritischer Prozessschritte ab. Ein mikrofluidisches Verfahren mit definierten Verweilzeiten ermöglicht eine erhöhte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, da das Protokoll durch die kontinuierliche Syntheseführung unabhängig von, durch die Experimentierenden eingebrachten, subjektiven Einflüssen ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die ohnehin bereits hohe Qualität der Produktpartikel mithilfe des mikrofluidischen Verfahrens verbessert werden konnte.

Die Synthese der Goldnanokuben unterteilt sich in drei Teilschritte. Im ersten Teilschritt werden kleine Goldkristallisationskeime mit Durchmessern von etwa 2 bis 3 nm durch Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Natriumborhydrid in Gegenwart einer verhältnismäßig hochkonzentrierten CTAC-Matrix (Cetyltrimethylammoniumchlorid) hergestellt. Der Synthese der *seed*-Nanopartikel folgen zwei Wachstumsschritte. Bei diesen Wachstumsschritten werden jeweils einige Mikroliter der in der vorhergehenden Synthesestufe hergestellten Nanopartikel als Kristallisationskeime in jeweils identische Reaktandenvormischungen, die als Wachstumslösungen dienen, dosiert. Das dreistufige *batch*-Verfahren wird in der Veröffentlichung von Wu *et al.* beschrieben und wurde zum Vergleich der Produkteigenschaften von mikrofluidisch und herkömmlich synthetisierten Goldnanokuben ausgeführt. Das in konventionellen Laborgefäßen durchgeführte Syntheseverfahren ist in Anhang 7.1.1 aufgeführt.

Die *seed*-Partikelsynthese basiert auf einer rasch ablaufenden chemischen Reaktion, die sich gut in ein segmentbasiertes Mikrodurchflussverfahren überführen lässt. Die zur *seed*-Partikelherstellung verwendete experimentelle Anordnung ist mit der in Abbildung 4.2.4 gezeigten Anordnung zur Silbernanodreiecksprismensynthese identisch. Die chemischen und fluidischen Parameter der Synthese sowie die Verteilung der Reaktanden auf die Spritzen sind in Tabelle 4.1.1 gegeben. Die Gold-*seed*-Partikelbildung setzte mit Zugabe der Tetrachlorogoldsäure in die zuvor erzeugten Fluidsegmente einer Mischung aus CTAC und Natri-

umborhydrid ein. Die hohe Gesamtflussrate von 6 mL/min sollte eine effiziente konvektive Durchmischung gewährleisten und zu kleinen Goldnanopartikeln mit enger Teilchengrößenverteilung führen.

Tabelle 4.1.1: Reaktandenvormischung, Verteilung auf die Spritzen sowie chemische und fluidische Parameter zu Herstellung von Goldkristallisationskeimen

| Spritze | Substanz | Konzentration [mM] | Flussrate [$\mu\text{L}/\text{min}$] |
|---------|---------------------------------------|--------------------|--|
| 1 | Trägermedium (PP9) | / | 3000 |
| 2 | 2,275 mL CTAC | 220 | 1500 |
| | 0,225 mL NaBH ₄ | 20 | |
| 3 | HAuCl ₄ ·3H ₂ O | 0,5 | 1500 |

Der Vergleich der Teilchengrößenverteilungsspektren von konventionell und mikrofluidisch prozessierten Au-*seed*-Nanopartikeln ist in Abbildung 3.2.4 gezeigt. Bei Konstanthaltung der chemischen Bedingungen konnte gezeigt werden, dass von den getesteten Verfahren die segmentbasierte Durchflusssynthese die Ausbildung von Goldnanopartikeln mit kleineren mittleren Teilchendurchmessern und schmalere Teilchengrößenverteilung fördert. Die kolloidale Lösung der Nanopartikel mit Teilchendurchmessern von 2,5 bis 3,5 nm erschien bräunlich klar. In Abbildung 4.1.1 sind die Extinktionsspektren der konventionell und mikrofluidisch hergestellten *seed*-Partikellösungen verglichen. Beide spektralen Verläufe zeigen lediglich eine Schulter bei rund 500 nm. Die mittlere Teilchengröße der Au-*seed*-Partikel ist zur Ausbildung einer Plasmonenmode zu klein. Die kollektive Oszillation der Elektronengaswolke des Edelmetallpartikels führt erst ab Teilchengrößen von 4 nm zu ausgeprägten Plasmonenresonanzbanden in optischer Spektroskopie. Die Schultern bei 500 nm in den in Abb. 4.1.1 gezeigten Spektren sind auf den optischen Beitrag der Nanopartikel, deren

Durchmesser im Teilchengrößenspektrum oberhalb des Durchschnittswerts liegen, zurückzuführen.

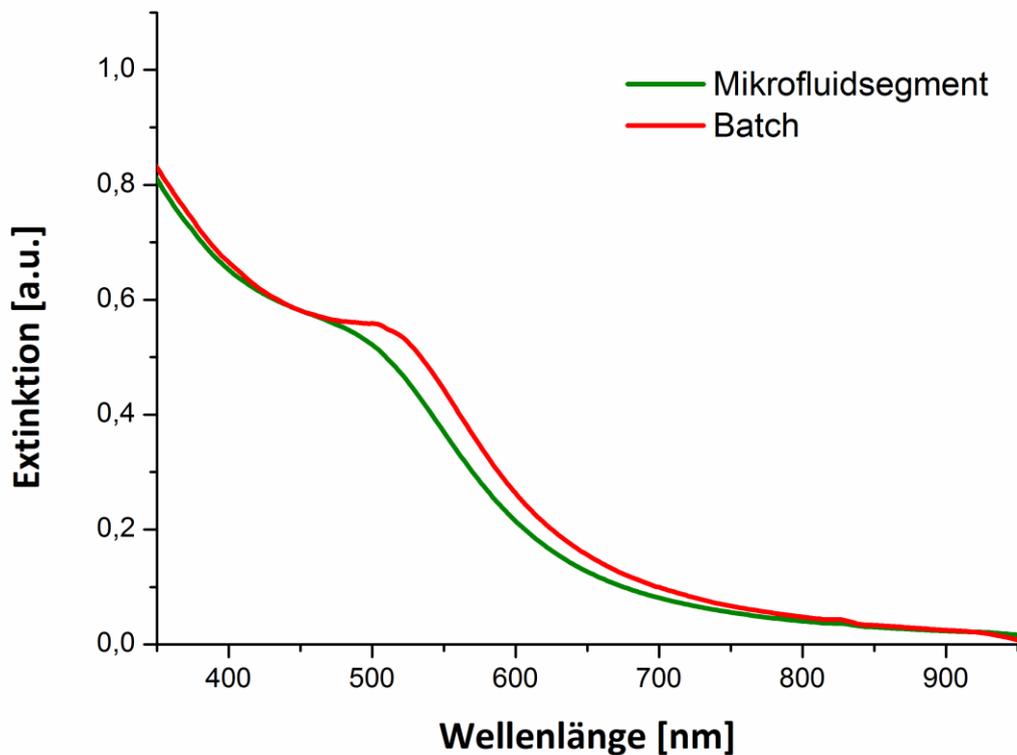


Abb. 4.1.1: Vergleich der UV-Vis-Spektren von (grün) im Mikrofluidsegment und (rot) konventionell synthetisierten Gold-*seed*-Nanopartikeln.

Zur Herstellung von Goldnanokuben mit einer Kantenlänge von rund 80 nm werden 25 μL der im ersten Syntheseschritt hergestellten *seed*-Partikellösung in die Eduktmischung der ersten Wachstumslösung dosiert. Das empirisch gefundene Syntheseprotokoll von Wu und Kollegen sieht vor, dass die im ersten Wachstumsschritt verstärkten *seed*-Nanopartikel in einem frühen Entwicklungsstadium abgegriffen und der zweiten Wachstumslösung zugeführt werden. Hierbei verlangt das konventionelle Syntheseprotokoll, dass subjektiv entschieden wird, wann die Entnahme der im ersten Wachstumsschritt erzeugten, verstärkten *seed*-Partikel erfolgt. Mit der Zugabe der *seed*-Partikel in die erste Wachstumslösung wird die Reaktion zur Goldabscheidung auf den eingesetzten Keimen initiiert. Nach etwa 10 Sekunden färbt sich die zunächst farblose, klare Wachstumslösung 1 aufgrund des Fortschritts

des Goldpartikelwachstums zart rosa. Die in diesem zweiten Syntheseschritt leicht verstärkten Keime sollen direkt nach Sichtbarwerdung der ersten Plasmonenabsorption entnommen und der zweiten Wachstumslösung zugeführt werden. Das restliche Probenvolumen der im ersten Wachstumsschritt gebildeten Partikel kann nach abgeschlossenem Partikelwachstum und endgültiger Rotfärbung der kolloidalen Lösung entsprechend des Protokolls von Wu *et al.*^[2] nicht mehr zum weiteren Kubenwachstum verwendet werden.

Während die im ersten Syntheseschritt gebildeten *seed*-Partikel über Stunden stabil sind und Aliquote der Lösung für folgende Synthesen entnommen werden können, muss im konventionellen Syntheseverfahren die Herstellung der ersten Wachstumslösung für jedes Experiment wiederholt werden. Das konventionelle Verfahren sieht ein Gesamtvolumen von jeweils 10 mL für die identischen Ansätze beider Wachstumsschritte vor. Für die Synthese von Goldnanokuben werden jedoch lediglich 25 μ L von Wachstumslösung 1 zu Wachstumslösung 2 transferiert. Allein aus wirtschaftlichen Gründen ist es ratsam, den ersten Wachstumsschritt in ein Mikrodurchflussverfahren zu überführen, da durch die kontinuierliche mikrofluidische Syntheseführung das Volumen der zu erzeugenden Produktlösung exakt reguliert werden kann.

Die Verstärkung der *seed*-Nanopartikel erfolgte im Mikrofluidsegment unter den in Tabelle 4.1.2 aufgelisteten chemischen und fluidischen Bedingungen und unter Verwendung des experimentellen Aufbaus der *seed*-Partikelsynthese. Entsprechende Reaktandenvormischungen helfen, die Komplexität des Mikrodurchflussreaktors gering zu halten. Der Stokes-äquivalente mittlere Kugeldurchmesser der im segmentbasierten Mikrodurchflussverfahren erzeugten Nanopartikel des zweiten Syntheseschritts wurde mithilfe der analytischen Zentrifugation zu 14,3 nm bestimmt (Abbildung 4.1.2 a). Die UV-Vis-Analyse zeigte eine schmale Plasmonenabsorptionsbande bei 522 nm (Abb. 4.1.2 b).

Tabelle 4.1.2: Reaktandenvormischung, Verteilung der Eduktlösungen auf die Spritzen sowie chemische und fluidische Parameter zur Nachverstärkung der *seed*-Partikel im ersten Wachstumsschritt

| Spritze | Substanz | Konzentration [mM] | Flussrate [$\mu\text{L}/\text{min}$] |
|---------|--|--------------------|--|
| 1 | Trägermedium (PP9) | / | 2500 |
| 2 | 4,875 mL CTAC | 105 | 800 |
| | 10 μL NaBr | 10 | |
| | 90 μL $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ | 40 | |
| | 25 μL Au- <i>seed</i> -NP | / | |
| 3 | 4,75 mL CTAC | 105 | 800 |
| | 0,25 mL $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 10 | |

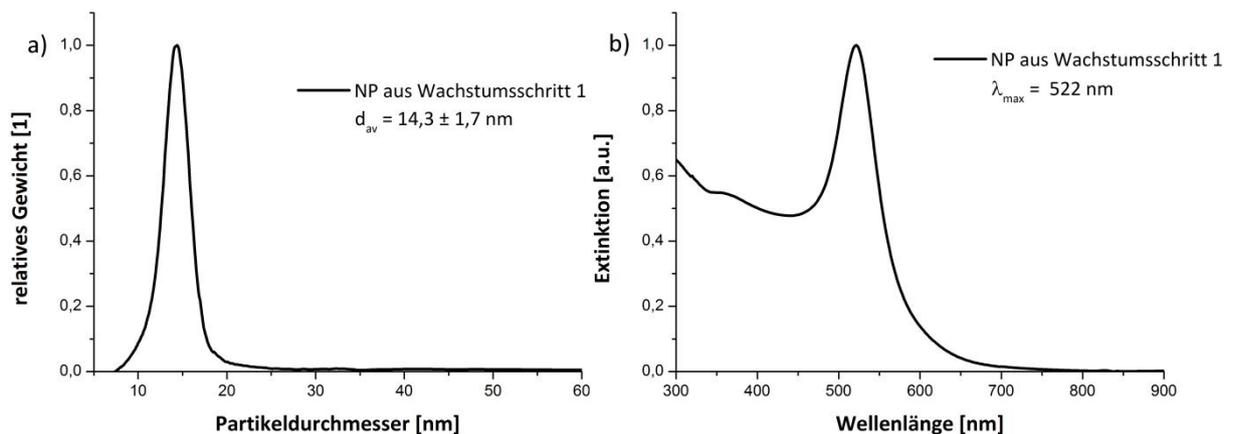


Abb. 4.1.2: a) DCS-Analyse der Teilchengrößenverteilung der im ersten Wachstumsschritt erzeugten kolloidalen Lösung sowie (b) das korrespondierende UV-Vis-Spektrum.

Die erste rötliche Färbung der kolloidalen Lösung der im zweiten mikrofluidischen Syntheseschritt erzeugten Goldnanopartikel trat am Ende des Reaktorschlauches ein. Das Reaktionsprodukt wurde einem Eppendorf®-cup aufgefangen und 25 μL der verstärkten *seed*-Partikellösung unverzüglich der zweiten Wachstumslösung zugegeben. Bei diesem Wachstumsschritt, der zur Ausbildung der Nanokuben führt, soll die Reaktionslösung nach kurzem Umwenden für 8 Minuten unbewegt stehen. Eine Überführung des dritten Syntheseschritts in ein Mikrodurchflusssystem ist daher nicht sinnvoll. Der dritte Wachstumsschritt wurde bei allen Experimenten im konventionellen Laborgefäß durchgeführt.

Die in Abbildung 4.1.3 gezeigten REM-Aufnahmen ermöglichen einen Vergleich der konventionell (links) und mikrofluidisch (rechts) erhaltenen Produktpartikel. Der Einsatz von jeweils 25 μL aus der im Syntheseschritt zuvor hergestellten Nanopartikellösung als Kristallisationskeime für weiteres Wachstum, führt in beiden Syntheseverfahren reproduzierbar zu Goldnanokubenensembles mit Kantenlängen von etwa 80 - 100 nm. Die REM-Bilder zeigen ebenfalls, dass die mikrofluidische Syntheseführung der *seed*-Partikelherstellung sowie des ersten Wachstumsschritts zu einer geringfügig besseren Formausbeute führt. Zur Konservierung der kubischen Form müssen die Nanopartikel bereits etwa 10 bis 12 Minuten nach Zugabe der im ersten Wachstumsschritt gebildeten Kristallisationskeime von der Wachstumslösung durch Zentrifugation und Redispergieren in Reinstwasser getrennt sein. Das rasch einsetzende Überwachsen der Ecken nach Erreichen der ideal kubischen Form führt bei einem längeren Verbleib der Kuben in der Wachstumslösung zum Verlust der gewünschten Form (siehe auch Anhang 7.1.1). Ein Beispiel einer Goldnanokubenprobe mit überwachsenen Ecken ist in Abbildung 4.1.4 gegeben.

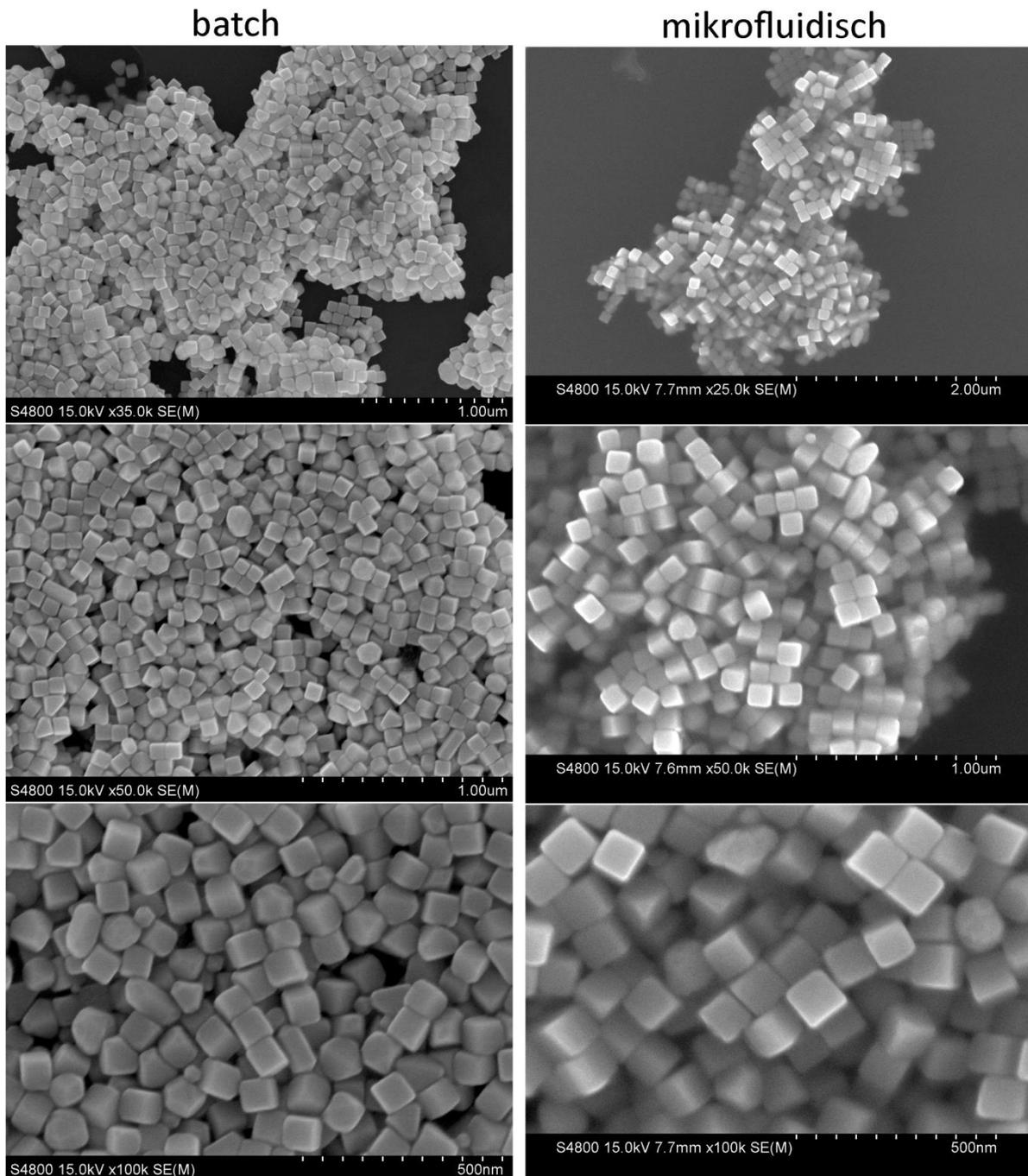


Abb. 4.1.3: REM-Aufnahmen von konventionell (linke Spalte) und mikrofluidisch (rechte Spalte) synthetisierten Goldnanokuben. Die drei verschiedenen Vergrößerungsstufen (oben: 35.000fache Vergrößerung (batch) und 25.000fache (mikrofluidisch hergestellte Goldkuben), Mitte: 50.000fache Vergrößerung, unten: 100.000fache Vergrößerung) der jeweils selben Probe dienen dazu, einen Eindruck der Formausbeute zu vermitteln.

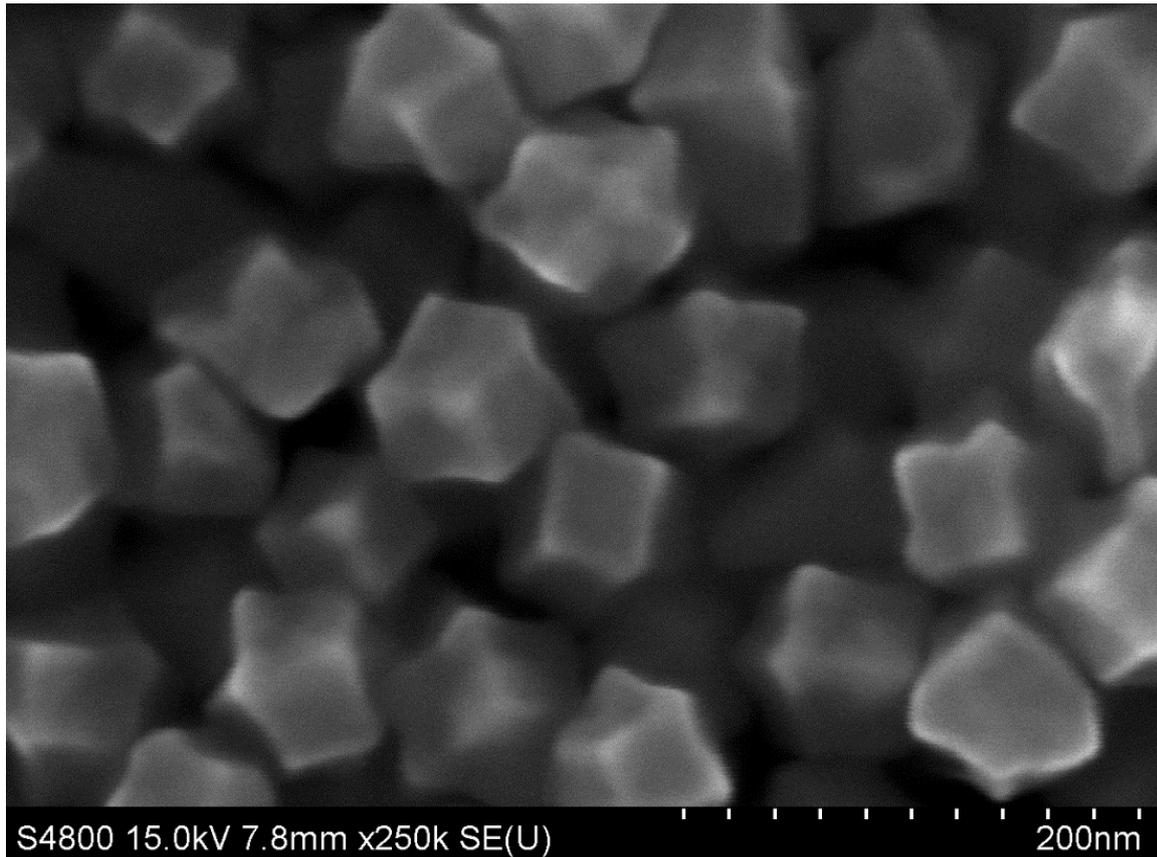


Abb. 4.1.4: Die Goldnanokuben sind bereits nach einem Zeitintervall von 20 Minuten zwischen Zugabe der Kristallisationskeime der zweiten Synthesestufe und Trennung der Produktpartikel durch bevorzugte Goldabscheidung an den Ecken überwachsen.

Die Kantenlänge der Nanokuben konnte durch Variation des zum zweiten Syntheseschritt zugegebenen Volumens an *seed*-Nanopartikellösung im Bereich zwischen 55 und 80 nm eingestellt werden. Die Übergabe des Volumens an notwendiger Kristallisationskeimlösung zwischen zweitem und drittem Syntheseschritt erfolgte unverändert nach oben erklärter Vorschrift. In Abbildung 4.1.5 sind die Stokes-äquivalenten Kugeldurchmesser der Nanokubenproben mit unterschiedlicher Kantenlänge gezeigt. Wie erwartet führt ein größeres Volumen an *seed*-Nanopartikeln zur Ausbildung kleinerer Kuben.

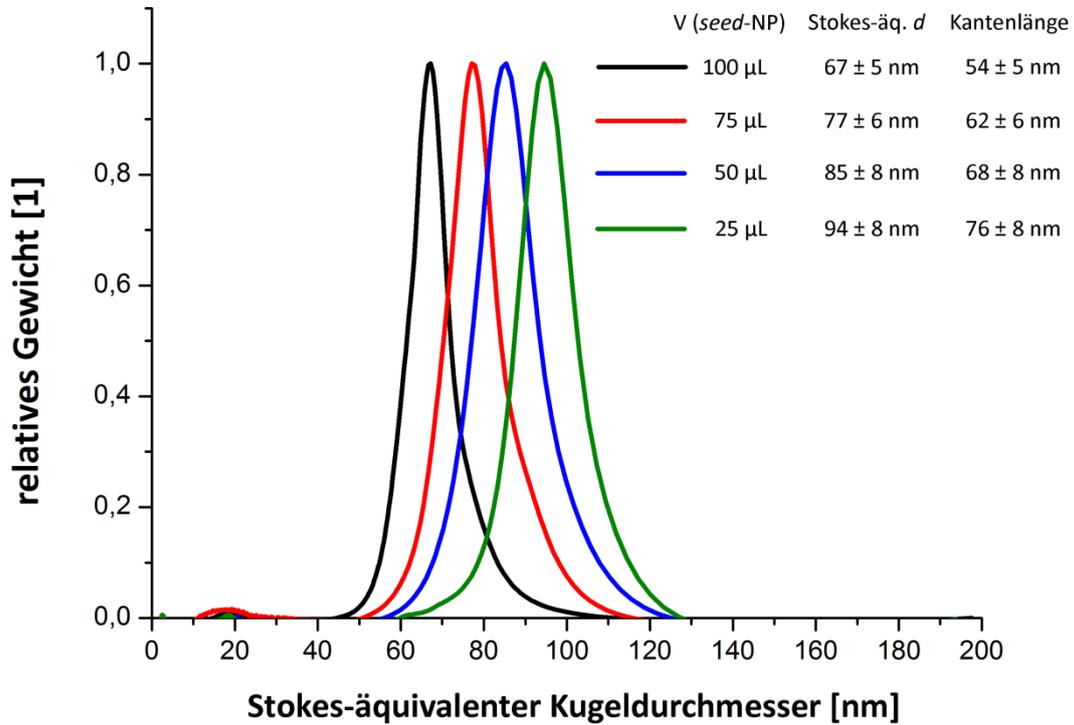


Abb. 4.1.5: DCS-Spektren von Au-Nanokubenproben mit unterschiedlichen Kantenlängen.

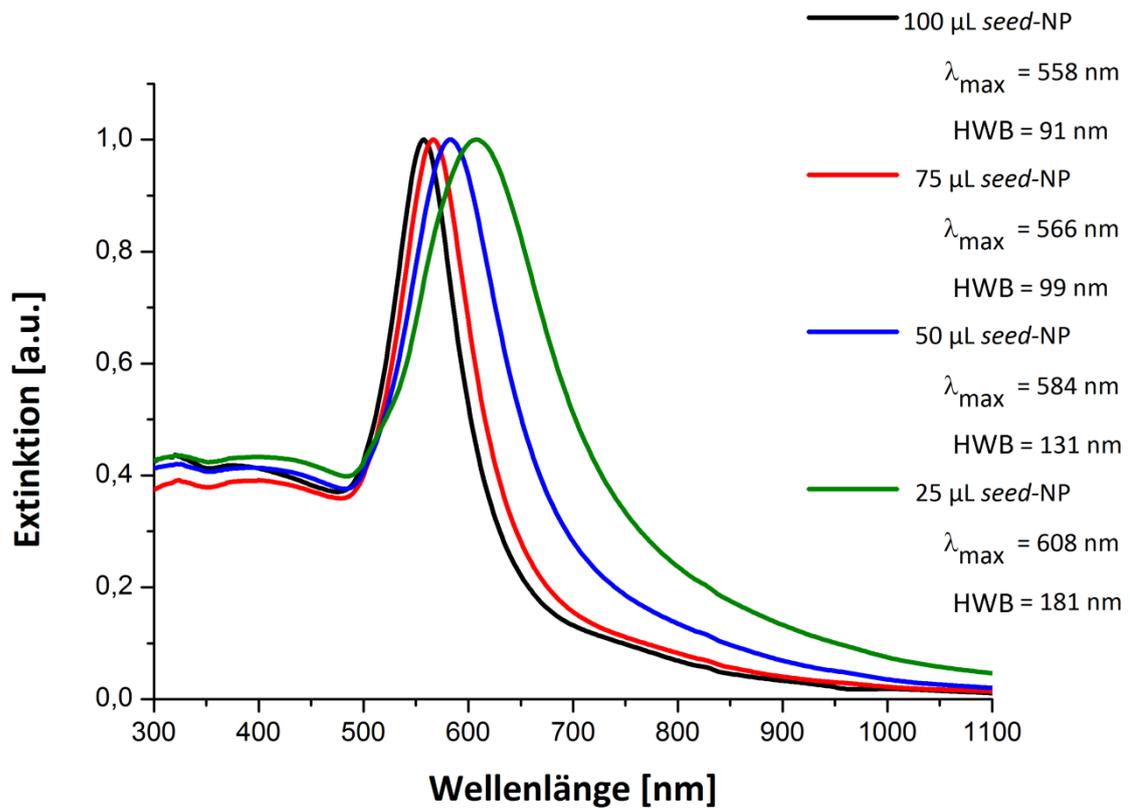


Abb. 4.1.6: Mit den Teilchengrößenspektren der Abb. 4.1.5 korrespondierende Extinktionsspektren.

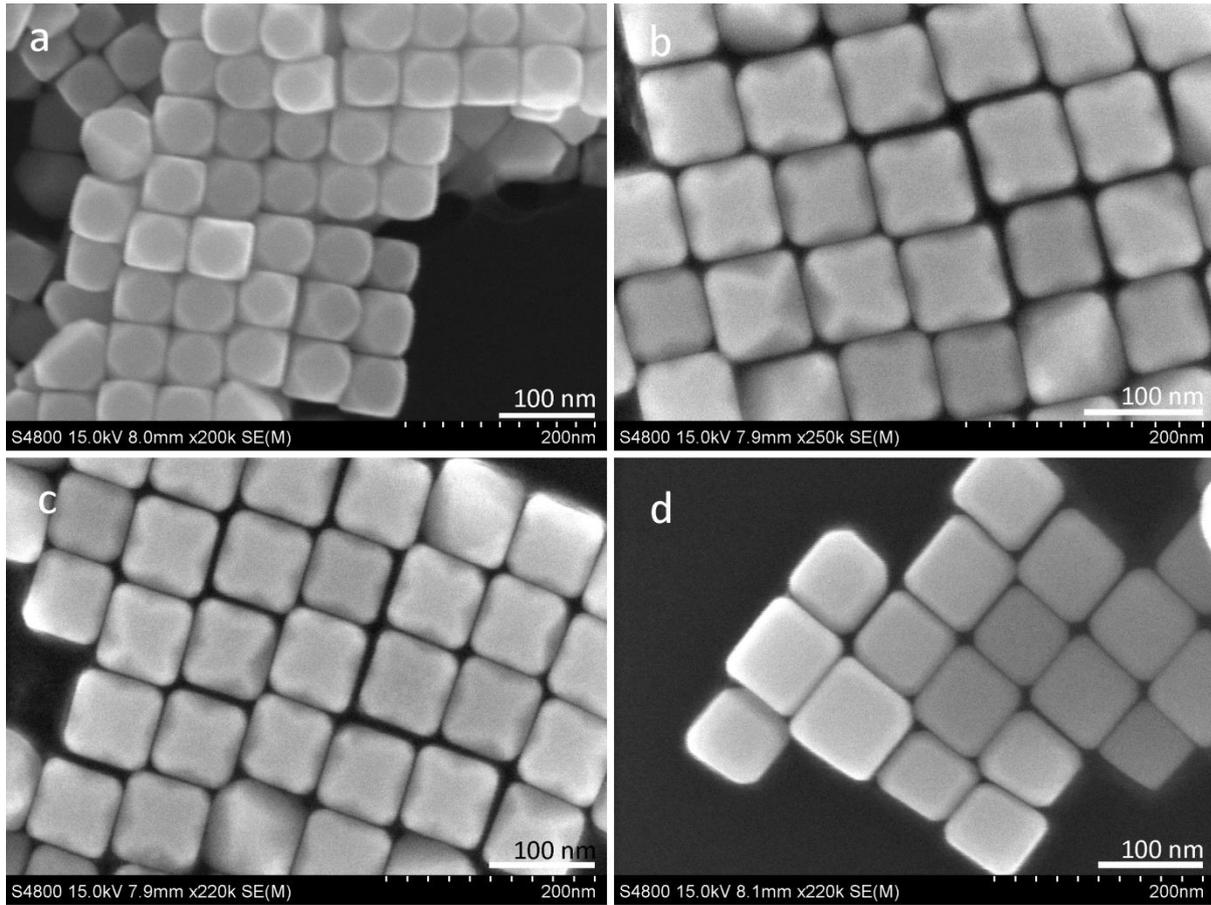


Abb. 4.1.7: REM-Aufnahmen von Au-Nanokubenproben. Die REM-Aufnahmen zeigen die Partikelproben, deren Teilchengrößenverteilungs- und Extinktionsspektren in den Abbildungen 4.1.5 und 4.1.6 gezeigt sind. Die Zugabe von 100 μL *seed*-Nanopartikeln in die erste Wachstumslösung führte zur Ausbildung von Goldnanokuben mit einer Kantenlänge von etwa 55 nm **(a)**. Eine Übernahme von 75 μL *seed*-Partikelvolumen resultierte in einer Kantenlänge von rund 65 nm **(b)**. Entsprechend wurden Nanokuben mit etwa 70 nm **(c)** und 80 nm **(d)** Kantenlänge durch Zugabe von 50 beziehungsweise 25 μL *seed*-Partikelvolumen in die Wachstumslösung des zweiten Syntheseschrittes erhalten.

Die DCS-Daten in Abbildung 4.1.5 geben den Stokes-äquivalenten Kugeldurchmesser der Kuben an. Aus diesen Werten lässt sich die tatsächliche Kantenlänge mithilfe der Beziehung $x = \sqrt[3]{(4/3)\pi r^3}$ abschätzen. Die berechneten Kantenlängen sind in Abbildung 4.1.5 angegeben.

Die optischen Spektren in Abbildung 4.1.6 zeigen die erwartete Rotverschiebung der Plasmonenresonanzbande mit steigender Partikelgröße. Alle Kubenensembles, die durch mikrofluidische Syntheseführung entstanden, zeigten eine hohe Homogenität in gewünschter

Form und Größenverteilung. Die engen Teilchengrößenverteilungen der Nanokubenproben führen in spektralphotometrischen Analysen zu Extinktionsspektren mit sehr schmalen Halbwertsbreiten (Abb. 4.1.6). Die hohe Ausbeute an kubischer Form bedeutet eine ebenso hohe Ausbeute an Goldeinkristallen. Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.1.7 verdeutlichen dies. Von polykristallinen Partikeln ist bekannt, dass durch den Zerfall des Partikelplasmons an Gitterfehlern oder Korngrenzen ein zusätzlicher Dämpfungsterm auftritt, der zur Verbreiterung der Resonanzbande führt. Um den vorteilhaften Einfluss des homogenen Kristallgitters auf die spektrale Breite der Plasmonenresonanzbande zu zeigen, wurden die optischen Spektren der einkristallinen Nanopartikel mit den UV-Vis-Analysen einer homogenen Goldnanopartikelösung, die mithilfe der Citratreduktionsmethode hergestellt wurde, beziehungsweise mit mikrofluidisch synthetisierten Gold/Silber/Gold-Kern/Hülle-Nanopartikeln verschiedener Teilchendurchmesser verglichen. Die Goldnanopartikel aus der Citratreduktionsmethode sind im Wesentlichen polykristallin. Die Kern/Mehrfachhüllen-Nanopartikel zeigen ebenfalls Kristallite verschiedener Orientierungen in den Metallgittern. In Anhang 7.1.1.2 sind HR-TEM-Aufnahmen von Goldnanopartikeln und Kern/Doppelhüllenpartikel gezeigt, die die Polykristallinität der gewählten Vergleichspartikelsysteme zeigen. Die Vergleiche der spektralen Charakteristika poly- und einkristalliner Nanopartikel jeweils gleicher Größen, deren spektrale Lage der Resonanzmaxima durch die Materialeigenschaften von Gold bestimmt ist, sind in Abbildung 4.1.8 dargestellt. Die beiden roten Graphen vergleichen die optischen Eigenschaften von ein- und polykristallinen Goldpartikeln im unteren Größenbereich. Der Stokes-äquivalente Kugeldurchmesser der Produktpartikel des ersten Wachstumschritts der Goldnanokubensynthese wurde auf 14,3 nm bestimmt. Die in nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Goldkerne hatten einen mittleren Durchmesser von 11,5 nm. Die Plasmonenresonanzwellenlängen betragen 522 und 517 nm. Zur Visualisierung des Einflusses der Kristallgitterstruktur auf die spektrale Bandbreite wurden die optischen Spektren beider kolloidaler Lösungen im selben Diagramm abgebildet. Dieses Verfahren wurde für die optischen Spektren der Goldnanokuben mit Kantenlängen von 65 nm ($\lambda_{max} = 566$ nm) und einer Gold/Silber/Gold-Kern/Doppelhüllen-Partikelprobe mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm ($\lambda_{max} = 567$ nm, blaue Graphen) sowie für Goldnanokuben mit Kantenlängen von 80 nm ($\lambda_{max} = 608$ nm) und Au/Ag/Au-Kern-Doppelhüllenpartikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 80 nm ($\lambda_{max} = 621$ nm, grüne Graphen) wiederholt. Während der

Vergleich der spektralen Halbwertsbreiten der kleinen Goldpartikel auf das Visuelle be-
 schränkt bleibt, da aufgrund der hohen d-Band-Absorption im Wellenlängenbereich
 < 500 nm keine Halbwertsbreite des Peaks ermittelt werden kann, waren die Halbwertsbrei-
 ten der Plasmonenbanden der Goldnanokuben in diesen Vergleichen um 26 nm bezie-
 hungsweise 61 nm schmaler.

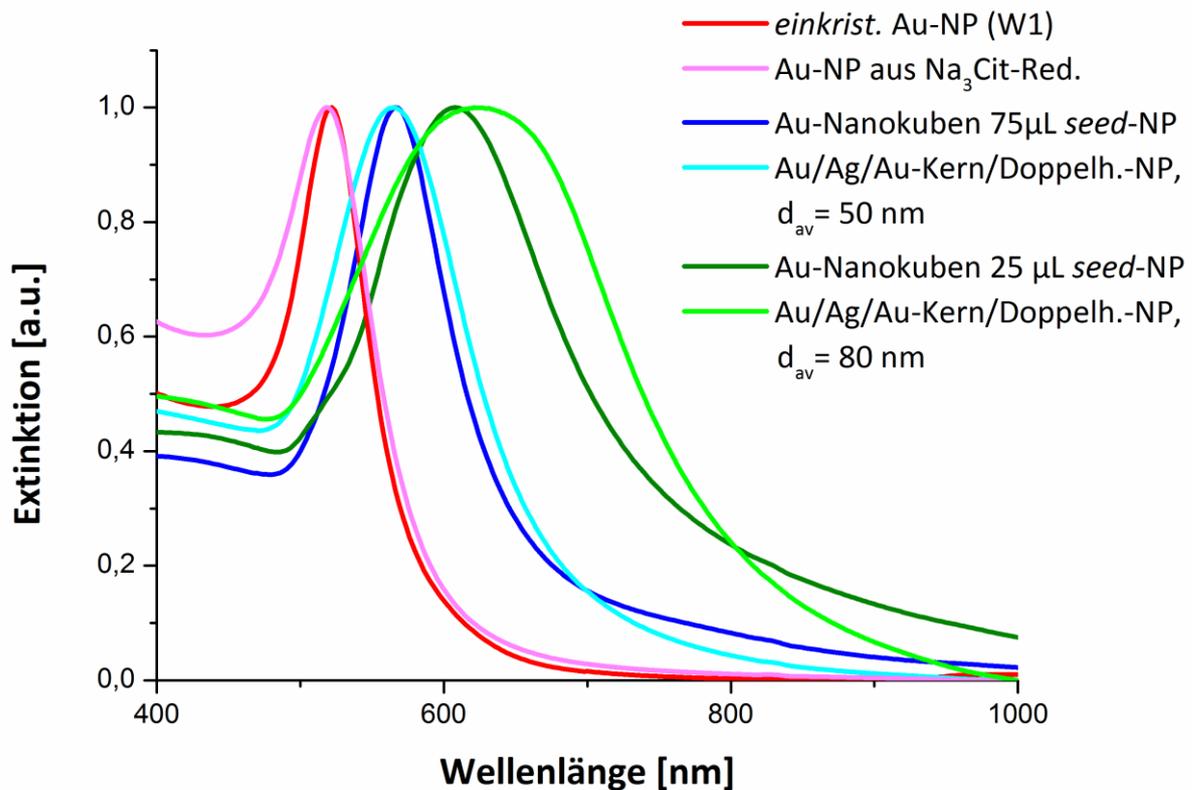


Abb. 4.1.8: Direkter Vergleich der spektralen Charakteristika von einkristallinen und polykristallinen Nanopartikeln von etwa gleicher Größe und Plasmonenresonanzwellenlänge. Die Absorptionsspektren der einkristallinen Goldnanopartikel (in der Legende markiert) waren in allen untersuchten Fällen deutlich schmalbandiger.

4.2 Mikrodurchflusssynthese von Silbernanodreiecksprismen

Silbernanodreiecksprismen sind flache, lateral ausgedehnte Nanopartikel mit dreieckiger Grundfläche. Die Kantenlänge der Prismen lässt sich über das Verhältnis zwischen Kristallisationskeimen und Silberionen während der Synthese im Bereich zwischen ca. 20 und 200 nm einstellen, die vertikale Abmessung bleibt hingegen im unteren Nanometerbereich konstant. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.2.1 geben einen Eindruck vom Erscheinungsbild dieses nanopartikulären Stoffsystems. Das im Folgenden beschriebene chemische Verfahren zur Silbernanoprismensynthese in konventionellen Laborgefäßen wurde 2008 von Aherne und Kollegen veröffentlicht.^[3] Die in diesem Kapitel dargelegte Syntheseführung in Mikrofluidsegmenten wurde im Jahr 2012 in der Literatur vorgestellt.^[222]

Die Synthese der Silbernanodreiecksprismen erfordert zwei Prozessschritte. Im ersten Syntheseschritt werden sphärische Silbernanopartikel mit Durchmessern von wenigen Nanometern durch Reduktion von Silberionen aus wässriger Silbernitratlösung (AgNO_3) mit Natriumborhydrid (NaBH_4) hergestellt. Im zweiten Reaktionsschritt dienen diese Nanopartikel als Kristallisationskeime zum Aufwachsen der flachen Nanodreiecksprismen durch metallkatalysierte Silberabscheidung unter Verwendung des milden Reduktionsmittels Ascorbinsäure. Für den Syntheserfolg im zweiten Prozessschritt ist das Vorliegen des polyanionischen Makromoleküls PSSS (Polystyrolsulfonsäure) bei der Herstellung der Kristallisationskeime⁴ *ab initio* erforderlich. Gemäß der konventionellen Vorschrift erfolgt bei beiden Prozessschritten die AgNO_3 -Zugabe nach Vorlage aller notwendigen Edukte zuletzt. Die homogene Nukleation zur *seed*-Partikelbildung sowie das Prismenwachstum werden durch tropfenweise, langsame Zugabe der AgNO_3 -Lösung initiiert. Durch das zwingend notwendige, langsame Zuführen der Silberionen in die Reaktionslösung mit Reduktionsmittelüberschuss wird die Konzentration an Silberionen während des gesamten Prozesses gering gehalten und eine zu starke Erhöhung des Oberflächenpotentials der bereits gebildeten Silbernanopartikel durch Anlagerung von Ag^+ -Ionen vermieden. Eine schnelle Vereinigung der NaBH_4 -enthaltenden Eduktmischung und der Silbernitratlösung erzeugt aufgrund der unzureichenden Mischbedingungen im Kolben ausgeprägte lokale Konzentrationsgradienten, die wegen des Ag^+ -Überschusses zur Ladungskompensation der negativ geladenen Silbernanopartikel führen. Ein solcher

⁴ Kristallisationskeime werden in der Literatur auch *seed*-Nanopartikel genannt. von engl. *seed*: „Samen“, „Samenkorn“

Wegfall der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Nanopartikeln bewirkt eine unerwünschte Partikelaggregation, die bis zum Zusammenbruch des kolloidalen Zustands führen kann.

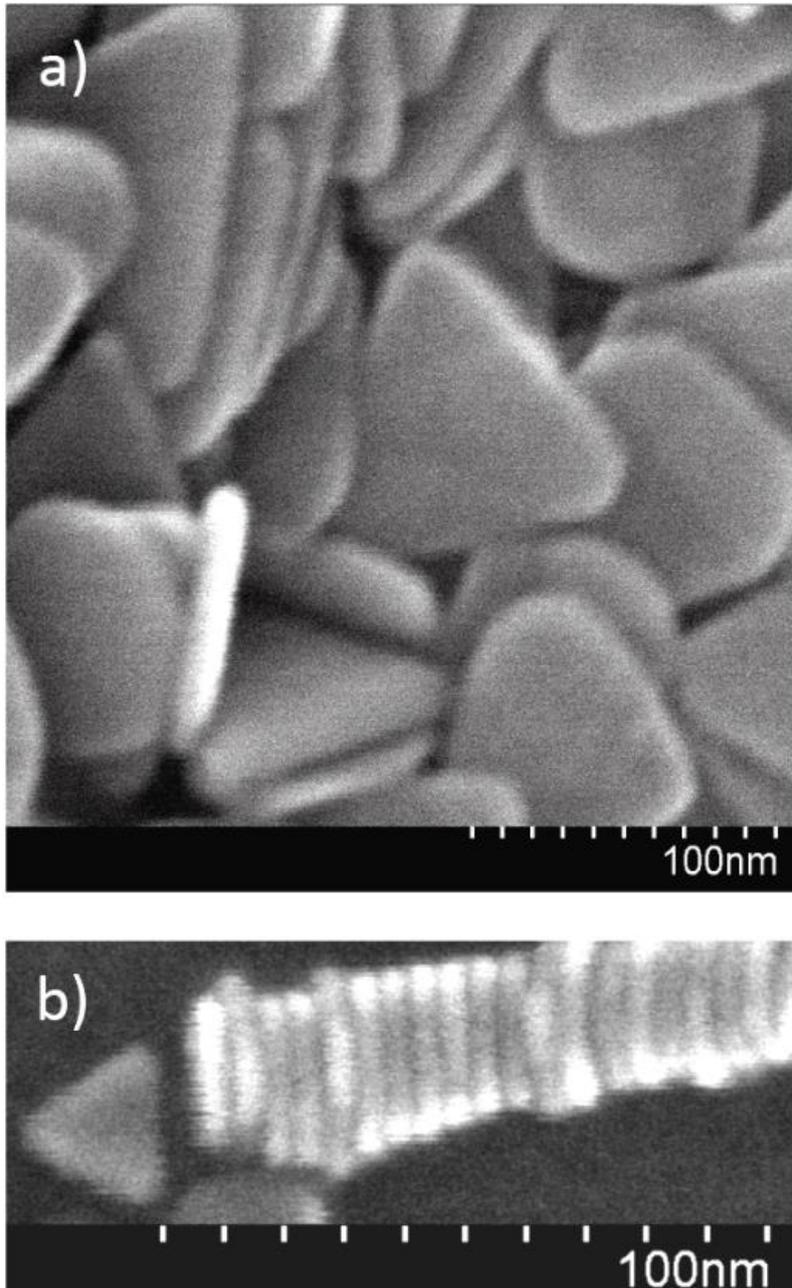


Abb. 4.2.1: a) Mikrofluidisch hergestellte, stochastisch orientierte Silbernanodreiecksprismen mit einer mittleren Kantenlänge von 90 nm. b) Ebenfalls mikrofluidisch synthetisierte Silbernanoprismen mit einer mittleren Kantenlänge von 25 nm. Diese REM-Aufnahme zeigt ein lineares Aggregat von Ag-Nanoprismen, welches durch Aufreihung über Kontakt der dreieckigen 111-Grundflächen entstand. Aus solchen Aufnahmen lässt sich leicht die Dicke der Prismen abschätzen. Im gezeigten Fall beträgt die Dicke der Nanoprismen etwa 4 nm.

Beide Prozessschritte, die Herstellung der *seed*-Partikel sowie das Prismenwachstum, wurden entsprechend der konventionellen Synthesevorschrift als Referenzversuche für einen späteren Methodenvergleich mit dem segmentbasierten Mikrodurchflussverfahren ausgeführt. Hierfür wurde zunächst das von Aherne^[3] und Kollegen publizierte, zweistufige Herstellungsverfahren mit Syntheseführung in konventionellen, gerührten Laborgefäßen auf Milliliterskala reduziert. Das verwendete *batch*-Protokoll ist im Anhang dieser Arbeit (*Abschnitt 7.1.2.1*) beschrieben. Beide Produktpartikelspezies, die Silber-*seed*-Nanopartikel sowie die Silbernandreecksprismen wurden mittels DCS, UV-Vis-Spektralphotometrie und Zetapotentialmessung analysiert. Die Analyseergebnisse sind ebenfalls in *Abschnitt 7.1.2.1* gezeigt. Von den konventionell dargestellten Ag-Nanoprismen wurden weiterhin rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

Die erfolgreichen *batch*-Synthesen für beide Prozessschritte wurden schließlich in entsprechend angepasste segmentbasierte Mikrodurchflussverfahren übertragen. Dazu wurden die im *batch*-Verfahren verwendeten Konzentrationsverhältnisse der Reaktanden über Anpassung der Volumenströme der auf die individuellen Spritzen verteilten Reaktandenmischungen eingestellt.

Die Aufrechterhaltung der Kolloidstabilität muss im Durchflussprozess ebenfalls gewährleistet sein. Die Umsetzung einer zeitlich ausgedehnten, sukzessiven Dosierung aliquoter Mengen Silbernitrat, wie im *batch*-Verfahren notwendig, gestaltet sich in einem kontinuierlichen Durchflussverfahren schwierig. Wie in *Abschnitt 3.2* dargelegt, ist die Syntheseführung in Mikrofluidsegmenten aufgrund der effektiven Mischbedingungen gerade für schnell ablaufende chemische Reaktionen wie beispielsweise der Ag^+ -Reduktion durch NaBH_4 vorteilhaft. Sowohl der Trägerstrom, als auch die individuellen Reaktandenströme wurden kontinuierlich in den PTFE-Reaktionskanal dosiert. Das Anlegen einer hohen Gesamtflussrate verstärkt die segmentinterne Konvektion, wodurch lokale Konzentrationsgradienten schnell abgebaut und Agglomeratbildungen vermieden werden. Durch die hohen Mischraten wird ebenfalls das Zeitfenster der Nukleationsphase zugunsten kleinerer und größenhomogenerer *seed*-Nanopartikel verkleinert.

Mikrodurchflusssynthese der Silber-*seed*-Nanopartikel

Die Synthese homogener Kristallisationskeime gelang im Mikrofluidsegment unter Verwendung eines Versuchsaufbaus wie in Abbildung 4.2.2 gezeigt.

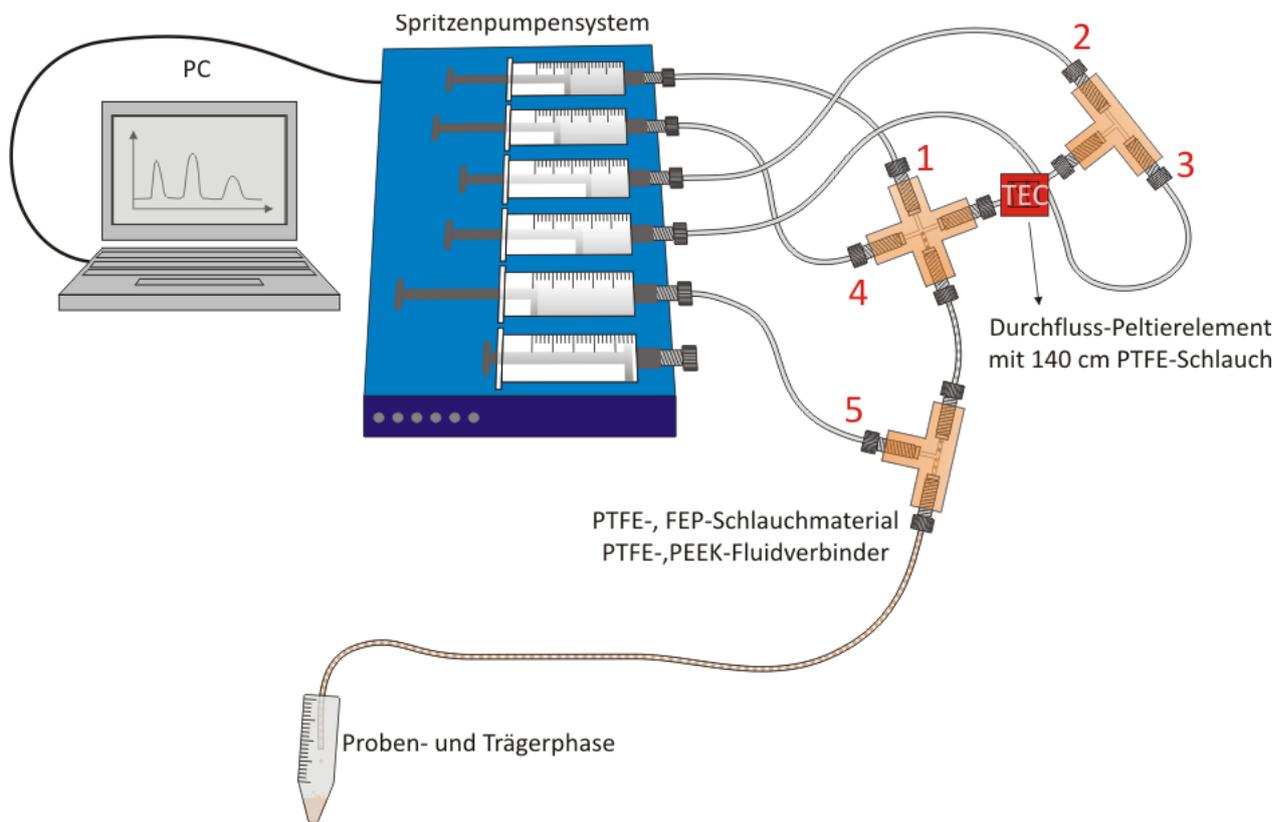


Abb. 4.2.2: Schematische Illustration der experimentellen Anordnung (nicht maßstäblich) zur Synthese der Silber-*seed*-Nanopartikel. Ein in der Abbildung mit „TEC“ (*engl.* thermoelectric cooler) gekennzeichnetes Peltierelement wurde zur Einstellung der Temperatur der NaBH₄/PSSS-Mischung auf 4°C eingesetzt. Die Kühlung war aufgrund des schnellen Zerfalls von Natriumborhydrid bei Raumtemperatur notwendig und reduzierte das Auftreten von Wasserstoffblasen im Kanal signifikant. ($\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaB}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2$)

Gute Bedingungen für die mikrofluidische Herstellung der Silber-*seed*-Nanopartikel ergaben sich durch ein Verfünffachen der im *batch*-Protokoll angegebenen Konzentrationen. Die Anpassung der individuellen Flussraten führt zur Einstellung der notwendigen Konzentrationen.

onsverhältnisse. Tabelle 4.2.1 informiert über die Reaktandenverteilung auf die Spritzen, die jeweiligen Konzentrationen und angelegten Flussraten.

Tabelle 4.2.1: Chemische und fluidische Bedingungen der Ag-*seed*-Partikelsynthese

| Spritze* | Substanz | Konzentration | Flussrate [$\mu\text{L}/\text{min}$] |
|----------|---|---------------|--|
| 1 | Trägermedium (PP9) | / | 1000 |
| 2 | NaBH_4 | 10 mM | 14,2 |
| 3 | PSSS | 500 mg/L | 23,6 |
| 4 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ | 2,5 mM | 474 |
| 5 | AgNO_3 | 2,5 mM | 94 |

*Die Nummerierung der Spritzen korrespondiert zur Nummerierung der Reaktor-Einlasschnittstellen in Abb. 4.2.2.

Die Trägerphase PP9 (1) wurde mit einer Flussrate von 1 mL/min vorgelegt. Die Erzeugung der Mikrofluidsegmente fand in einem PEEK-Kreuz-Fluidverbinder durch gleichzeitige Dosierung der NaBH_4 -PSSS-Mischung (2, 3) und der Natriumcitratlösung (4) in den Trägerstrom statt. Die Dosierung der Silbernitratlösung (5) in die Segmente wurde an einem nachgeschalteten PEEK-T-Stück realisiert. Die Gesamtflussrate der Reaktandenströme beträgt 606 $\mu\text{L}/\text{min}$. Daraus ergibt sich eine Zeitspanne für die Dauer der Zugabe der Silbernitratlösung von 7 ms bei einer Segmentlänge von 1 mm und 200 nL Segmentvolumen.

Die segmentinterne Durchmischung ist schnell genug um eine rasche Nukleation und einen schnellen Verbrauch an Silberionen zu bewirken. Dadurch ist das segmentbasierte Mikrofluidverfahren robust genug gegenüber einer Potentialanhebung durch Ag^+ -Ionen. In Abbildung 4.2.3 ist ein Vergleich der DCS-Daten von je *batch*- und durchflussprozessierten Ag-*seed*-Partikeln gezeigt. Der anzahlbasierte Vergleich in Abbildung 4.2.3 a zeigt bis auf eine Schulter rechts im Spektrum der konventionell hergestellten Partikel nur geringe Qualitätsunterschiede zwischen beiden Teilchengrößenverteilungen. In der gewichtsbezogenen Auswertung der DCS-Daten in Abbildung 4.2.3 b wird diese Schulter zum ausgeprägten Peak bei 9 nm.

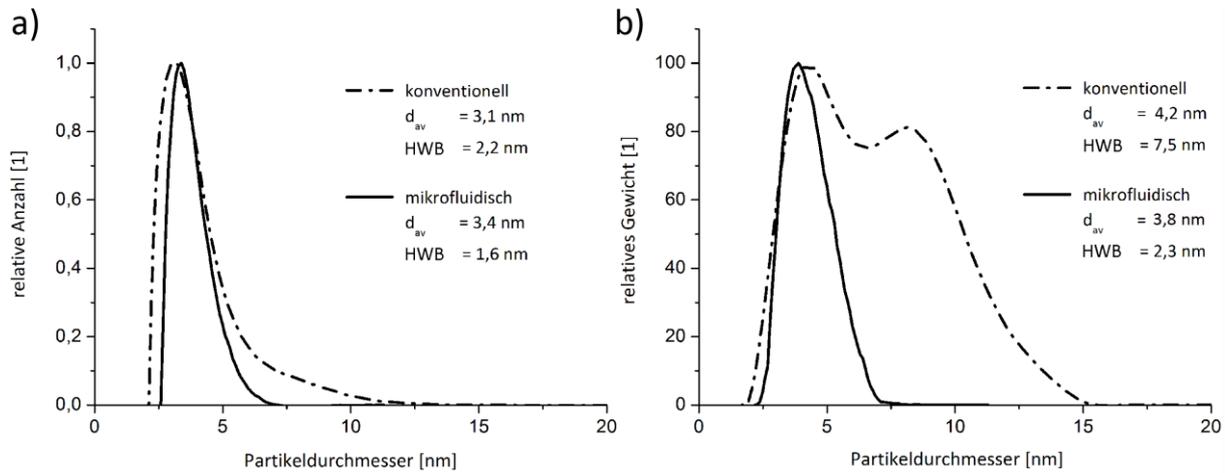


Abb 4.2.3: a) Anzahlbasierte und b) gewichtsbezogene DCS-Daten für jeweils konventionell und im Mikrofluidsegment hergestellte Ag-*seed*-Partikel.

Dies weist auf das Vorliegen zweier Partikelpopulationen bei den konventionell hergestellten Nanopartikeln hin. Die Anzahl der Nanopartikel mit größerem Durchmesser ist zwar im Vergleich zur Anzahl der gewünschten, etwa 3 nm großen Silber-*seeds* gering, jedoch geht aus Abb. 4.2.3 b hervor, dass ein nicht zu vernachlässigender, großer Teil der Masse des eingesetzten Silbers aufgrund der r^3 -Abhängigkeit im Volumen der Partikelpopulation mit größerem Durchmesser verloren geht. Das Auftreten eines zweiten Maximums im Teilchengrößenverteilungsspektrum kann zum einen auf inhomogenes Partikelwachstum aufgrund eines langen Nukleationsintervalls oder auf unerwünschte Aggregation zurückzuführen sein. Eine Überlagerung beider unvorteilhafter Prozesse ist ebenso möglich. In beiden Fällen jedoch sind unzureichende Mischbedingungen während der Synthese ursächlich für die Ausbildung eines inhomogenen Partikelensembles. An dieser Stelle sei auf die Erklärung von Nukleation und Nanopartikelwachstum im bewegten Mikrofluidsegment in *Abschnitt 3.2* verwiesen.

Die Bildung der mikrofluidisch erzeugten Ag-*seed*-Nanopartikel verläuft unter den Bedingungen einer homogenen Konzentrationsverteilung der Reaktanden und einem daraus resultierenden raschen Abbau der Eduktkonzentrationen. Hieraus resultiert ein enges Zeitfenster für die Nukleationsphase. Die Verkleinerung des Zeitintervalls dieses kritischen Prozesses führt zur Ausbildung homogener Keime, die im weiteren Reaktionsverlauf homogen zu den gewünschten Silber-*seed*-Partikeln aufwachsen. Gemäß der gewichtsbezogenen DCS-Analyse ergibt sich für die mikrofluidisch hergestellten Silber-*seeds* ein mittlerer Teilchendurchmesser von 3,8 nm mit einer Halbwertsbreite der Teilchengrößenverteilung von 2,3 nm. Aufgrund der Ausbildung einer zweiten Partikelpopulation während des *batch*-Prozesses zeigt

das konventionell hergestellte Nanopartikelensemble ein deutlich breiteres Teilchengrößenspektrum. Der mittlere Teilchendurchmesser der *batch*-prozessierten *seed*-Partikel wurde auf 4,2 nm mit einer Peakhalbwertsbreite von 7,5 nm bestimmt.

Homogene *seed*-Nanopartikel sind die Grundlage eines homogenen Wachstumsprozesses während der Silberprismensynthese. Eine etwaige Inhomogenität im *seed*-Partikelensemble wirkt sich nachteilhaft auf die Größenverteilung der Silbernanodreiecksprismen, welche in der anschließenden Wachstumsphase entstehen, aus.

Variation der Kantenlänge von Silbernanodreiecksprismen bei der Synthese im mikrosegmentierten Fluss

In der Arbeit der Aherne-Gruppe^[3] wurde gezeigt, dass die Kantenlänge der Silbernanodreiecksprismen leicht durch Variation des Konzentrationsverhältnisses zwischen Ag-*seed*-Nanopartikeln und Silberionen eingestellt werden kann. Bei Konstanzhaltung der Silbernitratkonzentration führt eine Verringerung der *seed*-Nanopartikeldichte zur Ausbildung ausgedehnterer Dreiecksprismen, eine Erhöhung der *seed*-Nanopartikeldichte zu entsprechend kleineren.

Diese Vorgehensweise zur Variation der Kantenlänge wurde auf die kontinuierliche Mikro-durchflusssynthese in Fluidsegmenten übertragen. Das Durchflussexperiment wurde mithilfe eines Versuchsaufbaus, wie in Abbildung 4.2.4 illustriert, umgesetzt. In den kontinuierlichen Trägerstrom (Reaktoreinlass 1) wurde zur Segmenterzeugung eine Mischung aus Ascorbinsäure und Silber-*seed*-Partikel (Reaktoreinlass 2) gemäß der in Tabelle 4.2.2 aufgelisteten chemischen Bedingungen dosiert. An einer dritten Einlasschnittstelle wurde Silbernitratlösung in die zuvor geformten Fluidsegmente dosiert. Zum Prismenwachstum durchliefen die Fluidsegmente einen Knotenmischer mit einer Gesamtlänge von 140 cm. Sowohl Trägermedium als auch die kolloidale Lösung der Produktpartikel wurden in einem Eppendorf®-Cup mit 100 µL 25 mM wässriger Natriumcitratlösung aufgefangen. Diese Proben wurden anschließend per DCS- und UV-Vis-Analyse untersucht. Die hohe Homogenität der Nanopartikelproben beider Messreihen zur Einstellung verschiedener Teilchengrößen spiegelt sich in den Größenverteilungsspektren wider. Die Extinktionsspektren zeigen eine deutliche Rotverschiebung der Hauptplasmonenmode mit steigender Kantenlänge.

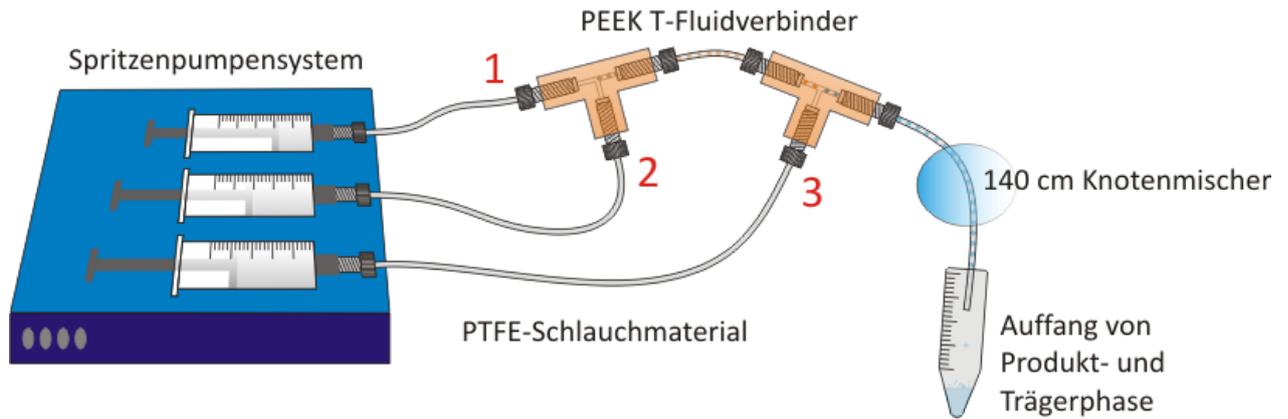


Abb. 4.2.4: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zur mikrofluidischen Umsetzung des Nanoprisimenwachstums. Die Position des Knotenmischers (PTFE-Schlauch mit einer Länge von 140 cm; Die durch Knoten erzwungenen Windungen führen zu einem zusätzlichen Mischeffekt.) ist in der Abbildung markiert.

Tabelle 4.2.2: Reaktandenvormischung, Verteilung auf die Spritzen sowie chemische und fluidische Parameter

| Spritze | Substanz | Konzentration [mM] | Flussrate [$\mu\text{L}/\text{min}$] |
|---------|--|--------------------|--|
| 1 | Trägermedium (PP9) | / | 100 |
| 2 | 5 mL H ₂ O | 10 mM | |
| | 0,075 μL C ₆ H ₈ O ₆ | 20 mM | |
| | 0,5 mL; 0,4 mL; | | |
| | 0,3 mL; 0,2 mL; | / | 60 |
| | 0,1 mL Ag-seed-NP* | | |
| 3 | AgNO ₃ ** | 1 | |
| | | 0,4 | 40 |

* Es wurden fünf verschiedene Anzahlichten an Ag-seed-NP in separaten Experimenten getestet.

**Diese fünf Experimente wurden bei zwei verschiedenen Silbernitratkonzentrationen durchgeführt.

In Abbildung 4.2.5 a sind die anzahlbasierten DCS-Spektren der fünf verschiedenen Nanoprismenlösungen, zu deren Synthese eine Silbernitratlösung mit einer Konzentration von 0,4 mM verwendet wurde, gezeigt. Die korrespondierenden Extinktionsspektren sind im Diagramm darunter, Abbildung 4.2.5 b, dargestellt. Die Abnahme der Anzahldichte der *seed*-Nanopartikel führte zu einer kontinuierlichen Zunahme des Stokes-äquivalenten Kugeldurchmessers von 21 nm unter Einsatz von 500 μL *seed*-Nanopartikellösung, über 24, 27, 30 bis hin zu 39 nm bei 100 μL *seed*-Partikellösung. Die Daten der DCS-Analyse geben keine direkte Information über die Kantenlänge der Prismen, jedoch lässt sich durch Kenntnis des mittleren Sedimentationsdurchmessers die Kantenlänge der Dreiecksprismen durch Formel 8:

$$a = \sqrt{\frac{1}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\pi r^3}{h}} \quad \text{Formel 8}$$

gut abschätzen. Die Kantenlänge der Prismen ist mit a bezeichnet, die Dicke der Prismen mit h , wobei h auf 4 nm festgelegt wurde, und r sei der durch analytische Zentrifugation bestimmte kugeläquivalente Radius. Daraus ergeben sich für die Stokes-äquivalenten Kugeldurchmesser Kantenlängen von rund 50, 60, 70, 95, 135 nm. Durch die Zunahme der Teilchengrößen verschiebt sich die spektrale Lage der Hauptdipolmode der optischen Absorptionsspektren von 528 bis 832 nm. Die Absolutwerte der Extinktion der Maxima der Plasmonenresonanzbanden nehmen mit steigender Kantenlänge ab. Dieses Verhalten beinhaltet dieselbe Information wie die deutlich abnehmende absolute Anzahl der Silbernanoprismen bei sinkender *seed*-Nanopartikeldichte. Die Dicke der Silbernanoprismen ist durch den Durchmesser der *seed*-Nanopartikel bestimmt. Auch bei deutlich größeren Kantenlängen und signifikant größerer lateraler Ausdehnung findet kein Dickenwachstum statt. Daher resultiert die finale laterale Ausdehnung allein aus der Anzahl der für das Prismenwachstum pro *seed*-Partikel zur Verfügung stehenden Silberionen.

Die geringe Halbwertsbreite der Teilchengrößenverteilung sowie das Fehlen weiterer Peaks im DCS-Spektrum weisen darauf hin, dass keine sonstigen Partikelpopulationen entstanden sind und ein homogenes Wachstum gleichartiger Prismen erfolgte. Die nicht normalisierten, nicht geglätteten Spektren der Teilchendurchmesserverteilung sowie der optischen Absorption unterstützen diese Annahme. Ein ganz analoges Bild ergibt die Auswertung der Daten

zur Prismensynthese unter Verwendung einer 1 mM Silbernitratlösung. In diesem Fall verschob sich mit abnehmender *seed*-Partikeldichte der Stokes-äquivalente Kugeldurchmesser von 24 über 26, 29, 34, hin zu 45 nm (Abbildung 4.2.5 c). Rechnerisch ergeben sich daraus Kantenlängen von 60, 70, 85, 110 und 170 nm. Mit Zunahme der Kantenlänge erfuhr die Hauptdipolmode eine Rotverschiebung von 564 zu 858 nm (Abbildung 4.2.5 d).

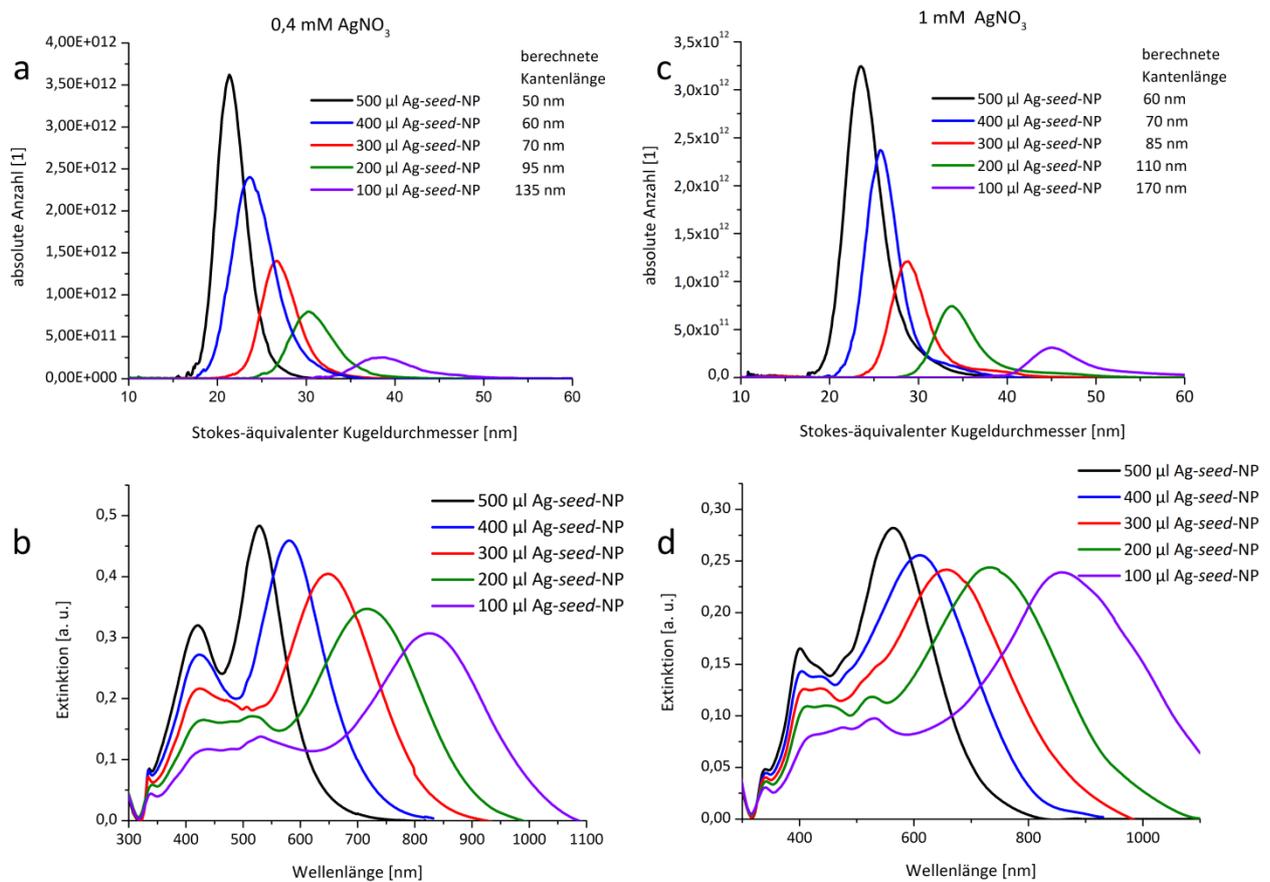


Abb. 4.2.5: a) DCS- und b) UV-Vis-Spektren von Ag-Nanoprismenlösungen, hergestellt unter Verwendung von 0,4 mM AgNO₃ in Gegenwart von fünf verschiedenen Ag-*seed*-Nanopartikeldichten. c) DCS- und d) UV-Vis-Spektren der analog zu a) und b), jedoch mit 1 mM Silbernitratlösung synthetisierten Ag-Nanoprismen.

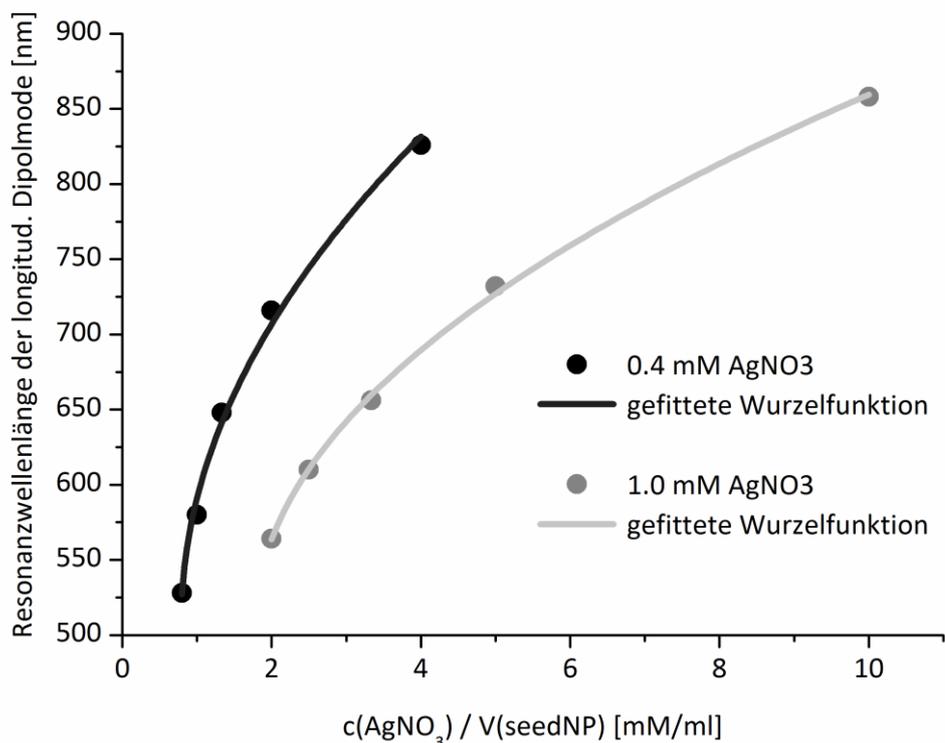


Abb. 4.2.6: Zusammenhang zwischen der spektralen Lage der Hauptdipolmode und dem Quotienten aus Silbernitratkonzentration und dem eingesetzten Volumen an Ag-*seed*-Nanopartikeln. Die Messdaten korrelieren eng zu den gefitteten Quadratwurzelfunktionen.

Die beiden Graphen in Abbildung 4.2.6 verdeutlichen die Abhängigkeit der spektralen Lage der longitudinalen Dipolplasmonenmode und dem Quotienten aus Silbernitratkonzentration und eingesetztem *seed*-Partikelvolumen. Für die experimentellen Daten konnten Regressionsfunktionen der Art: $\lambda = \sqrt{(c/V - b)/a} + C$ gefunden werden, deren Parameter in Tabelle 4.2.3 gegeben sind.

Tabelle 4.2.3: Parameter der Regressionsfunktionen aus Abb. 4.2.6

| | 0,4 mM AgNO ₃ | 1 mM AgNO ₃ |
|----------|---|---|
| <i>a</i> | $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-2}$ | $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-2}$ |
| <i>b</i> | 0,8 nm ² | 1,8 nm ² |
| <i>C</i> | 508,4 nm | 505,7 nm |

Die enge Korrelation zwischen gefundener Ausgleichsfunktion und experimentellen Daten beweist die Möglichkeit zur präzisen Kontrolle der effektiven Eduktkonzentrationen im Mikrofluidsegment. Während durch die *seed*-Partikel beinhaltende Reaktandenmischung die Fluidsegmente im Reaktionskanal erzeugt wurden, fand die Silbernitratzugabe stromabwärts an einem separaten Reaktoreinlass statt. Die gleichmäßige Dosierung der Silbernitratlösungen in vorhandene, *seed*-Partikel führende Mikrofluidsegmente gelang. Mithilfe der Mikrofluidsegmenttechnik konnten Silbernanoprismen verschiedener Kantenlängen mit einer jeweils hohen Ensemblehomogenität erzeugt werden. Aufgrund der Robustheit des mikrofluidischen Systems hing auch im Fall des Prismenwachstums der Syntheserfolg nicht von einer, im *batch*-Verfahren als notwendig angegebener, langsamer AgNO_3 -Zugabe ab. Die effektiven Mischbedingungen im Fluidsegment führten zu einer engen Teilchengrößenverteilung bei gleichzeitiger Vermeidung von Nebenpopulationen. Weiterhin wurde bei REM-Messungen an mikrofluidisch erzeugten Silbernanoprismen eine hohe Ausbeute an gewünschter Form gefunden. Im Gegensatz zu konventionell hergestellten Prismen war das Bild von einheitlich flachen Nanopartikeln mit deutlichem Aspektverhältnis geprägt. Kompakte Partikel traten bei den Produktlösungen der herkömmlichen Synthesemethode häufiger auf. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von konventionell und mikrofluidisch hergestellten Silbernanodreiecksprismen sind in Abbildung 4.2.7 vergleichend gezeigt.

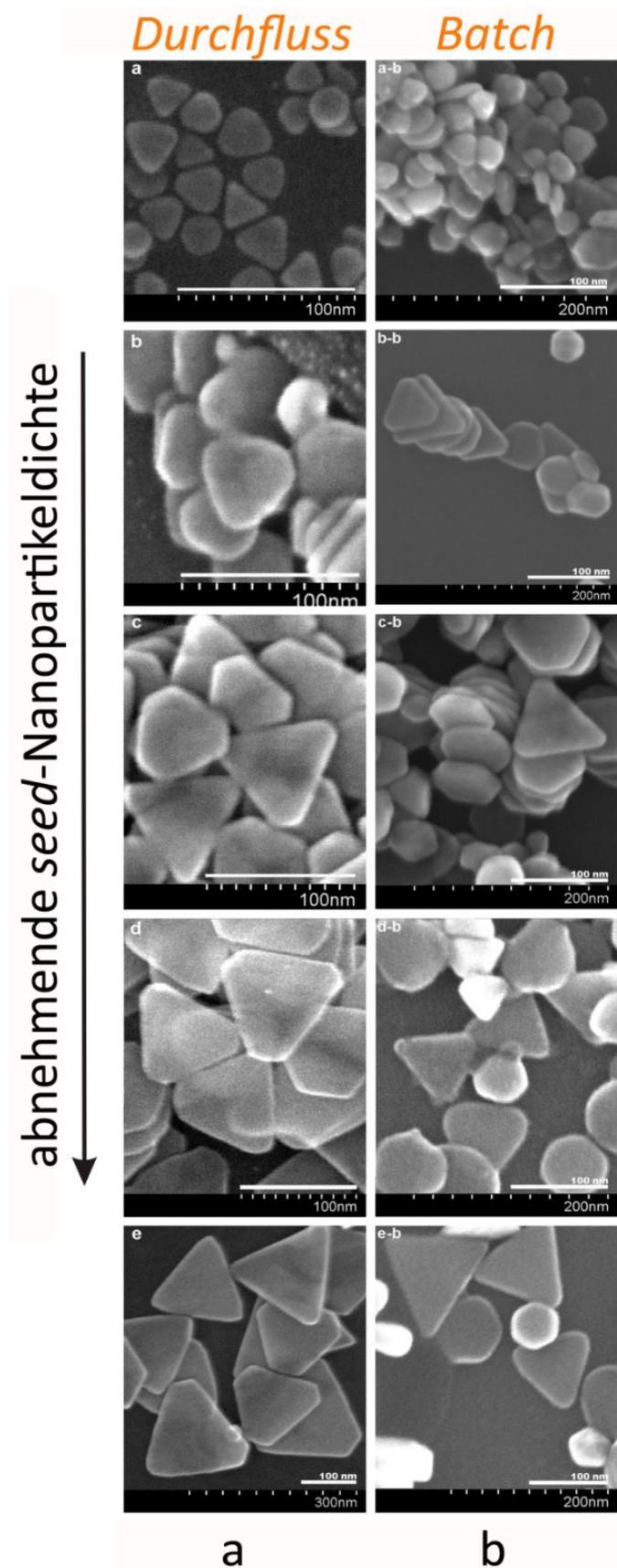


Abb. 4.2.7: REM-Aufnahmen von Ag-Dreiecksprismen aus (links) Durchfluss- und (rechts) *batch*-Synthesen. Die eingesetzte Menge an *seed*-Partikeln nimmt von oben (0,5 mL) nach unten (0,1 mL) ab.

Zusammenfassend kann die folgende, fünfstufige Vorgehensweise für die mikrofluidische Herstellung von Silbernanoprismen in Fluidsegmenten als vorteilhaft bestätigt werden:

1.) Durchflussprozess zur seed-Partikelsynthese bei hoher Gesamtflussrate

- i) Segmenterzeugung durch gleichzeitige kontinuierliche Zuführung von Natriumcitratlösung und einer Mischung aus Natriumborhydrid und Polystyrolsulfonsäure in einen Trägerstrom aus Perfluoromethyldekalin (PP9)
- ii) Dosierung von Silbernitrat in die zuvor gebildeten Segmente

2.) Durchflussprozess zum Prismenwachstum bei mittlerer Gesamtflussrate

- iii) Segmenterzeugung durch kontinuierliche Zuführung einer Mischung aus dem Reduktionsmittel Ascorbinsäure und Silber-*seed*-Nanopartikel in den PP9-Trägerstrom
- iv) Zugabe von Silbernitrat in die zuvor gebildeten Segmente

3.) Abschließender batch-Prozess

- v) Rasche, selbstständige Phasenseparation und Beendigung des Silberprismenwachstums durch Mischung der wässrigen Produktphase mit einer Natriumcitratlösung

4.3. Kombinatorische Mikrodurchflusssynthese von Silbernanodreiecksprismen

Die in Abschnitt 4.2 beschriebene, erfolgreiche Variation der Kantenlänge der Silbernanoprismen wurde mithilfe einer automatisierten Ansteuerung des Spritzenpumpensystems zur kombinatorischen Variation der Konzentrationsverhältnisse (Abschnitt 3.3.) in einen einzigen mikrofluidischen Durchlauf übertragen. Die aus der Größenänderung der Prismen resultierende Änderung der optischen Eigenschaften wurde mittels Durchflussspektralphotometrie im Wellenlängenbereich von 300 bis 1060 nm mit einer Abtastrate von 140 Hz *in situ* verfolgt. Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse wurden 2013 in einer Fachzeitschrift publiziert.^[183]

Zur Umsetzung der kombinatorischen Prismensynthese im Mikrofluidsegment wurde ein Mikrodurchflussreaktor, wie in Abbildung 3.1.2 in Abschnitt 3.1 gezeigt, eingesetzt. Als Fluidverbinder wurden zwei aufeinander folgende PEEK-Kreuzstücke verwendet. Die beiden Kreuzstücke bieten jeweils zwei gegenüberliegende Injektoren für eine gleichzeitige Dosierung von je zwei Reaktandenströmen in den Reaktionskanal. Der frontale Reaktoreinlass wurde zum Vorlegen des Trägerstroms verwendet. Den Dosiereinheiten wurde ein 100 cm langer PTFE-Knotenmischer nachgeschaltet. Das Vorliegen von jeweils zwei gegenüberliegenden Injektoren ist zur Realisierung der kombinatorischen Variation der Reaktandenkonzentrationen notwendig. Über den jeweils ersten Injektor wird eine Reaktandenlösung in den Kanal dosiert, deren Konzentration über den jeweils verbleibenden Injektor durch Verdünnung eingestellt werden kann. Der gewünschte Grad der Verdünnung wird über die Anpassung der einzelnen Flussraten erreicht.

Der Trägerstrom wird an Reaktoreinlass 1 mit einer konstanten Flussrate von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ vorgelegt. Über die Injektoren 2 und 3 des ersten Kreuzverbinders werden eine Reaktandenmischung, welche eine hohe Konzentration an Ag-*seed*-Partikeln enthält, sowie eine identische, jedoch *seed*-Partikel-freie Reaktandenmischung zur Segmenterzeugung in den Reaktorkanal dosiert. Die Summe der Flussraten der über Injektor 2 und 3 dosierten Ströme beträgt stets 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die effektive Anzahldichte der *seed*-Nanopartikel im Mikrofluidsegment lässt sich durch eine Variation der individuellen Flussraten beider Ströme einstellen. Dasselbe Verfahren wird an Injektor 4 und 5 des zweiten Kreuzstückes zur Verdünnung der Silbernitratlösung angewandt. Über Injektor 4 wird eine Silbernitratlösung in die zuvor ge-

formten Fluidsegmente dosiert, deren finale Konzentration im Fluidsegment durch Zugabe von Wasser über Injektor 5 *in situ* eingestellt werden kann. Die Summe der Flussraten beider Ströme am zweiten Kreuzstück beträgt stets 40 $\mu\text{L}/\text{min}$. Somit beträgt die Gesamtflussrate im Kanal während des gesamten mikrofluidischen Durchlaufs 200 $\mu\text{L}/\text{min}$. Bei dieser Flussrate wird ein Volumenelement im Reaktionskanal mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm mit einer Geschwindigkeit von 17 mm/s transportiert. Der Wachstumsprozess der Silbernanoprismen wird durch Dosierung des Silbernitrats in die Fluidsegmente initiiert. Die Distanz zwischen der letzten Injektionseinheit und der Durchflusszelle, die als Schnittstelle zur optischen *in-situ*-Analyse dient, beträgt 127 cm. Dies ergibt für ein Fluidsegment eine Verweilzeit von 75 s zwischen Silbernitratzugabe und optischer Analyse.

Der automatisierte Flussratenverlauf zur kombinatorischen Variation der Edukttkonzentrationen ist in Abbildung 4.3.1 gezeigt. Während des kombinatorischen Experiments wird ein zweidimensionaler Parameterraum in Stufen von 20% vollständig abgedeckt (Abbildung 4.3.2).

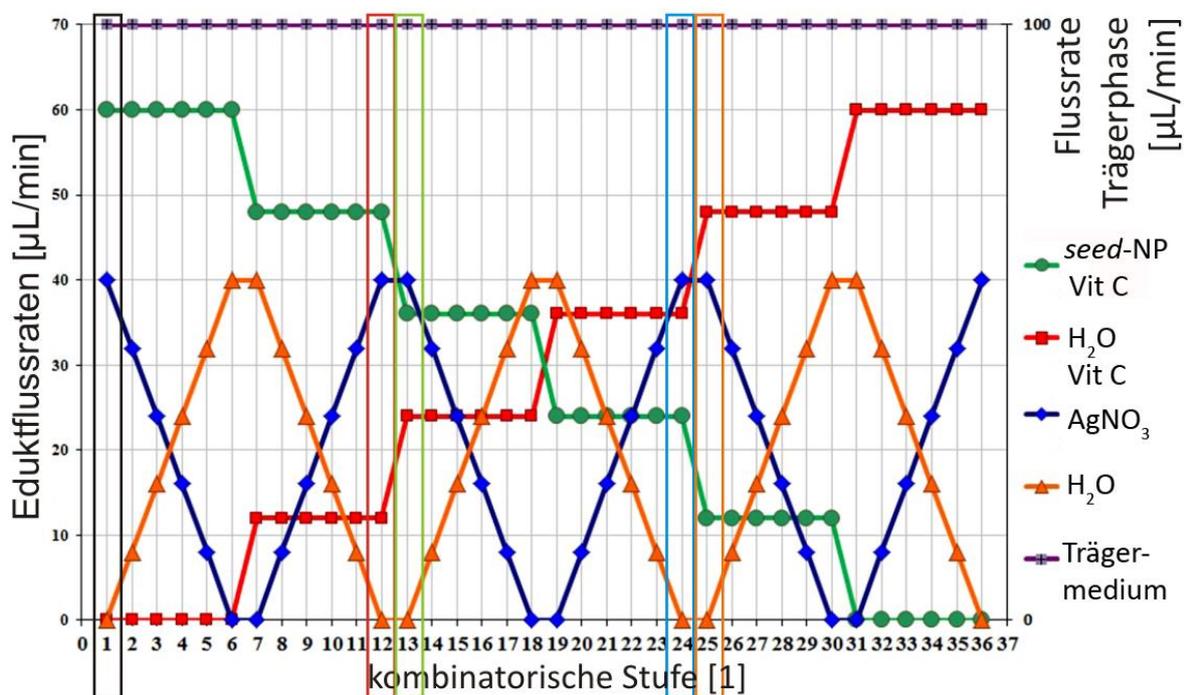


Abb. 4.3.1: Automatisierter Flussratenverlauf eines mikrofluidischen Durchlaufs zur *in-situ*-Variation der Prismengröße und entsprechend der optischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen in den Mikrofluidsegmenten. Zur Orientierung sind die kombinatorischen Stufen, welche 100% der eingesetzten Silbernitratkonzentration fördern, markiert.

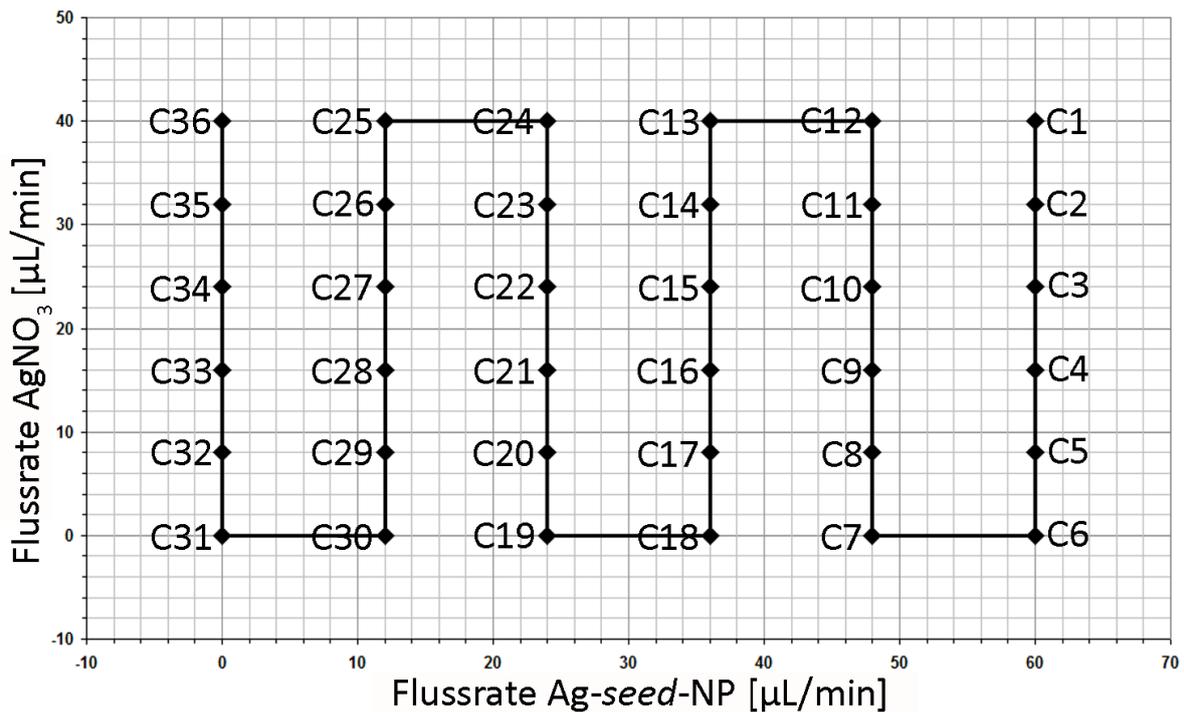


Abb. 4.3.2: Die eingesetzten Konzentrationen an Silbernitrat und *seed*-Nanopartikeln werden während des kombinatorischen Durchlaufs durch programmierte Flussratenänderungen jeweils zwischen 100 und 0% variiert. Durch diese Vorgehensweise kann der gesamte, sich aus den einzelnen Kombinationsmöglichkeiten ergebende, zweidimensionale Parameterraum in Stufen von 20% abgetastet werden.

Das Verfahren gelingt durch eine Überlagerung einer langsamen, stufenweisen Änderung zweier gegenläufiger Flussraten mit zwei schnell variierten, ebenfalls gegenläufigen Flussraten. Die jeweiligen Flussraten der vier Fluidströme sind in *Abschnitt 7.1.3.1* (Anhang) aufgelistet, können jedoch auch für jede kombinatorische Stufe direkt aus Abbildung 4.3.1 abgelesen werden.

Die für das kombinatorische Experiment notwendigen Reaktandenvormischungen und deren Verteilung auf die Spritzen können Tabelle 4.3.1 entnommen werden. Die zur Synthese verwendeten *Ag-seed*-Nanopartikel wurden wie zuvor beschrieben mithilfe der Mikrofluidsegmenttechnik hergestellt und charakterisiert.

Entsprechend den in Abbildung 4.3.1 gezeigten Flussratenänderungen resultieren aus einem programmierten Durchlauf 36 kombinatorische Stufen. Unter Voraussetzung einer regelmäßigen Segmenterzeugung und Zuführung der Eduktlösungen variieren die physikali-

schen Eigenschaften der während einer Stufe erzeugten Nanoprismen nicht. Zwischen den jeweiligen Stufen sind jedoch deutliche Unterschiede in den optischen Eigenschaften messbar. In Abbildung 4.3.3 sind die *in situ* gemessenen optischen Spektren von zwanzig aufeinander folgenden Segmenten gezeigt, deren Reaktandenkonzentrationen aus den fluidischen Bedingungen der Stufe 13 resultieren. Es ist bekannt, dass die spektrale Lage der Hauptdipolmode sehr sensitiv gegenüber Änderungen in der Reaktionslösung ist. Die zwanzig, in Abbildung 4.3.3 a gezeigten Spektren sind nahezu kongruent, was auf homogene Reaktionsbedingungen während der Synthese hinweist. Ein willkürlich eingefügter γ -Versatz in Abbildung 4.3.3 b ermöglicht den Vergleich des spektralen Verlaufs der einzelnen Absorptionsbanden und bestätigt die Einheitlichkeit der im Verlauf einer Stufe gebildeten Nanoprismen. Eine ausgeprägte longitudinale Dipolmode ist ein Hinweis auf eine hohe Ausbeute an gewünschter Form.

Tabelle 4.3.1: Reaktandenmischungen, Konzentrationen und Verteilung der Substanzen auf die Spritzen zur kombinatorischen Synthese von Silbernanodreiecksprismen

| Spritze | Substanz | Konzentration | Volumen |
|---------|--|---------------|---------|
| 1 | Trägermedium Perfluoro(methyldekalin) | - | 5 mL |
| 2 | H ₂ O | - | 5 mL |
| | C ₆ H ₈ O ₆ | 50 mM | 0.1 mL |
| | seed-Nanopartikellösung | - | 0.5 mL |
| 3 | H ₂ O | - | 5.5 mL |
| | C ₆ H ₈ O ₆ | 50 mM | 0.1 mL |
| 4 | AgNO ₃ | 1 mM | 2.5 mL |
| 5 | H ₂ O | - | 2.5 mL |

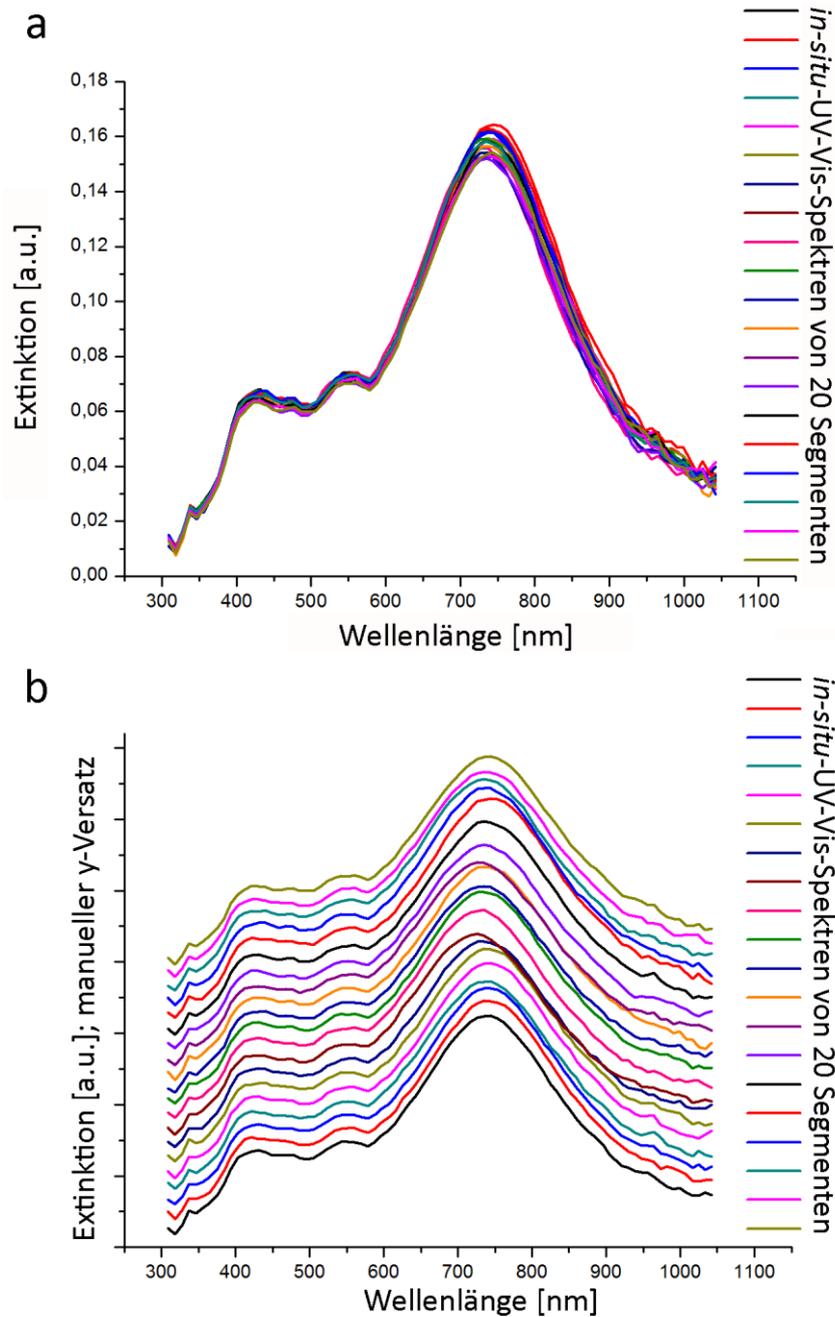


Abb. 4.3.3: *In situ* bestimmte Extinktionsspektren von 20 aufeinander folgenden Segmenten kolloidaler Nanoprismenlösung, die unter den Bedingungen von Stufe 13 synthetisiert wurde. **a)** Überlagerung der 20 Segmentenspektren. **b)** Ein manueller γ -Versatz zeigt die einheitliche Gestalt der Spektren.

Wie für das Beispiel von Stufe 13 beschrieben, wurde das optische Spektrum jedes erzeugten Fluidsegments gemessen und gespeichert. Das Durchschnittsspektrum aus den Spektren einer Sequenz aufeinander folgender Segmente wurde berechnet und als repräsentativ für die jeweilige kombinatorische Stufe betrachtet. Die Dauer einer kombinatorischen Stufe wurde auf 45 s festgesetzt. Während dieser Zeit wurden 206 Segmente generiert. In Summe ergibt sich eine Gesamtzeit für das kombinatorische Experiment von 28,5 Minuten sowie eine Gesamtanzahl von 7473 Segmenten. Auf ein konventionelles Verfahren übertragen, entspräche jedes Segment einem einzelnen Experiment mit anschließendem Analyseverfahren. Im kombinatorischen Durchlauf wurden 36 Bedingungen getestet mit 206facher Wiederholung. Die große Anzahl an Wiederholungen unterstreicht den hohen statistischen Wert des Verfahrens. Der Verbrauch an Chemikalien während des Experiments war äußerst gering. Während des gesamten kombinatorischen Durchlaufs wurden 554 μL Silbernitratlösung und 831 μL *seed*-Nanopartikelösung verbraucht. Aufgrund des gewählten Flussratenverlaufs entstanden während 25 von 36 kombinatorischen Stufen Silbernanoprismen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Bei den übrigen 11 Stufen war mindestens eine notwendige Eduktkonzentration auf null gesetzt, wodurch kein Prismenwachstum stattfand. Dies betrifft die kombinatorischen Stufen 6, 7, 18, 19 sowie 30 - 36. Diese Experimente können als Referenzexperimente betrachtet werden. Die nachfolgende Auswertung diskutiert die Unterschiede der physikalischen Eigenschaften der 25 synthetisierten Silbernanoprismenensembles.

In Abbildung 4.3.4 wird die durch die Spektren wiedergegebene Entstehung unterschiedlicher Nanopartikel während der kombinatorischen Silbernanoprismensynthese gezeigt. Die einzelnen Diagramme der Abbildung 4.3.4 zeigen die Änderung der optischen Spektren unter den Bedingungen einer jeweils konstanten *seed*-Partikeldichte und einer zwischen 100 und 20% variierten Silbernitratkonzentration. In Diagramm 4.3.4 i) sind demnach die Ergebnisse der kombinatorischen Stufen 1, 2, 3, 4 und 5 zusammengefasst. Die Anzahldichte der *seed*-Partikel beträgt jeweils 100% des eingesetzten Volumens, die effektive Silbernitratkonzentration variiert. Für Stufe 1 beträgt die AgNO_3 -Konzentration 1 mM, für Stufe 2 durch entsprechende Verdünnung 0,8 mM, für Stufe 3 0,6 mM, Stufe 4 0,4 mM und bei Stufe 5 noch 0,2 mM. Der Aufbau der Diagramme ii) bis v) folgt diesem Beispiel analog.

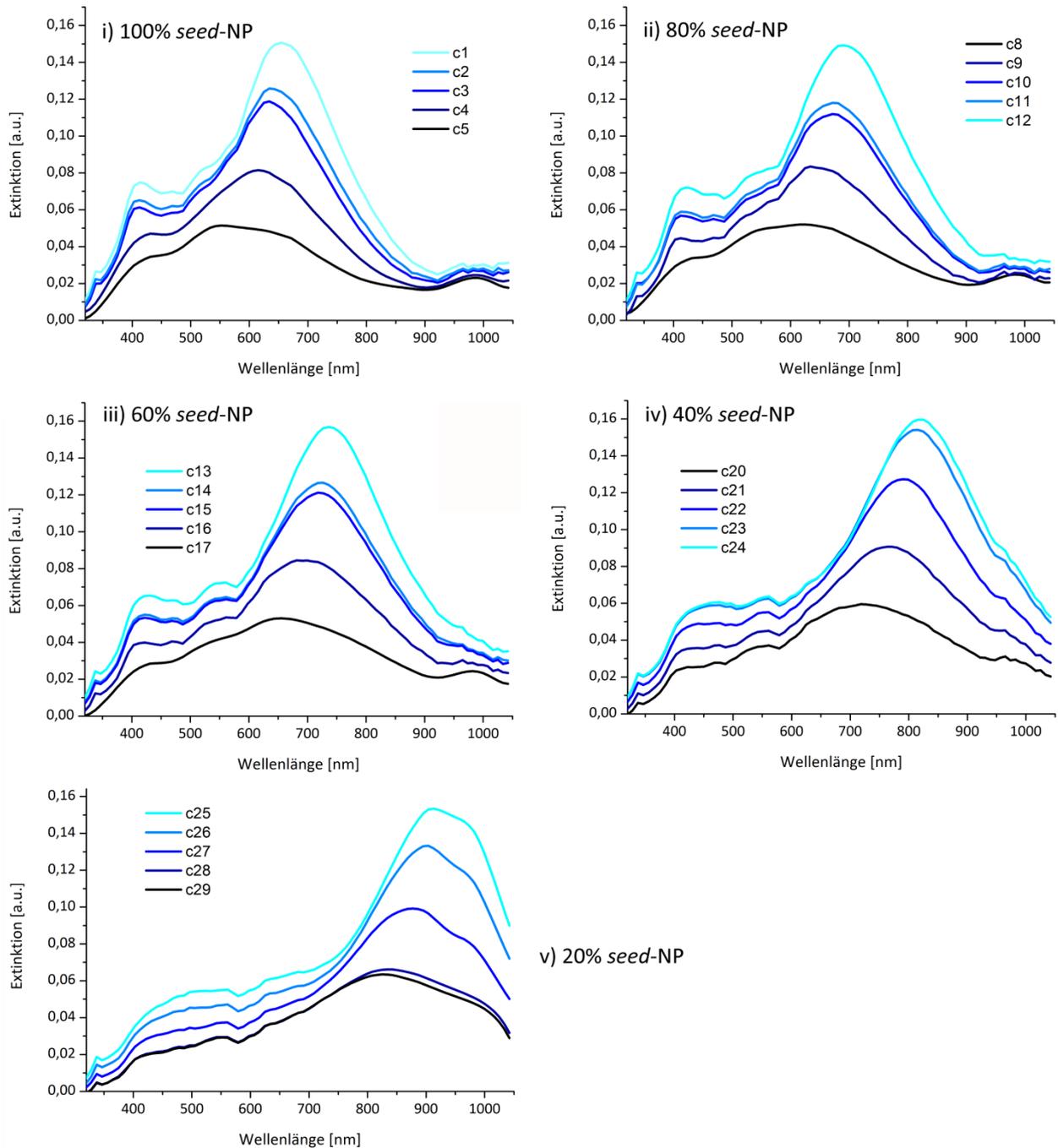


Abb. 4.3.4: Spektrale Variation der optischen Eigenschaften der Prismenensembles während des kombinatorischen Experiments aufgrund variiertes Flussratenverhältnisse. Die einzelnen Extinktionsspektren sind Durchschnittsspektren von Einzelsegmentspektren einer zusammenhängenden Segmentsequenz und repräsentieren die jeweils in der Legende genannte kombinatorische Stufe. Die Spektren in den einzelnen Diagrammen i) – v) entsprechen jeweils der optischen Antwort bei konstanter *seed*-Partikeldichte und variiertes Silbernitratkonzentration. Zwischen den Diagrammen i) – v) wird die Anzahldichte der *seed*-Partikel in Stufen von 20% herabgesetzt. In jedem einzelnen Diagramm wird die Silbernitratkonzentration zwischen 100 und 20% in Stufen von 20% variiert.

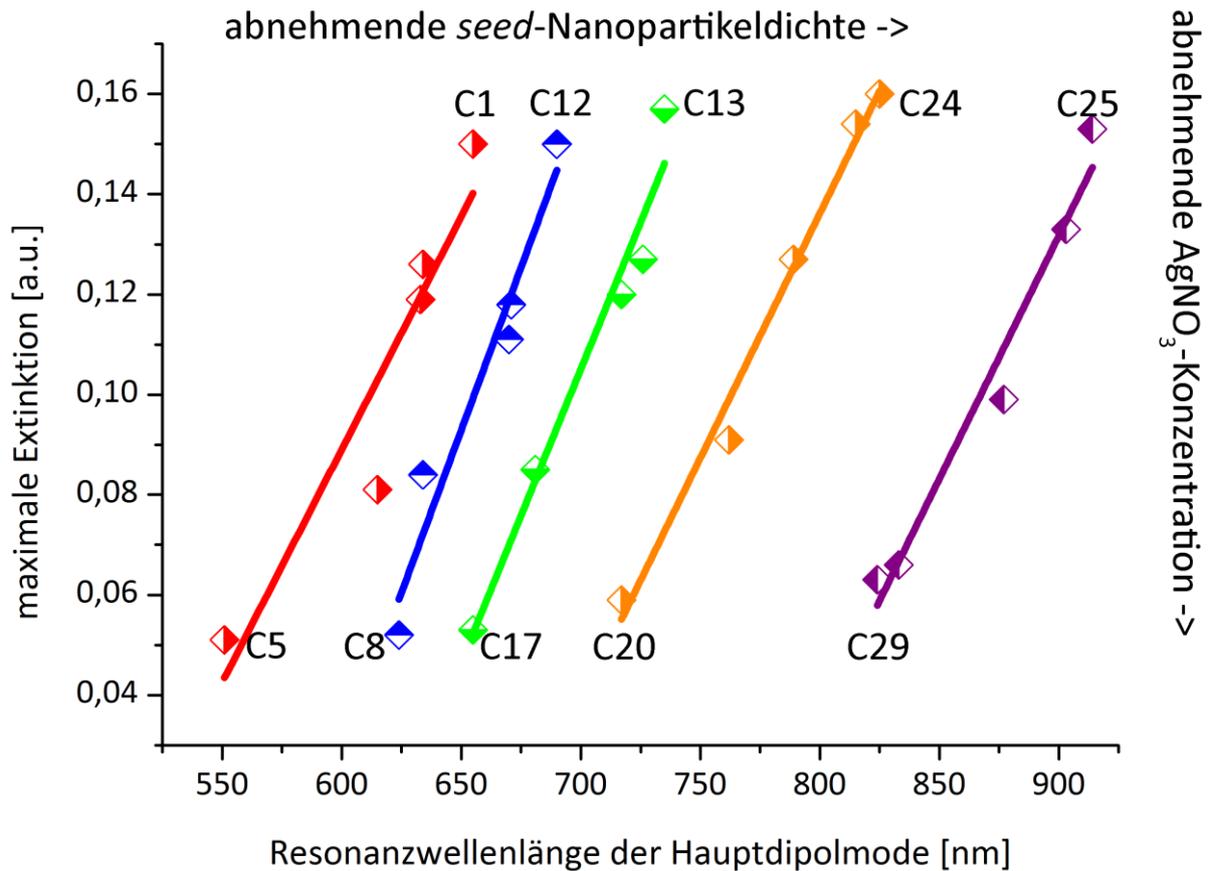


Abb. 4.3.5: Zusammenfassung der in Abbildung 4.3.4 gezeigten Ergebnisse. Die spektrale Lage der Hauptdipolmode der Plasmonenresonanz von Silbernandreecksprismen kann durch Variation der fluidischen Parameter zur Anpassung der *seed*-Partikeldichte und Silbernitratkonzentration zwischen 550 und 900 nm präzise eingestellt werden.

Aus Abbildung 4.3.4 geht deutlich hervor, dass für alle eingestellten Silbernitratkonzentrationen die Hauptabsorptionsbande der Ag-Nanoprismen eine Rotverschiebung bei Verringerung der *seed*-Partikeldichte erfährt. Es ist bekannt, dass die spektrale Lage der Plasmonenresonanzwellenlängen eng mit der Teilchengröße korreliert. Eine Vergrößerung der Kantenlängen führt zu einer deutlichen, bathochromen Verschiebung der longitudinalen Plasmonenmode. Im Fall einer konstanten *seed*-Partikeldichte wird die Prismengröße durch die zur Verfügung stehenden Ag^+ -Ionen limitiert. Eine geringere AgNO_3 -Konzentration führt entsprechend zur Ausbildung von Prismen mit kleinerer Kantenlänge. Der Einfluss der Silbernitratkonzentration auf die Größe der Prismen und somit auf die spektrale Lage der longitudinalen Dipolmode lässt sich in jedem Diagramm der Abbildung 4.3.4 erkennen. In Abbil-

dung 4.3.5 sind diese Ergebnisse zusammengefasst. Die Rotverschiebung durch die Reduktion der *seed*-Partikeldichte ist durch die Abstände zwischen den Ausgleichsgeraden gegeben. Der Einfluss der variierenden Silbernitratkonzentration widerspiegelt sich im Verlauf der einzelnen Ausgleichsgeraden. Aus der Übersicht in Abbildung 4.3.5 wird auch deutlich, dass die spektrale Lage der Hauptabsorptionsmode in einem Bereich zwischen 550 und 900 nm mit großer Genauigkeit eingestellt werden kann.

Nach der Aufzeichnung der Absorptionsspektren der einzelnen Segmente, wurden zur Erzeugung von Probenvolumina für nachträgliche Analysen wie analytische Zentrifugation oder Rasterelektronenmikroskopie die fluidischen Parameter einiger kombinatorischer Stufen manuell eingestellt und das Spritzenpumpensystem kontinuierlich, mit den der jeweiligen Stufe entsprechenden, konstanten Flussraten betrieben. Die DCS-Messungen in Abbildung 4.3.6 zeigen eine regelmäßige Abhängigkeit der Partikelgröße (Stokes-äquivalenter Kugeldurchmesser) von den fluidischen Bedingungen der einzelnen kombinatorischen Stufen.

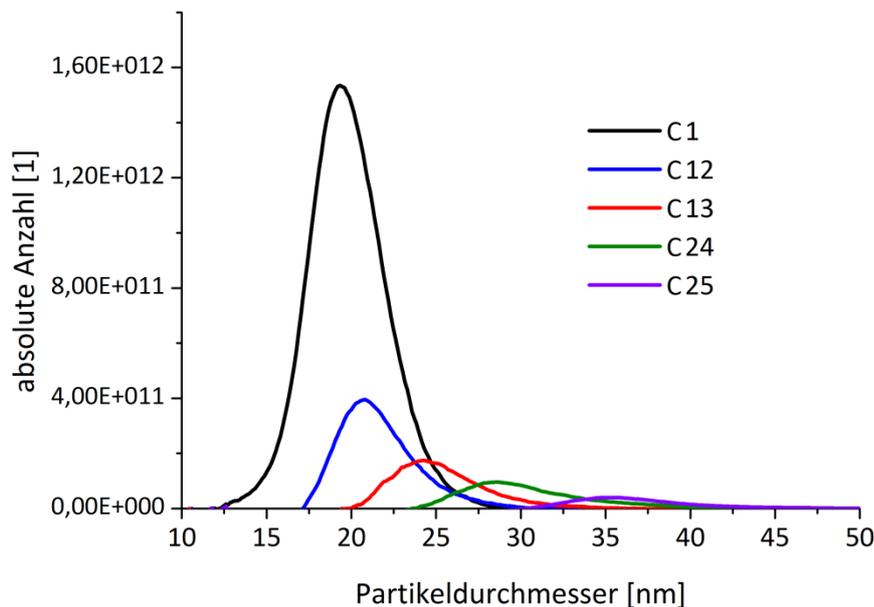


Abb. 4.3.6: Die entsprechend der absoluten Teilchenanzahl pro Durchmessereinheit ausgewerteten DCS-Spektren der Prismenproben, welche mit 1 mM AgNO_3 und in Stufen von 20% sinkender *seed*-Partikeldichte hergestellt wurden, zeigen eine monotone Zunahme des Stokes-äquivalenten Kugeldurchmessers. Die kombinatorischen Stufen 1, 12, 13, 24 und 25 deren fluidische und somit chemische Bedingungen zur Ausbildung dieser Prismenproben führten, sind in Abbildung 4.3.1 markiert.

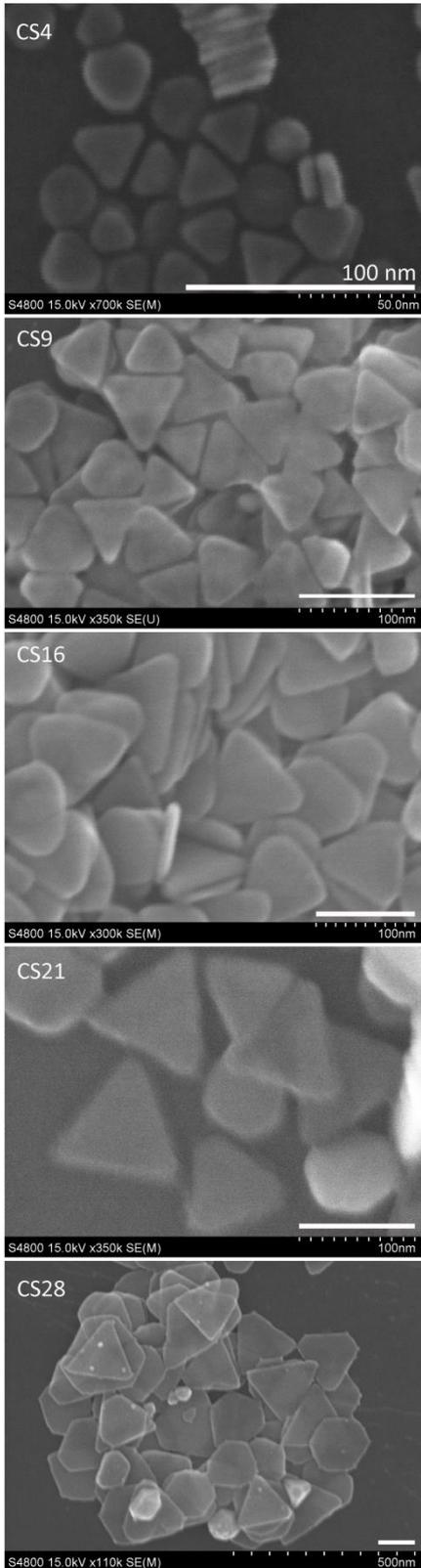


Abb. 4.3.7: REM-Aufnahmen der Produktprismen der kombinatorischen Stufen 4, 9, 16, 21, 28. In jeder REM-Aufnahme ist zur Orientierung ein Maßstabsbalken, dessen Länge einer Strecke von 100 nm entspricht, eingefügt.

Die Größenverteilungsspektren zeigen die erwartete Zunahme der mittleren Teilchengröße bei Verringerung der *seed*-Partikelkonzentration. Dieser Befund sowie eine hohe Ausbeute an der gewünschten Form werden durch REM-Analysen (Abbildung 4.3.7) bestätigt.

Mit der kombinatorischen Variation der Eduktkonzentrationen während der Synthese von Nanomaterialien durch Erzeugung von Mikrofluidsegmentsequenzen mit blockweiser Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse der Edukte im Segment, liegt ein vielversprechendes mikrofluidisches Verfahren vor, welches optimal zum Finden geeigneter Reaktionsparameter als auch zur effektiven Suche nach neuen Materialeigenschaften geeignet ist.

4.4 Spontane Transformation von Silbernanodreiecksprismen in Gegenwart von SCN^-

Die Möglichkeit zur Synthese homogener Silbernanodreiecksprismen bietet Potential für weiterführende Untersuchungen an diesem interessanten Nanopartikelsystem. Aus der Literatur sind Reaktionen mit Halogenidionen bekannt. Solche Untersuchungen sind naheliegend, da während des Arbeitens mit kolloidalen Silbernanodreiecksprismen die hohe Sensitivität der spektralen Lage der Hauptdipolmode bezüglich Änderungen der Umgebungsbedingungen schnell offensichtlich wird. Bereits publizierte Berichte beschreiben zeitaufgelöste UV-Vis-Analysen der Reaktionen mit Halogeniden. Aus diesen Veröffentlichungen geht hervor, dass eine sukzessive hypsochrome Verschiebung der Hauptdipolmode stattfindet, welche auf eine stufenweise Änderung der Partikelmorphologie hinweist. Während dieses Prozesses wird die Hauptdipolmode, in Abhängigkeit der Ausgangskantenlänge und der Salzkonzentration, um bis zu 400 nm blauverschoben. TEM-Aufnahmen bestätigen einen an den Ecken der Prismen stattfindenden Ätzprozess. Die dreieckige Grundfläche der Nanoprismen wird dabei zu abgestumpften Dreiecken oder zu Kreisen reduziert. Der sukzessive Materialabtrag bewirkt dann die Blauverschiebung der Hauptdipolmode.^[223]

In diesem Abschnitt wird die Reaktion von Silbernanodreiecksprismen mit Kaliumthiocyanat erklärt und diskutiert. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden 2013 in einer Fachzeitschrift für Kolloidwissenschaft veröffentlicht.^[224] Die Rhodanidionen (SCN^-) ähneln den Chloridionen in vielen ihrer Eigenschaften, daher zählt man Rhodanide zu den Pseudohalogeniden. Die Reaktion einer kolloidalen Ag-Nanoprismenlösung mit SCN^-

kann, wie nachfolgend gezeigt, nicht mit einem simplen Ätzen der Kanten erklärt werden. Die Reaktionsprodukte nach Rhodanidzugabe sind sphärische Silbernanopartikel, welche die für Silberkolloide, bestehend aus runden, kompakten Partikeln, typische, entartete Plasmonenresonanzbande bei 410 nm zeigen. Die Reaktion der Prismenlösung mit KSCN wurde zeitaufgelöst spektralphotometrisch verfolgt. Diese optischen Untersuchungen zeigen einen homogenen Umwandlungsprozess, bei welchem unter bestimmten Konzentrationsbedingungen in der spektralen Evolution isosbestische Punkte beobachtet wurden. Ein solcher Befund weist auf eine direkte Umwandlung der Ausgangsspezies in eine Produktpartikelspezies hin. Ein solches Verhalten von Nanopartikeln, ausgelöst durch Änderung der chemischen Umgebung, war bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt. Die kinetische Charakteristik des Umwandlungsprozesses entspricht eher dem einer molekularen Umwandlung im Sinne einer Isomerisierung als einem sukzessiven Abtransport von Material, der schrittweise zu einer Formänderung der Nanopartikel führt.

Die zur Reaktion eingesetzten Silbernanodreiecksprismen wurden unter den Bedingungen der kombinatorischen Stufe 4 (siehe Abschnitt 4.3) durch kontinuierliche Förderung der Reaktandenlösungen unter Anlegen der entsprechenden Flussraten gewonnen. In Abbildung 4.4.1 ist das UV-Vis-Spektrum dieser kolloidalen Prismenlösung gezeigt. Die Kantenlänge der Prismen betrug etwa 40 nm. Die mikrofluidisch erzeugten Prismen wurden ohne weitere Aufbereitung oder Reinigung verwendet. Zur Reduzierung des Absolutwerts der Extinktion in den idealen Arbeitsbereich des Spektralphotometers wurde die Ausgangslösung mit Reinstwasser im Verhältnis 1:5 verdünnt. Zur UV-Vis-Messung des Ausgangsspektrums (Abb. 4.4.1) wurden 300 μL der verdünnten Prismenlösung mit 300 μL Reinstwasser in einer UV-kompatiblen Einweg-PMMA-Küvette vereinigt. Für die folgenden Untersuchungen zum Einfluss von KSCN-Lösungen verschiedener Konzentrationen auf die physikalischen Eigenschaften der Silbernanoprismen wurden stets Aliquote von 300 μL verdünnter Prismenlösung mit 300 μL KSCN-Lösung schnell in einem Eppendorf®-Cup vorgemischt und in eine Einweg-PMMA-UV-Küvette zur zeitzyklischen UV-Vis-Analyse überführt. Dieses Verfahren wurde für jede getestete KSCN-Konzentration wiederholt.

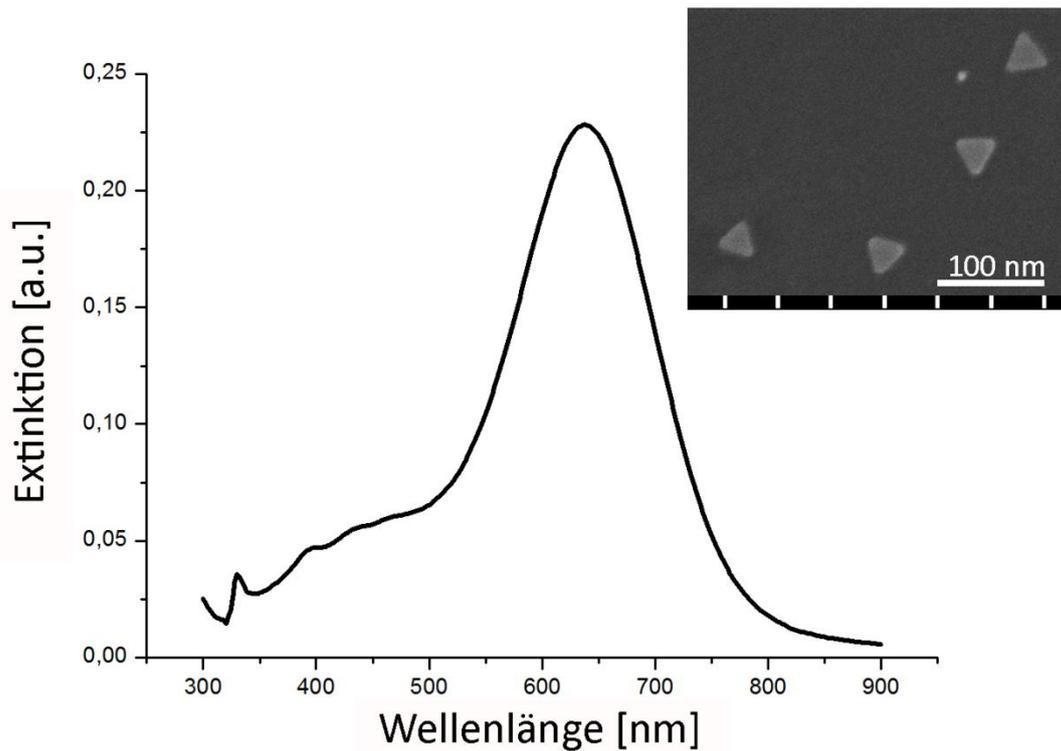


Abb. 4.4.1: Extinktionsspektrum der reinen, im Verhältnis von 1:5 mit Reinstwasser verdünnten Silbernanoprismenlösung. Die schmale Halbwertsbreite der Absorptionsbande weist auf einheitliche Prismen hin. Die REM-Messung bestätigt diese Annahme. Die Resonanzwellenlänge der Hauptdipolmode liegt bei 650 nm.

Die Mischung einer kolloidalen Ag-Nanoprismenlösung mit einer KSCN-Lösung, deren Konzentration über 0,5 mM liegt, führt zu einer charakteristischen Änderung der Farbe der kolloidalen Lösung. Die blaue Farbe des Nanoprismenkolloids schlug in ein leuchtendes Gelb um. Ein gelb erscheinendes Silberkolloid deutet auf das Vorliegen von sphärischen, jedoch mindestens kompakten Nanopartikeln hin. Der zeitaufgelöste, spektrale Verlauf dieser Reaktion ist in Abbildung 4.4.2 a gezeigt. Die zeitzyklische Messung lässt erkennen, dass die langwellige Absorptionsbande der Prismen bei Reaktion mit einer 0,55 mM KSCN-Lösung innerhalb von rund 100 s abgebaut wird und gleichzeitig eine Plasmonenmode bei 410 nm anwächst. Die Absorptionsbande bei 410 nm entspricht in spektraler Lage und Gestalt exakt der bekannten Plasmonenresonanzbande sphärischer Ag-Nanopartikel. Die Gegenwart einer KSCN-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mM bewirkt keinen Farbumschlag. Durch zeitaufgelöste Spektralphotometrie konnte eine minimale, hypsochrome Verschiebung der Hauptdi-

polmode festgestellt werden (Abbildung 4.4.2 b). Die transversale Dipolmode der Nanoprismen bei 400 nm blieb unbeeinflusst.

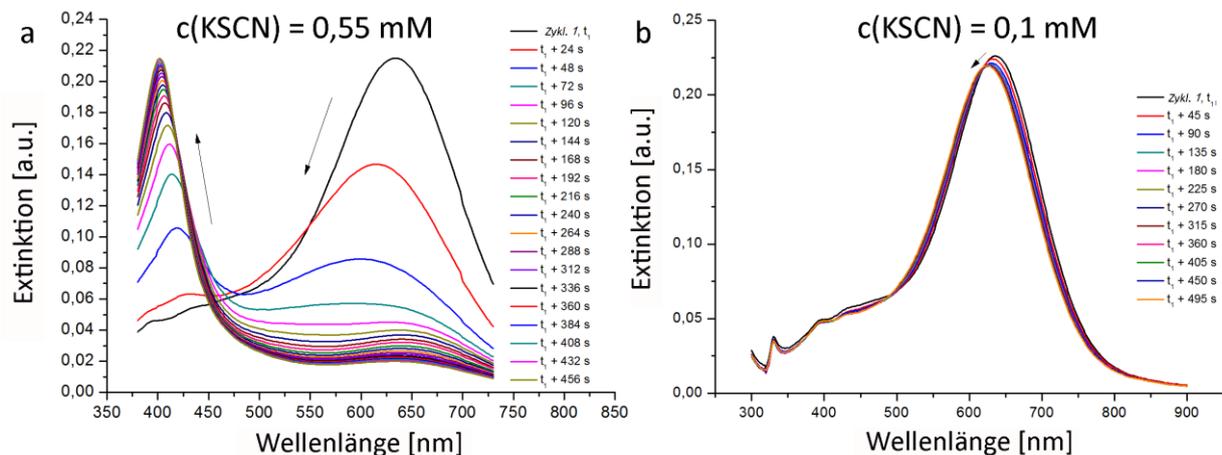


Abb. 4.4.2: a) Zeitzyklische UV-Vis-Messung während der Reaktion einer 0,55 mM KSCN-Lösung mit Ag-Nanoprismen. Das Zeitintervall zwischen zwei Startpunkten der Spektrenaufzeichnung betrug 24 s. b) Zeitzyklische UV-Vis-Messung während der Reaktion der Prismenlösung mit 0,1 mM KSCN. Die Einzelspektren wurden im zeitlichen Abstand von je 45 s aufgenommen.

Weitere KSCN-Konzentrationen, die im Bereich zwischen den oben gezeigten liegen, wurden getestet. Die zeitliche Entwicklung des optischen Antwortverhaltens der Ag-Nanoprismenlösung auf den Einfluss der verschiedenen KSCN-Konzentrationen ist in Abbildung 4.4.3 gezeigt. Aus den Diagrammen a - f in Abb. 4.4.3 wird deutlich, dass die Kinetik des Abbaus der langwelligen Bande bei 650 nm der Kinetik des Aufbaus der kurzwelligen Bande bei 410 nm nahezu genau entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Umwandlungsreaktion stattfindet. Die Silbernanodreiecksprismen mit einer Hauptdipolmode bei 650 nm reagieren mit Rhodanid-Ionen zu kompakten Silbernanopartikeln mit einer Plasmonenabsorption bei 410 nm. Anders als bei den in der Literatur beschriebenen Prozessen in Gegenwart von Halogeniden handelt es sich hier um keine Reaktion, die in sukzessiven Stufen, etwa aufgrund von Materialabtrag, abläuft. Die optischen Spektren geben keinen Hinweis auf die Bildung eines Zwischenprodukts.

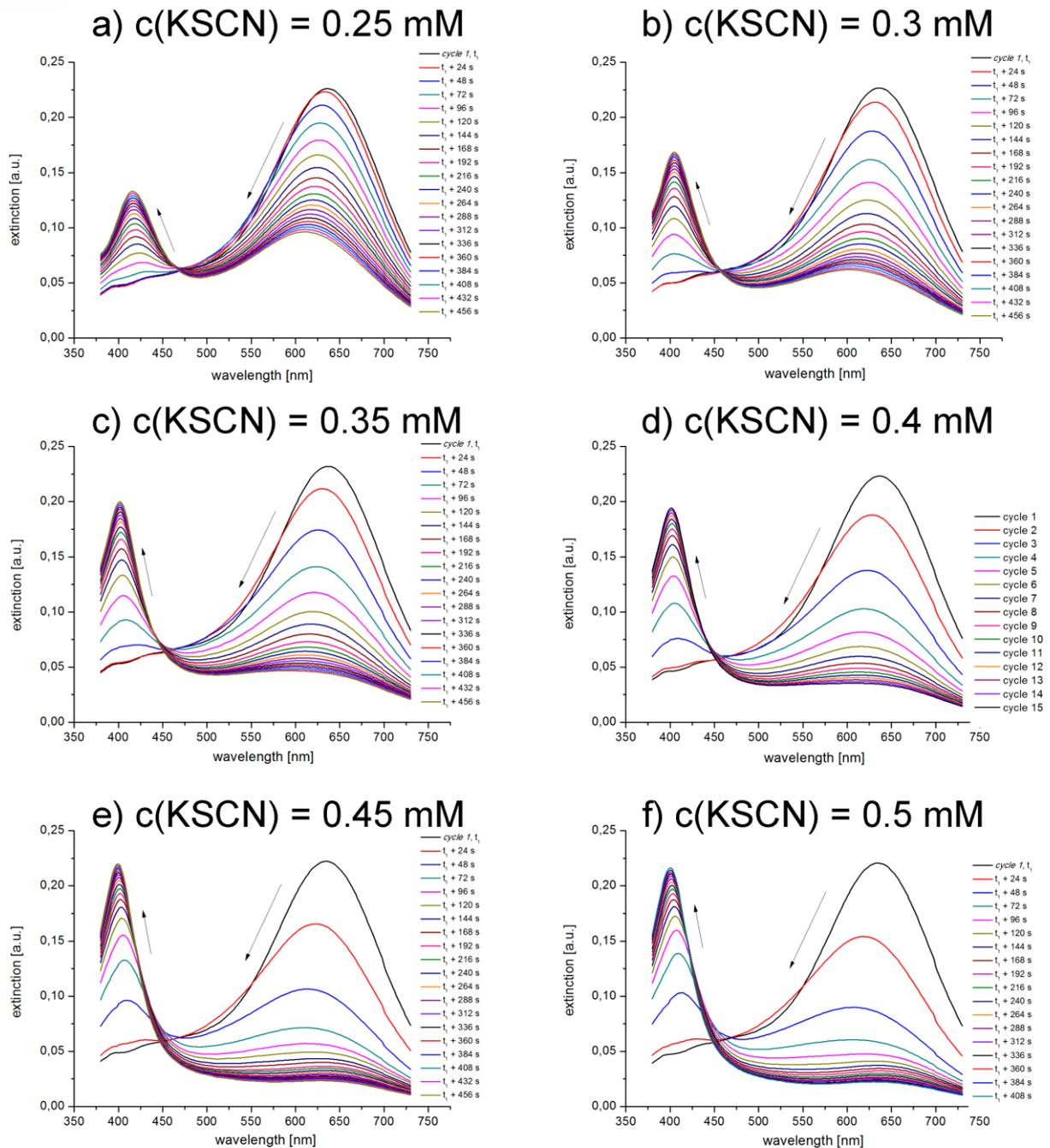


Abb. 4.4.3 a - f: Optisches Antwortverhalten der Silbernanodreiecksprismenlösung bei Zugabe von Rhodanidionen in verschiedenen Konzentrationen. Der zeitliche Abstand zwischen dem Beginn zweier Messungen beträgt stets 24 s. In den Diagrammen a - c treten isosbestische Punkte auf, die auf eine homogene Umwandlung der Ausgangspartikel in die Produktpartikel hinweisen. Die Spektren zeigen keinen Hinweis auf die Bildung von Intermediärprodukten. Mit dem Abbau der langwelligeren Bande wächst die kurzwellige Bande bei 410 nm an.

Dies bedeutet, dass die Formumwandlung eines individuellen Partikels ein schneller Prozess im Vergleich zur Reaktionskinetik im gesamten Reaktionsvolumen ist. Dieses Verhalten entspricht eher dem einer molekularen Spezies als einem stufenweisen Änderungsprozess an kleinen Festkörpern durch Oberflächenreaktionen.

Zetapotentialmessungen sollten weitere Einblicke in den Zusammenhang zwischen Nanopartikelreaktion und KSCN-Konzentration geben. Die Zugabe von SCN^- führte erwartungsgemäß zu einer Änderung des Zetapotentials. Überraschend war die nicht-monotone Abhängigkeit des Zetapotentials der Nanopartikellösung von der eingesetzten KSCN-Konzentration (Abbildung 4.4.4). Der Wert des Zetapotentials wurde zunächst herabgesetzt, als die KSCN-Konzentration von 0,1 auf 0,2 mM erhöht wurde. Dieser Befund kann durch eine Adsorption der oberflächenaffinen SCN^- -Ionen an der Prismenoberfläche erklärt werden. Durch die Adsorption der Anionen wurde die Dichte der negativen Ladungen an der Partikeloberfläche erhöht, was zu einer Herabsenkung des Zetapotentials führt. Im Gegensatz dazu führte eine weitere Erhöhung der KSCN-Konzentration zu einer Anhebung des Zetapotentials. Ein steigendes Zetapotential hingegen weist auf eine Verarmung an negativen Ladungen an der Partikeloberfläche hin.

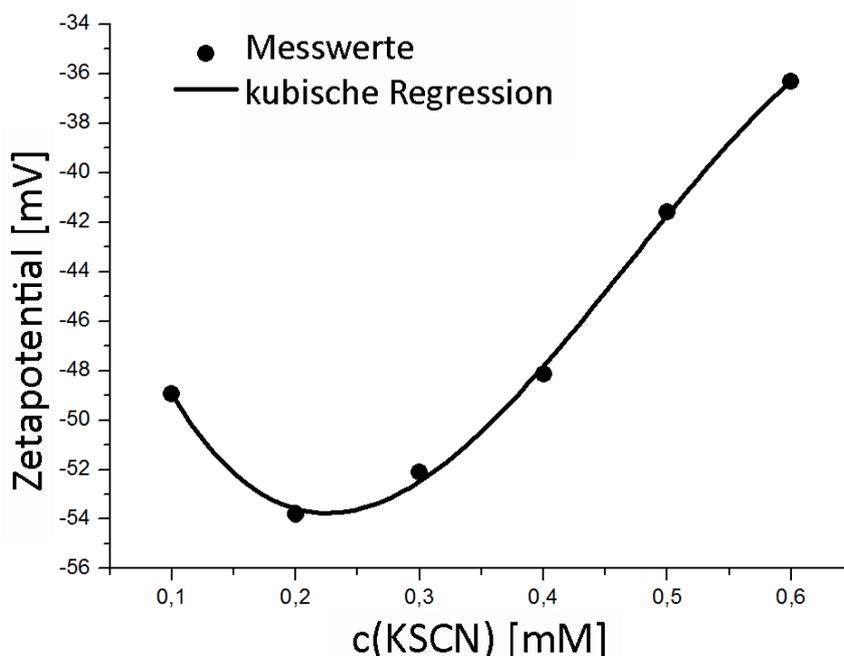


Abb. 4.4.4: Nicht-monotone Entwicklung des Zetapotentials bei Erhöhung der KSCN-Konzentration in der Ag-Nanoprismenlösung.

Dieser Effekt kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass die Gegenwart von KSCN-Konzentrationen oberhalb von 0,2 mM eine Änderung der Partikeleigenschaften auslöst, die einen Verlust an negativen Ladungen bewirkt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das polyanionische Makromolekül PSSS aufgrund einer Verdrängung durch SCN^- von der Partikeloberfläche abgelöst wird. Die Rhodanidionen substituieren das stabilisierende PSSS. Über den Verlust des polyanionischen PSSS lässt sich der Verlust an negativen Ladungen an oder nahe der Partikeloberfläche erklären, der in den Zetapotentialmessungen zu einer Erhöhung des Zetapotentials führt. Die Befunde aus den Zetapotentialmessungen an Ag-Nanoprismenlösung in Gegenwart verschiedener KSCN-Konzentrationen helfen, den Formumwandlungsprozess zu erklären. Eine Modellskizze zum Prozess der Formumwandlung von Ag-Nanoprismen zu Ag-Sphären, initiiert durch KSCN-Zugabe, ist in Abbildung 4.4.5 gegeben. Zunächst liegen Silbernanoprismen in Lösung vor, welche durch die Bindung an ein PSSS-Makromolekül in ihrer Form stabilisiert sind. Nach Zugabe von Rhodanidionen adsorbieren diese zunächst neben dem PSSS an der Partikeloberfläche. Dies erklärt das Minimum im Verlauf der Abhängigkeit des Zetapotentials von der KSCN-Konzentration. Nach fortschreitender Rhodanidadsorption findet eine Substitution des PSSS statt. Das Nanopartikel ist destabilisiert. Die kleinere Oberfläche einer Kugel ist nach Wegfall des stabilisierenden Ligands die energetisch günstigere. Die Formumwandlung zur Kugel nach der Desorption des PSSS geschieht rasch.

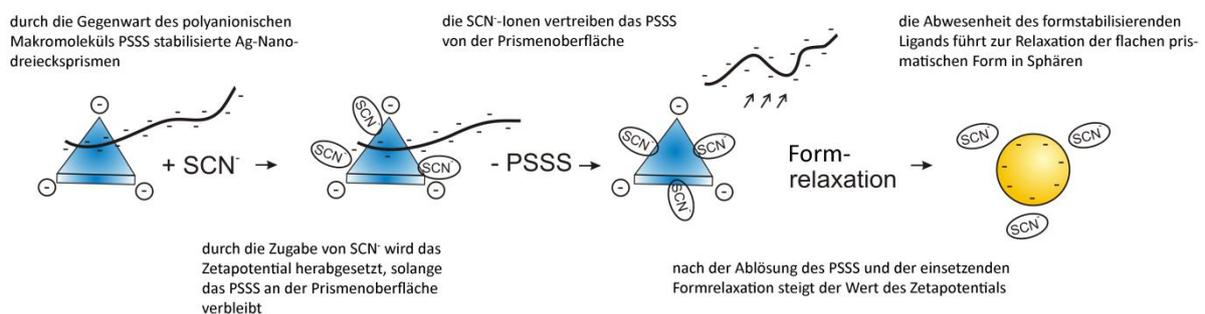


Abb. 4.4.5: Die experimentellen Ergebnisse weisen auf einen zweistufigen Umwandlungsprozess hin. In einer ersten, langsamen Stufe wird das Dreiecksprisma durch Adsorption von SCN^- und Verdrängung des polyanionischen Ligands destabilisiert. In der zweiten Stufe der Umwandlung relaxiert das destabilisierte Partikel schnell in die energetisch günstigere Kugelform. Diese Interpretation erklärt auch den intermediären Zustand höherer Oberflächenladung in Gegenwart von SCN^- vor der Desorption des PSSS.

Die Ursache der Formumwandlung ist das Bestreben nach einer Minimierung der hohen spezifischen Oberflächenenergie der lateral weit ausgedehnten, flachen Dreiecksprismen.

Die REM-Aufnahmen der Partikel vor und nach der Reaktion unterstützen den vorgeschlagenen Mechanismus (Abbildung 4.4.6).

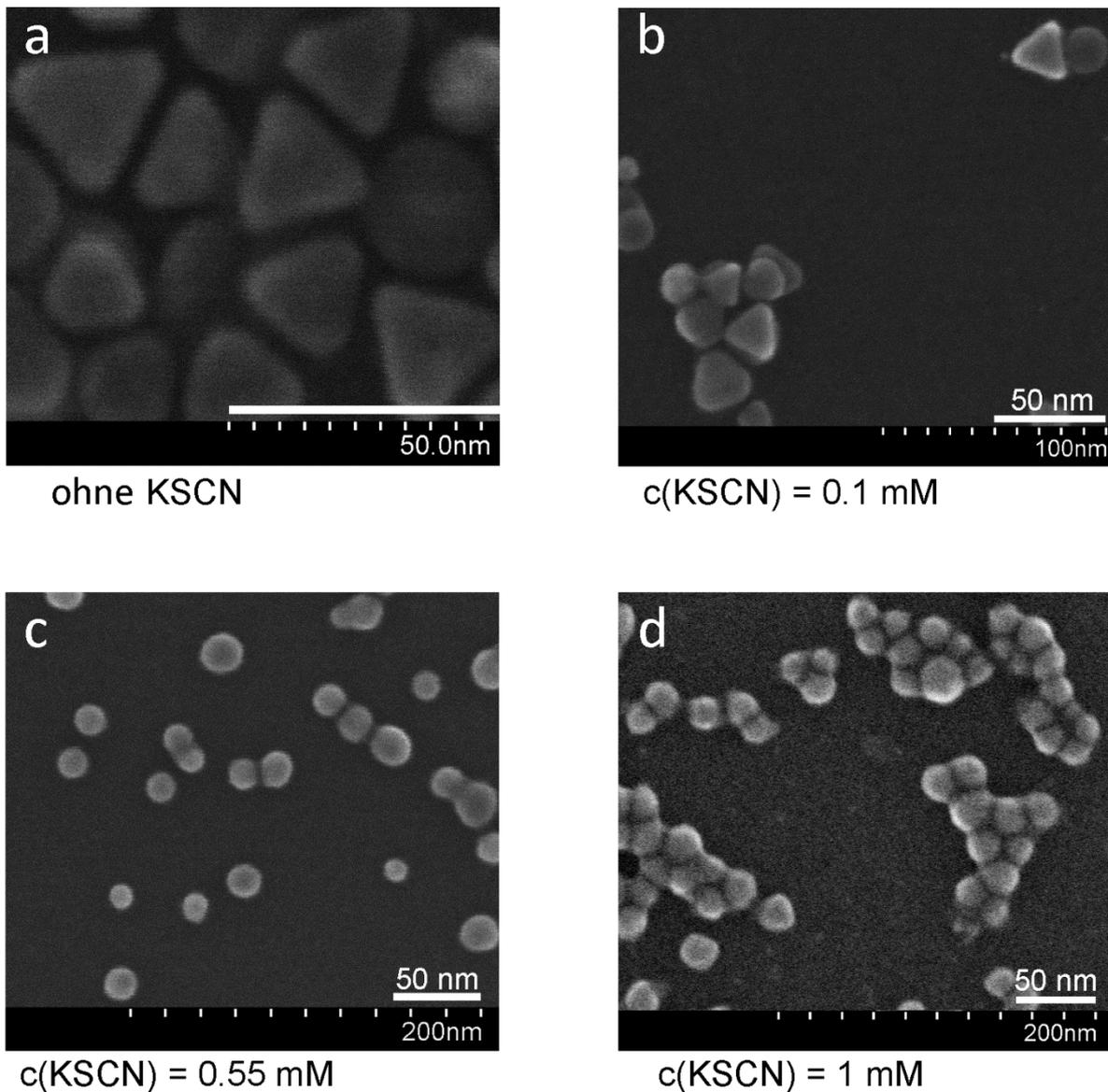


Abb. 4.4.6: REM-Aufnahmen von **a)** Prismen vor der Reaktion, **b)** Prismen nach Zugabe einer 0,1 mM KSCN-Lösung, **c)** ehemalige Prismen nach Zugabe von 0,55 mM KSCN-Lösung und **d)** zu Sphären relaxierte Prismen nach Behandlung mit 1 mM KSCN-Lösung.

Die Annahme einer Formumwandlung in Analogie zum chemischen Verhalten von Molekülen wird auch durch das Auftreten der isosbestischen Punkte in Abbildung 4.4.3 a - c unterstützt. Isosbestische Punkte weisen auf eine einheitliche Reaktionskinetik hin und treten auf, wenn die optischen Spektren nur durch die Beiträge der Reaktanden und der Produkte bestimmt sind und keine Intermediär- oder Nebenprodukte gebildet werden. Die zeitliche Änderung der Absorption (Abbildung 4.4.7) kann für kleine KSCN-Konzentrationen gut durch eine Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben werden. Für höhere KSCN-Konzentrationen änderte sich die Reaktionsordnung nach wenigen Messzyklen. Hieraus folgt, dass die Rate der Formumwandlung stark von der Rhodanidkonzentration abhängt. Dieser Befund unterstützt die Annahme, dass die Ablösung des stabilisierenden PSSS von der Nanoprismenoberfläche den Formumwandlungsprozess initiiert.

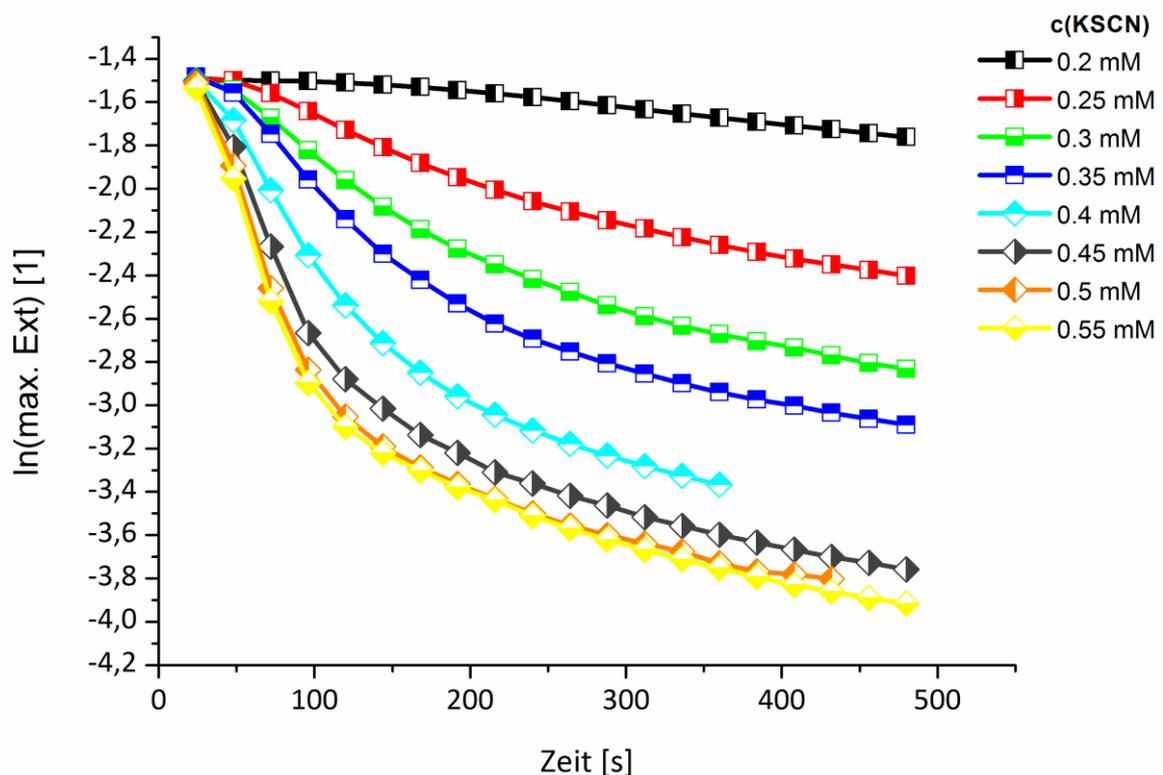


Abb. 4.4.7: Änderung der maximalen Extinktionswerte (vgl. 4.4.3 a - f) über die Zeit. Für kleinere KSCN-Konzentrationen kann die Reaktion durch eine Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben werden. Bei mittleren KSCN-Konzentrationen gilt dies noch für die Anfangswerte. Bei hohen KSCN-Konzentrationen ändert sich die Reaktionsrate bereits nach wenigen Messzyklen.

Aus der Arbeit von Aherne^[3] sowie aus Abschnitt 4.2 dieser Arbeit ist bekannt, dass das polyanionische Polymer PSSS *ab initio* während der Synthese der Ag-*seed*-Nanopartikel vorliegen muss. In Abwesenheit des Makromoleküls würde die Synthesevorschrift zu sphärischen Silbernanopartikeln führen. Das empirisch gefundene, literaturbekannte Syntheseprotokoll beweist, dass in Gegenwart der richtigen Konzentration an PSSS und in Abhängigkeit der *seed*-Partikeldichte Silbernanoprismen mit Kantenlängen von deutlich über 150 nm und Dicken von 4 nm hergestellt werden können. In der Literatur wird diskutiert, dass das formanisotrope Wachstum der Nanoprismen auf eine spezifische Adsorption des PSSS an die 111-Grundflächen zurückzuführen ist. Das Dickenwachstum sei durch die Blockade der beiden 111-Flächen verhindert. Dagegen spricht, dass PSSS nur während der *seed*-Partikelsynthese eingesetzt wird. Der Wachstumsschritt erfolgt ohne weitere Zugabe des Liganden. Da das Verhältnis zwischen der Anzahl an *seed*-Nanopartikeln und PSSS-Molekülen in der Größenordnung 1:1 liegt (Anhang 7.1.4), kann das Stattfinden eines formanisotropen Wachstums in diesem Fall nicht zufriedenstellend durch Abschirmung kristallographischer Flächen erklärt werden.

Die Silbernanoprismen werden in Gegenwart eines moderaten Reduktionsmittelüberschusses hergestellt. Es kann angenommen werden, dass die individuellen Prismen eine geringe Anzahl an Überschussladungen tragen. Durch die repulsive Wechselwirkung zwischen den Überschussladungen und den anionischen Sulfonsäuregruppen des PSSS-Moleküls werden die Überschussladungen in die Ecken des Prismas gedrängt. Diese repulsive elektrostatische Wechselwirkung kann die Ursache der Formstabilität der Nanodreiecksprismen sein. Die Beobachtung eines raschen Umklappens nach dem, aus den KSCN-Experimenten erschlossenen, Ablösen des PSSS-Moleküls unterstützt diese Schlussfolgerung.

Die Interpretation dieser Ergebnisse ist bezüglich der Erkenntnis über das Stoffsystem Silbernanodreiecksprismen weitreichend: Die lateral vergleichsweise weit ausgedehnten Silbernanodreiecksprismen sind in wässriger Lösung durch ihre spezifischen elektronischen Eigenschaften und die Wechselwirkung mit einem oder wenigen abzählbaren polyanionischen Makromolekülen stabilisiert. Bei Desorption des stabilisierenden Ligands muss das Partikelsystem eher als molekülanaloges, dynamisches System statt als kleine Festkörper betrachtet werden.

4.5 Mikrodurchflusssynthese von Gold/Silber-Kern/Mehrfachhüllen-Nanopartikeln

Neben der Synthese von formanisotropen Nanopartikeln erwies sich die segmentbasierte Mikrodurchflusssynthese auch für die Herstellung komplex strukturierter Nanopartikel als vorteilhaft. In diesem Abschnitt wird die mikrofluidische Synthese von Gold/Silber-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln beschrieben. Das nachfolgend erklärte Verfahren wurde 2011 in der Fachliteratur vorgestellt.^[225] Die Strategie zur mikrofluidischen Erzeugung einer alternierenden Hüllenstruktur von binär zusammengesetzten Edelmetallnanopartikeln basiert auf einer konventionellen Syntheseroute, welche von Luis M. Liz-Marzán und Kollegen 2005 veröffentlicht wurde.^[4]

Ausgehend von homogenen Goldnanopartikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 10 nm konnte die alternierende Hüllenstruktur durch Reduktion des Metallsalzes des jeweiligen Hüllenmaterials an der Oberfläche der zuvor hergestellten Partikelspezies erreicht werden. Auf diesem Weg wurden eine Silberhülle auf den Goldkernen und eine Goldhülle auf den Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikeln abgeschieden. Die Au/Ag-Kern/Hülle- sowie die Au/Ag/Au-Kern/Doppelhülle-Nanopartikel wurden sowohl im konventionellen als auch im mikrofluidischen Syntheseverfahren hergestellt. Anschließend wurden alle Produktpartikelspezies zum Zweck eines Methodenvergleichs DCS-, UV-Vis- und REM-Analysen unterzogen.

Nach erfolgreicher *batch*-Synthese wurde das konventionelle Protokoll in geeignete Reaktandenvormischungen aufgeteilt und die zur Synthese notwendigen Konzentrationsverhältnisse über die jeweiligen Volumenströme eingestellt. Der sowohl zur Synthese der Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel als auch der Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllenpartikel verwendete experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.5.1 schematisch dargestellt. Der Aufbau entspricht bis auf das zusätzliche resistive Heizelement dem fluidischen System, welches zur Synthese der Silbernanodreiecksprismen verwendet wurde. Durch den Heizblock wurde ein Reaktor-kanal von 150 cm Länge mäandernd geführt. Die Reaktion wurde bei 80 °C geführt, da die Synthese der Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel eine thermische Aktivierung aufgrund der gewählten chemischen Verhältnisse verlangt. Die Synthese der Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllenpartikel konnte bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die bei der Synthese beider Partikelspezies angelegten chemischen und fluidischen Parameter, sowie

die Vormischungen der Reaktanden sind in Tabelle 4.5.1 zusammengefasst. Als Trägermedium diente bei diesen Experimenten Tetradekan. Die Segmenterzeugung fand bei der mikrofluidischen Synthese der Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikel durch das Dosieren einer Mischung aus einer zuvor hergestellten Goldnanopartikellösung, einer CTAB- (Cetyltrimethylammoniumbromid) und einer Ascorbinsäurelösung in den vorgelegten Tetradekanstrom statt. An einem zweiten T-Stück wurde Natriumhydroxidlösung in die vorgeformten Segmente dosiert, da die Gegenwart der Base den Zerfall der Ascorbinsäure beschleunigt. Die Abscheidung des Silbers auf den Goldkernen wurde durch die thermische Aktivierung im Heizblock initiiert. Die als Kerne eingesetzten Goldnanopartikel wurden durch Kochen einer Mischung aus 1 mL 0,5 mM Tetrachlorogoldsäure und 1 mL 1,7% Natriumcitratlösung erhalten. Zur Gewährleistung einer optimalen Basis für den Methodenvergleich wurden diese Goldnanopartikel als Ausgangspunkt jeder Synthese beider Verfahren verwendet.

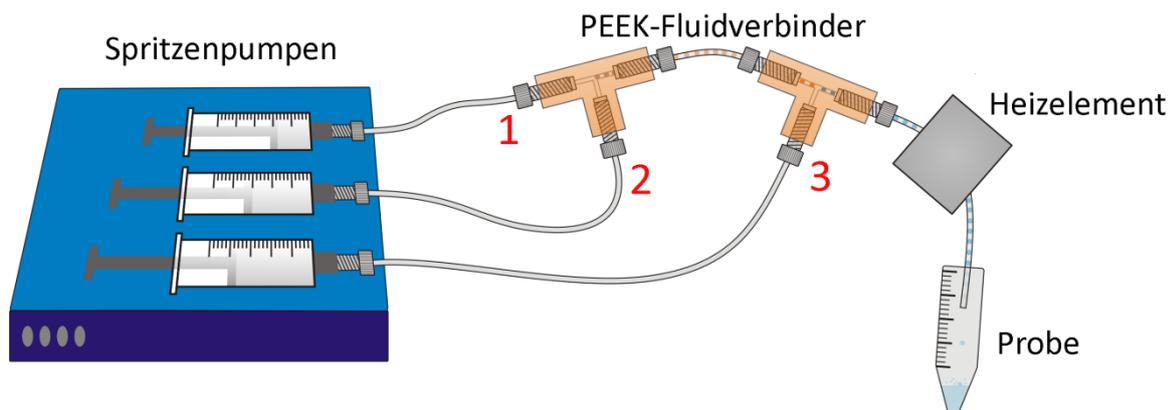


Abb. 4.5.1: Experimenteller Aufbau zur Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle- und Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln.

Zur Abscheidung einer zweiten Hülle aus Gold auf den dargestellten Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln im Mikrodurchflussverfahren konnte dieselbe experimentelle Anordnung verwendet werden. Für diese Reaktion war keine thermische Aktivierung notwendig, da Goldionen sehr gut durch Ascorbinsäure reduziert werden können. Die Segmenterzeugung geschah durch Dosieren einer Mischung aus Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikellösung und Ascorbinsäure in den Tetradekanstrom. Die Reaktion wurde durch das Zuführen einer Tetrachlorogoldsäure in die zuvor erzeugten Mikrofluidsegmente initiiert.

Die erhaltenen Produktpartikel jeder Partikelspezies aus beiden Verfahren wurden nach jedem Experiment ohne weitere Reinigungsschritte der Analyse zugeführt.

Tabelle 4.5.1: Verteilung der verwendeten Chemikalien auf die Spritzen sowie verwendete Konzentrationen und Flussraten zur Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle- und Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln

| Partikelstruktur | Spritzen | Substanzen | Volumen / Konzentration | Flussraten |
|--|----------|--|--|------------|
| Au/Ag- Kern/Hülle-NP | 1 | Tetradekan | voll / - | 300 µL/min |
| | 2 | Au-NP CTAB AgNO ₃ C ₆ H ₈ O ₆ | 100 µL / - 1000 µL / 50 mM 25 µL / 10 mM 50 µL / 100 mM | 150 µL/min |
| | 3 | NaOH | voll / 11 mM | 150 µL/min |
| | 1 | Tetradekan | voll / - | 300 µL/min |
| Au/Ag/Au- Kern/Doppel- hülle-NP | 2 | Au/Ag-NP C ₆ H ₈ O ₆ | 500 µL / - 25 µL / 10 mM | 150 µL/min |
| | 3 | HAuCl ₄ | voll / 1 mM | 150 µL/min |

Die klare, kolloidale Lösung der reinen Goldnanopartikel erschien rötlich bis rosafarben im Durchlicht. Dies entspricht einer Absorptionsbande mit einer spektralen Lage des Maximums bei etwa 520 nm im optischen Spektrum. Nach Abscheidung der Silberhülle auf diesen Goldkernen wandelte sich die spektrale Charakteristik der Dispersion gemäß der dominierenden optischen Eigenschaften kolloidalen Silbers. Sphärische Silbernanopartikel zeigen in wässriger Matrix eine typische, größenabhängige Plasmonenabsorption zwischen 400 und 430 nm. Die Abscheidung der zweiten Hülle aus Gold führte erneut zu einer Farbänderung der kolloi-

dalen Lösung. Das Gold/Silber/Gold-Kolloid erschien klar im Durchlicht mit violetter bis bläulicher Färbung. Es ist aus Lehrbüchern bekannt, dass die spektrale Lage sowie die Breite der Plasmonenresonanzbande für qualitative Aussagen über die mittlere Teilchengröße sowie die Teilchengrößenverteilung benutzt werden kann.

In Abbildung 4.5.2 sind die UV-Vis-Spektren der drei Partikelspezies aus beiden Herstellungsverfahren vergleichend gezeigt. Die drei Extinktionsspektren im Diagramm 4.5.2 a zeigen die spektralen Charakteristiken der konventionell synthetisierten Produktpartikelstadien. In Abbildung 4.5.2 b sind die optischen Spektren der mikrofluidisch prozessierten Gegenstücke zum direkten Vergleich gegeben. Die UV-Vis-Spektren der Goldkerne sind in beiden Abbildungen identisch, da Goldkerne derselben kolloidalen Lösung sowohl für das *batch*- als auch für das Mikrodurchflussverfahren verwendet wurden. Das Maximum der Plasmonenresonanzbande liegt erwartungsgemäß bei 517 nm. Durch Vergleichen der konventionell und der mikrofluidisch hergestellten binären Partikel fällt auf, dass die spektralen Positionen der Absorptionsmaxima beider mikrofluidisch synthetisierter Produktpartikelstufen gegenüber den konventionell erzeugten blau verschoben sind. Des Weiteren zeigt vor allem das optische Spektrum der mikrofluidisch erzeugten Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllenpartikel eine deutlich schmalere Absorptionsbande. Die spektralen Positionen der Plasmonenresonanzen beider Au/Ag-Kern/Hülle-Partikel liegen bei 445 nm (konventionell) und 413 nm (Mikrodurchfluss). Die Halbwertsbreiten dieser Peaks wurden zu 189 nm (konventionell) und 106 nm (Mikrodurchfluss) ermittelt. Ein ähnliches Verhalten konnte für die Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllenpartikel beobachtet werden. Die spektralen Lagen der Plasmonenresonanzen wurden bei 625 nm (konventionell) und 557 nm (Mikrodurchfluss) gefunden. Die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden betragen 414 nm (konventionell) und 312 nm (Mikrodurchfluss). Aus diesen Werten kann bereits geschlossen werden, dass in beiden Synthesestufen eine homogenere Hüllenabscheidung im Mikrodurchflussprozess gelang. Eine Resonanzlage bei höheren Energien weist auf die Ausbildung kleinerer Nanopartikel und somit auf entsprechend dünnere Hüllen hin. Die Verkleinerung der Bandbreite der Absorptionsspektren der mikrofluidisch gewonnenen Partikel deutet auf homogenere Teilchensembles hin. Da im Fall des Vorliegens einer breiten Teilchengrößenverteilung jede auftretende Partikelgröße einen Beitrag zum optischen Spektrum des Partikelensembles leistet, führt die Größenabhängigkeit der spektralen Lage der Resonanzbande zu einer Verbreite-

rung der Absorptionsbande. In den konventionell präparierten Partikelproben müssen demnach größere Partikel mit breiterem Teilchengrößenverteilungsspektrum vorliegen.

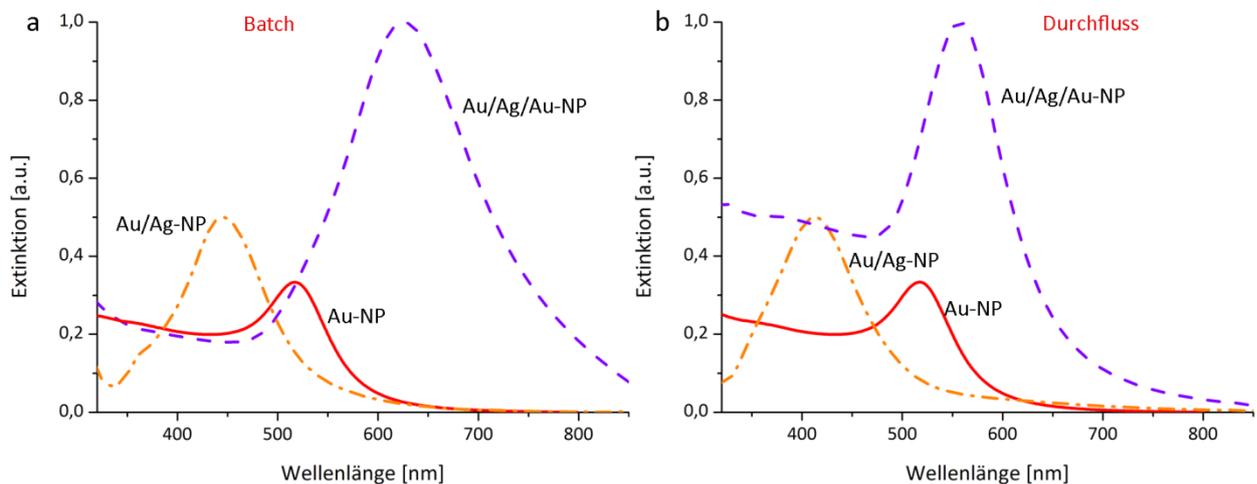


Abb. 4.5.2: **a)** UV-Vis-Extinktionsspektren der *batch*-prozessierten Produktpartikelstadien. **b)** Die optischen Spektren der mikrofluidisch erzeugten Au/Ag- und Au/Ag/Au-Nanopartikel sind im Vergleich zu den konventionell erzeugten Gegenstücken schmalbandiger sowie in der Resonanzlage blauverschoben.

Die aus den optischen Spektren gewonnenen Schlussfolgerungen bezüglich der Hüllendicken sowie der Teilchengrößenverbreiten konnten durch DCS-Analysen bestätigt werden. Die durch analytische Sedimentationszentrifugation erhaltenen Korngrößenverteilungen sind in Abbildung 4.5.3 gegeben. Jeweils links, in Abb. 4.5.3 a und 4.5.3 c, sind die Ergebnisse der konventionell erzeugten Partikelproben dargestellt. Rechts in der Abbildung sind vergleichend die Größenverteilungsspektren der mikrofluidisch hergestellten Proben gezeigt. Die obere Reihe der Diagramme in Abbildung 4.5.3 vergleicht die nach absoluter Teilchenanzahl pro Durchmessereinheit ausgewerteten Teilchengrößenspektren beider Herstellungsverfahren, die untere Reihe wurde entsprechend des absoluten Gewichts des detektierten Metalls pro Durchmessereinheit ausgewertet. Aus den DCS-Analysen ging hervor, dass der mittlere (gewichtsbezogene) Teilchendurchmesser der verwendeten Goldkerne 8,7 nm betrug. Die Halbwertsbreite der Teilchengrößenverteilung lag bei 2,6 nm. Im zweiten Syntheseschritt wurden die Goldkerne mit einer Hülle aus Silber überzogen. Der durchschnittliche (gewichtsbezogene) Teilchendurchmesser der konventionell präparierten

Kern/Hülle-Partikel lag bei 41 nm mit einer Halbwertsbreite der Verteilung von 8,7 nm. Dies entspricht einer Hüllendicke von rund 16 nm. Die mikrofluidisch hergestellten Kern/Hülle-Partikel hatten einen mittleren Teilchendurchmesser von 20 nm. Die Halbwertsbreite des Größenverteilungsspektrums lag bei 3,8 nm. Dieser Wert konnte durch die Syntheseführung in Fluidsegmenten um knapp 5 nm verringert werden.

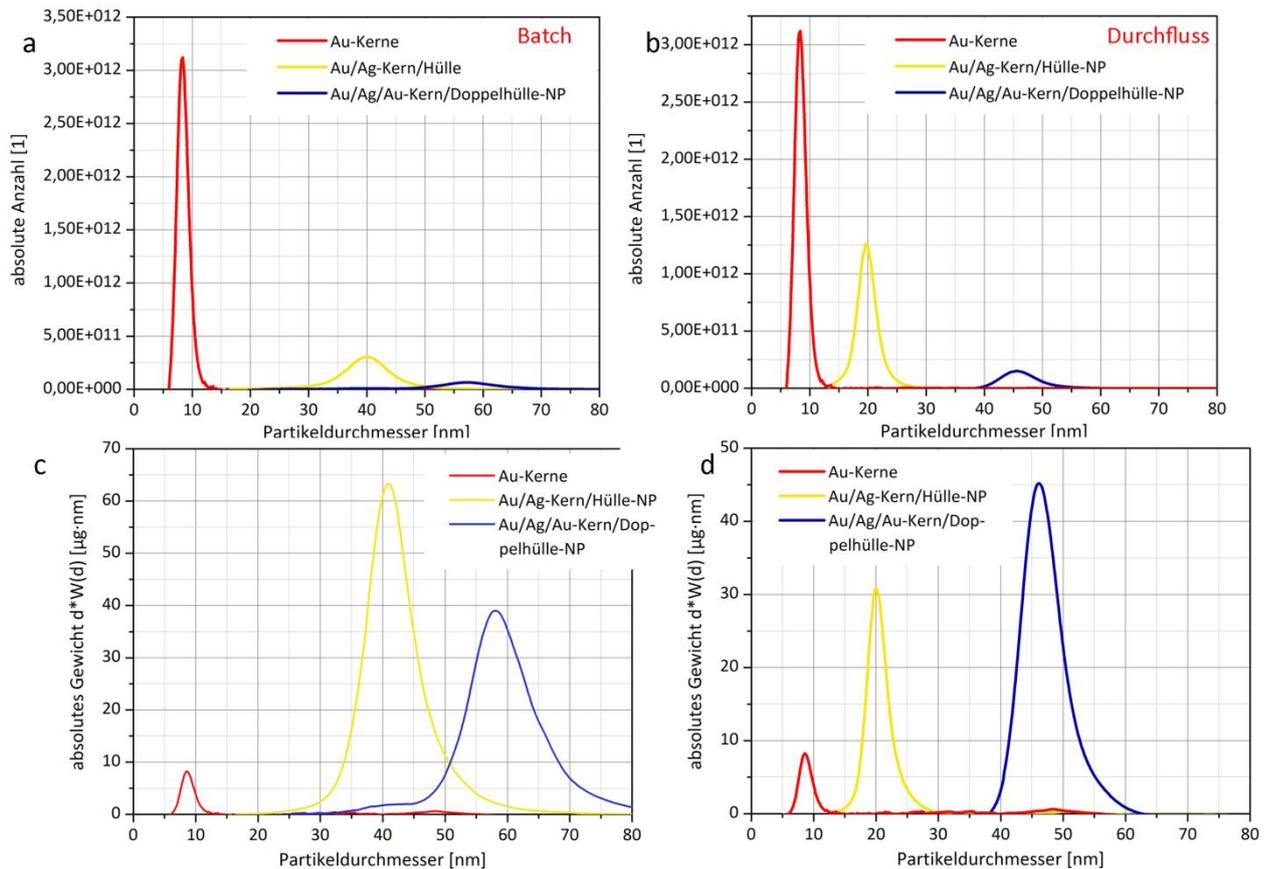


Abb. 4.5.3: Mithilfe differentieller zentrifugaler Sedimentationsanalyse ermittelte Teilchengrößenverteilungsspektren: anzahlbasierte Größenverteilungsspektren der drei Produktpartikelstadien aus **a) batch-** und **b) mikrofluidischer Syntheseführung**. Gewichtsbezogene DCS-Analyse der **c) konventionell** und **d) im Mikrodurchflussprozess hergestellten Nanopartikellösungen**.

Die mittlere Hüllendicke betrug im Fall der durchflussprozessierten Kern/Hülle-Partikel nur rund 5 nm.

Im dritten Syntheseschritt wurden die Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel mit einer zweiten Hülle aus Gold überzogen. Der mittlere Teilchendurchmesser der Kern/Doppelhüllen-Nanopartikel aus dem konventionellen Syntheseverfahren wurde zu 58 nm mit einer Vertei-

lungsbreite von 11,9 nm bestimmt. Daraus resultiert eine Goldhüllendicke von etwa 9 nm. Das Maximum des Größenverteilungsspektrums lag für die mikrofluidisch hergestellten Au/Ag/Au-Nanopartikel bei 46,4 nm. Die Halbwertsbreite des Peaks konnte mithilfe des Mikrodurchflussverfahrens um 4,5 nm auf 7,4 nm verringert werden.

Die DCS-Daten unterstreichen die vorteilhafte Syntheseführung im segmentbasierten Mikrodurchflussverfahren. Die Verschiebung des mittleren Teilchendurchmessers zu kleineren Werten impliziert ein homogeneres Hüllenwachstum. Offensichtlich setzt die heterogene Keimbildung auf der Oberfläche von deutlich mehr Kernpartikeln ein. Die gleichmäßigere Materialverteilung im Segment führt zur Ausbildung dünnerer Hüllen. Die effektiven Mischbedingungen begünstigen weiterhin ein gleichmäßiges Hüllenwachstum, wodurch die Bandbreite der Teilchengrößenverteilung reduziert wird. Im gewichtsbasierten Teilchengrößenverteilungsspektrum der konventionell erzeugten Au/Ag/Au-Nanopartikelprobe fällt eine Schulter bei den Werten der mittleren Teilchengröße der Kern/Hülle-Nanopartikel auf. Die Kern/Hülle-Partikel dienten bei der Synthese der Kern/Doppelhüllenpartikel als Kristallisationskeime. Eine Schulter im Teilchengrößenverteilungsspektrum bedeutet an dieser Stelle, dass messbar viele Kern/Hülle-Partikel nicht zu Kern/Doppelhüllen-Partikel aufwachsen konnten. Die DCS-Spektren der mikrofluidisch hergestellten Nanopartikel deuten nicht auf die Existenz residualer Kerne hin. Die höhere Homogenität der durchflussprozessierten Nanopartikel konnte durch REM-Analysen bestätigt werden. In Abbildung 4.5.4 sind raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel aller Synthesestufen aus beiden Verfahren gegenübergestellt.

Eine monodisperse Teilchenpopulation liegt vor, wenn der Quotient aus gewichtsbasiertem und anzahlbezogenem mittleren Teilchendurchmesser gleich 1 ist. Dieser Quotient entspricht dem Polydispersitätsindex. Dieser ist für die mikrofluidisch hergestellten Partikel in Tabelle 4.5.2 neben weiteren DCS-basierten Auswertungen gegeben. Aus der Tabelle geht hervor, dass das Mikrodurchflussverfahren nicht nur zu homogeneren Teilchen führt, sondern dass mit dem Verfahren auch ein zufriedenstellender Stoffumsatz erreicht wird. Der Nachweis der Kern/Doppelhüllenstruktur gelang mit HR-TEM- und EDX-Analysen. In Abbildung 4.5.5 sind TEM-Aufnahmen der mikrofluidisch präparierten Kern/Hülle- sowie Kern/Doppelhüllen-Nanopartikel gezeigt. Die beiden Aufnahmen unter 4.5.4 b zeigen den konzentrischen Aufbau der sphärischen Kern/Hülle-Partikel, sowie eine gleichmäßige Bedeckung des höherkontrastigen Goldkerns durch die Silberhülle. Die detaillierte Aufnahme ei-

nes Kern/Doppelhüllen-Partikels in 4.5.4 c zeigt ebenfalls einen konzentrischen Aufbau. Das elektronenreichere Gold im Kern streut die Elektronen des Primärstrahls stärker als das weniger elektronenreiche Silber in der ersten Hülle. Die kontrastreiche zweite Hülle bestätigt die Abscheidung einer zweiten Hülle aus Gold auf den Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln.

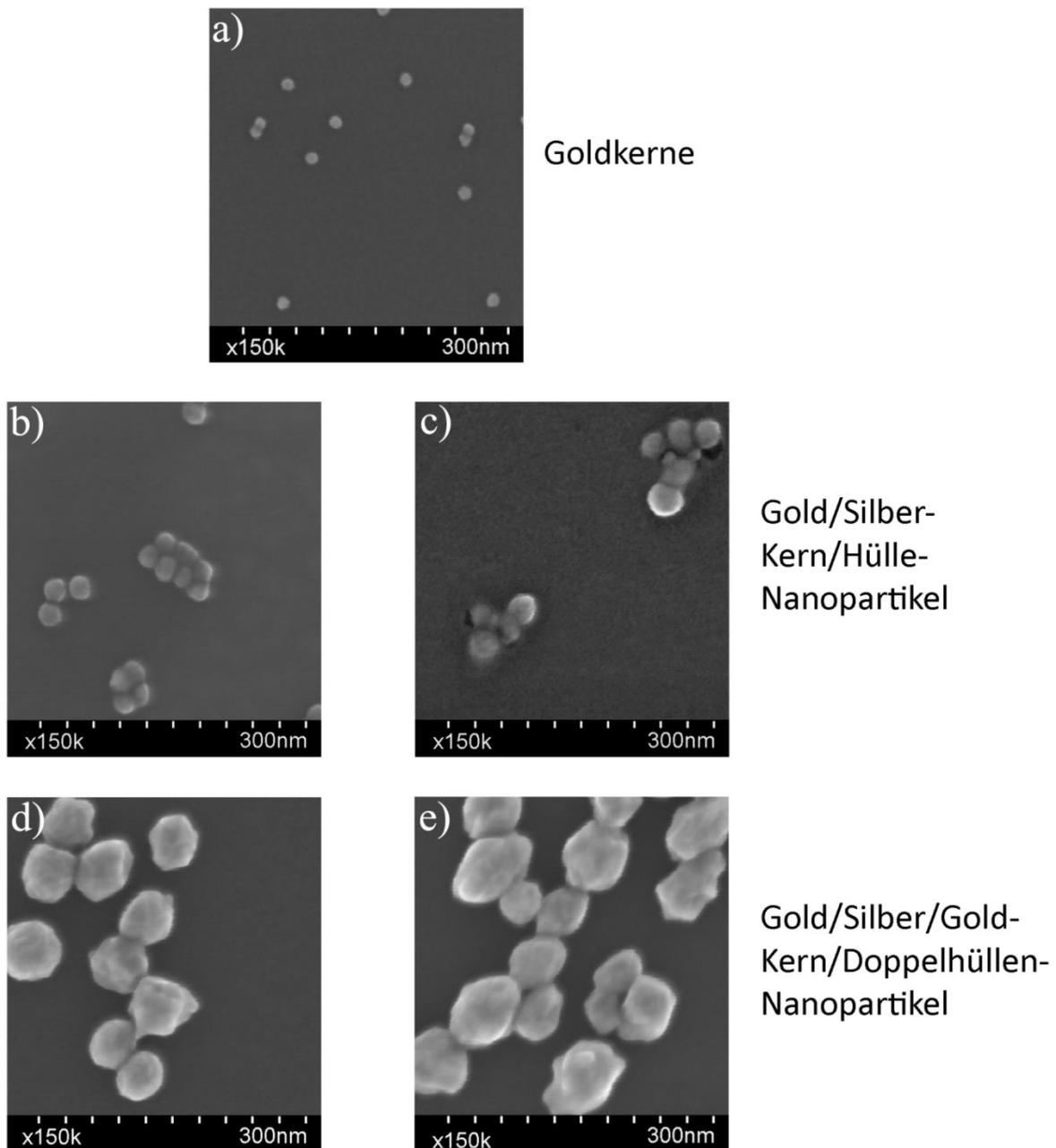


Abb. 4.5.4: REM-Aufnahmen von **a)** Goldkernen aus klassischer Citrat-Reduktionsmethode, **b)** mikrofluidisch und **c)** konventionell hergestellten Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln, **d)** mikrofluidisch und **e)** konventionell hergestellten Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllennanopartikeln.

Table 4.5.2: Übersicht gemessener* und berechneter Werte zur Charakterisierung der durchflussprozessierten Partikelspezies.

| Partikelspezies | d_w [nm] [*] | d_{num} [nm] [*] | PDI (d_w/d_{num}) | Masse an Metall [μg] ($V = 0,1\text{mL}$) | Berechnete Masse an Metall [μg] ($V = 0,1\text{ mL}$) |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|---|---|
| Goldkerne | $8,7 \pm 1,3$ | $8,5 \pm 1,2$ | 1,01 | 9,69 | 9,8 |
| Au/Ag Kern/Hülle | $20,0 \pm 2,0$ | $19,7 \pm 1,9$ | 1,02 | 31,0 | 36,0 |
| Au/Ag/Ag Kern/Doppelhülle | $46,4 \pm 3,7$ | $45,6 \pm 3,6$ | 1,02 | 45,2 | 46,2 |

* mithilfe der DCS-Analyse bestimmt

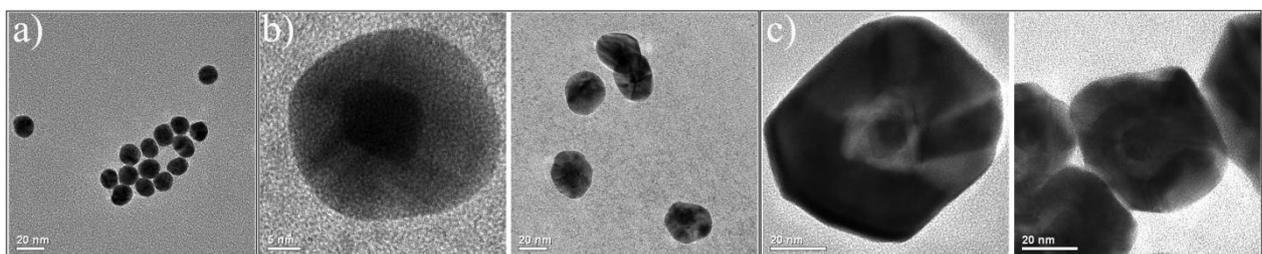


Abb 4.5.5: HR-TEM-Aufnahmen von a) Goldkernen und b) mikrofluidisch erzeugten Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln sowie c) Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln.

Die in Abbildung 4.5.6 gezeigte EDX-Analyse an einem Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikel bestätigt das Vorliegen beider Metalle.

Die Ergebnisse der Untersuchungen am Kern/Doppelhüllen-Partikelsystem zeigen, dass das segmentbasierte Mikrodurchflussverfahren erfolgreich zur Herstellung komplex strukturierter Nanopartikel angewendet werden konnte. Weiterhin wirkte sich das Verfahren vorteilhaft auf die Einstellung homogener Ensembleigenschaften aus, da unter mikrofluidische Syntheseführung deutlich engere Teilchengrößenverteilungen und somit schmalbandigere

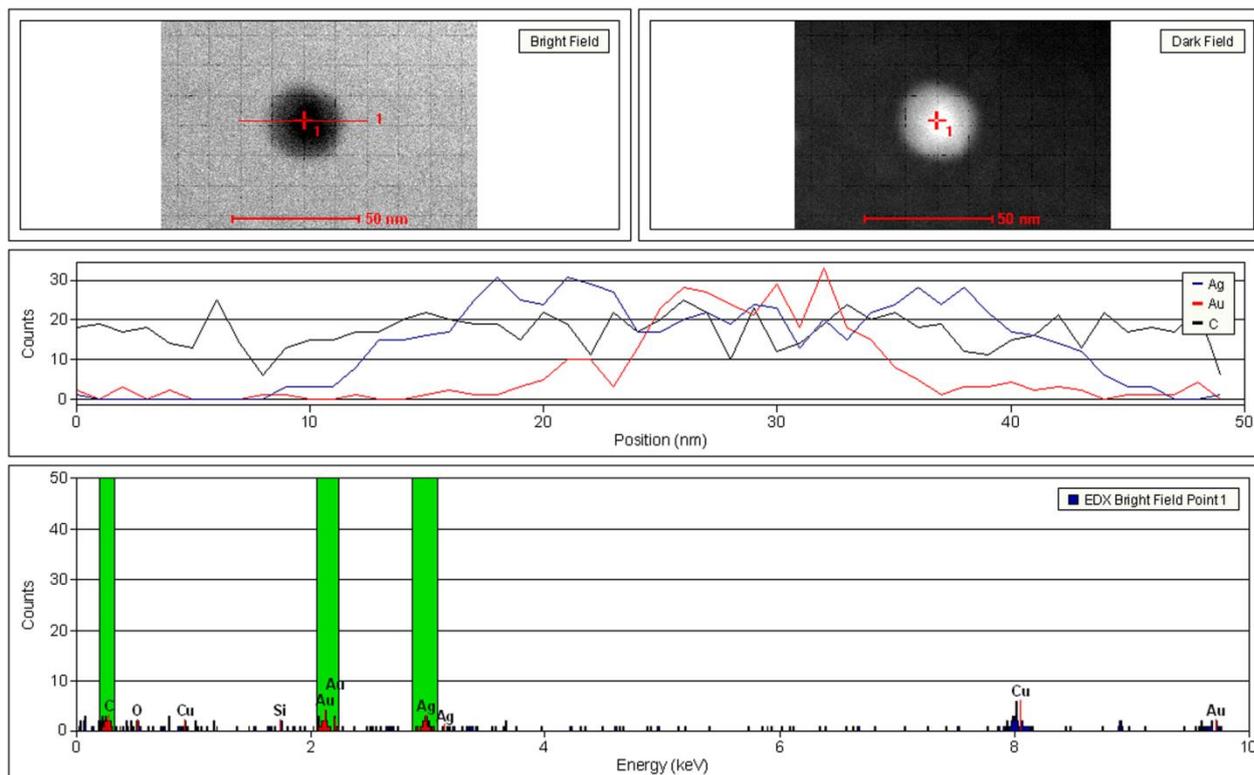


Abb 4.5.6: EDX *line-scan* an einem Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel. Weitere EDX-Daten sind in *Abschnitt 7.1.5* (Anhang) gegeben

optische Extinktionsspektren erzielt wurden. Dies kann auf die homogenen Mischungsbedingungen im bewegten Fluidsegment aufgrund der reibungsinduzierten segmentinternen Konvektion zurückgeführt werden. Der schnelle Abbau von Konzentrationsgradienten führt zu homogenen Reaktionsbedingungen im Segment und infolge zu einer gleichmäßigeren Bedeckung einer deutlich höheren Anzahl an eingesetzten Kernpartikeln. Im konventionellen Verfahren wurden Größenverteilungen beobachtet, die darauf zurückzuführen sind, dass einige Kerne sehr stark anwachsen, während an anderen Kernen kein Wachstum beginnt. Das Zeitintervall für die heterogene Nukleation ist im Fluidsegment sehr kurz. Es bilden sich in einem kürzeren zeitlichen Intervall Keime des Hüllenmaterials auf den eingesetzten Kernen. Wenn in der konventionellen Synthese während der Nukleationsphase an den Oberflächen eingesetzter Kerne keine heterogene Keimbildung stattfand, so wird während der Wachstumsphase an diesen Kernen mit großer Wahrscheinlichkeit kein Hüllenmaterial angelagert werden. Da Konzentrationsgradienten im Segment schnell ausgeglichen werden, ist aufgrund des schnelleren Verbrauchs der Edukte die Keimbildung zugunsten eines weiteren, homogenen Hüllenwachstums rasch abgeschlossen. Die effektive Mischung sorgt für eine homogene

Verteilung der Keime an den Partikeloberflächen. Es ist bekannt, dass sich die zu reduzierende Spezies dort anlagert, wo bereits Atome desselben Materials abgeschieden wurden. Die lange Verweilzeit der Segmente im auf 80 °C temperierten Reaktionskanals von 59 Sekunden begünstigt somit das fortschreitende homogene Wachstum der Hüllen nach Abschluss der heterogenen Nukleation durch die Aufrechterhaltung der segmentinternen Durchmischung.

4.6 Kombinatorische Mikrodurchflusssynthese von Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikeln

In diesem Abschnitt wird eine nasschemische Synthesemethode zur Erzeugung von Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikeln mit nanometerpräziser Einstellbarkeit der Silberhüllendicke erklärt. Für konventionelle nasschemische Nanopartikelsynthesen sind wie zuvor bereits besprochen breite Teilchengrößenverteilungen und Verluste in der Ausbeute der gewünschten Partikelstruktur aufgrund thermodynamischer Effekte zu erwarten. Durch die nachfolgend erklärte und diskutierte Synthesemethode in Mikrofluidsegmentsequenzen ist eine kombinatorische Variation der Eduktkonzentrationsverhältnisse möglich, was die präzise Einstellung der Hüllendicke erlaubt. Die exakte Steuerung der Silberabscheidung auf den eingesetzten Goldkernen konnte durch die genaue Einstellung der Reaktandenkonzentrationen im Segment und den im Fluidsegment vorliegenden effektiven Durchmischungsverhältnissen realisiert werden. In kombinatorischen Experimenten mit unterschiedlicher initialer Gold-Kern-Nanopartikeldichte konnten Hüllendicken zwischen 1,1 und 22 nm nachgewiesen werden. Die *in situ* vorgenommene spektralphotometrische Überwachung der optischen Eigenschaften der synthetisierten kolloidalen Lösungen im Fluidsegment zeigte bei Hüllendicken unterhalb 2 nm einen deutlichen Beitrag des Goldkerns zum optischen Spektrum. Diese experimentellen Befunde konnten anschließend durch Modellrechnungen bestätigt werden. Aus der Literatur bekannte Veröffentlichungen, in welchen die Einstellbarkeit der Hüllendicken binär aufgebauter Nanopartikel behandelt werden, beschreiben entweder rasch ablaufende chemische Reaktionen, die zu einer großen Teilchengrößenverteilung führen oder aber Synthesen mit langen Reaktionszeiten. Die im Folgenden präsentierte Methode ist material- und energieeffizient, da die Reaktionszeit klein gehalten werden kann und für einige 10 Experimente, die zu unterschiedlichen Hüllendicken führen, Reaktandenvolumina im Größenbereich von lediglich einigen 100 Mikrolitern notwendig waren. Das hohe Maß an Präzision bezüglich der Einstellbarkeit der physikalischen Eigenschaften, sowie die hohe Aus-

124

beute der gewünschten Partikelstruktur und weiterhin der Ensemblehomogenität übersteigen den konventionellen, nasschemischen Standard. Die in diesem Abschnitt diskutierten Resultate wurden 2013 und 2014 veröffentlicht.^[182, 184]

Zur Umsetzung des kombinatorischen Experiments wurde ein Versuchsaufbau wie in Abbildung 3.1.2 gezeigt verwendet. Frontal, an Reaktoreingang 1 wurde Perfluoromethyldecalin (PP9) als Trägermedium vorgelegt. Die Erzeugung der Mikrofluidsegmente fand durch Zugabe einer Reaktandenvormischung aus 50 mM CTAB, 11 mM NaOH, 100 mM Ascorbinsäure und Goldnanopartikel über Injektor 2 und derselben Mischung, jedoch mit einem äquivalenten Volumen an Wasser an Stelle von Goldnanopartikeln, über Injektor 3 in den Trägerstrom statt. Über die Injektoren 4 und 5 wurden Silbernitrat und Wasser in die zuvor geformten Fluidsegmente dosiert. Die exakten Konzentrationsverhältnisse der Reaktandenvormischungen sowie deren Verteilung auf die einzelnen Spritzen sind in Tabelle 4.6.1 gegeben. Stromabwärts wurden die Segmente durch eine 150 cm lange Verweilstrecke geleitet, welche mäandernd durch das resistive Heizelement geführt wurde. Daraus resultiert für die Fluidsegmente eine Verweilzeit von 70,7 s zwischen Silbernitratzugabe und optischer *in-situ*-Analyse bei einer Gesamtflussrate von 249 $\mu\text{L}/\text{min}$. Diese Zeit war ausreichend für die Abscheidung der Silberhülle. Mithilfe des Thermostats wurde die Reaktionstemperatur im PTFE-Reaktorkanal auf 80 °C erhöht. Die chemische Reaktion zur Silberabscheidung auf den Goldkernen wurde auch bei diesen Experimenten durch die thermische Aktivierung initiiert. Die optische *in-situ*-Analyse wurde mithilfe von vier Mikrophotometern (470, 510, 525, 590 nm) zur Überwachung der Regelmäßigkeit in der Segmentabfolge und einem Mikrospektralphotometer zur Aufzeichnung der Extinktionsspektren im Bereich zwischen 300 und 1060 nm realisiert.

Der den kombinatorischen Experimenten zugrundeliegende programmierte Flussratenverlauf ist in Abbildung 4.6.1 dargestellt. Aus diesem Flussratenverlauf ergeben sich 36 kontinuierlich aufeinanderfolgende Flussratenkombinationen. Aus allen 36 Experimenten resultieren Au/Ag-Nanopartikel mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Das pro kombinatorische Stufe erzeugte Produktvolumen ist vergleichsweise klein und beträgt bei einem Segmentvolumen von 200 nL und 265 Segmenten pro Stufe lediglich 52 μL . Die Gesamtflussrate wurde während des gesamten mikrofluidischen Durchlaufs bei 249 $\mu\text{L}/\text{min}$ konstant gehalten, da eine Änderung der fluidischen Bedingungen während der Nanopartikelsynthese eine

Änderung der Partikeleigenschaften bewirkt. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel erfolgt in der kombinatorischen Synthese allein durch Änderung der Eduktkonzentrationsverhältnisse im Segment.

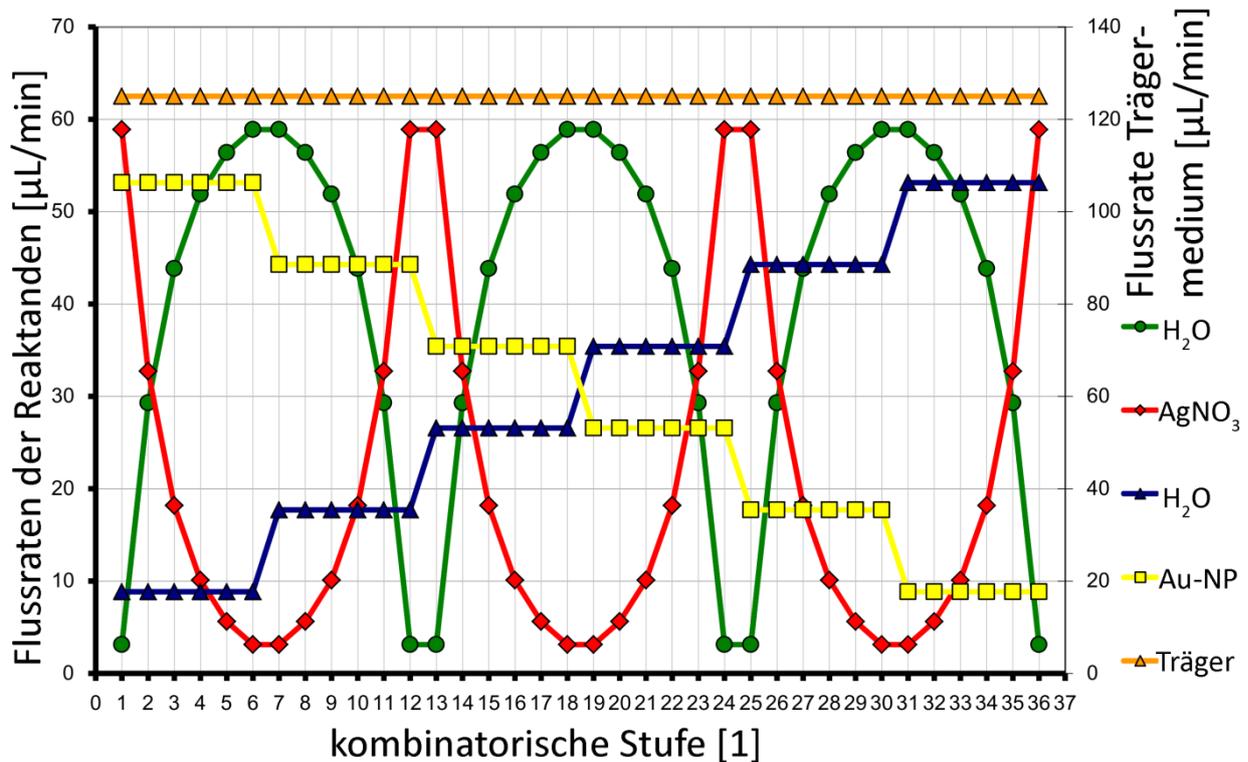


Abb. 4.6.1: Flussratenverlauf zur kombinatorischen Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln.

Für die hier beschriebenen Experimente wurden eine lineare Variation der Gold-Kern-Nanopartikeldichte und eine logarithmische Variation der Silbernitratkonzentration ausgewählt. Dank der Möglichkeit zur präzisen Zuführung von Eduktlösungen in das Mikrofluidsegment mithilfe des elektronisch gesteuerten Spritzenpumpensystems können auch kleine Flussratenunterschiede deutlich messbare Änderungen der Partikeleigenschaften bewirken. Die logarithmische Variierung der Silbernitratkonzentration erfolgt mit höherer Frequenz und überlagert die lineare Änderung der Gold-Kern-Partikeldichte. Im Verlauf dieses Flussratenprogramms wird ein zweidimensionaler Parameterraum, wie in Abbildung 4.6.2 gezeigt, aufgespannt.

Tabelle 4.6.1: Reaktandenmischungen, Konzentrationen und Verteilung der Substanzen auf die Spritzen zur kombinatorischen Synthese von Au/Ag-Kern-Hülle-Nanopartikeln

| Spritze | Substanz | Konzentration | Volumen |
|---------|--|---------------|---------|
| 1 | Trägermedium Perfluoro(methyldekalin) | - | 5 mL |
| 2 | CTAB | 50 mM | 1 mL |
| | NaOH | 11 mM | 1 mL |
| | C ₆ H ₈ O ₆ | 100 mM | 0.1 mL |
| | Au-Nanopartikellösung | - | 1 mL |
| 3 | CTAB | 50 mM | 1 mL |
| | NaOH | 11 mM | 1 mL |
| | C ₆ H ₈ O ₆ | 100 mM | 0,1 mL |
| | H ₂ O | - | 1 mL |
| 4 | AgNO ₃ | 2,5 mM | 2.5 mL |
| 5 | H ₂ O | - | 2.5 mL |

Die jeweiligen Flussratenverhältnisse und die daraus resultierenden individuellen Eduktkonzentrationen sind in Anhang 7.1.6.1 aufgeschlüsselt. Alle Experimente, die mit diesem kombinatorischen Flussratenverlauf angestellt wurden, begannen mit einem Flussratenverhältnis von 1 : 1,1 zwischen zugeführten Gold-Kern-Partikeln und Silbernitratlösung und endeten mit einem Verhältnis von 1 : 6,6. Dies führte zur erwarteten Vergrößerung der Hüllendicke. Während der kombinatorischen Durchläufe wurde die Anzahldichte der Goldkerne von 85,7 auf 8,8 % der initial eingesetzten Goldkernkonzentration reduziert. Die Silbernitratkonzentration wurde unter den gewählten fluidischen Bedingungen mehrfach zwischen 95 und 9% variiert. Hierdurch wurden kombinatorische Stufen vermieden, in denen keine Kern/Hülle-Nanopartikel entstanden. Jedes Flussratenverhältnis wurde im kombinatorischen Durchlauf für 38 s gehalten. Während der Dauer einer kombinatorischen Stufe wurden 265 Segmente generiert.

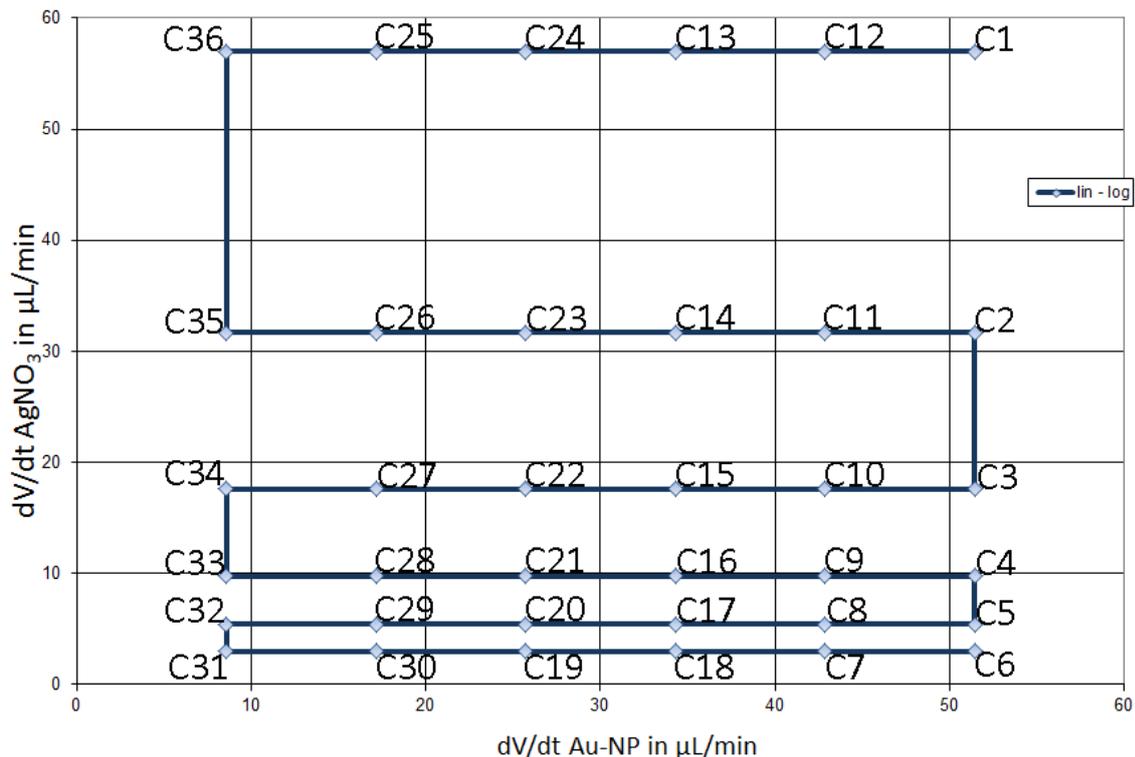


Abb. 4.6.2: Durch den in Abb. 4.6.1 gezeigten Flussratenverlauf der Eduktlösungen aufgespannter Parameterraum.

Die Gesamtdauer eines kombinatorischen Experiments betrug 21,3 Minuten mit einer Gesamtanzahl von 9525 generierten Segmenten. Der absolute Verbrauch an eingesetzten Chemikalien für einen kombinatorischen Durchlauf, bestehend aus 36 Experimenten mit je 265facher Wiederholung, war mit 570 μL Goldpartikellösung und 395 μL Silbernitratlösung sehr gering.

Nach dem kombinatorischen Mikrodurchflussexperiment wurden in einem zweiten, ergänzenden experimentellen Verfahren mehrere Sätze zusammenhängender Konzentrationsverhältnisse ausgewählt, die entsprechenden Flussraten manuell eingestellt und im kontinuierlichen Durchflussprozess mehrere 100 μL an Probenvolumen für die weitere Analysen wie DCS, REM, TEM oder XPS generiert.

Die als Kernpartikel eingesetzten Goldnanopartikel wurden mithilfe eines modifizierten Protokolls der klassischen Citratreduktionsmethode, die im Jahr 1951 von Turkevich und Kollegen vorgestellt wurde, synthetisiert. Eine Mischung aus 1 mL 0,5 mM Tetrachlorogold-

säure und 1 mL 2,5 mM Natriumcitratlösung wurde bis zum Siedepunkt erhitzt und nach Farbumschlag für weitere 3 Minuten gekocht. Wie in der anzahlbezogenen DCS-Analyse in Abbildung 4.6.3 zu erkennen ist, zeigten die entstandenen Goldnanopartikel einen mittleren Teilchendurchmesser von $11,5 \pm 1,3$ nm. Die DCS-Analyse bestätigte eine ausreichend homogene Teilchengrößenverteilung der Goldkerne, sodass diese zur Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln ohne weitere Reinigungs- oder Trennverfahren eingesetzt werden konnten.

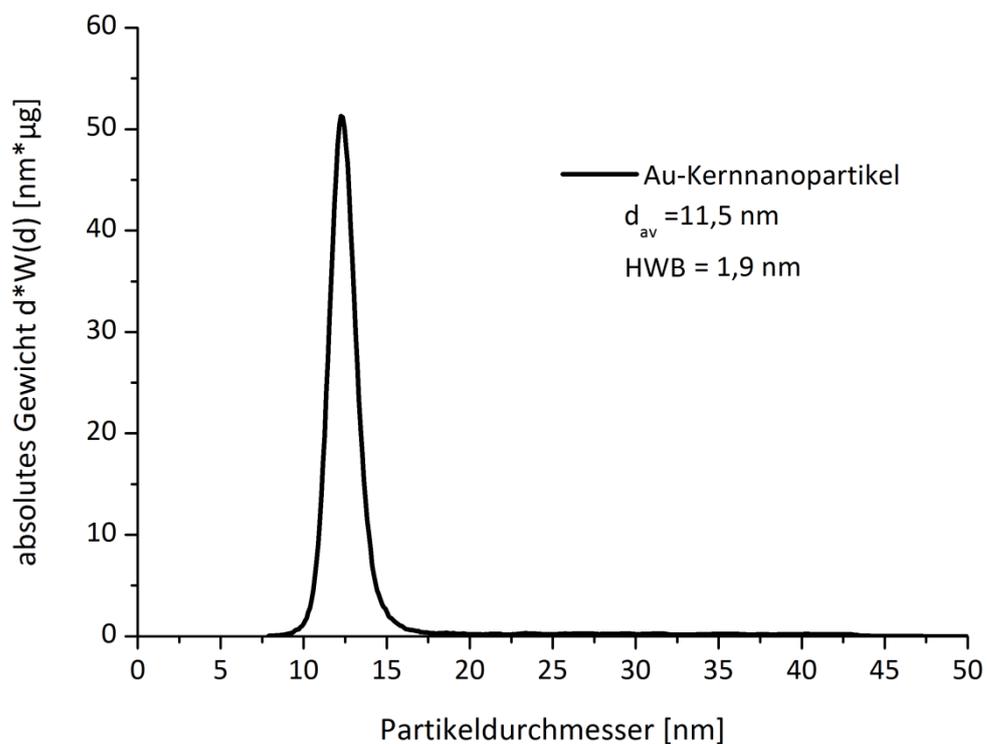


Abb. 4.6.3: Gewichtsbezogene DCS-Analyse der Gold-Kern-Nanopartikel.

Zunächst wurden die Goldnanopartikel zur Reduktion der Anzahldichte zum gleichen Teil mit Wasser verdünnt. Dies führte zur Ausbildung höherer Silberhüllendicken. Später wurden die Goldnanopartikel zu maximalen Reduktion der Silberhüllendicke unverdünnt eingesetzt.

Die optischen *in-situ*-Spektren bestätigen eine hohe Stabilität der Transport- und Reaktionsbedingungen im Mikrodurchflusssystem. Die Segmentspektren einer kombinatorischen Stufe sind zueinander identisch, während sich, wie in Abbildung 4.6.4 gezeigt, die Spektren

verschiedener kombinatorischer Stufen deutlich voneinander unterscheiden. In Abbildung 4.6.4 a sind zwanzig Segmentspektren der kombinatorischen Stufe 13 überlagert, der Einschub im Diagramm zeigt dieselben zwanzig Spektren mit manuell eingefügtem y-Versatz. Die hohe Kongruenz der Spektren sowie der identische spektrale Verlauf beweisen die hohe Regularität der Zuführung von Silbernitratlösung in die zuvor geformten Segmente sowie das einheitliche Wachstum der Silberhüllen während einer kombinatorischen Stufe. Alle aufgezeichneten optischen Spektren des Experiments mit zuvor reduzierter Anzahldichte der Goldkerne zeigen eine klare Dominanz der plasmonischen Charakteristik der Silberhülle. In diesen optischen Spektren ist aufgrund der ausgeprägten Hüllendicken kein plasmonischer Beitrag des Goldkerns erkennbar. Größenabhängig lagen die Plasmonenresonanzbanden zwischen 420 und 445 nm. In Abbildung 4.6.4 b sind die Durchschnittsspektren von Segmentsequenzen der ersten vier kombinatorischen Stufen gezeigt. Mit steigender Nummerierung der kombinatorischen Stufen wird die Silbernitratkonzentration bei gleicher Gold-Kern-Partikeldichte verringert. Die Reduktion der Anzahl an für die Abscheidung zur Verfügung stehender Silberionen führt zur Ausbildung kleinerer Partikel. Die dadurch erfolgende Verkleinerung der Hüllendicke führt zu kleineren mittleren Durchmessern der Nanopartikel und somit zu einer geringeren optischen Dichte der Lösung. Dies spiegelt sich im absinkenden Absolutwert der gemessenen Extinktion wider. Weiterhin ist mit abnehmender Teilchengröße eine leichte Blauverschiebung der spektralen Lage der Plasmonenresonanz erkennbar. Die Extinktionsspektren der Produktpartikel der letzten vier kombinatorischen Stufen sind in Abbildung 4.6.4 c dargestellt. Diese Kern/Hülle-Nanopartikel wurden unter Bedingungen der niedrigsten Gold-Kern-Partikeldichte und zum Maximalwert steigender Silbernitratkonzentration synthetisiert. Die Plasmonenresonanzlage ist aufgrund der unter den gewählten Bedingungen maximal erreichbaren Hüllendicken entsprechend rotverschoben.

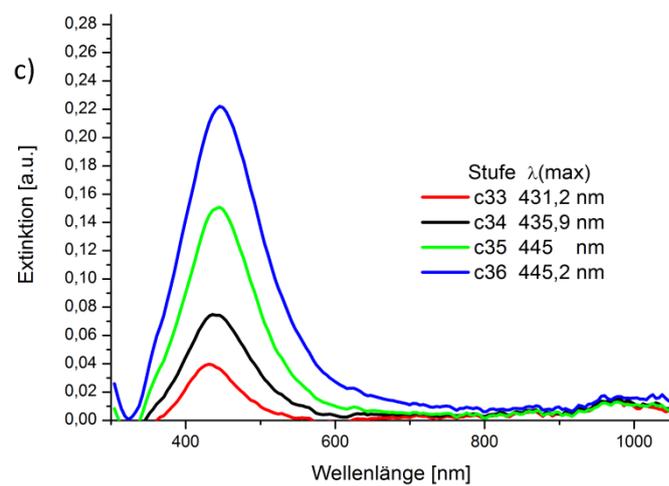
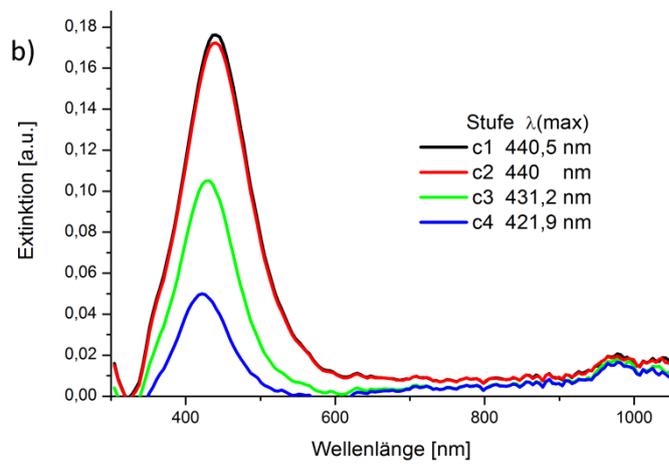
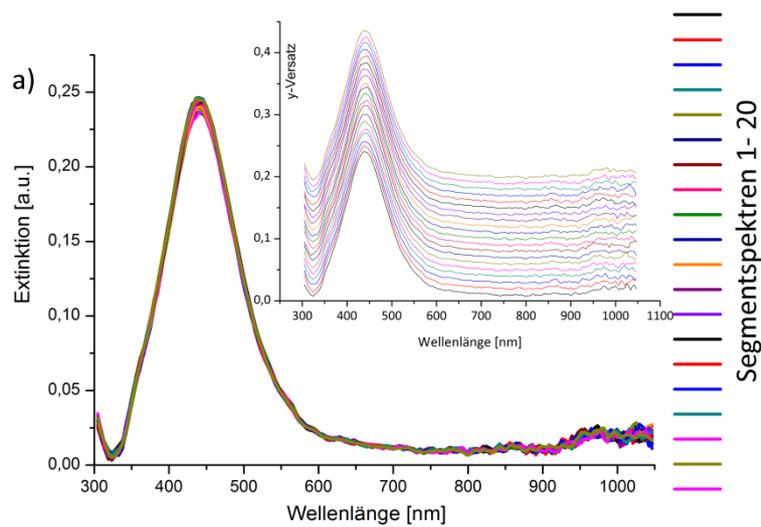


Abb. 4.6.4: a) Überlagerung von 20 Segmentenspektren der Stufe 13; Einschub: dieselben Spektren mit willkürlichem γ -Versatz. b) *In situ* gemessene Extinktionsspektren der kombinatorischen Stufen 1 - 4. c) *In situ* gemessene Extinktionsspektren der kombinatorischen Stufen 33 - 36.

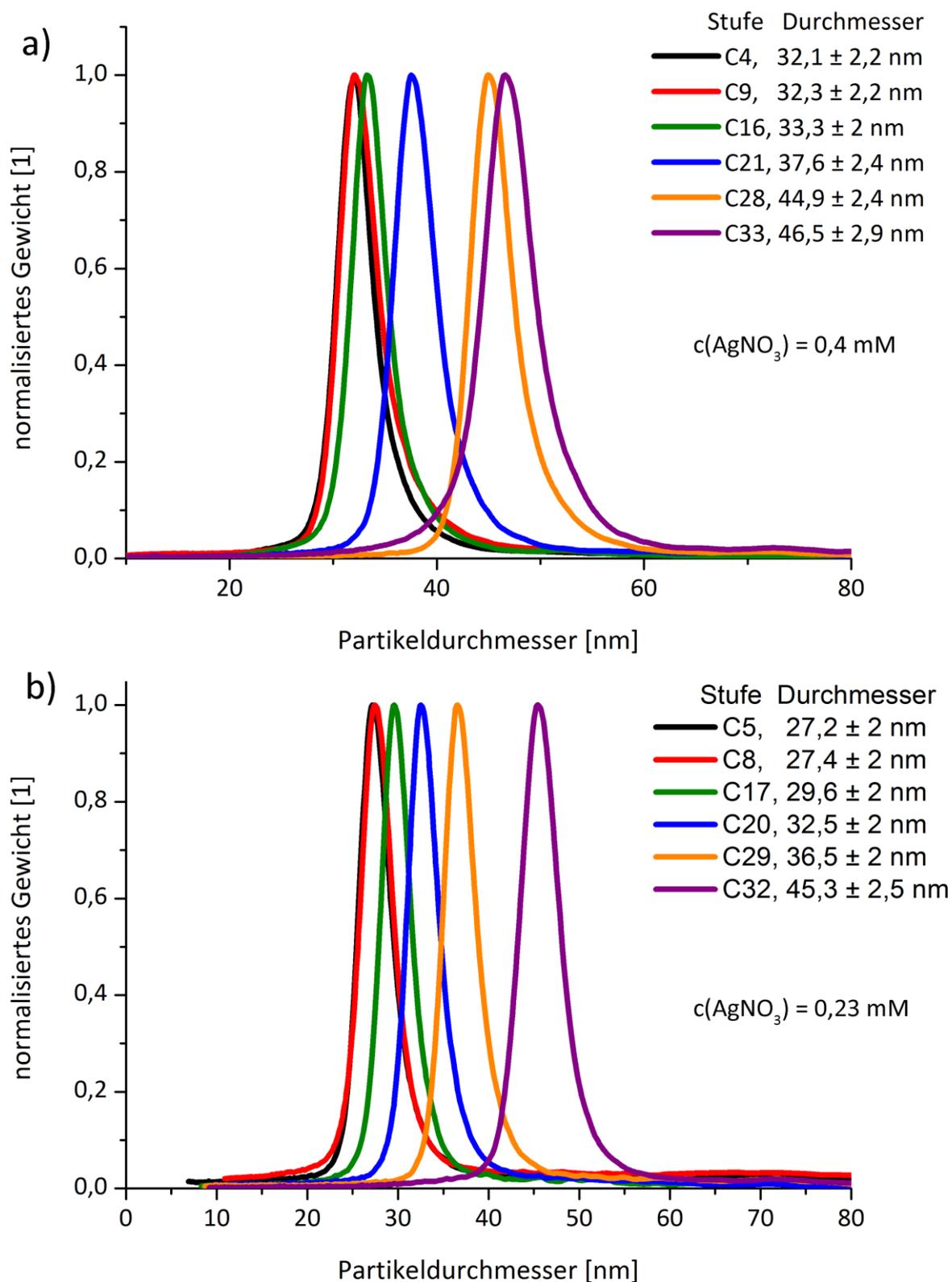


Abb. 4.6.5: **a)** Gewichts-basierte DCS-Teilchengrößenspektren unter Bedingungen konstanter, mittlerer Silbernitratkonzentration und sinkender Gold-Kern-Partikeldichte. **b)** Gewichts-basierte Teilchengrößenspektren unter Bedingungen konstanter, niedriger Silbernitratkonzentration und sinkender Gold-Kern-Partikeldichte.

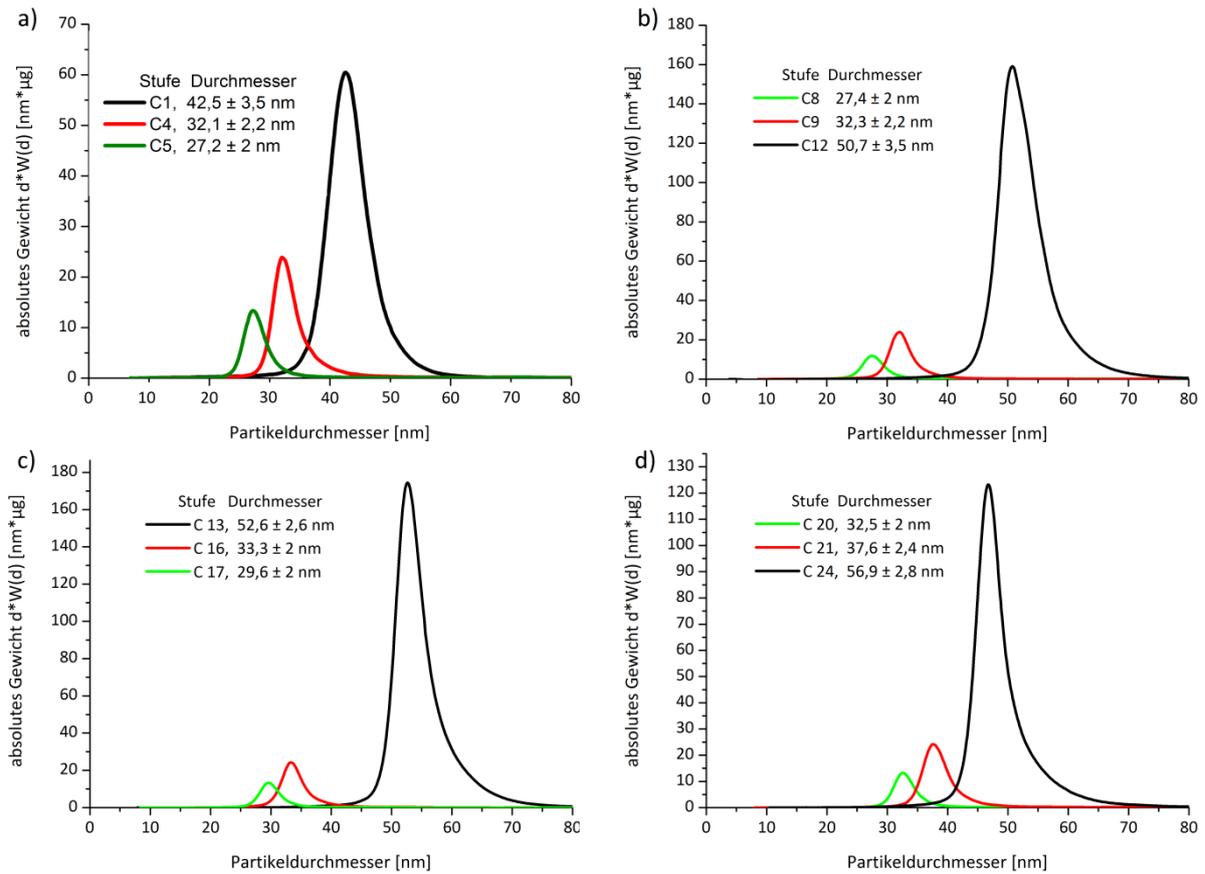


Abb. 4.6.6: Gewichts-basierte DCS-Teilchengrößenverteilungsspektren von Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln, synthetisiert unter folgenden Bedingungen **a)** konstante Gold-Kern-Nanopartikeldichte von 85,7% der eingesetzten Anzahl, sinkende Konzentration der zugegebenen Silbernitratlösung: C1: 2,375 mM, C4: 0,408 mM, C5: 0,225 mM; **b)** konstante Goldpartikeldichte von 71%, steigende AgNO_3 -Konzentration: C8: 0,225 mM, C 9: 0,408 mM, C12: 2,375 mM; **c)** konstante Goldpartikeldichte von 57%, sinkende Konzentration der zugeführten Silbernitratlösung: C13: 2,375 mM, C16: 0,408 mM, C17: 0,225 mM; **d)** konstante Gold-Kern-Partikeldichte von 43%, steigende AgNO_3 -Konzentration: C20: 0,225 mM, C21: 0,408 mM, C 24: 2,375 mM.

Aus allen untersuchten kombinatorischen Stufen gingen Kern/Hülle-Partikel mit hoher Homogenität ohne Ausbildung unerwünschter Nebenpopulationen hervor, wie durch die DCS-Spektren in den Abbildungen 4.6.5 und 4.6.6 bewiesen wird. Bei den Experimenten mit konstanter Silbernitratzufuhr aber variierender Kernpartikeldichte wurde für eine abnehmende Anzahldichte der Goldkerne die erwartete Vergrößerung des Partikeldurchmessers und somit der Silberhüllendicke gefunden. Diese Verschiebung des mittleren Teilchendurchmessers zu höheren Werten wurde bei jeder getesteten Silbernitratkonzentration beobachtet (Abbildung 4.6.5 a und b). Der Einfluss der variierenden Silbernitratkonzentration

unter Konstanthaltung der Anzahldichte der Goldkerne wird durch die gewichtsbezogenen DCS-Spektren in den Abbildungen 4.6.6 a - d deutlich gezeigt. Eine Erhöhung der Silbernitratkonzentration führt bei gleicher Goldkerndichte sowohl zu höheren mittleren Teilchendurchmessern als auch zu einer Zunahme der absoluten Masse pro Durchmessereinheit. Dieser Zusammenhang wurde für alle getesteten Gold-Kern-Nanopartikeldichten bestätigt. In den Experimenten mit eingangs zu gleichen Teilen verdünnter Gold-Kern-Partikellösung konnten im kombinatorischen Durchlauf Hüllendicken zwischen 8 und 22 nm gemessen werden. Alle angestellten DCS-Messungen zeigten schmale Teilchengrößenverteilungsspektren mit sehr kleinen Halbwertsbreiten.

Die hohe Qualität der mikrofluidisch hergestellten Kern/Hülle-Partikel spiegelt sich in den in Abbildung 4.6.7 gezeigten REM-Aufnahmen wider.

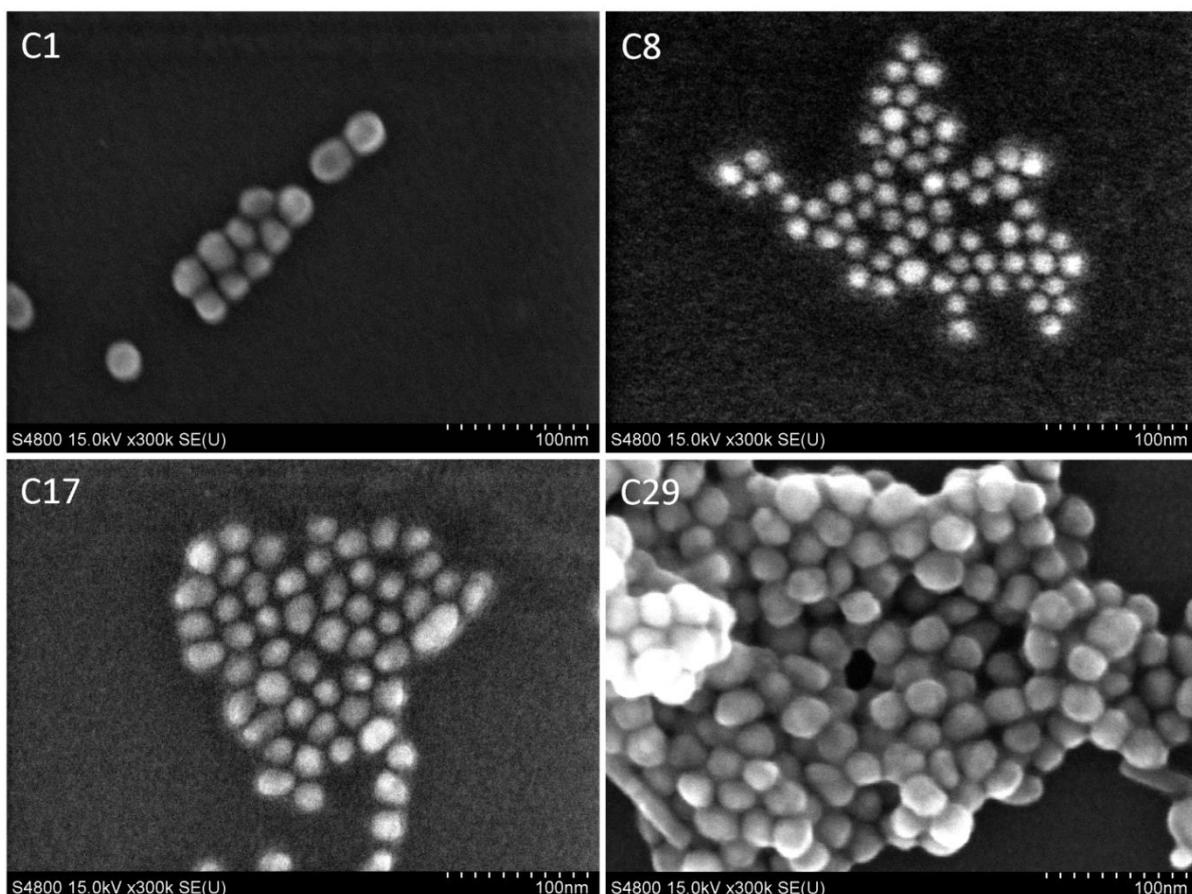


Abb. 4.6.7: REM-Aufnahmen mit jeweils 300.000facher Vergrößerung von Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikeln. Die unterschiedlichen Flussratenverhältnisse der verschiedenen kombinatorischen Stufen führen zu deutlich unterschiedlichen Silberhüllendicken auf jeweils gleichartigen Gold-Kern-Nanopartikeln.

Das oben erklärte kombinatorische Experiment wurde unter Beibehaltung aller fluidischen und chemischen Bedingungen wiederholt. Jedoch wurde die kolloidale Lösung der Goldpartikel nicht wie zuvor im Verhältnis 1:1 mit Reinstwasser verdünnt, sondern wie erhalten, unverdünnt in der entsprechenden Reaktandenvormischung eingesetzt (Tabelle 4.6.1). In Abbildung 4.6.8 ist das mit Abbildung 4.6.3 korrespondierende anzahlbasierte Teilchengrößenspektrum gezeigt. Mithilfe der DCS-Analyse wurde die absolute Teilchenanzahl in einem Probenvolumen von 0,1 mL zu $7,1 \cdot 10^{12}$ bestimmt. Diese Verdopplung der absoluten Anzahl an initial eingesetzten Goldkernen sollte die Ausbildung sehr dünner Silberhüllen fördern. Das Ziel der nachfolgend erklärten Experimente war das Finden fluidischer Bedingungen, unter denen eine derart dünne Silberhülle ausgebildet wird, dass während der spektralphotometrischen *in-situ*-Analyse der optische Beitrag des Goldkerns in den Extinktionsspektren messbar wird.

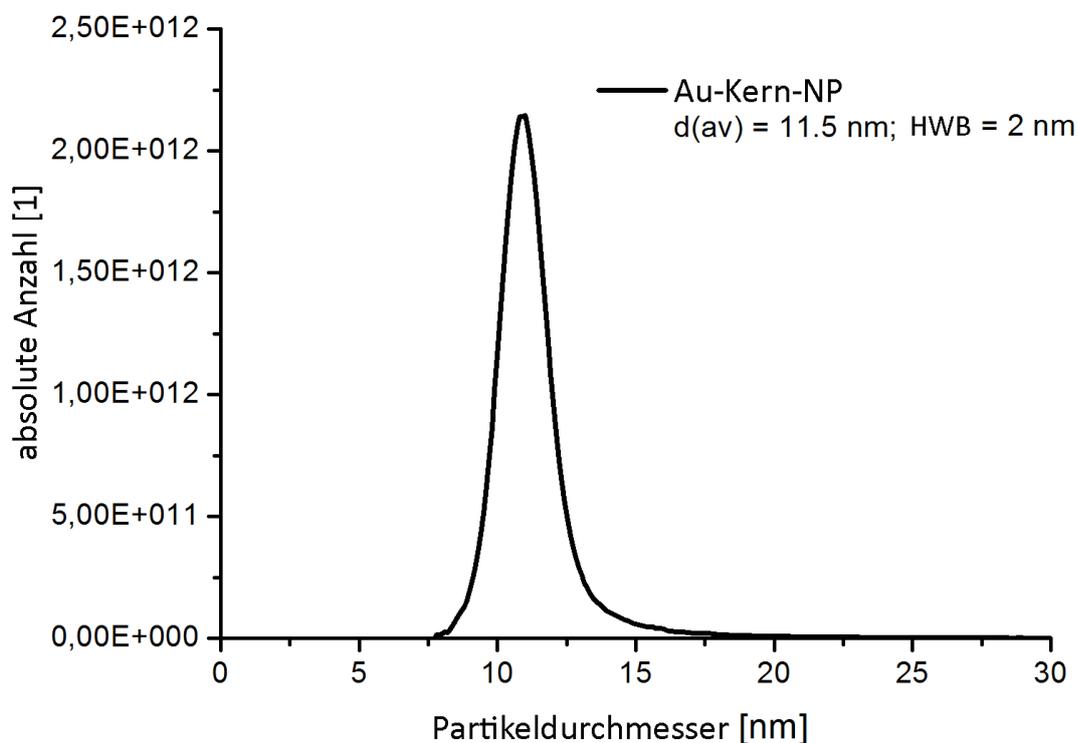


Abb. 4.6.8: Anzahlbasierte DCS-Teilchengrößenverteilung der unverdünnt eingesetzten Goldkerne.

Die Änderungen der Flussratenverhältnisse wurden mithilfe des in Abb. 4.6.1 gezeigten kombinatorischen Flussratenprogramms gesteuert. Nach Aufnahme der Segmentspektren, wurden 18 kombinatorische Stufen für eine kontinuierliche Förderung der Probenlösung zur Gewinnung ausreichender Probenvolumina für weitere Analyseverfahren ausgewählt. Zur richtigen Interpretation eines optischen Beitrags des Kernmaterials bei spektralphotometrischer Analyse von Kern/Hülle-Nanopartikeln müssen sowohl unvollständig geschlossene Hüllen als auch residuale, unbedeckte Kernpartikel ausgeschlossen werden können. Zur umfassenden Charakterisierung wurden ausgewählte Gold/Silber-Kern/Hülle-Nanopartikelproben mithilfe von DCS-, REM-, TEM- und XPS-Analysen untersucht.

Die Befunde der analytischen Zentrifugation wiesen auf einheitliche Partikelensembles ohne messbares Auftreten unerwünschter Nebenpopulationen oder Aggregation hin. Anzahlbasierte Teilchengrößenverteilungsspektren von Kern/Hülle-Partikeln, hergestellt unter den fluidischen Bedingungen zusammengehörender Sätze kombinatorischer Stufen, sind in den Abbildungen 4.6.9 und 4.6.10 gezeigt. Der gleichmäßige, lineare Abfall der gemessenen absoluten Anzahl an Produktpartikeln unter den in Abb. 4.6.9 gezeigten Bedingungen konstanter, maximaler Silbernitratkonzentration, jedoch sukzessiv sinkender Kernpartikeldichte, weist darauf hin, dass die absolute Anzahl der Produktpartikel allein durch die Anzahl an verfügbaren Kernpartikeln limitiert ist und keine homogene Nukleation stattfindet. Eine reduzierte Anzahl an Goldkernen führt zu dem erwarteten Anstieg des mittleren Teilchendurchmessers. Die DCS-Spektren in Abb. 4.6.10 zeigen die Abhängigkeit des mittleren Teilchendurchmessers bei konstanter Kernpartikeldichte, aber logarithmisch sinkender Silbernitratkonzentration. Die Reduzierung der zum Hüllenwachstum verfügbaren Silberionen führt entsprechend der Erwartung zu kleineren mittleren Teilchendurchmessern. Eine Übersicht der aufgenommenen DCS-Daten ist in Abbildung 4.6.11 gegeben. Gezeigt sind drei Messreihen an jeweils sechs Probenlösungen, die aus 18 verschiedenen kombinatorischen Stufen hervorgingen. Die ursprüngliche Gold-Kern-Partikeldichte wurde linear von 85,7%, über 71%, 57%, 43%, 28,5%, auf 8,8% bei je konstanter Silbernitratkonzentration von 2,4, 0,23 und 0,13 nm reduziert. Der kleinste gemessene mittlere Teilchendurchmesser einer Kern/Hülle-Partikelprobe betrug 13,7 nm. Dieser Wert wurde unter den Bedingungen höchster Goldkerndichte und niedrigster untersuchter Silbernitratkonzentration festgestellt. Bei einem mittleren Kerndurchmesser von 11,5 nm resultiert daraus eine Silberhüllendicke von 1,1 nm.

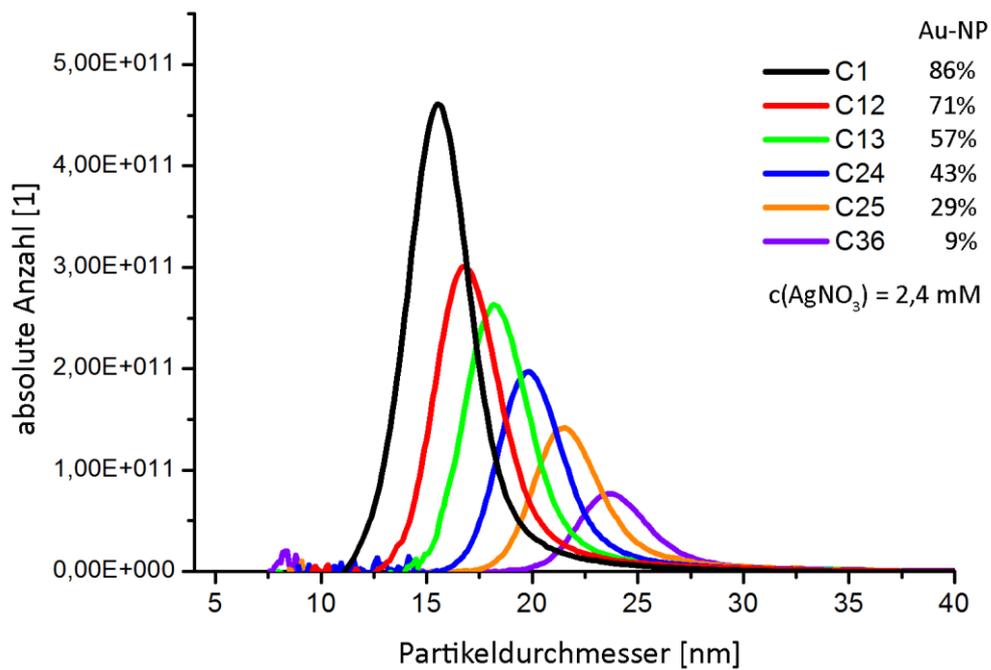


Abb. 4.6.9: Anzahlbezogene DCS-Analyse an Kern/Hülle-Nanopartikeln, hergestellt unter den Bedingungen höchster AgNO_3 -Konzentration und linear sinkender Gold-Kern-Partikeldichte.

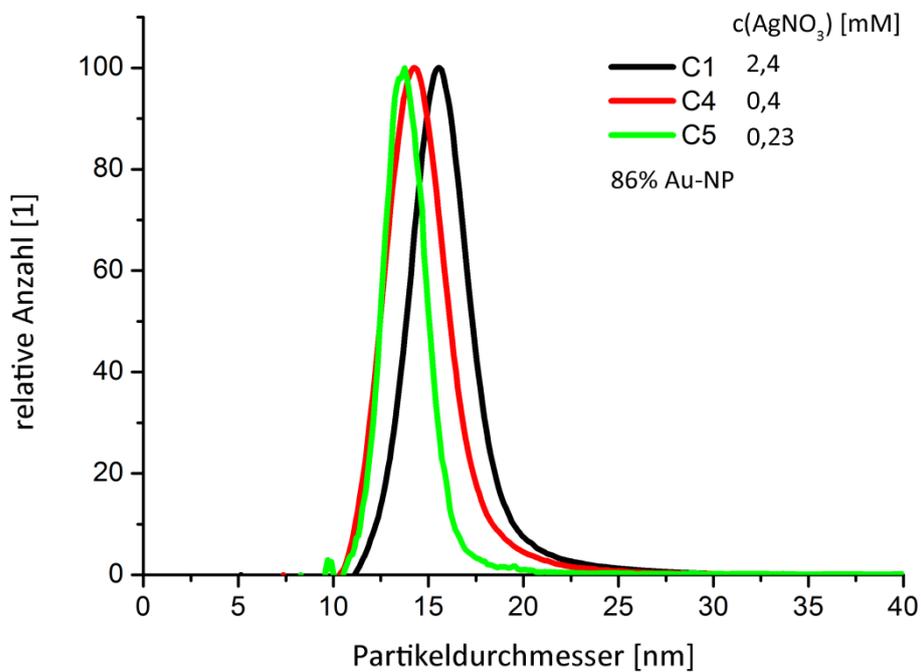


Abb. 4.6.10: Teilchengrößenverteilungsspektren von Kern/Hülle-Partikeln, hergestellt unter Bedingungen konstanter, hoher Gold-Kern-Partikeldichte jedoch logarithmisch sinkender Silbernitratkonzentration.

Bei einer Gitterkonstante von 408,52 pm für das kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter von Silber entsteht eine Silberhüllendicke von 1,1 nm durch Abscheidung von etwa 5 bis 6 Silberatomlagen auf den eingesetzten Goldkernen.

Die in diesem kombinatorischen Experiment erreichte maximale Hüllendicke betrug 6,1 nm und wurde entsprechend unter den Bedingungen der niedrigsten Kernpartikeldichte und höchsten Silbernitratkonzentration erreicht. Das Diagramm in Abb. 4.6.11 zeigt den Grad der Präzision der bei der Synthese von Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln unter Verwendung der Mikrofluidsegmenttechnik erreicht werden kann. Weiterhin geht aus der Abbildung hervor, dass in jedem untersuchten Fall Kern/Hülle-Partikelproben mit engen Teilchengrößenverteilungen erreicht wurden.

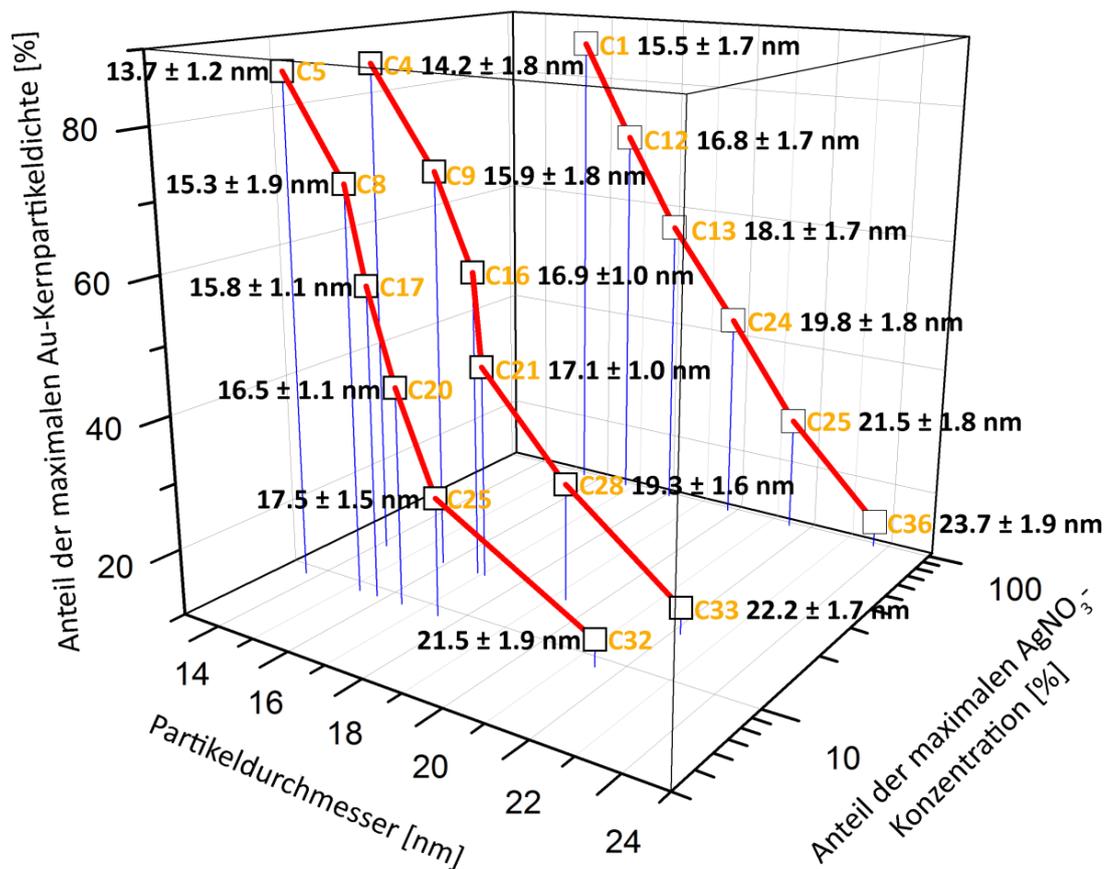


Abb. 4.6.11: Übersicht der DCS-Daten (Teilchendurchmesser ± 0,5·HWB).

Die in den DCS-Messungen gefundene hohe Homogenität der Partikelensembles konnte elektronenmikroskopisch bestätigt werden. Die in den Abbildungen 4.6.12 dargestellten REM- und TEM-Aufnahmen zeigen Partikelproben aus drei verschiedenen kombinatorischen Stufen (1, 5, 29), sowie in Abb. 4.6.12 a und b REM- und TEM-Analysen der verwendeten Goldkerne. Jede Kern/Hülle-Partikelprobe hat gleichgroße Kernpartikel jedoch eine unterschiedliche Hüllendicke. Die REM-Aufnahmen in 4.6.12 a, c, e und g geben eine Übersicht über die typische physikalische Erscheinung des jeweiligen Ensembles, die TEM-Aufnahmen in Abb. 4.6.12. d, f und g zeigen die Kern/Hülle-Struktur der mikrofluidischen Produktpartikel.

Die Einheitlichkeit der verschiedenen Kern/Hülle-Nanopartikel wird ebenfalls durch die Auflösbarkeit kleiner Änderungen im optischen Spektrum bestätigt. Kleine Änderungen im Extinktionsspektrum, welche aus kleinen Unterschieden der Hüllendicke resultieren, können mithilfe der optischen *in-situ*-Analyse, wie in Abbildung 4.6.13 gezeigt, erfasst werden. In Abbildung 4.6.13 sind die *in situ* aufgezeichneten Extinktionsspektren der Partikelproben aus den kombinatorischen Stufen 1, 4 und 5, deren DCS-Spektren in Abb. 4.6.10 angegeben sind, dargestellt. Der Unterschied in der mittleren Hüllendicke beträgt zwischen den Partikeln der Stufen 4 und 5 lediglich 0,5 nm. Eine erkennbare Auswirkung einer so minimalen Durchmesseränderung im optischen Spektrum ist bei sphärischen Partikeln nur an Ensembles mit sehr engen Größenverteilungen möglich. Das nachträglich gemessene Extinktionsspektrum der verwendeten Gold-Kern-Nanopartikel ist zusätzlich in Abb. 4.6.13 als Strich-Punkt-Linie gezeigt. Der optische Beitrag des Goldkerns nimmt mit abnehmender Hüllendicke erkennbar zu. Eine ausgeprägte Schulter bei 500 nm lässt sich im optischen Spektrum der Partikelprobe C5, deren Hüllendicke zu 1,1 nm bestimmt wurde, erkennen. Diese Schulter bei 500 nm nimmt im Spektrum der Partikelprobe C4, mit einer mittleren Hüllendicke von 1,4 nm, einen etwas flacheren Verlauf. Im Spektrum der Probe C1, deren mittlere Hüllendicke 2 nm betrug, ist der plasmonische Beitrag des Goldkerns nur noch als leichte Schulter erkennbar.

Diese experimentellen Befunde konnten durch die Modellrechnungen bestätigt werden. Die Simulationen der Absorptionsspektren der Kern/Hülle-Nanopartikel mit konstanten Kernabmessungen, aber variierender Hüllendicke wurden mithilfe der frei verfügbaren Software *MieLab* (Version 0.21) durchgeführt.

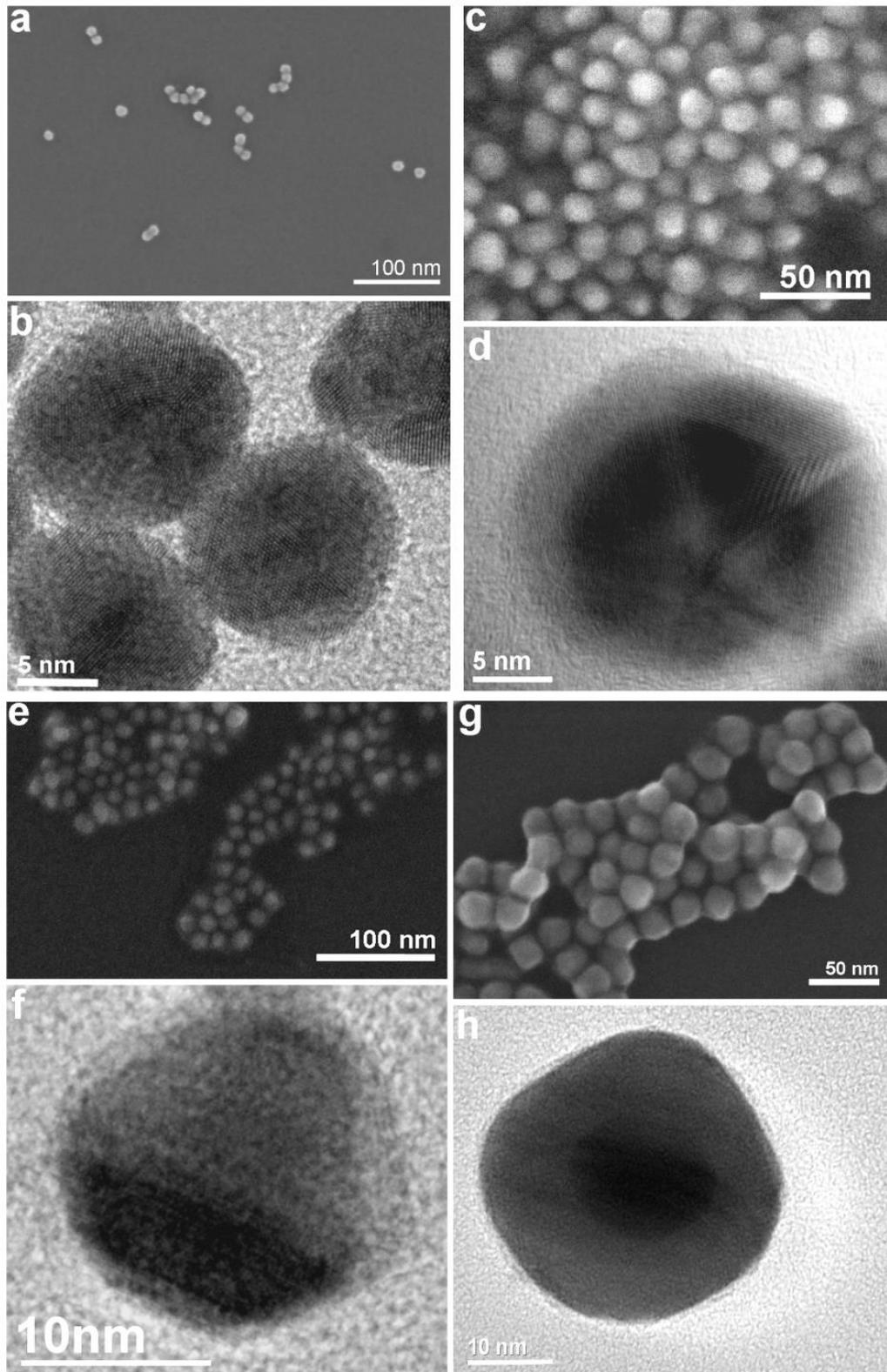


Abb. 4.6.12: REM- und TEM-Aufnahmen von **a, b)** Au-Kern-Nanopartikeln; **c, d)** Kern/Hülle-Partikel der kombinatorischen Stufe 1; **e, f)** Kern/Hülle-Partikel der kombinatorischen Stufe 5; **g, h)** Kern/Hülle-Partikel der kombinatorischen Stufe 29. Die Hüllendicke der Produktpartikel der kombinatorischen Stufe 5 wurde zu durchschnittlich 1,1 nm bestimmt.

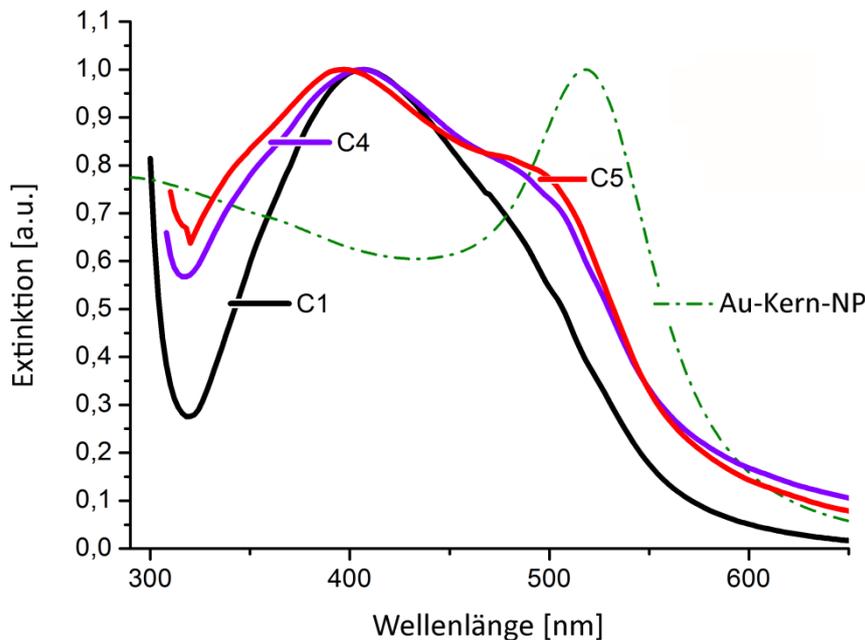


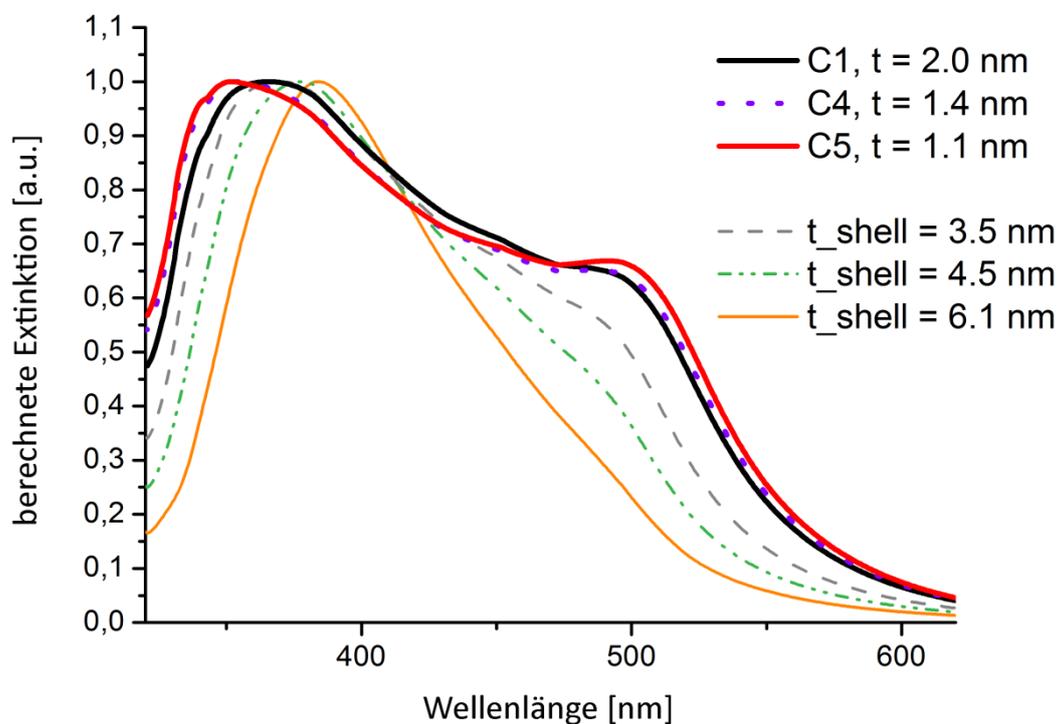
Abb. 4.6.13: *In situ* aufgezeichnete Extinktionsspektren der kolloidalen Produktpartikellösungen, die unter den Bedingungen der kombinatorischen Stufen 1, 4 und 5 hergestellt wurden. Zusätzlich ist das Extinktionsspektrum der Goldkerne, welches mithilfe eines Zweistrahl-Spektralphotometers nach der Synthese gemessen wurde, gezeigt.

Dieses Programm wurde im Jahr 2011 von Pena-Rodriguez und Kollegen entwickelt.^[226] Diese Software ermöglicht die Simulation der optischen Spektren von Kern/Hülle-Nanopartikeln mit n ($n \in \mathbb{N}$) Hüllen, dispergiert in einer Matrix mit auswählbarem Brechungsindex. Für die nachfolgend gezeigten Simulationen wurde der Brechungsindex der umgebenden Matrix auf 1,333 (reines Wasser) festgelegt. Das Programm basiert auf einem von Yang et al. veröffentlichten Algorithmus zur Berechnung der optischen Spektren n -lagiger Hüllenschichten.^[227, 228]

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 4.6.14 gezeigt. Die spektralen Charakteristika der berechneten Spektren für die Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel mit extrem dünnen Hüllen sind in guter Übereinstimmung zu den experimentell bestimmten Spektren in Abb. 4.6.13. Das berechnete Spektrum der Kern/Hülle-Partikel mit einer Silberhüllendicke von 2 nm zeigt einen deutlicher ausgeprägten optischen Beitrag des Goldkerns als im Experiment gemessen werden konnte. Die Berechnungen basieren auf der Annahme idealer

Sphären und ideal konzentrischem Aufbau ohne Verteilungsbreite der Teilchengrößen. Diese geometrische Regelmäßigkeit lässt sich nasschemisch aufgrund der thermodynamisch bedingten Verteilungsbreite der physikalischen Eigenschaften nicht erreichen. Der Vergleich der theoretischen und experimentellen Spektren legt die Vermutung nahe, dass die optischen Spektren durch die Nanopartikel, deren Durchmesser oberhalb des mittleren Durchmessers liegen, dominiert werden.

Die Rechnungen wurden für zunehmende Hüllendicken fortgeführt. Es wurde gefunden, dass bei Hüllendicken oberhalb von 4,5 nm kein signifikanter optischer Beitrag des Goldkerns mehr zu erwarten ist. Mit zunehmender Dicke der Silberhülle gleicht sich die Gestalt der optischen Spektren der Gold/Silber-Kern/Hülle-Partikel der spektralen Charakteristik von Nanopartikeln des Monometalls Silber an.



4.6.14: Simulierte Extinktionsspektren der Proben C1, C4 und C5 sowie weitere Spektren für verschiedene Hüllendicken bei konstantem Kerndurchmesser von 11,5 nm. Die jeweilige, den Rechnungen zugrundeliegende Hüllendicke ist in der Legende mit t bezeichnet.

Sowohl aus den Experimenten als auch aus den Rechnungen geht hervor, dass ein optischer Beitrag des Goldkerns im Absorptionsspektrum der Kern/Hülle-Partikel bei ausreichend dünnen Silberhüllen nicht auf die Existenz von residualen, unbedeckten Goldkernen zurückgeführt werden muss, sondern durch die Kern/Hülle-Struktur erklärt werden kann.

Zur Untersuchung des Bedeckungsgrads der eingesetzten Goldkerne mit Silberhüllen wurden XPS-Messungen angestellt. Für diese Analyse wurden Au/Ag-Kern-Hülle-Nanopartikel mit Silberhüllendicken von 5 nm ausgewählt. Die Partikelprobe wurde auf einen leitfähigen Siliziumchip aufgetropft und nach sorgfältigem Trocknen mithilfe der XPS-Spektroskopie ($h \cdot \nu = 1486,7$ eV) analysiert. Das XPS-Übersichtsspektrum (Anhang 7.1.6.2) zeigte die Gegenwart folgender Elemente: Ag, Si, O, N, C, Br, Na, K. Das Siliziumsignal war aufgrund des gewählten Substrats zu erwarten. Die Gegenwart von Kohlenstoff und Sauerstoff kann auf adsorbierte organische Moleküle an der Probe, welche nicht unter Vakuumbedingungen gehalten wurde, sowie auf partielle Oxidation des Substrats und der Probe zurückzuführen sein. Die Detektion der Elemente Natrium, Stickstoff und Brom, ebenfalls Kohlenstoff und Sauerstoff, resultiert aus den Rückständen der zur Synthese verwendeten Chemikalien. Die Anwesenheit von Kalium lässt sich durch Verunreinigung der verwendeten Chemikalien oder des Reinstwassers erklären.

In Abbildung 4.6.15 sind die XPS-Spektren der Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel (blaue Linien), sowie einer Argon gesputterten Gold-Referenzprobe (schwarze Linie) gezeigt. Wie erwartet, konnte ein starkes Silbersignal bei einer Bindungsenergie von 369,4 eV, welche typisch für den Ag3d5/2-Übergang bei Silbrenanopartikeln ist,^[229] gemessen werden. Weitere Beiträge zu diesem Spektrum lieferten eine Silberoxidverbindung bei 368.3 eV sowie die korrespondierenden Peaks der Ag3d3/2-Übergänge bei etwa 6 eV höheren Bindungsenergien. Die Messung einer Gold-Referenzprobe (Abb. 4.6.15, links unten) zeigte, dass die Au4f-Peaks in einem Bindungsenergiebereich zwischen 75 und 95 eV zu erwarten wären. Bei der Messung der Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel konnte in diesem Energiebereich kein Signal detektiert werden. Diese Messungen deuten auf geschlossene Silberhüllen sowie auf die Abwesenheit unbedeckter Goldkerne hin.

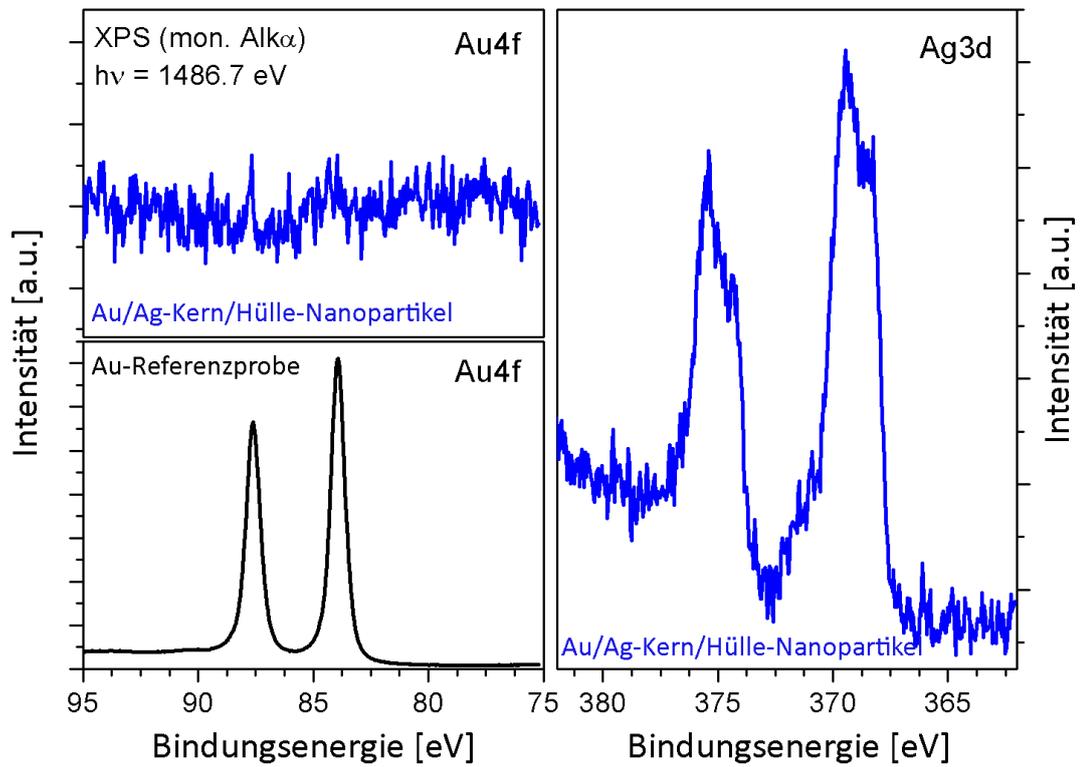


Abb. 4.6.15: XPS-Detailspektren einer Au/Ag-Kern/Hülle-Partikelprobe in den Bindungsenergiebereichen der Au4f und Ag3d-Übergänge (blaue Linien). Die Au4f-Peaks liegen in einem Bindungsenergiebereich zwischen 75 und 95 eV, wie am Beispiel der Au-Referenzprobe gezeigt (schwarze Linie). Die XPS-Analysen der Kern/Hülle-Partikel zeigten in diesem Energiebereich kein Signal, woraus auf geschlossene Silberhüllen und auf die Abwesenheit unbedeckter Gold-Kern-Partikel rückgeschlossen werden kann.

5. Schlussfolgerungen

Das Ziel der Arbeit bestand darin, zu untersuchen, ob eine präzise Einstellbarkeit der physikalischen Eigenschaften verschiedener Edelmetallnanopartikelsysteme während deren Synthese im Mikrofluidsegment-basierten Durchflusssystem realisierbar ist. Besondere Bedeutung lag auf der Durchstimmbarekeit der spektralen Lage der Plasmonenresonanzwellenlänge in einem möglichst weiten Wellenlängenbereich. Weiterhin sollte der Nachweis der vorteilhaften Syntheseführung mithilfe des gewählten Verfahrens anhand von Optimierung der Ensembleeigenschaften der ausgewählten Nanopartikelsysteme erbracht werden.

Die verfahrenstechnische Grundlage der im Rahmen dieser Dissertation angestellten Experimente war die Syntheseführung im Mikrodurchflusssystem unter Verwendung kontinuierlicher Fluidströme zur Erzeugung einer heterogenen flüssig-flüssig Zweiphasenströmung.

Wegen der verschiedenen experimentellen Ansprüche und zur Erhaltung der Möglichkeit, den Reaktoraufbau leicht den Anforderungen der jeweiligen Synthese anzupassen, wurde die Segmenterzeugung in Standard-PEEK-Fluidverbindern und der Segmenttransport in PTFE- oder (PFA-/FEP)-Schläuchen durchgeführt. Die hydrophobe Oberfläche der perfluorierten Polymere der Reaktorschläuche unterband Wechselwirkungen zwischen den wässrigen, segmentierten, kolloidalen Lösungen und der Reaktorwand und verhinderte eine Wandinduzierte Keimbildung und eine Zusetzung des Reaktionskanals durch Materialablagerungen. Vorexperimente mit Farbstofflösungen sowie die hohe Regularität und Reproduzierbarkeit der kombinatorischen Nanopartikelsynthesen zeigten, dass mit Hilfe des konzipierten Durchflusssystems eine präzise Einstellung der Konzentrationsverhältnisse im Mikrofluidsegment realisierbar ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die zur Nanopartikelsynthese eingesetzten Mikrofluidsegmentsequenzen aus verschiedenen Gründen vorteilhaft für die Führung der schnell ablauf-

fenden Redoxreaktionen während der Nanopartikelformierung waren. Bei regelmäßiger Kompartimentierung der wässrigen Reaktandenlösungen im organischen Trägerstrom war die resultierende Teilchengrößenverteilung der Nanopartikelsysteme keiner Verweilzeitverteilung durch die laminare Flusscharakteristik unterworfen. Die durch Grenzflächenreibung hervorgerufene segmentinterne Konvektion führte zu einer effektiven Durchmischung der Reaktandenlösungen, welche durch das Anlegen hoher Gesamtflussraten noch beschleunigt werden konnte. Die segmentinterne Konvektion bewirkte im Prozess der Nanopartikelentstehung durch einen raschen Abbau von Konzentrationsgradienten nach der Zugabe einer Reaktandenlösung eine Verkleinerung des zeitlichen Intervalls der Nukleationsphase, führte aufgrund effektiver Eduktmischung zu homogener Materialabscheidung und im Resultat zu Nanopartikeln mit deutlich schmalere Verteilungsbreiten im Vergleich zu den Eigenschaften der Produktpartikel herkömmlicher Verfahren, hergestellt unter denselben chemischen Bedingungen.

Während die Mischzeiten bei den konventionellen Vergleichsverfahren etwa in der Größenordnung von 100 ms lagen, können für die Mischzeiten im Fluidsegment bei hohen Flussraten Werte im Bereich weniger Millisekunden angenommen werden. Bei einer Gesamtflussrate von 6 mL/min beträgt die Dauer der Zugabe einer weiteren Eduktlösung in ein Mikrofluidsegment mit einer Länge von 1 mm ca. 2 ms. Für das Zeitintervall zwischen Beginn der Zuführung und homogener Durchmischung kann eine Dauer von etwa 4 ms angenommen werden. Die Mischzeiten sollten bei jeder Syntheseführung kleiner als die Zeitkonstante der Reaktion sein. Polte et al. beobachteten, dass bei der Goldnanopartikelsynthese mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel bereits 200 ms nach Zugabe des Reduktionsmittels das gesamte eingesetzte Gold in Form von Au_0 vorlag.^[213] Die aufgrund dieser kurzen Mischzeiten resultierende besondere Eignung der segmentbasierten Durchflusssynthese zur Herstellung homogener Nanopartikelensembles konnte bei den Synthesen von einkristallinen Goldnanokuben, Silbernanodreiecksprismen und Au/Ag-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln erfolgreich bewiesen werden. Durch die schnelle, segmentinterne Durchmischung konnten klare Verbesserungen der Ensembleigenschaften von Au- und Ag-*seed*-Nanopartikeln, Au/Ag-Kern/Hülle- und Kern/Doppelhüllennanopartikeln sowie Silbernanodreiecksprismen erreicht werden. Die optimale Reaktandendurchmischung verhalf weiterhin zur Unterdrückung unerwünschter Partikelaggregation, welche im Besonderen bei der Synthese der Silber-*seed*-

Nanopartikel zu beobachten war. Sowohl Gold- als auch Silber-*seed*-Nanopartikel zeigten kleinere mittlere Teilchendurchmesser und schmalere Halbwertsbreiten der Teilchengrößenverteilungsspektren. Das auf einer zeitkritischen Zugabe der Metallsalzlösung basierende, konventionelle Syntheseprotokoll zur Herstellung der Silbernanodreiecksprismen konnte ohne weitere Berücksichtigung der im konventionellen Verfahren notwendigen, langsamen Silbernitratzugabe in das segmentbasierte Durchflussverfahren übertragen werden. Die bei Eduktzugabe auftretenden, lokalen Konzentrationsgradienten wurden im Fluidsegment durch die effiziente Durchmischung rasch ausgeglichen.

Das vorgestellte Verfahren zur kombinatorischen Variation der Reaktandenkonzentrationen während der Mikrodurchflusssynthese in wohladressierbaren Mikrofluidsegmentsequenzen ermöglichte in Verbindung mit optischer *in-situ*-Analyse bei einem gleichzeitig minimalen Verbrauch an Chemikalien zweidimensionale Parameterstudien, die die exakte Einstellung der physikalischen Eigenschaften verschiedener Nanopartikelsysteme sowie eine Optimierung der Nanopartikelsynthese hinsichtlich der Homogenität von Partikelform und -größe erlaubten. Die Experimente zur kombinatorischen Nanopartikelsynthese zeigten, dass automatisierte Untersuchungen zur Synthese von Silbernanodreiecksprismen und Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln in Mikrofluidsegmentsequenzen durch eine große Anzahl extrem reduzierter experimenteller Volumina sowie unter reproduzierbaren chemischen und fluidischen Bedingungen realisierbar waren. Das elektronisch gesteuerte, bis in den einstelligen Mikroliterbereich präzise dosierende Spritzenpumpensystem eignete sich sowohl für die automatisierte Variation der Eduktflussraten unter Einstellung eines linear/linaren als auch eines linear/logarithmischen Flussratenverlaufs. Die Änderungen der Eigenschaften der synthetisierten Nanopartikellösungen durch die über die Flussratenverhältnisse eingestellten Änderungen der Eduktkonzentrationsverhältnisse konnten *in situ* spektralphotometrisch überwacht und elektronisch aufgezeichnet werden.

Die gezielten Variationen der *seed*-Nanopartikeldichte und der Metallsalzkonzentration, die zur Ausbildung klar unterscheidbarer Silbernanoprismenensembles führten, wurden mithilfe eines doppelt-linearen, programmierten Flussratenverlaufs umgesetzt. Die spektrale Lage der Hauptdipolmode der Nanoprismenlösungen konnte im optischen Spektrum in einem Wellenlängenbereich zwischen 550 und 900 nm mit großer Genauigkeit eingestellt werden. DCS- und REM-Messungen bestätigten schmale Teilchengrößenverteilungen sowie

hohe Ausbeuten an gewünschter Form für alle untersuchten kombinatorischen Stufen. REM-Analysen ergaben, dass Nanoprismen mit Kantenlängen zwischen 40 und 180 nm im Verlauf eines einzigen mikrofluidischen Durchflussexperiments hergestellt werden konnten.

In Experimenten mit verschiedenen initialen Anzahlichten an Goldnanopartikeln konnten zusammenfassend Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel mit stets konstantem Kerndurchmesser und Silberhüllendicken zwischen 1,1 und 22 nm erreicht werden. DCS-Analysen zeigten, dass die Hüllendicken in diesem Wertebereich bei gleichzeitig sehr schmalen Teilchengrößenverteilungen in kleinen Abstufungen präzise eingestellt werden können. REM-Analysen bestätigten regelmäßige Teilchenensembles. Der Kern/Hülle-Charakter der Nanopartikel wurde mithilfe von HR-TEM und EDX-Analysen bestätigt. XPS-Analysen an Kern/Hülle-Partikeln mit Silberhüllendicken von 5 nm zeigten geschlossene Hüllen sowie die Abwesenheit residualer Goldkerne im Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikelensemble. In Experimenten mit hoher initialer Kernpartikeldichte wurden Bedingungen gefunden, bei denen der optische Beitrag des Goldkerns bei 500 nm aufgrund sehr dünner Silberhüllen im Extinktionsspektrum der Kern/Hülle-Partikel sichtbar ist. Diese experimentellen Befunde konnten für sehr dünne Silberhüllen durch Modellrechnungen bestätigt werden.

Die Resultate der kombinatorischen Experimente wurden durch nachträgliches, kontinuierliches Fördern der Fluidströme mit den manuell eingestellten fluidischen Parametern ausgewählter kombinatorischer Stufen überprüft. Diese Experimente bestätigten die gute Reproduzierbarkeit der segmentbasierten Durchflusssynthese von Silbernanodreiecksprismen und Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln.

Durch zeitaufgelöste, spektralphotometrische Überwachung der Reaktion von Silbernanodreiecksprismen in kolloidaler Lösung mit Rhodanidionen konnte festgestellt werden, dass die langwellige Absorptionsbande der Hauptdipolmode der Nanoprismen einen Abbau mit etwa der selben Rate erfährt, mit der eine scharfe Plasmonenmode bei 410 nm, welche typisch für kolloidale Lösungen von sphärischen Silbernanopartikeln ist, anwächst. Die beobachtete Reaktionskinetik entsprach eher der Charakteristik einer Isomerisierung, statt einer Oberflächenreaktion an einem Festkörper in Verbindung mit eventuellem Materialabtrag. Die Ausbildung isosbestischer Punkte in den Verläufen der zeitaufgelösten Entwicklung der Absorptionsspektren bei mehreren KSCN-Konzentrationen bestätigte diese Interpretation.

Die deutliche Abhängigkeit der Reaktionsrate von der KSCN-Konzentration wies auf eine kinetische Kontrolle der Destabilisierung der Nanodreiecksprismen hin. Die experimentellen Befunde führten zur Schlussfolgerung, dass die Formtransformation der Silbernanoprismen zu kompakten Partikeln durch Desorption des polyanionischen Ligands PSSS initiiert wird, welcher in einem Verdrängungsprozess aufgrund der hohen Oberflächenaffinität von SCN^- von der Silberprismenoberfläche entfernt wird. Diese Interpretation führt zur Annahme, dass der Energiebedarf, der zur Aufrechterhaltung der vergrößerten Oberfläche und somit zur Form der Silbernanodreiecksprismen notwendig ist, durch die elektrostatische Wechselwirkung mit einem oder wenigen PSSS-Makromolekülen gedeckt wird. Eine Desorption des Ligands führt zur schnellen Relaxation des Nanoprismas in eine energetisch günstigere, kompakte Form. Solche Untersuchungen, die auf einer zeitaufgelösten Analyse der Änderung der optischen Antwort der Teilchenensembles beruhen, liefern erst unter Verwendung von Nanopartikeldispersionen mit einheitlichen individuellen Nanopartikeln reproduzierbare und klar interpretierbare Ergebnisse.

Die Experimente an den ausgewählten Nanopartikelsystemen zeigen, dass die Syntheseführung in Mikrofluidsegmentsequenzen bei schnell ablaufenden Reaktionen empfehlenswert ist. Eine schnelle, automatisierte Variation der Reaktionsparameter eignet sich zum Finden optimaler Reaktionsbedingungen zur Synthese von Nanomaterialien mit gezielt einstellbaren Eigenschaften. Es kann erwartet werden, dass, dank der hohen Präzision der Methode und der Möglichkeit zur automatisierten Syntheseführung in Verbindung mit einer mehrdimensionalen kombinatorischen Parametervariation, das segmentbasierte Mikrofluidflussverfahren, auch aufgrund der energie-, zeit- und materialeffektiven Arbeitsweise, bei der zukünftigen Entwicklung von Nanostrukturen mit gezielten Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Schlüsselposition einnehmen wird. Neben der *in-situ*-Untersuchung von Konzentrationsräumen in zwei oder mehr Dimensionen können mithilfe des vorgestellten Verfahrens auch die Einflüsse weiterer Prozessparameter studiert werden, wie der Einfluss verschiedener Effektoren, Änderungen der Reaktionstemperatur oder Änderungen der Verweilzeit zwischen kritischen Prozessstufen durch Änderungen der Gesamtflussrate. Diese sich bietenden Möglichkeiten können die Entwicklung von weiteren formanisotropen oder zusammengesetzten Partikeln rasch vorantreiben.

Entsprechend den Schlussfolgerungen aus den experimentellen Befunden ergeben sich die dieser Dissertationsschrift zugrundeliegenden Thesen wie folgt:

5.1 Thesen

- Ein Mikrodurchflusssystem mit modularem Aufbau, bestehend aus einem präzise arbeitenden Spritzenpumpensystem, PTFE- und PFA-Schlauchmaterial, PEEK-Fluidverbindern, Durchfluss-Heiz- und Kühlelementen, sowie einer optischen Detektionsstrecke zur Segmentanalyse, genügt den Anforderungen der reproduzierbaren Mikrofluidsegment-basierten Nanopartikelsynthese.
- Unter konstanten fluidischen Bedingungen verläuft die Zugabe von Reaktandenlösungen in zuvor geformte Fluidsegmente regelmäßig und reproduzierbar.
- Die segmentinterne Konvektion führt zu einer optimalen Durchmischung der Edukte und einem raschen Abbau von Konzentrationsgradienten nach Zugabe einer Eduktlösung.
- Durch die effiziente Durchmischung ist das Zeitintervall der Nukleationsphase während der Nanopartikelsynthese im Fluidsegment kürzer als im konventionellen Verfahren.
- Das Nanopartikelwachstum auf zuvor gebildeten Keimen erfolgt im bewegten Fluidsegment aufgrund der effektiven, segmentinternen Durchmischung regelmäßiger als im konventionellen Syntheseverfahren.
- Aus homogenen Segmentsequenzen mit gleichen Segmentlängen und Segmentabständen entstehen homogene Nanopartikelensembles mit homogenen physikalischen Eigenschaften.
- Über die Flussratenverhältnisse der individuellen Eduktströme können die Konzentrationsverhältnisse in den Fluidsegmenten angepasst werden. Dieses Verfahren gelingt für mindestens 4 gleichzeitig geförderte Reaktandenströme mit guter Reproduzierbarkeit.
- Eine Änderung der Konzentrationsverhältnisse im Mikrofluidsegment führt zur Ausbildung eines Nanopartikelensembles mit geänderten physikalischen Eigenschaften. Diese Änderungen lassen sich *in situ* durch eine Mikrodurchflussanordnung spektral-photometrisch verfolgen und aufzeichnen.

-
- Die Synthesen von Gold- und Silberkristallisationskeimen durch Reduktion der entsprechenden Metallsalzlösungen mit Natriumborhydrid werden im segmentbasierten Mikrodurchflussverfahren mit vorteilhaften Auswirkungen auf die Ensembleeigenschaften geführt. So können für mikrofluidisch hergestellte Gold- oder Silber-*seed*-Nanopartikel sowohl kleinere mittlere Teilchendurchmesser als auch geringere Halbwertsbreiten der Teilchengrößenverteilungen erwartet werden.
 - Eine Abscheidung einer alternierenden, binär zusammengesetzten Silber/Gold-Hüllenstruktur auf Goldkernen gelingt im segmentbasierten Durchflussverfahren mit hoher Reproduzierbarkeit unter Ausbildung geschlossener äußerer Hüllen.
 - Die Dicke der Silberhülle kann mithilfe der segmentbasierten Mikrodurchflusssynthese von Gold/Silber-Kern/Hülle-Partikeln bis in den unteren einstelligen Nanometerbereich mit einer Genauigkeit von 0,5 nm – dies entspricht etwa der Dicke von zwei Atomlagen – eingestellt werden.
 - Das Aspektverhältnis von Silbernanoprismen kann während der segmentbasierten Mikrodurchflusssynthese durch Variation der Eduktflussraten zwischen 1:5 und 1:45 variiert werden. Daraus folgt direkt die Möglichkeit zur präzisen Einstellung der spektralen Lage der Plasmonenresonanzwellenlänge im Bereich zwischen 520 und 900 nm.
 - Die lateral ausgedehnte Form der Silbernanodreiecksprismen wird durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und einem oder wenigen polyanionischen Makromolekülen aufrechterhalten.
 - Eine Desorption des Ligands von der Nanoprismenoberfläche durch gezielte Verdrängung mit Rhodanidionen führt zur raschen Formtransformation des Dreiecksprismas zur Kugel.
 - Der Transformationsprozess der Silbernanodreiecksprismen entspricht eher der Charakteristik einer molekularen Umwandlung im Sinne einer Isomerisierung als einem sukzessiven Abtransport von Material, der schrittweise zu einer Formänderung der Nanopartikel führt.

6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Wagner, "Goldnanopartikel - Mikroreaktionstechnische Synthese und Schadstofftransportwirkung," *Dissertation, TU Ilmenau*, **2007**.
- [2] H.L. Wu, C.H. Kuo, M.H. Huang, "Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures", *Langmuir*, 26, **2010**, 12307-12313.
- [3] D. Aherne, D.M. Ledwith, M. Gara, J.M. Kelly, "Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature", *Adv Funct Mater*, 18, **2008**, 2005-2016.
- [4] B. Rodriguez-Gonzalez, A. Burrows, M. Watanabe, C.J. Kiely, L.M. Liz-Marzan, "Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties", *J Mater Chem*, 15, **2005**, 1755-1759.
- [5] E. Schöll, "Was ist Nanotechnologie", <http://wwwnlds.physik.tu-berlin.de/abstracts/sch05.pdf>, zuletzt aufgerufen am 01.05.2014.
- [6] <http://www.zeit.de/2013/45/nanotechnologie-umsatz-nutzen-schaden>, zuletzt aufgerufen am 11.5. 2014.
- [7] <http://www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php>, zuletzt aufgerufen am 11.5. 2014.
- [8] http://www.bmbf.de/pub/aktionsplan_nanotechnologie.pdf, zuletzt aufgerufen am 11.5.2014.
- [9] G.A. Silva, "Introduction to nanotechnology and its applications to medicine", *Surg Neurol*, 61, **2004**, 216-220.
- [10] W. Eisenberg, "Naturwissenschaftliche und technische Systeme im Fokus von Fremd- und Selbstorganisation", *Leipziger Universitätsverlag*, **2007**.

- [11] U.H.F. Bunz, V.M. Rotello, "Gold Nanoparticle-Fluorophore Complexes: Sensitive and Discerning "Noses" for Biosystems Sensing", *Angew Chem Int Edit*, 49, **2010**, 3268-3279.
- [12] Y.Y. Li, H.J. Schluesener, S.Q. Xu, "Gold nanoparticle-based biosensors", *Gold Bull*, 43, **2010**, 29-41.
- [13] J.L. Wang, H.S. Zhou, "Aptamer-based Au nanoparticles-enhanced surface plasmon resonance detection of small molecules", *Anal Chem*, 80, **2008**, 7174-7178.
- [14] L. Wu, Z.Y. Wang, S.F. Zong, Z. Huang, P.Y. Zhang, Y.P. Cui, "A SERS-based immunoassay with highly increased sensitivity using gold/silver core-shell nanorods", *Biosens Bioelectron*, 38, **2012**, 94-99.
- [15] http://www.bmbf.de/pub/nanoDE-Report_2011.pdf, "Formulierung DIN SPEC 1121 „Nanotechnologien – Terminologie und Begriffe für Nanoobjekte – Nanopartikel, Nanofaser und Nanoplättchen“, (ISO/TS 27687:2008); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 27687:2009", *zuletzt aufgerufen am 11.5.2014*.
- [16] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, L.E. Brus, "Luminescence Properties of Cdse Quantum Crystallites - Resonance between Interior and Surface Localized States", *J Chem Phys*, 96, **1992**, 946-954.
- [17] E. Roduner, "Size matters: why nanomaterials are different", *Chem Soc Rev*, 35, **2006**, 583-592.
- [18] L.S. Li, J.T. Hu, W.D. Yang, A.P. Alivisatos, "Band gap variation of size- and shape-controlled colloidal CdSe quantum rods", *Nano Lett*, 1, **2001**, 349-351.
- [19] S.V. Gaponenko, "Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals", *Cambridge University Press*, **1998**.
- [20] P. Alivisatos, "The use of nanocrystals in biological detection", *Nat Biotechnol*, 22, **2004**, 47-52.
- [21] T. Saitoh, S. Minagawa, "Multicolor Light-Emitting Diodes with Double Junction Structure", *Ieee T Electron Dev*, Ed22, **1975**, 29-32.
- [22] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos, "Light-Emitting-Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer", *Nature*, 370, **1994**, 354-357.

-
- [23] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi, "Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing", *Nat Mater*, 4, **2005**, 435-446.
- [24] M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris, L.E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals", *Nature*, 383, **1996**, 802-804.
- [25] A.L. Efros, M. Rosen, "Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot", *Phys Rev Lett*, 78, **1997**, 1110-1113.
- [26] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals", *J Phys Chem-Us*, 100, **1996**, 468-471.
- [27] C.H. Worner, S. Romero, P.M. Hazzledine, "Extension of Gladman Model for Abnormal Grain-Growth", *J Mater Res*, 6, **1991**, 1773-1778.
- [28] K. Lucke, R. Brandt, G. Abbruzzese, "Normal and abnormal grain growth as transient phenomena", *Interface Sci*, 6, **1998**, 67-76.
- [29] A.G. Hans Mollet, "Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen.", *John Wiley & Sons*, **2009**.
- [30] <http://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-gold-colloids>, zuletzt aufgerufen am 11.5. 2014.
- [31] <ftp://data.cc-nanochem.de/AG060523/Mende.pdf>, zuletzt aufgerufen am 11.7.2014.
- [32] D. Batani, T. Vinci, D. Bleiner, "Laser-ablation and induced nanoparticle synthesis", *Laser Part Beams*, 32, **2014**, 1-7.
- [33] S. Barcikowski, A. Hahn, A.V. Kabashin, B.N. Chichkov, "Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water", *Appl Phys a-Mater*, 87, **2007**, 47-55.
- [34] M. Brikas, S. Barcikowski, B. Chichkov, G. Raciukaitis, "Production of Nanoparticles with High Repetition Rate Picosecond Laser", *J Laser Micro Nanoen*, 2, **2007**, 230-233.
- [35] A.M. Brito-Silva, L.A. Gomez, C.B. de Araujo, A. Galembeck, "Laser Ablated Silver Nanoparticles with Nearly the Same Size in Different Carrier Media", *J Nanomater*, **2010**.
- [36] S. Barcikowski, G. Compagnini, "Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids", *Phys Chem Chem Phys*, 15, **2013**, 3022-3026.

- [37] A. Hahn, S. Barcikowski, "Production of Bioactive Nanomaterial Using Laser Generated Nanoparticles", *J Laser Micro Nanoen*, 4, **2009**, 51-54.
- [38] S. Petersen, J. Jakobi, S. Barcikowski, "In situ bioconjugation-Novel laser based approach to pure nanoparticle-conjugates", *Appl Surf Sci*, 255, **2009**, 5435-5438.
- [39] P.V. Kazakevich, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, D. Starikov, A. Bensaoula, "Formation of core-shell nanoparticles by laser ablation of copper and brass in liquids", *Solid State Phenomen*, 106, **2005**, 23-26.
- [40] T.B. Hur, T.X. Phuoc, M.K. Chyu, V.N. Romanov, "Applications of pulsed laser ablation for enhanced gold nanofluids", *J Appl Phys*, 112, **2012**, article no. 063113.
- [41] D.E. Rosner, "Flame synthesis of valuable nanoparticles: Recent progress/current needs in areas of rate laws, population dynamics, and characterization", *Ind Eng Chem Res*, 44, **2005**, 6045-6055.
- [42] H. Wiggers, "Novel Material Properties Based on Flame-synthesized Nanomaterials", *Kona Powder Part J*, **2009**, 186-194.
- [43] N. Kumar, V.K. Komarala, V. Dutta, "In-situ synthesis of Au-CdS plasmonic photocatalyst by continuous spray pyrolysis and its visible light photocatalysis", *Chem Eng J*, 236, **2014**, 66-74.
- [44] N. Kumar, F. Alam, V. Dutta, "Deposition of Ag and Au-Ag alloy nanoparticle films by spray pyrolysis technique with tuned plasmonic properties", *J Alloy Compd*, 585, **2014**, 312-317.
- [45] N. Kumar, V.K. Komarala, V. Dutta, "Deposition of gold nanoparticle films using spray pyrolysis technique: Tunability of SPR band by electric field", *Phys Status Solidi-R*, 6, **2012**, 406-408.
- [46] R.G. Parkhomenko, A.I. Plekhanov, A.S. Kuchyanov, S.V. Trubin, B.M. Kuchumov, I.K. Igumenov, "Gold nanostructure formation in the photonic crystal matrix by means of MOCVD technique", *Surf Coat Tech*, 230, **2013**, 279-283.
- [47] A. Rezaee, K.K.H. Wong, T. Manifar, S. Mittler, "Octadecyltrichlorosilane (OTS): a resist for OMCVD gold nanoparticle growth", *Surf Interface Anal*, 41, **2009**, 615-623.
- [48] S. Bharathi, O. Lev, "Direct synthesis of gold nanodispersions in sol-gel derived silicate sols, gels and films", *Chem Commun*, **1997**, 2303-2304.

-
- [49] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, "Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ thin films", *J Am Ceram Soc*, 83, **2000**, 2385-2393.
- [50] D. Buso, M. Guglielmi, A. Martucci, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, M.L. Post, "Growth of cookie-like Au/NiO nanoparticles in SiO₂ sol-gel films and their optical gas sensing properties", *Cryst Growth Des*, 8, **2008**, 744-749.
- [51] P.D. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, "Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods", *J Am Chem Soc*, 125, **2003**, 14539-14548.
- [52] B. Ellis, W.H. Kan, W.R.M. Makahnouk, L.F. Nazar, "Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO₄", *J Mater Chem*, 17, **2007**, 3248-3254.
- [53] J.N. Nian, H.S. Teng, "Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor", *J Phys Chem B*, 110, **2006**, 4193-4198.
- [54] X.D. Wang, T. Dornom, M. Blackford, R.A. Caruso, "Solvothermal synthesis and photocatalytic application of porous Au/TiO₂ nanocomposites", *J Mater Chem*, 22, **2012**, 11701-11710.
- [55] S. Li, G.A. Gross, P.M. Gunther, J.M. Kohler, "Hydrothermal micro continuous-flow synthesis of spherical, cylinder-, star- and flower-like ZnO microparticles", *Chem Eng J*, 167, **2011**, 681-687.
- [56] R.C. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms", *Science*, 294, **2001**, 1901-1903.
- [57] K.L. McGilvray, C. Fasciani, C.J. Bueno-Alejo, R. Schwartz-Narbonne, J.C. Scaiano, "Photochemical Strategies for the Seed-Mediated Growth of Gold and Gold-Silver Nanoparticles", *Langmuir*, 28, **2012**, 16148-16155.
- [58] J.W. Sheng, "Photo-induced and controlled synthesis of silver nanocluster in soda-lime silicate glass", *Int J Hydrogen Energ*, 32, **2007**, 2602-2605.
- [59] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, "Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism", *J Photoch Photobio C*, 10, **2009**, 33-56.
- [60] Y.N. Xia, Y.J. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?", *Angew Chem Int Edit*, 48, **2009**, 60-103.
- [61] C. Wang, J. Irudayaraj, "Gold Nanorod Probes for the Detection of Multiple Pathogens", *Small*, 4, **2008**, 2204-2208.

- [62] G.J. Nusz, A.C. Curry, S.M. Marinakos, A. Wax, A. Chilkoti, "Rational Selection of Gold Nanorod Geometry for Label-Free Plasmonic Biosensors", *Acs Nano*, 3, **2009**, 795-806.
- [63] H.W. Huang, C.R. Tang, Y.L. Zeng, X.Y. Yu, B. Liao, X.D. Xia, P.G. Yi, P.K. Chu, "Label-free optical biosensor based on localized surface plasmon resonance of immobilized gold nanorods", *Colloid Surface B*, 71, **2009**, 96-101.
- [64] Z.F. Ma, T. Ding, "Bioconjugates of Glucose Oxidase and Gold Nanorods Based on Electrostatic Interaction with Enhanced Thermostability", *Nanoscale Res Lett*, 4, **2009**, 1236-1240.
- [65] K. Risveden, K.A. Dick, S. Bhand, P. Rydberg, L. Samuelson, B. Danielsson, "Branched nanotrees with immobilized acetylcholine esterase for nanobiosensor applications", *Nanotechnology*, 21, **2010**, article no. 055102.
- [66] K. Honda, H. Kawazumi, N. Nakashima, Y. Niidome, "Label-free Biosensor Using Polyion-modified Gold Nanorods Adsorbed on a Glass Substrate", *Chem Lett*, 39, **2010**, 992-993.
- [67] J.Y. Chen, B. Wiley, Z.Y. Li, D. Campbell, F. Saeki, H. Cang, L. Au, J. Lee, X.D. Li, Y.N. Xia, "Gold nanocages: Engineering their structure for biomedical applications", *Adv Mater*, 17, **2005**, 2255-2261.
- [68] B. Wiley, Y.G. Sun, J.Y. Chen, H. Cang, Z.Y. Li, X.D. Li, Y.N. Xia, "Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures", *Mrs Bull*, 30, **2005**, 356-361.
- [69] J. Chen, F. Saeki, B.J. Wiley, H. Cang, M.J. Cobb, Z.Y. Li, L. Au, H. Zhang, M.B. Kimmey, X.D. Li, Y.N. Xia, "Gold nanocages: Bioconjugation and their potential use as optical imaging contrast agents", *Nano Lett*, 5, **2005**, 473-477.
- [70] J.Y. Chen, B. Wiley, J. McLellan, Y.J. Xiong, Z.Y. Li, Y.N. Xia, "Optical properties of Pd-Ag and Pt-Ag nanoboxes synthesized via galvanic replacement reactions", *Nano Lett*, 5, **2005**, 2058-2062.
- [71] S. Shukla, A. Priscilla, M. Banerjee, R.R. Bhonde, J. Ghatak, P.V. Satyam, M. Sastry, "Porous gold nanospheres by controlled transmetalation reaction: A novel material for application in cell imaging", *Chem Mater*, 17, **2005**, 5000-5005.
- [72] Y.C. Liu, S.J. Yang, "Improved surface-enhanced Raman scattering based on Ag-Au bimetal prepared by galvanic replacement reactions", *Electrochim Acta*, 52, **2007**, 1925-1931.
- [73] C.M. Copley, L. Au, J.Y. Chen, Y.N. Xia, "Targeting gold nanocages to cancer cells for photothermal destruction and drug delivery", *Expert Opin Drug Del*, 7, **2010**, 577-587.

-
- [74] R.L. Atkinson, M. Zhang, P. Diagaradjane, S. Peddibhotla, A. Contreras, S.G. Hilsenbeck, W.A. Woodward, S. Krishnan, J.C. Chang, J.M. Rosen, "Thermal Enhancement with Optically Activated Gold Nanoshells Sensitizes Breast Cancer Stem Cells to Radiation Therapy", *Sci Transl Med*, 2, **2010**, article no. 55ra79.
- [75] G. von Maltzahn, J.H. Park, A. Agrawal, N.K. Bandaru, S.K. Das, M.J. Sailor, S.N. Bhatia, "Computationally Guided Photothermal Tumor Therapy Using Long-Circulating Gold Nanorod Antennas", *Cancer Res*, 69, **2009**, 3892-3900.
- [76] G.K. Joshi, P.J. McClory, S. Dolai, R. Sardar, "Improved localized surface plasmon resonance biosensing sensitivity based on chemically-synthesized gold nanoprisms as plasmonic transducers", *J Mater Chem*, 22, **2012**, 923-931.
- [77] G.K. Joshi, P.J. McClory, B.B. Muhoberac, A. Kumbhar, K.A. Smith, R. Sardar, "Designing Efficient Localized Surface Plasmon Resonance-Based Sensing Platforms: Optimization of Sensor Response by Controlling the Edge Length of Gold Nanoprisms", *J Phys Chem C*, 116, **2012**, 20990-21000.
- [78] E. Martinsson, M.M. Shahjamali, K. Enander, F. Boey, C. Xue, D. Aili, B. Liedberg, "Local Refractive Index Sensing Based on Edge Gold-Coated Silver Nanoprisms", *J Phys Chem C*, 117, **2013**, 23148-23154.
- [79] W.T. Lu, A.K. Singh, S.A. Khan, D. Senapati, H.T. Yu, P.C. Ray, "Gold Nano-Popcorn-Based Targeted Diagnosis, Nanotherapy Treatment, and In Situ Monitoring of Photothermal Therapy Response of Prostate Cancer Cells Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", *J Am Chem Soc*, 132, **2010**, 18103-18114.
- [80] J. Aizpurua, P. Hanarp, D.S. Sutherland, M. Kall, G.W. Bryant, F.J.G. de Abajo, "Optical properties of gold nanorings", *Phys Rev Lett*, 90, **2003**, article no. 057401.
- [81] R. Bukasov, J.S. Shumaker-Parry, "Highly tunable infrared extinction properties of gold nanocrescents", *Nano Lett*, 7, **2007**, 1113-1118.
- [82] Y. Gu, Q.Z. Li, J. Xiao, K.D. Wu, G.P. Wang, "Plasmonic metamaterials for ultrasensitive refractive index sensing at near infrared", *J Appl Phys*, 109, **2011**.
- [83] M. Muniz-Miranda, "SERS-active Ag/SiO₂ colloids: photoreduction mechanism of the silver ions and catalytic activity of the colloidal nanoparticles", *J Raman Spectrosc*, 35, **2004**, 839-842.
- [84] C.E. Talley, J.B. Jackson, C. Oubre, N.K. Grady, C.W. Hollars, S.M. Lane, T.R. Huser, P. Nordlander, N.J. Halas, "Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates", *Nano Lett*, 5, **2005**, 1569-1574.

- [85] Z.Y. Pan, J.P. Guo, "Enhanced optical absorption and electric field resonance in diabolical metal bar optical antennas", *Opt Express*, 21, **2013**, 32491-32500.
- [86] P. Bharadwaj, P. Anger, L. Novotny, "Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence", *Nanotechnology*, 18, **2007**.
- [87] E. Cubukcu, N.F. Yu, E.J. Smythe, L. Diehl, K.B. Crozier, F. Capasso, "Plasmonic Laser Antennas and Related Devices", *Ieee J Sel Top Quant*, 14, **2008**, 1448-1461.
- [88] P. Bharadwaj, R. Beams, L. Novotny, "Nanoscale spectroscopy with optical antennas", *Chem Sci*, 2, **2011**, 136-140.
- [89] E. Hao, G.C. Schatz, J.T. Hupp, "Synthesis and optical properties of anisotropic metal nanoparticles", *J Fluoresc*, 14, **2004**, 331-341.
- [90] A.J. Haes, S.L. Zou, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles", *J Phys Chem B*, 108, **2004**, 109-116.
- [91] E. Hao, G.C. Schatz, "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers", *J Chem Phys*, 120, **2004**, 357-366.
- [92] M. Fox, "Optical Properties of Solids", *Oxford University Press*, **2010**.
- [93] S.K. Dondapati, M. Ludemann, R. Muller, S. Schwieger, A. Schwemer, B. Handel, D. Kwiatkowski, M. Djiango, E. Runge, T.A. Klar, "Voltage-Induced Adsorbate Damping of Single Gold Nanorod Plasmons in Aqueous Solution", *Nano Lett*, 12, **2012**, 1247-1252.
- [94] G. Raschke, S. Brogl, A.S. Susha, A.L. Rogach, T.A. Klar, J. Feldmann, B. Fieries, N. Petkov, T. Bein, A. Nichtl, K. Kurzinger, "Gold nanoshells improve single nanoparticle molecular sensors", *Nano Lett*, 4, **2004**, 1853-1857.
- [95] J. Ding, X.L. Ren, F.Q. Tang, "Preparation and characterization of monodisperse metallodielectric composite particles", *Chinese J Inorg Chem*, 19, **2003**, 993-996.
- [96] Z. Chen, Z.L. Wang, P. Zhan, J.H. Zhang, W.Y. Zhang, H.T. Wang, N.B. Ming, "Preparation of metallodielectric composite particles with multishell structure", *Langmuir*, 20, **2004**, 3042-3046.
- [97] Y.H. Hu, J.H. Rong, Y.L. Liu, "The preparation, properties and applications of metallodielectric core-shell structure composite materials", *Prog Chem*, 17, **2005**, 994-1000.

-
- [98] Z. Chen, P. Zhan, W. Dong, Y.Y. Li, C.J. Tang, N.B. Min, Z.L. Wang, "Bottom-up fabrication approaches to novel plasmonic materials", *Chinese Sci Bull*, 55, **2010**, 2600-2607.
- [99] C.S. Levin, C. Hofmann, T.A. Ali, A.T. Kelly, E. Morosan, P. Nordlander, K.H. Whitmire, N.J. Halas, "Magnetic-Plasmonic Core-Shell Nanoparticles", *Acs Nano*, 3, **2009**, 1379-1388.
- [100] F. Pineider, C.D. Fernandez, V. Videtta, E. Carlino, A. al Hourani, F. Wilhelm, A. Rogalev, P.D. Cozzoli, P. Ghigna, C. Sangregorio, "Spin-Polarization Transfer in Colloidal Magnetic-Plasmonic Au/Iron Oxide Hetero-nanocrystals", *Acs Nano*, 7, **2013**, 857-866.
- [101] G. Park, C. Lee, D. Seo, H. Song, "Full-Color Tuning of Surface Plasmon Resonance by Compositional Variation of Au@Ag Core-Shell Nanocubes with Sulfides", *Langmuir*, 28, **2012**, 9003-9009.
- [102] A. Sanchez-Iglesias, E. Carbo-Argibay, A. Glaria, B. Rodriguez-Gonzalez, J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, "Rapid Epitaxial Growth of Ag on Au Nanoparticles: From Au Nanorods to Core-Shell Au@Ag Octahedrons", *Chem-Eur J*, 16, **2010**, 5558-5563.
- [103] X. Zhang, H. Wang, Z.H. Su, "Fabrication of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Using Polyelectrolyte Multilayers as Nanoreactors", *Langmuir*, 28, **2012**, 15705-15712.
- [104] E. Rampazzo, F. Boschi, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti, N. Zaccheroni, L. Prodi, L. Calderan, B. Rossi, S. Becchi, A. Sbarbati, "Multicolor core/shell silica nanoparticles for in vivo and ex vivo imaging", *Nanoscale*, 4, **2012**, 824-830.
- [105] A. Parracino, G.P. Gajula, A.K. di Gennaro, M.T. Neves-Petersen, J. Rafaelsen, S.B. Petersen, "Towards Nanoscale Biomedical Devices in Medicine: Biofunctional and Spectroscopic Characterization of Superparamagnetic Nanoparticles", *J Fluoresc*, 21, **2011**, 663-672.
- [106] L. Zhang, D.A. Blom, H. Wang, "Au-Cu₂O Core-Shell Nanoparticles: A Hybrid Metal-Semiconductor Heteronanostructure with Geometrically Tunable Optical Properties", *Chem Mater*, 23, **2011**, 4587-4598.
- [107] E.C. Dreaden, S. Neretina, W. Qian, M.A. El-Sayed, R.A. Hughes, J.S. Preston, P. Mascher, "Plasmonic Enhancement of Nonradiative Charge Carrier Relaxation and Proposed Effects from Enhanced Radiative Electronic Processes in Semiconductor-Gold Core-Shell Nanorod Arrays", *J Phys Chem C*, 115, **2011**, 5578-5583.
- [108] A.T. Heitsch, D.K. Smith, R.N. Patel, D. Ress, B.A. Korgel, "Multifunctional particles: Magnetic nanocrystals and gold nanorods coated with fluorescent dye-doped silica shells", *J Solid State Chem*, 181, **2008**, 1590-1599.

- [109] C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.H. Lee, J. Barton, N.J. Halas, J. West, R. Drezek, "Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer", *Technol Cancer Res T*, 3, **2004**, 33-40.
- [110] J.F. Zhou, L.J. Meng, Q.H. Lu, "Core@shell nanostructures for photothermal conversion: Tunable noble metal nanoshells on cross-linked polymer submicrospheres", *J Mater Chem*, 20, **2010**, 5493-5498.
- [111] J.F. Li, J.W. Hu, B. Ren, Z.Q. Tian, "Tuning the SERS activity of Au@Pd core-shell nanoparticles by controlling the thickness of the Pd shell", *Acta Phys-Chim Sin*, 21, **2005**, 825-828.
- [112] J.M. Koehler, A. Maerz, J. Popp, A. Knauer, I. Kraus, J. Faerber, C. Serra, "Polyacrylamid/Silver Composite Particles Produced via Microfluidic Photopolymerization for Single Particle-Based SERS Microsensorics", *Anal Chem*, 85, **2013**, 313-318.
- [113] M.L. Yola, T. Eren, N. Atar, "A novel and sensitive electrochemical DNA biosensor based on Fe@Au nanoparticles decorated graphene oxide", *Electrochim Acta*, 125, **2014**, 38-47.
- [114] P.P. Dong, Y.T. Wu, W.Y. Guo, J.W. Di, "Plasmonic Biosensor Based on Triangular Au/Ag and Au/Ag/Au Core/Shell Nanoprisms onto Indium Tin Oxide Glass", *Plasmonics*, 8, **2013**, 1577-1583.
- [115] M.S. Wong, P.J.J. Alvarez, Y.L. Fang, N. Akcin, M.O. Nutt, J.T. Miller, K.N. Heck, "Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts", *J Chem Technol Biot*, 84, **2009**, 158-166.
- [116] N. Cioffi, L. Colaianni, E. Ieva, R. Pilolli, N. Ditaranto, M.D. Angione, S. Cotrone, K. Buchholt, A.L. Spetz, L. Sabbatini, L. Torsi, "Electrosynthesis and characterization of gold nanoparticles for electronic capacitance sensing of pollutants", *Electrochim Acta*, 56, **2011**, 3713-3720.
- [117] G. Schmid, "Clusters and Colloids: From Theory to Applications", *John Wiley & Sons*, **1994**.
- [118] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, "Catalytic Activity and Structural-Analysis of Polymer-Protected Au-Pd Bimetallic Clusters Prepared by the Simultaneous Reduction of HauCl_4 and PdCl_2 ", *J Phys Chem-US*, 96, **1992**, 9927-9933.
- [119] G. Schmid, B. Corain, "Nanoparticulated gold: Syntheses, structures, electronics, and reactivities", *Eur J Inorg Chem*, **2003**, 3081-3098.
- [120] M. Köhler, W. Fritzsche, "Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques, Second Edition", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2007**.
- [121] W.A. Deheer, "The Physics of Simple Metal-Clusters - Experimental Aspects and Simple-Models", *Rev Mod Phys*, 65, **1993**, 611-676.

-
- [122] L. Abahmane, A. Knauer, J.M. Kohler, G.A. Gross, "Synthesis of polypyridine derivatives using alumina supported gold nanoparticles under micro continuous flow conditions", *Chem Eng J*, 167, **2011**, 519-526.
- [123] L. Abahmane, A. Knauer, U. Ritter, J.M. Kohler, G.A. Gross, "Heterogeneous Catalyzed Pyridine Synthesis using Montmorillonite and Nanoparticle-Impregnated Alumina in a Continuous Micro Flow System", *Chemical Engineering & Technology*, 32, **2009**, 1799-1805.
- [124] L. Abahmane, J.M. Kohler, G.A. Gross, "Gold-Nanoparticle-Catalyzed Synthesis of Propargylamines: The Traditional A(3)-Multicomponent Reaction Performed as a Two-Step Flow Process", *Chem-Eur J*, 17, **2011**, 3005-3010.
- [125] G. Schirmer, H. Delissen, D. Bouwes, "Mikroreaktoren im Wandel der Zeit", »inno« *Innovative Technik – Neue Anwendungen*, IVAM., **2009**.
- [126] <http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/lc#!recentarticles&all>, *Lab on a Chip*.
- [127] V. Paunovic, V. Ordornsky, M.F.N. D'Angelo, J.C. Schouten, T.A. Nijhuis, "Direct synthesis of hydrogen peroxide over Au-Pd catalyst in a wall-coated microchannel", *J Catal*, 309, **2014**, 325-332.
- [128] M. Damm, B. Gutmann, C.O. Kappe, "Continuous-Flow Synthesis of Adipic Acid from Cyclohexene Using Hydrogen Peroxide in High-Temperature Explosive Regimes", *Chemsuschem*, 6, **2013**, 978-982.
- [129] B. Gutmann, D. Obermayer, J.P. Roudit, D.M. Roberge, C.O. Kappe, "Safe Generation and Synthetic Utilization of Hydrazoic Acid in a Continuous Flow Reactor", *J Flow Chem*, 2, **2012**, 8-19.
- [130] C.E. Brocklehurst, H. Lehmann, L. La Vecchia, "Nitration Chemistry in Continuous Flow using Fuming Nitric Acid in a Commercially Available Flow Reactor", *Org Process Res Dev*, 15, **2011**, 1447-1453.
- [131] T.A. Nijhuis, J.Q. Chen, S.M.A. Kriescher, J.C. Schouten, "The Direct Epoxidation of Propene in the Explosive Regime in a Microreactor-A Study into the Reaction Kinetics", *Ind Eng Chem Res*, 49, **2010**, 10479-10485.
- [132] R. Becker, K. Koch, P.J. Nieuwland, F.P.J.T. Rutjes, "Flow chemistry today: practical approaches for optimisation and scale-up", *Chim Oggi*, 30, **2012**, 6-8.

- [133] K. Skowerski, S.J. Czarnocki, P. Knapkiewicz, "Tube-In-Tube Reactor as a Useful Tool for Homo- and Heterogeneous Olefin Metathesis under Continuous Flow Mode", *Chemsuschem*, 7, **2014**, 536-542.
- [134] D.B. Zhao, K.L. Ding, "Recent Advances in Asymmetric Catalysis in Flow", *Acs Catal*, 3, **2013**, 928-944.
- [135] <http://www.nordschwarzwald.ihk24.de/linkableblob/pfihk24/innovation/innovation/verbundprojekte/533408/.10./data/verbundforschungsauftrag28182-data.pdf>, zuletzt aufgerufen am 11.5.2014.
- [136] S.T. He, Y.L. Liu, M. Uehara, H. Maeda, "Continuous micro flow synthesis of ZnO nanorods with UV emissions", *Mat Sci Eng B-Solid*, 137, **2007**, 295-298.
- [137] E.M. Chan, R.A. Mathies, A.P. Alivisatos, "Size-controlled growth of CdSe nanocrystals in microfluidic reactors", *Nano Lett*, 3, **2003**, 199-201.
- [138] M. Donnet, N. Jongen, J. Lemaitre, P. Bowen, "New morphology of calcium oxalate trihydrate precipitated in a segmented flow tubular reactor", *J Mater Sci Lett*, 19, **2000**, 749-750.
- [139] S. Daniele, M.N. Ghazzal, L.G. Hubert-Pflazgraf, C. Duchamp, C. Guillard, G. Ledoux, "Preparation of nano-particles, nano composites and fibers of ZnO from an amid precursor: photocatalytic decomposition of (CH₃)₂S₂ in a continuous flow reactor", *Mat. Res. Bull.*, 41, **2006**, 2210-2218.
- [140] L. Gutierrez, L. Gomez, S. Irusta, M. Arruebo, J. Santamaria, "Comparative study of the synthesis of silica nanoparticles in micromixer-microreactor and batch reactor systems", *Chem Eng J*, 171, **2011**, 674-683.
- [141] P. He, G. Greenway, S.J. Haswell, "Microfluidic synthesis of silica nanoparticles using polyethylenimine polymers", *Chem Eng J*, 167, **2011**, 694-699.
- [142] K. Shetty, S.H. Zhao, W. Cao, U. Siriwardane, N.V. Seetala, D. Kuila, "Synthesis and characterization of non-noble nanocatalysts for hydrogen production in microreactors", *J Power Sources*, 163, **2007**, 630-636.
- [143] S.A. Khan, A. Gunther, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, "Microfluidic synthesis of colloidal silica", *Langmuir*, 20, **2004**, 8604-8611.
- [144] S. Marre, K.F. Jensen, "Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems", *Chem Soc Rev*, 39, **2010**, 1183-1202.

-
- [145] J.M. Koehler, L. Abahmane, J. Wagner, J. Albert, G. Mayer, "Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors", *Chem Eng Sci*, 63, **2008**, 5048-5055.
- [146] J.M. Koehler, M. Held, U. Hubner, J. Wagner, "Formation of Au/Ag nanoparticles in a two step micro flow-through process", *Chemical Engineering & Technology*, 30, **2007**, 347-354.
- [147] J. Wagner, T. Kirner, G. Mayer, J. Albert, J.M. Kohler, "Generation of metal nanoparticles in a microchannel reactor", *Chem Eng J*, 101, **2004**, 251-260.
- [148] J. Wagner, J.M. Kohler, "Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor", *Nano Lett*, 5, **2005**, 685-691.
- [149] M. Seo, Z.H. Nie, S.Q. Xu, M. Mok, P.C. Lewis, R. Graham, E. Kumacheva, "Continuous microfluidic reactors for polymer particles", *Langmuir*, 21, **2005**, 11614-11622.
- [150] C.A. Serra, Z.Q. Chang, "Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles", *Chemical Engineering & Technology*, 31, **2008**, 1099-1115.
- [151] A.P. Fang, B. Cathala, "Smart swelling biopolymer microparticles by a microfluidic approach Synthesis, in situ encapsulation and controlled release", *Colloid Surface B*, 82, **2011**, 81-86.
- [152] H. Zhang, E. Tumarkin, R.M.A. Sullan, G.C. Walker, E. Kumacheva, "Exploring microfluidic routes to microgels of biological polymers", *Macromol Rapid Comm*, 28, **2007**, 527-538.
- [153] Z.Q. Chang, C.A. Serra, M. Bouquey, I. Kraus, S.N. Li, J.M. Koehler, "Multiscale materials from microcontinuous-flow synthesis: ZnO and Au nanoparticle-filled uniform and homogeneous polymer microbeads", *Nanotechnology*, 21, **2010**, article no. 015605.
- [154] H.Z. Wang, X.Y. Li, M. Uehara, Y. Yamaguchi, H. Nakamura, M.P. Miyazaki, H. Shimizu, H. Maeda, "Continuous synthesis of CdSe-ZnS composite nanoparticles in a microfluidic reactor", *Chem Commun*, **2004**, 48-49.
- [155] Z.Q. Chang, G. Liu, Y.C. Tian, Z.C. Zhang, "Preparation of micron-size monodisperse poly(vinyl acetate) microspheres with gamma-rays-initiated dispersion polymerization in microreactor", *Mater Lett*, 58, **2004**, 522-524.
- [156] S. Chalal, N. Haddadine, N. Bouslah, A. Benaboura, "Preparation of Poly(acrylic acid)/silver nanocomposite by simultaneous polymerization-reduction approach for antimicrobial application", *J Polym Res*, 19, **2012**, article no. 24.

- [157] Y.G. Feng, S.H. Huang, F. Teng, "Controlled Particle Size and Synthesizing Mechanism of Microsphere of Poly(MMA-BuMA) Prepared by Emulsion Polymerization", *Polym J*, 41, **2009**, 266-271.
- [158] A. Knauer, A. Csaki, W. Fritzsche, C.A. Serra, N. Leclerc, J.M. Koehler, "Micro continuous flow-through synthesis of triangular silver nanoprisms and their incorporation in complexly composed polymer microparticles", *Chem Eng J*, 227, **2013**, 191-197.
- [159] J.M. Koehler, S. Li, A. Knauer, "Why is Micro Segmented Flow Particularly Promising for the Synthesis of Nanomaterials?", *Chemical Engineering & Technology*, 36, **2013**, 887-899.
- [160] S.H. Ryu, G.C. Park, "A droplet entrainment model based on the force balance of an interfacial wave in two-phase annular flow", *Nucl Eng Des*, 241, **2011**, 3890-3897.
- [161] Y.C. Tan, J.S. Fisher, A.I. Lee, V. Cristini, A.P. Lee, "Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting", *Lab Chip*, 4, **2004**, 292-298.
- [162] J.D. Tice, R.F. Ismagilov, B. Zheng, "Forming droplets in microfluidic channels with alternating composition and application to indexing concentrations in droplet-based assays.", *Abstr Pap Am Chem S*, 228, **2004**, U324-U324.
- [163] B. Zheng, J.D. Tice, R.F. Ismagilov, "Formation of droplets of in microfluidic channels alternating composition and applications to indexing of concentrations in droplet-based assays", *Anal Chem*, 76, **2004**, 4977-4982.
- [164] J.H. Xu, G.S. Luo, S.W. Li, G.G. Chen, "Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties", *Lab Chip*, 6, **2006**, 131-136.
- [165] Y.C. Tan, V. Cristini, A.P. Lee, "Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device", *Sensor Actuat B-Chem*, 114, **2006**, 350-356.
- [166] M. De Menech, "Modeling of droplet breakup in a microfluidic T-shaped junction with a phase-field model", *Phys Rev E*, 73, **2006**, article no. 031505
- [167] S.K. Hsiung, C.T. Chen, G.B. Lee, "Micro-droplet formation utilizing microfluidic flow focusing and controllable moving-wall chopping techniques", *J Micromech Microeng*, 16, **2006**, 2403-2410.
- [168] G.F. Christopher, S.L. Anna, "Microfluidic methods for generating continuous droplet streams", *J Phys D Appl Phys*, 40, **2007**, R319-R336.
- [169] A. Bransky, N. Korin, M. Khoury, S. Levenberg, "A microfluidic droplet generator based on a piezoelectric actuator", *Lab Chip*, 9, **2009**, 516-520.

-
- [170] A. Gupta, S.M.S. Murshed, R. Kumar, "Droplet formation and stability of flows in a microfluidic T-junction", *Appl Phys Lett*, 94, **2009**, article no. 164107.
- [171] S. Duraiswamy, S.A. Khan, "Plasmonic Nanoshell Synthesis in Microfluidic Composite Foams", *Nano Lett*, 10, **2010**, 3757-3763.
- [172] I. Shestopalov, J.D. Tice, R.F. Ismagilov, "Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system", *Lab Chip*, 4, **2004**, 316-321.
- [173] H. Song, D.L. Chen, R.F. Ismagilov, "Reactions in droplets in microfluidic channels", *Angew Chem Int Edit*, 45, **2006**, 7336-7356.
- [174] A. Knauer, J.M. Koehler, "Screening of Nanoparticle properties in Microfluidic Syntheses", *Nanotechnology Reviews*, 3, **2014**, 5-26.
- [175] J.M. Koehler, A. Funfak, J. Cao, D. Kuersten, S. Schneider, P.M. Günther, Addressing of Concentration Spaces for Bioscreenings by Micro Segmented Flow with Microphotometric and Microfluorimetric Detection, *Springer*, **2012**.
- [176] A. Funfak, J.L. Cao, O. Wolfbeis, K. Martin, J. Koehler, "Monitoring cell cultivation in microfluidic segments by optical pH sensing with a micro flow-through fluorometer using dye-doped polymer particles", *Microchim Acta*, 164, **2009**, 279-286.
- [177] O.J. Miller, A. El Harrak, T. Mangeat, J.C. Baret, L. Frenz, B. El Debs, E. Mayot, M.L. Samuels, E.K. Rooney, P. Dieu, M. Galvan, D.R. Link, A.D. Griffiths, "High-resolution dose-response screening using droplet-based microfluidics", *P Natl Acad Sci USA*, 109, **2012**, 378-383.
- [178] C. Hoera, S. Nagl, D. Belder, "Integration fluoreszenter Temperatursensoren und resistiver Mikroheizer in mikrofluidische Durchflussreaktoren", *11. Dresdner Sensor-Symposium*, 5. Miniaturisierte analytische Verfahren, **2013**.
- [179] G. Cristobal, L. Arbouet, F. Sarrazin, D. Talaga, J.L. Bruneel, M. Joanicot, L. Servant, "On-line laser Raman spectroscopic probing of droplets engineered in microfluidic devices", *Lab Chip*, 6, **2006**, 1140-1146.
- [180] A. Marz, T. Henkel, D. Cialla, M. Schmitt, J. Popp, "Droplet formation via flow-through microdevices in Raman and surface enhanced Raman spectroscopy-concepts and applications", *Lab Chip*, 11, **2011**, 3584-3592.
- [181] K.R. Strehle, D. Cialla, P. Rosch, T. Henkel, M. Kohler, J. Popp, "A reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy approach. Online SERS measurements in a segmented microfluidic system", *Anal Chem*, 79, **2007**, 1542-1547.

- [182] A. Knauer, A. Eisenhardt, S. Krischok, J.M. Koehler, "Nanometer precise adjustment of the silver shell thickness during automated Au-Ag core-shell nanoparticle synthesis in micro fluid segment sequences", *Nanoscale*, 6, **2014**, 5230-5238.
- [183] A. Knauer, J.M. Koehler, "Screening of Multiparameter Spaces for Silver Nanoprism Synthesis by Microsegmented Flow Technique", *Chem-Ing-Tech*, 85, **2013**, 467-475.
- [184] A. Knauer, S. Schneider, F. Moeller, A. Csaki, W. Fritzsche, J.M. Koehler, "Screening of plasmonic properties of composed metal nanoparticles by combinatorial synthesis in microfluid segment sequences", *Chem Eng J*, 227, **2013**, 80-89.
- [185] J.L. Cao, D. Kuersten, S. Schneider, A. Knauer, P.M. Gunther, J.M. Koehler, "Uncovering toxicological complexity by multi-dimensional screenings in microsegmented flow: modulation of antibiotic interference by nanoparticles", *Lab Chip*, 12, **2012**, 474-484.
- [186] A. Funfak, J.L. Cao, A. Knauer, K. Martin, J.M. Koehler, "Synergistic effects of metal nanoparticles and a phenolic uncoupler using microdroplet-based two-dimensional approach", *J Environ Monitor*, 13, **2011**, 410-415.
- [187] J.L. Cao, D. Kuersten, S. Schneider, A. Knauer, K. Martin, J.M. Koehler, "A ternary toxicity study using microfluid segment technique", *Toxicol Lett*, 211, **2012**, S148-S148.
- [188] B. Liu, Z.F. Ma, K. Li, "Sculpturing Effect of Sodium Thiosulfate in Shape Transformation of Silver Nanoparticles from Triangular Nanoprisms to Hexagonal Nanoplates", *J Nanosci Nanotechno*, 11, **2011**, 5001-5006.
- [189] K.P. Charle, F. Frank, W. Schulze, "The Optical-Properties of Silver Microcrystallites in Dependence on Size and the Influence of the Matrix Environment", *Ber Bunsen Phys Chem*, 88, **1984**, 350-354.
- [190] X. Le Guevel, F.Y. Wang, O. Stranik, R. Nooney, V. Gubala, C. McDonagh, B.D. MacCraith, "Synthesis, Stabilization, and Functionalization of Silver Nanoplates for Biosensor Applications", *J Phys Chem C*, 113, **2009**, 16380-16386.
- [191] T.S. Kaminski, S. Jakiela, M.A. Czekalska, W. Postek, P. Garstecki, "Automated generation of libraries of nL droplets", *Lab Chip*, 12, **2012**, 3995-4002.
- [192] J.M. Koehler, P.M. Guenther, A. Funfak, J. Cao, A. Knauer, S. Li, S. Schneider, G.A. Gross, "From Droplets and Particles to Hierarchical Spatial Organization: Nanotechnology Challenges for Microfluidics", *J. Phys. Sci. Appl.*, 1, **2011**, 125-134.
- [193] M. Quinten, "Optical Properties of Nanoparticle Systems - Mie and Beyond", *Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA*, **2011**, 37-50.

-
- [194] M. Quinten, "The color of finely dispersed nanoparticles", *Appl Phys B-Lasers O*, 73, **2001**, 317-326.
- [195] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment", *J Phys Chem B*, 107, **2003**, 668-677.
- [196] Craig F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **1998**.
- [197] G. Raschke, "Molekulare Erkennung mit einzelnen Gold-Nanopartikeln", *Dissertation, LMU München*, **2005**.
- [198] U. Kreibig, M. Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", *Springer (Series in Materials Science)*, **1995**.
- [199] P.B. Johnson, R.W. Christie, "Optical Constants of the Noble Metals", *Phys. Rev. B*, 6, **1972**, 4370 - 4379.
- [200] C. Dahmen, "Optische und strukturelle Eigenschaften von Edelmetallnanopartikeln", *Dissertation, RWTH Aachen*, **2006**.
- [201] H. Rochholz, "Plasmonenresonanzen von sichelförmigen metallischen Nanoobjekten", *Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz*, **2005**.
- [202] J. Hubbard, "The description of collective motions in terms of many-body perturbation theory. II The correlation energy of a free-electron gas", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 243, **1957**, 336-352.
- [203] S.L. Adler, "Quantum theory of the dielectric constant in real solids", *Phys. Rev.*, 126, **1962**, 413-420.
- [204] N. Wiser, "Dielectric constant with local field effects included", *Phys. Rev.*, 129, **1963**, 62-69.
- [205] U. Kreibig, "Systems of Small Metal Particles - Optical-Properties and Their Structure Dependences", *Z Phys D Atom Mol Cl*, 3, **1986**, 239-249.
- [206] U. Kreibig, Zacharia.P, "Surface Plasma Resonances in Small Spherical Silver and Gold Particles", *Z Phys*, 231, **1970**, 128 - 143.

- [207] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sonnichsen, T.A. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, K. Kurzinger, "Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering", *Nano Lett*, **3**, **2003**, 935-938.
- [208] H. Sonntag, "Lehrbuch der Kolloidwissenschaft", *VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin* **1977**.
- [209] H. Hager, "Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, Band 2", *Springer-Verlag*, **1991**.
- [210] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, "Shape control in gold nanoparticle synthesis", *Chem Soc Rev*, **37**, **2008**, 1783-1791.
- [211] N. Ming, K. Tsukamoto, I. Sunagawa, A.A. Chernov, "Stacking-Faults as Self-Perpetuating Step Sources", *J Cryst Growth*, **91**, **1988**, 11-19.
- [212] J.M. Koehler, N. Visaveliya, A. Knauer, "Controlling Formation and Assembling of Nanoparticles by Control of Electrical Charging, Polarization, and Electrochemical Potential", *Nanotechnology Reviews*, doi: 10.1515/ntrev-2014-0006, **2014**, zur Zeit in Druck.
- [213] B. Abecassis, F. Testard, O. Spalla, P. Barboux, "Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle x-ray scattering", *Nano Lett*, **7**, **2007**, 1723-1727.
- [214] J. Polte, T.T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A.F. Thunemann, R. Kraehnert, "Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation", *J Am Chem Soc*, **132**, **2010**, 1296-1301.
- [215] J. Polte, R. Erler, A.F. Thunemann, S. Sokolov, T.T. Ahner, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, "Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution", *Acs Nano*, **4**, **2010**, 1076-1082.
- [216] F.D. Wang, V.N. Richards, S.P. Shields, W.E. Buhro, "Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth", *Chem Mater*, **26**, **2014**, 5-21.
- [217] D. Malsch, M. Kielpinski, R. Merthan, J. Albert, G. Mayer, J.M. Kohler, H. Susse, M. Stahl, T. Henkel, "mu PIV - Analysis of Taylor flow in micro channels", *Chem Eng J*, **135**, **2008**, S166-S172.
- [218] N.-M. Hwang, J.-S. Jung, D.-K. Lee, "Thermodynamics and Kinetics in the Synthesis of Monodisperse Nanoparticles", *INTECH* <http://dx.doi.org/10.5772/50324>, **2012**.

-
- [219] X.S. Kou, Z.H. Sun, Z. Yang, H.J. Chen, J.F. Wang, "Curvature-Directed Assembly of Gold Nanocubes, Nanobranches, and Nanospheres", *Langmuir*, 25, **2009**, 1692-1698.
- [220] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, "Electrochemistry of shape-controlled catalysts: Oxygen reduction reaction on cubic gold nanoparticles", *J Phys Chem C*, 111, **2007**, 14078-14083.
- [221] H.J. Chen, Z.H. Sun, W.H. Ni, K.C. Woo, H.Q. Lin, L.D. Sun, C.H. Yan, J.F. Wang, "Plasmon Coupling in Clusters Composed of Two-Dimensionally Ordered Gold Nanocubes", *Small*, 5, **2009**, 2111-2119.
- [222] A. Knauer, A. Csaki, F. Moller, C. Huhn, W. Fritzsche, J.M. Koehler, "Microsegmented Flow-Through Synthesis of Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties", *J Phys Chem C*, 116, **2012**, 9251-9258.
- [223] B. Tang, S.P. Xu, J. An, B. Zhao, W.Q. Xu, J.R. Lombardi, "Kinetic effects of halide ions on the morphological evolution of silver nanoplates", *Phys Chem Chem Phys*, 11, **2009**, 10286-10292.
- [224] A. Knauer, N. Visaveliya, J.M. Koehler, "Spontaneous transformation of polyelectrolyte-stabilized silver nanoprisms by interaction with thiocyanate", *J Colloid Interf Sci*, 394, **2013**, 78-84.
- [225] A. Knauer, A. Thete, S. Li, H. Romanus, A. Csaki, W. Fritzsche, J.M. Koehler, "Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis", *Chem Eng J*, 166, **2011**, 1164-1169.
- [226] O. Pena-Rodriguez, P. Pablo Gonzalez Perez, U. Pal, "MieLab: A Software Tool to Perform Calculations on the Scattering of Electromagnetic Waves by Multilayered Spheres", *International Journal of Spectroscopy*, **2011**, article no. 583743.
- [227] O. Pena, U. Pal, "Scattering of electromagnetic radiation by a multilayered sphere", *Comput Phys Commun*, 180, **2009**, 2348-2354.
- [228] W. Yang, "Improved recursive algorithm for light scattering by a multilayered sphere", *Appl Optics*, 42, **2003**, 1710-1720.
- [229] H.S. Shin, H.C. Choi, Y. Jung, S.B. Kim, H.J. Song, H.J. Shin, "Chemical and size effects of nanocomposites of silver and polyvinyl pyrrolidone determined by X-ray photoemission spectroscopy", *Chem Phys Lett*, 383, **2004**, 418-422.

7 Anhang

7.1 Versuchsprotokolle und ergänzende Daten

7.1.1 Goldnanokuben

7.1.1.1 *Batch*-Protokoll zur Synthese von Au-Nanokuben nach Wu/Langmuir^[2]

Die konventionelle Synthese der Goldnanokuben richtete sich nach der von Wu und Kollegen 2010 (DOI: 10.1021/la1015065) veröffentlichten, dreistufigen Verfahrensvorschrift:

Synthese der *seed*-Partikel:

Zur *seed*-Partikelsynthese wurden 0,45 mL einer 20 mM Natriumborhydridlösung einer wässrigen Lösung, die 0,25 mM HAuCl₄ und 100 mM CTAC enthält, unter Rühren zugegeben.

Wachstumsstufe 1

Es wurden:

0,32 g CTAC

9640 µL H₂O

250 µL 10 mM HAuCl₄

10 µL 10 mM NaBr

75 µL 40 mM C₆H₈O₆

vorgelegt.

In diese Reaktandenvormischung wurden 25 µL der im ersten Syntheseschritt erzeugten *seed*-Partikel dosiert.

Wachstumsstufe 2

Es wird die Reaktandenvormischung des Wachstumsschritts 2 (kursiv) wiederholt. In diese Eduktmischung werden 25 μL der in Wachstumsstufe 1 erzeugten Partikel dosiert. Die Entnahme der Partikel sollte kurz nach erstem Sichtbarwerden der Plasmonenabsorption (leichte Rotfärbung nach etwa 15 s) erfolgen. Die Zugabe in den Ansatz der Wachstumslösung 2 erfolgt rasch. Nach kurzem Schütteln bleibt die Lösung für 8 Minuten unbewegt in Ruhe.

Danach erfolgt die Zentrifugation der Partikel für 3 Minuten bei 3000 U/min. Der Überstand wird abgenommen und das Sediment in Reinstwasser redispersiert.

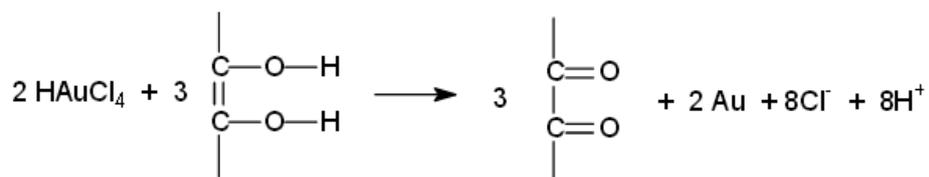
Diese Vorschrift führt zu Goldnanopartikeln mit einer überwiegend kubischen Geometrie und Kantenlängen von rund 80 nm.

Der Wachstumsschritt 2 sowie die weitere Behandlung der Partikel wurden wie beschrieben auch im Fall der mikrofluidischen Herstellung der beiden Kristallisationskeimstufen durchgeführt.

Überlegungen zu den chemischen Verhältnisse während der Synthese von Au-Nanokuben

Die Ausbildung der homogenen Gitterstruktur des Einkristalls erfordert ein langsames Partikelwachstum. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Metallabscheidung kann durch Reduktion der Reduktionsmittelkonzentration oder auch durch Verarmung der Lösung an Kristallisationskeimen erfolgen. Im Fall der Kubensynthese wurde im zweiten Wachstumsschritt die initiale *seed*-Partikeldichte um 1:160.000 reduziert.

Die Au^{3+} -Ionen der Tetrachlorogolsäure werden durch die Oxidation von Ascorbinsäure zu Au_0 reduziert:



Im 10 mL Lösungsansatz liegen 0,25 mM HAuCl_4 und 0,3 mM Ascorbinsäure vor. Stöchiometrisch wäre eine Gegenwart von mindestens 0,375 mM Ascorbinsäure erforderlich, um alle Goldionen zu Goldatomen zu reduzieren. Es bleiben nicht reduzierte Au^{3+} -Ionen in Lösung. Das Herabsenken der Menge an zugegebener Ascorbinsäure ist jedoch zur Ausbildung der kubischen Geometrie notwendig. Bei Wu *et al.* wurde gezeigt, dass die Gegenwart von 0,36 mM Ascorbinsäure bereits die Ausbildung eines Übergangsprodukts zum Trisoktaeder bewirkt.

Ein Trisoktader entsteht durch regelmäßiges Überwachsen der Ecken eines Würfels bis zur Ausbildung kristallographisch geschlossener Flächen (siehe Abb. 7.1.1.1.1).

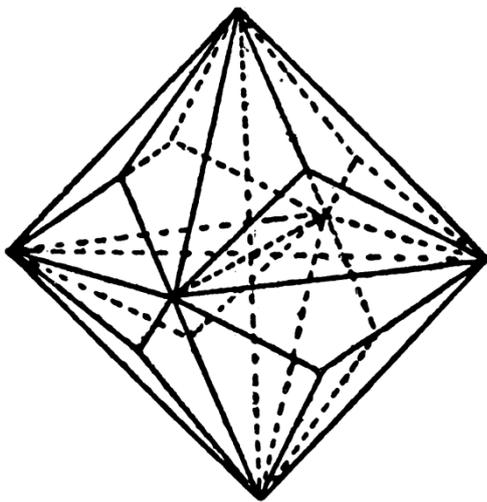


Abb. 7.1.1.1.1: Trisoktaeder

Durch Erhöhung der Ascorbinsäurekonzentration auf 0,4 mM werden entsprechend der Daten von Wu *et al.* regelmäßige Trisoktaeder in hoher Ausbeute erzielt. Die Reaktionsrate der Metallabscheidung steigt mit der Reduktionsmittelkonzentration. Dass die Ausbildung von Trisoktaedern unter den gleichen chemischen Bedingungen der Kubensynthese und nur durch leichte Erhöhung der Menge an zugegebener Ascorbinsäure stattfinden kann, bedeutet, dass im Wachstumsansatz nach Ausbildung der kubischen Form residuales Gold verbleibt. Durch Erhöhung der Reaktionszeit beginnt ein Überwachsen der Ecken der Kuben sofort nach Ausbildung der kubischen Form. Bereits 20 Minuten nach Zugabe der zweiten Kristallisationskeimlösung in den zweiten Wachstumsansatz ist die gewünschte Würfelform der Nanopartikel zu Übergangsformen und Trisoktaedern überwachsen.

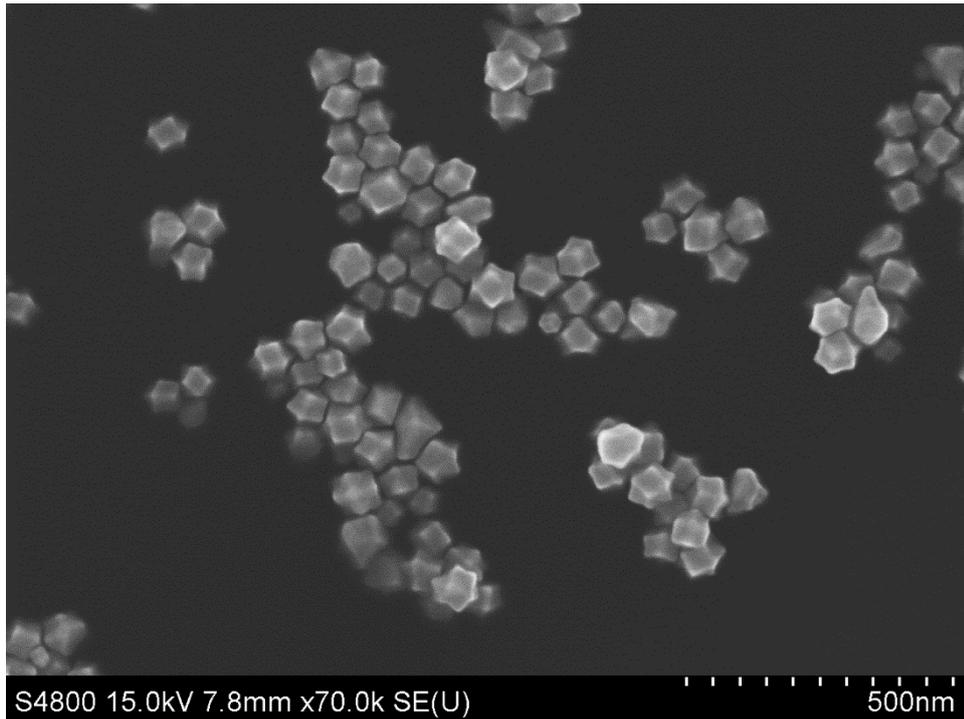


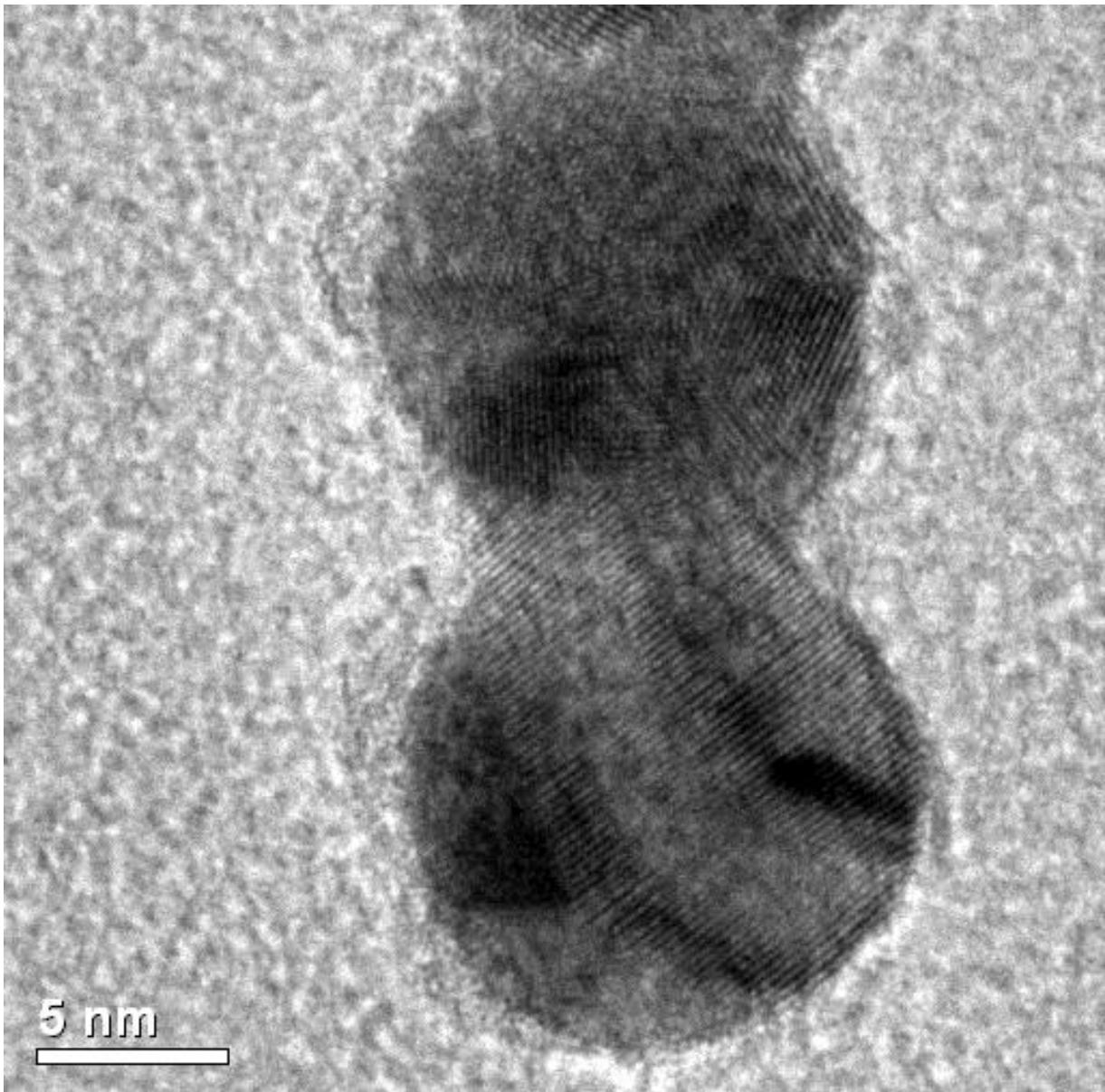
Abb. 7.1.1.1.2: Die Nanokuben überwachsen über nicht spezifizierbare Übergangsformen zu Trisoktaedern bei Erhöhung der Reaktionsdauer. In dieser REM-Aufnahme sind beide *post*-kubischen Formspezies erkennbar. Auch ist deutlich zu sehen, dass der Formübergang durch ein Überwachsen der Ecken der Kuben initiiert wird.

7.1.1.2 HR-TEM-Aufnahmen der Au-Kern-Partikel und Kern/Doppelhüllen-Nanopartikel

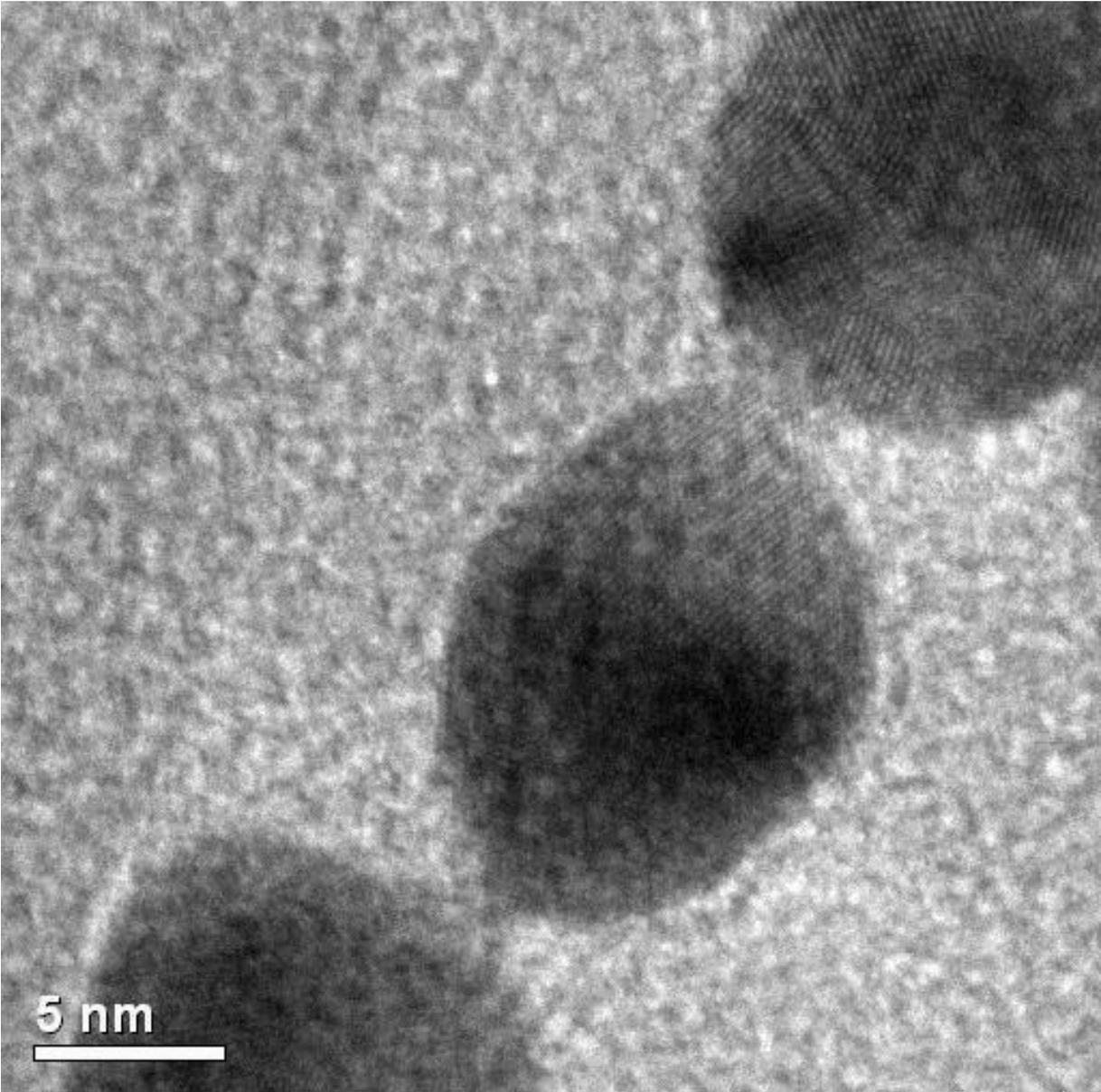
Die folgenden HR-TEM (*high resolution TEM*) Aufnahmen sollen die Existenz von verschiedenen orientierten Kristalliten in Goldnanopartikeln, die entsprechend der Citratreduktionsmethode hergestellt wurden sowie in Au/Ag/Ag-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln zeigen. Das Auflösungsvermögen des HR-TEM-Verfahrens ist zur Visualisierung von Atomreihen und Gitternetzebenen ausreichend hoch.

Au-Nanopartikel:

a)



b)



c)

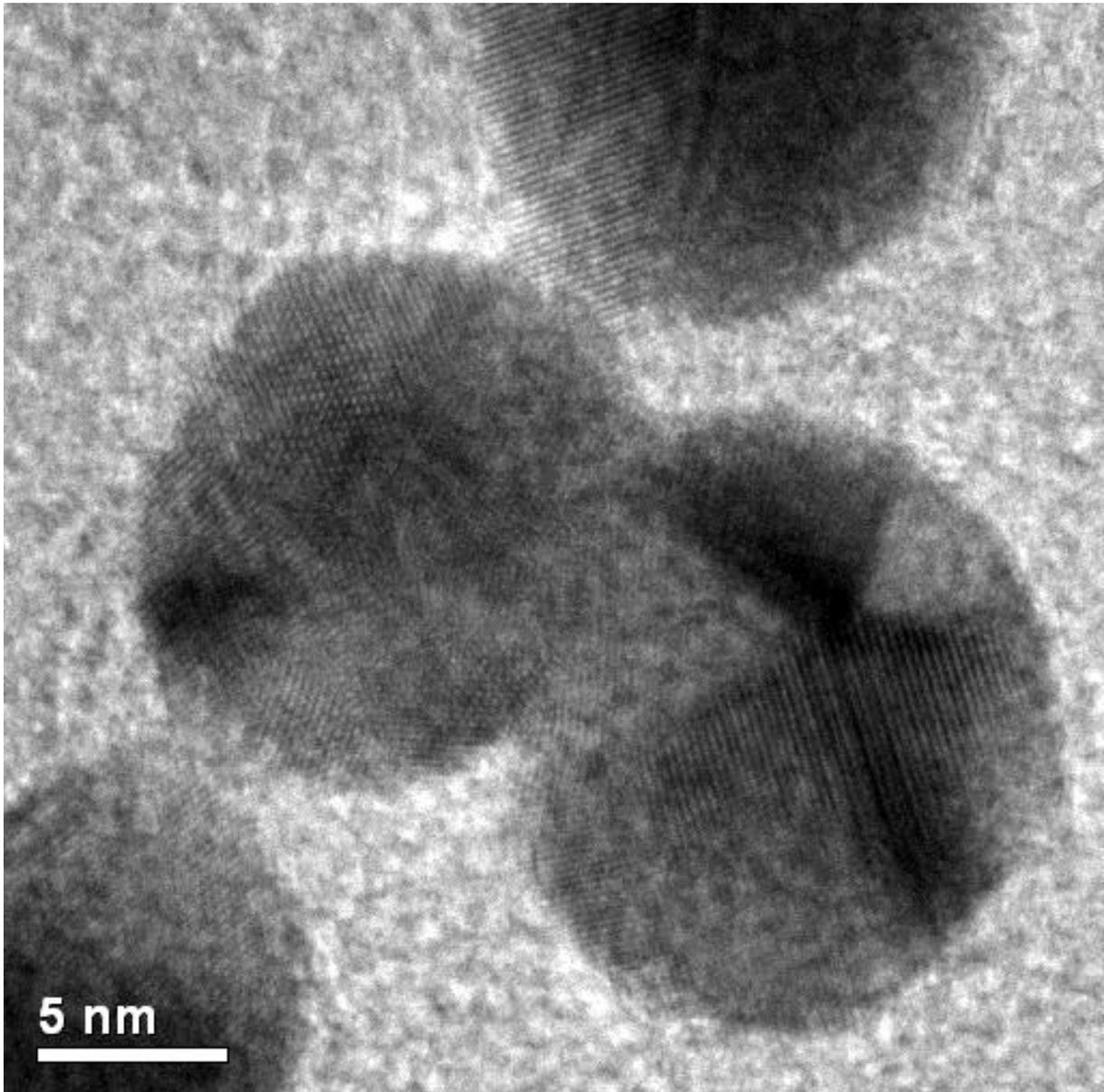
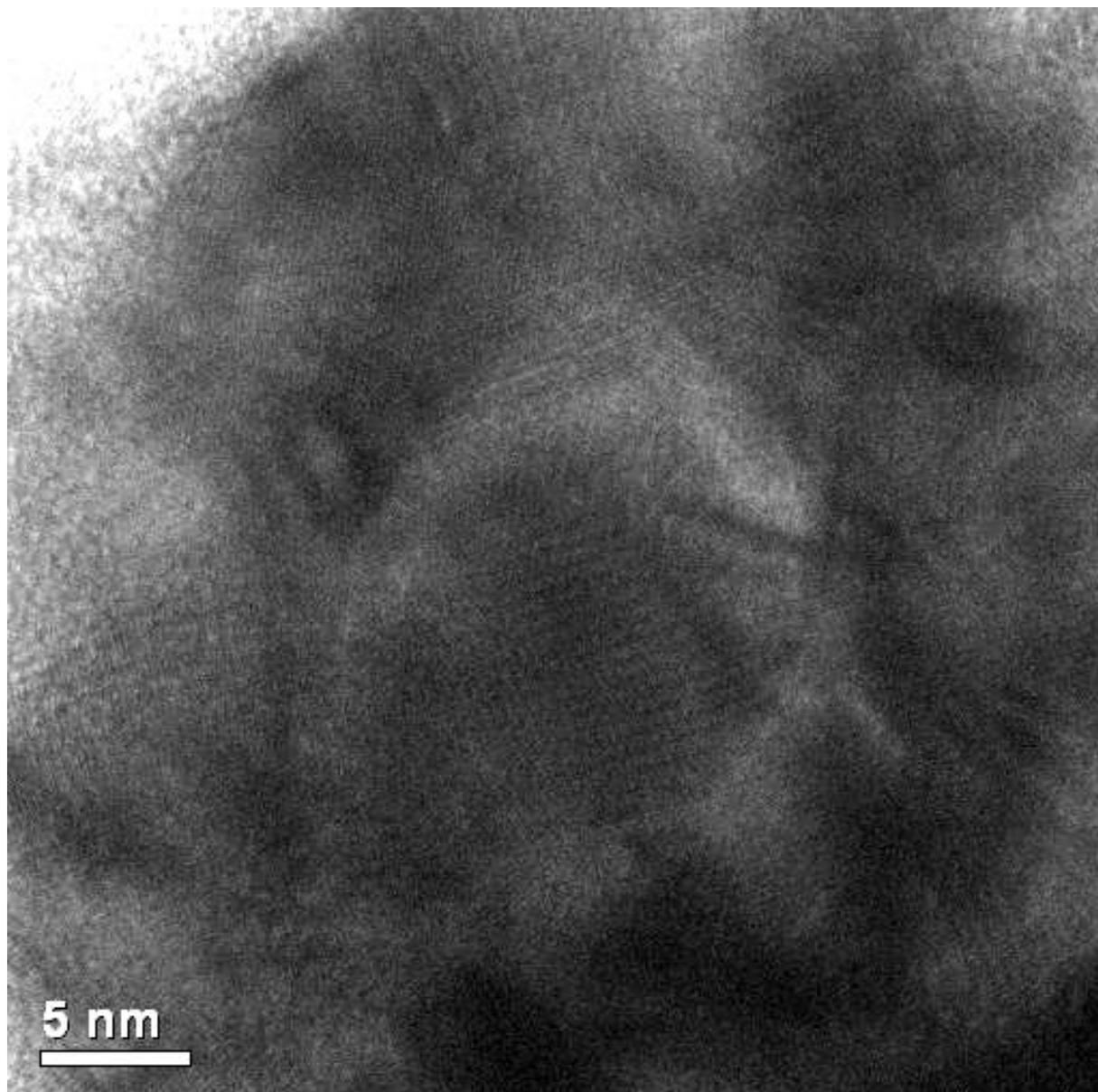


Abb. 7.1.1.2.1 a, b, c) HR-TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln in 880000facher Vergrößerung zeigen eine polykristalline Kristallstruktur.

Gold/Silber/Gold-Kern/Doppelhüllen-Partikel

a)



b)

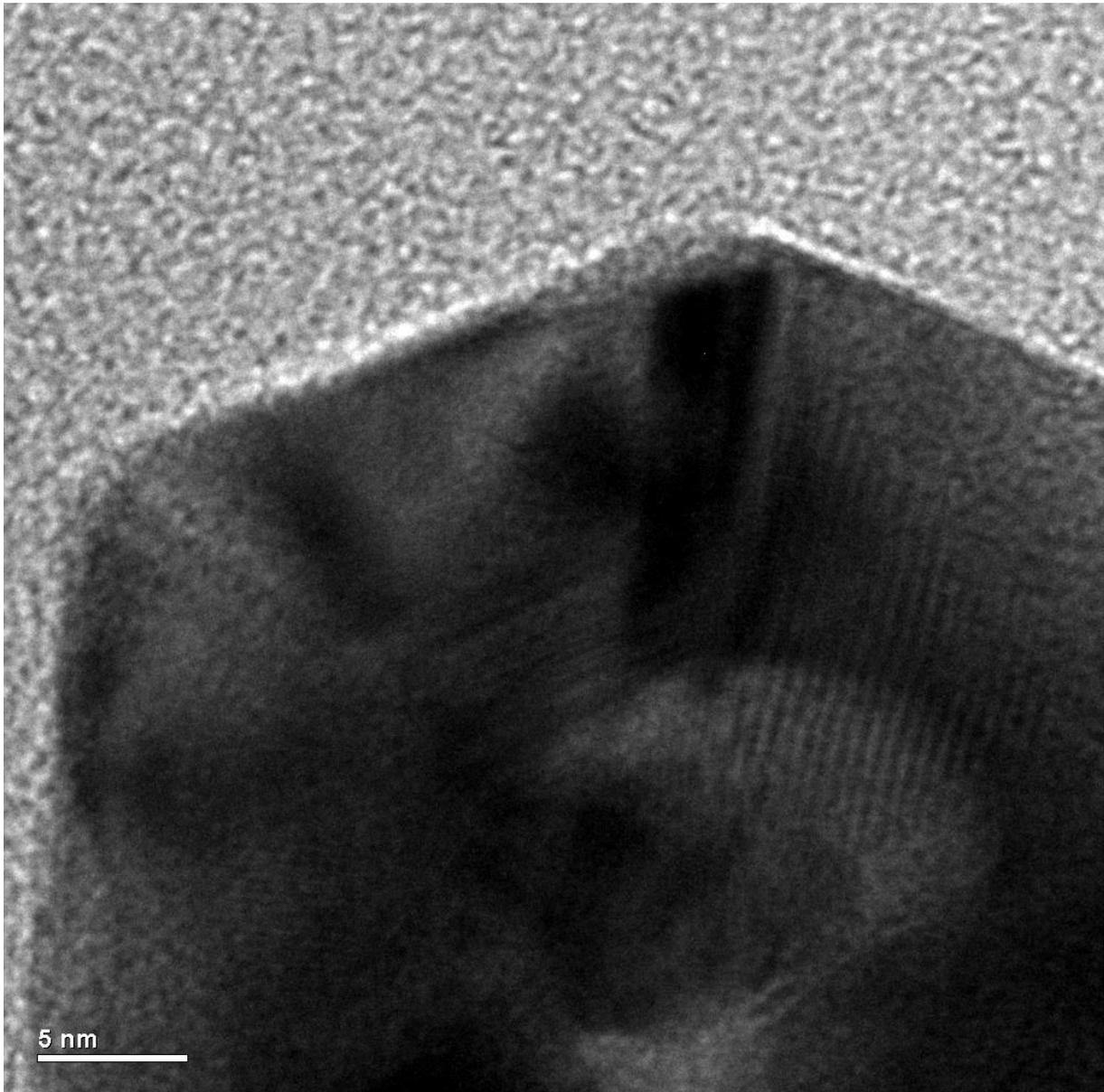


Abb. 7.1.1.2.2 a, b: HR-TEM-Aufnahmen von Gold/Silber/Gold-Kern/Doppelhüllen-Nanopartikeln in 690000facher (a) und 800000facher (b) Vergrößerung zeigen ebenfalls eine polykristalline Kristallstruktur.

7.1.2 Silbernanodreiecksprismen

Batch-Verfahren

Zur konventionellen Synthese der *Silber-Kristallisationskeime* werden 5 mL 2,5 mM Natriumcitratlösung in einem gerührten Kolben vorgelegt. Es folgt die Zugabe von 250 μ L Polstyrolsulfonsäure-Natriumsalz-Lösung (PSSS) mit einer Konzentration von 500 mg/L. Danach werden 300 μ L 10 mM frischer, gekühlter Natriumborhydridlösung zugegeben. Die Zugabe der Silbernitratlösung in die Eduktmischung initiiert die *seed*-Partikelbildung und muss zur Vermeidung von Partikelaggregation langsam, mit maximal 2 mL pro Minute, erfolgen. Es werden in diesem Schritt insgesamt 5 mL 0,5 mM Silbernitratlösung zugegeben. Das Zetapotential der *seed*-Partikel beträgt -42,9 mV. Die *seed*-Partikel können aufgrund ihrer geringen Größe, der daraus folgenden hohen Mobilität und der Neigung zur Bildung kleinerer Aggregate dennoch nur wenige Stunden als Kristallisationskeime zum Silbernanodreiecksprismenwachstum eingesetzt werden.

Das konventionelle Verfahren zur Silbernanoprismensynthese erfordert die Vorlage von 5 mL Reinstwasser im gerührten Kolben. Es folgt die Zugabe von 75 μ L 10 mM Ascorbinsäure. In diese Ascorbinsäurelösung wird ein zuvor gewähltes Volumen an *Ag-seed*-Nanopartikellösung dosiert. Die Werte typischer Volumina zugeführter *Ag-seed*-Partikellösungen liegen im Bereich zwischen 20 und 500 μ L. Ein großes Volumen an *seed*-Nanopartikellösung führt zur Ausbildung von Prismen mit kleinen Kantenlängen, ein kleines Volumen an *seed*-Nanopartikeln entsprechend zu Prismen mit großem Aspektverhältnis. Die Zugabe der 3 mL 0,5 mM Silbernitratlösung darf maximal mit einer Rate von 1 mL/min erfolgen. Nach Abschluss der Synthese werden zur Stabilisierung der Prismen 0,5 mL 25 mM Natriumcitratlösung zugegeben.

Analyseergebnisse der *Batch*-Versuche:

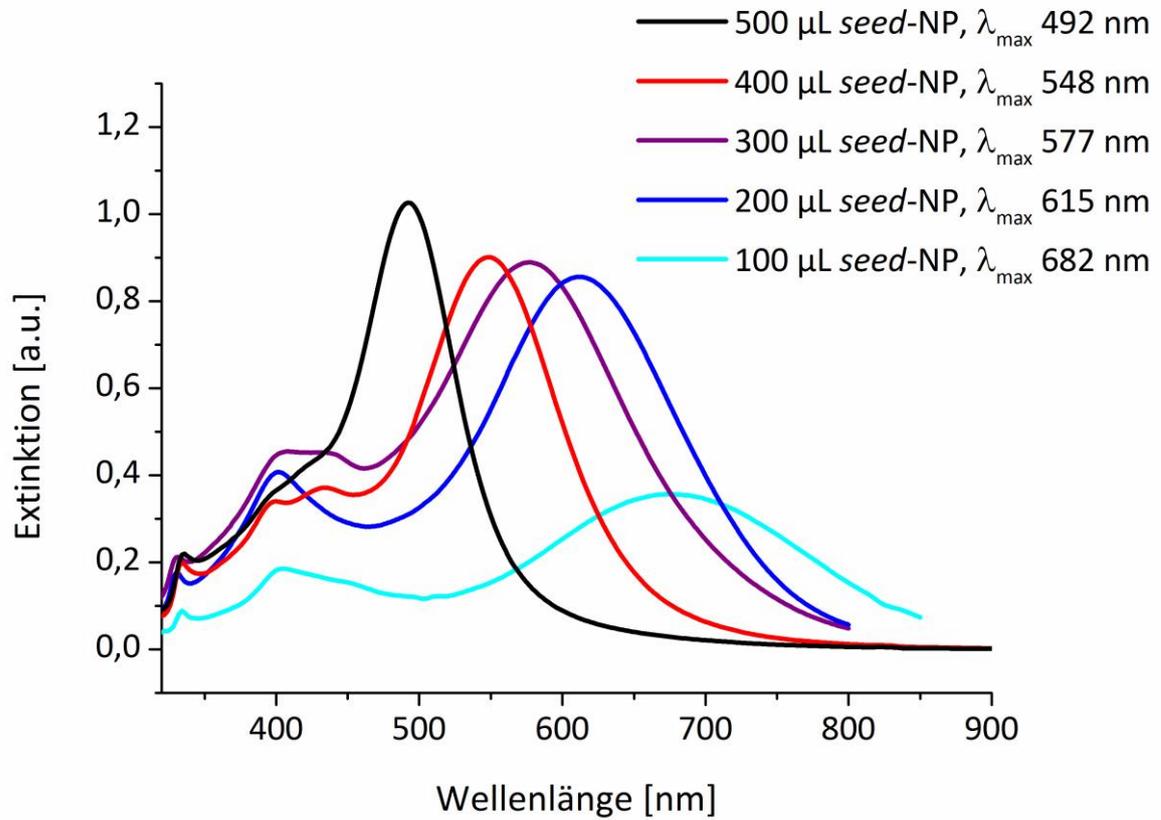


Abb. 7.1.2.1: UV-Vis-Spektren der konventionell hergestellten Prismen.

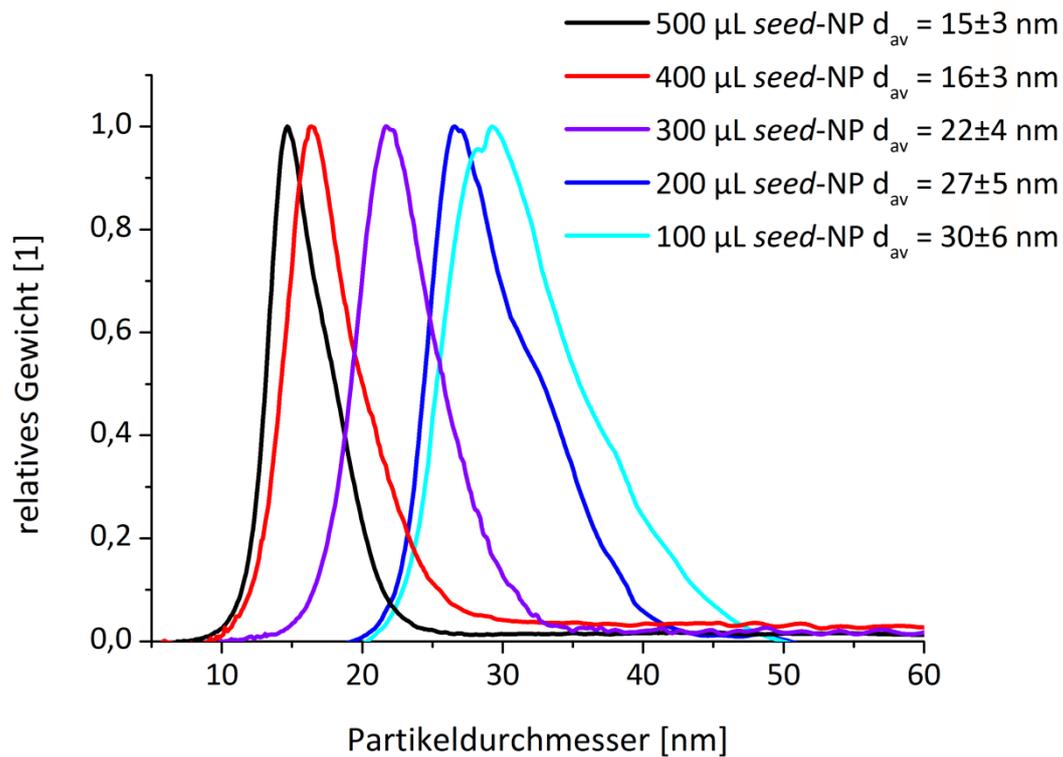


Abb. 7.1.2.2: Gewichts-basierte DCS-Analyse der kolloidalen Prismenlösungen.

Tabelle 7.1.2.1: Messdaten der konventionell hergestellten Ag-Prismen:

| $V(\text{Ag-}seed\text{-NP})$ | λ_{max} [nm] | d_{av} [nm]* | ζ – Potential [mV] |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 500 | 492 | 15 ± 3 | -32.9 |
| 400 | 548 | 16 ± 3 | -35.6 |
| 300 | 577 | 22 ± 4 | -37.2 |
| 200 | 615 | 27 ± 5 | -42.8 |
| 100 | 682 | 30 ± 5 | -44.7 |

*mithilfe gewichts-basierter DCS-Analyse bestimmt

Für die mikrofluidisch hergestellten Silbernanoprismen konnte weiterhin folgende Abhängigkeit festgestellt werden:

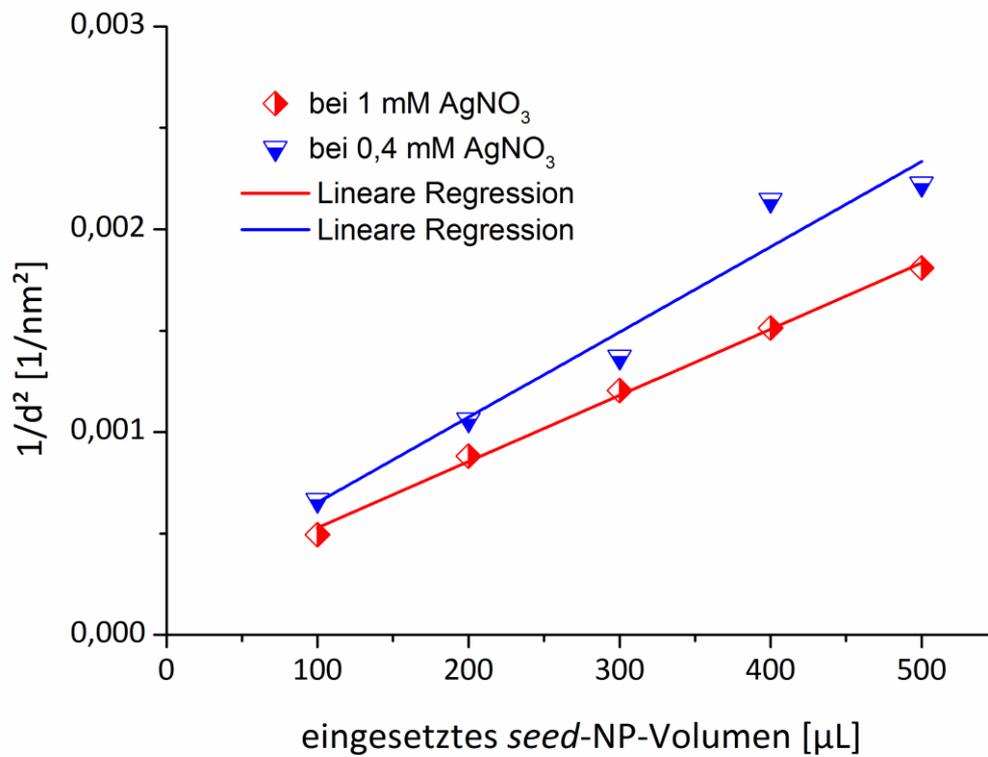


Abb. 7.1.2.3: Das Quadrat des Stokes-äquivalenten Kugeldurchmessers ist indirekt proportional zum Volumen der eingesetzten *seed*-Partikellösung: $\frac{1}{a^2} \sim V(\text{seed} - \text{NP})$.

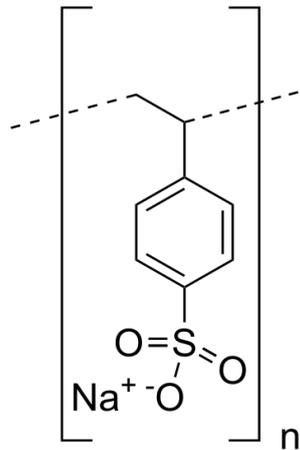
7.1.3 Kombinatorisches Screening während der Silbernanodreiecksprismensynthese

Tabelle 7.1.3.1: Exakte Flussraten, Anteil des initialem *seed*-Partikelvolumen und entsprechende Silbernitratkonzentration der einzelnen Konzentrationsstufen

| Stufe | Flussrate an Injektor 2 [$\mu\text{l}/\text{min}$] | Flussrate an Injektor 3 [$\mu\text{l}/\text{min}$] | Flussrate an Injektor 4 [$\mu\text{l}/\text{min}$] | Flussrate an Injektor 5 [$\mu\text{l}/\text{min}$] | Anteil an initialer Ag- <i>seed</i> -NP- Menge [%] | entsprechende c(AgNO ₃) [mM] |
|-------|---|---|---|---|--|--|
| 1 | 60 | 0 | 40 | 0 | 100 | 1 |
| 2 | 60 | 0 | 32 | 8 | 100 | 0,8 |
| 3 | 60 | 0 | 24 | 16 | 100 | 0,6 |
| 4 | 60 | 0 | 16 | 24 | 100 | 0,4 |
| 5 | 60 | 0 | 8 | 32 | 100 | 0,2 |
| 6 | 60 | 0 | 0 | 40 | 100 | 0 |
| 7 | 48 | 12 | 0 | 40 | 80 | 0 |
| 8 | 48 | 12 | 8 | 32 | 80 | 0,2 |
| 9 | 48 | 12 | 16 | 24 | 80 | 0,4 |
| 10 | 48 | 12 | 24 | 16 | 80 | 0,6 |
| 11 | 48 | 12 | 32 | 8 | 80 | 0,8 |
| 12 | 48 | 12 | 40 | 0 | 80 | 1 |
| 13 | 36 | 24 | 40 | 0 | 60 | 1 |
| 14 | 36 | 24 | 32 | 8 | 60 | 0,8 |
| 15 | 36 | 24 | 24 | 16 | 60 | 0,6 |
| 16 | 36 | 24 | 16 | 24 | 60 | 0,4 |
| 17 | 36 | 24 | 8 | 32 | 60 | 0,2 |
| 18 | 36 | 24 | 0 | 40 | 60 | 0 |
| 19 | 24 | 36 | 0 | 40 | 40 | 0 |
| 20 | 24 | 36 | 8 | 32 | 40 | 0,2 |
| 21 | 24 | 36 | 16 | 24 | 40 | 0,4 |
| 22 | 24 | 36 | 24 | 16 | 40 | 0,6 |
| 23 | 24 | 36 | 32 | 8 | 40 | 0,8 |
| 24 | 24 | 36 | 40 | 0 | 40 | 1 |
| 25 | 12 | 48 | 49 | 0 | 20 | 1 |
| 26 | 12 | 48 | 32 | 8 | 20 | 0,8 |
| 27 | 12 | 48 | 24 | 16 | 20 | 0,6 |
| 28 | 12 | 48 | 16 | 24 | 20 | 0,4 |
| 29 | 12 | 48 | 8 | 32 | 20 | 0,2 |
| 30 | 12 | 48 | 0 | 40 | 20 | 0 |
| 31 | 0 | 60 | 0 | 40 | 0 | 0 |
| 32 | 0 | 60 | 8 | 32 | 0 | 0,2 |
| 33 | 0 | 60 | 16 | 24 | 0 | 0,4 |
| 34 | 0 | 60 | 24 | 16 | 0 | 0,6 |
| 35 | 0 | 60 | 32 | 8 | 0 | 0,8 |
| 36 | 0 | 60 | 40 | 0 | 0 | 1 |

7.1.4 Abschätzung des Verhältnisses zwischen der Anzahl an PSSS-Ketten und Ag-seed-Partikeln

Monomereinheit:



M_w der Monomereinheit: 183,2 u

Länge der Monomereinheit: ~ 300 pm

M_w der eingesetzten Makromoleküle: ~ 70.000 Da

Länge des einzelnen Makromoleküls: ~ 115 nm

Masse einer einzelnen Kette: $\sim 1,1624 \cdot 10^{-19}$ g

Konzentration der Monomereinheiten bei einer Einwaage von 0,5 g/L: 2,73 mM

Anzahl an Makromolekülen pro 0,1 mL: $\sim 4 \cdot 10^{14}$

Anzahl an Ag-seed-NP pro 0,1 mL: $\sim 7 \cdot 10^{12}$ (aus DCS-Analyse)

Verhältnis $N(\text{Ag-seed-NP}) : N(\text{PSSS-Makromoleküle}) \sim 1 : 60$

Bei Einsatz von PSSS-Makromolekülen mit einem mittleren Molekulargewicht von **1.000.000 Da** verringert sich das Verhältnis zwischen $N(\text{Ag-seed-NP}) : N(\text{PSSS-Makromoleküle})$ auf $\sim 1 : 4$

7.1.5 Ergänzende EDX-Daten zum Nachweis der Zusammensetzung der Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikel

Im Rahmen der TEM-Analysen an Au/Ag-Kern/Hülle Nanopartikeln, mit mittlerem Teilchendurchmesser des Au-Kerns von 11,5 nm und einer Silberhüllendicke von 5 nm, wurden EDX-Messungen (Flächenscan, Markierung der gescannten Fläche jeweils über der Position des Partikels) an einer Gruppe von fünf auf dem Substrat (Cu/C-Grid, 200 mesh) nah beieinander liegenden Kern/Hülle-Partikeln durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung ist die jeweils gescannte Fläche durch ein rotes Rechteck markiert. Eine qualitative Analyse der Materialzusammensetzung sollte die binäre Zusammensetzung der Partikel aus den Metallen Gold und Silber beweisen. Signale von Gold und Silber wurden in allen fünf analysierten Partikeln gefunden. Sowohl in den Hell- als auch in den Dunkelfeldaufnahmen der S-TEM (scanning TEM) Aufnahmen kann man Kontrastunterschiede entdecken, die auf die Kern/Hülle-Struktur schlussfolgern lassen.

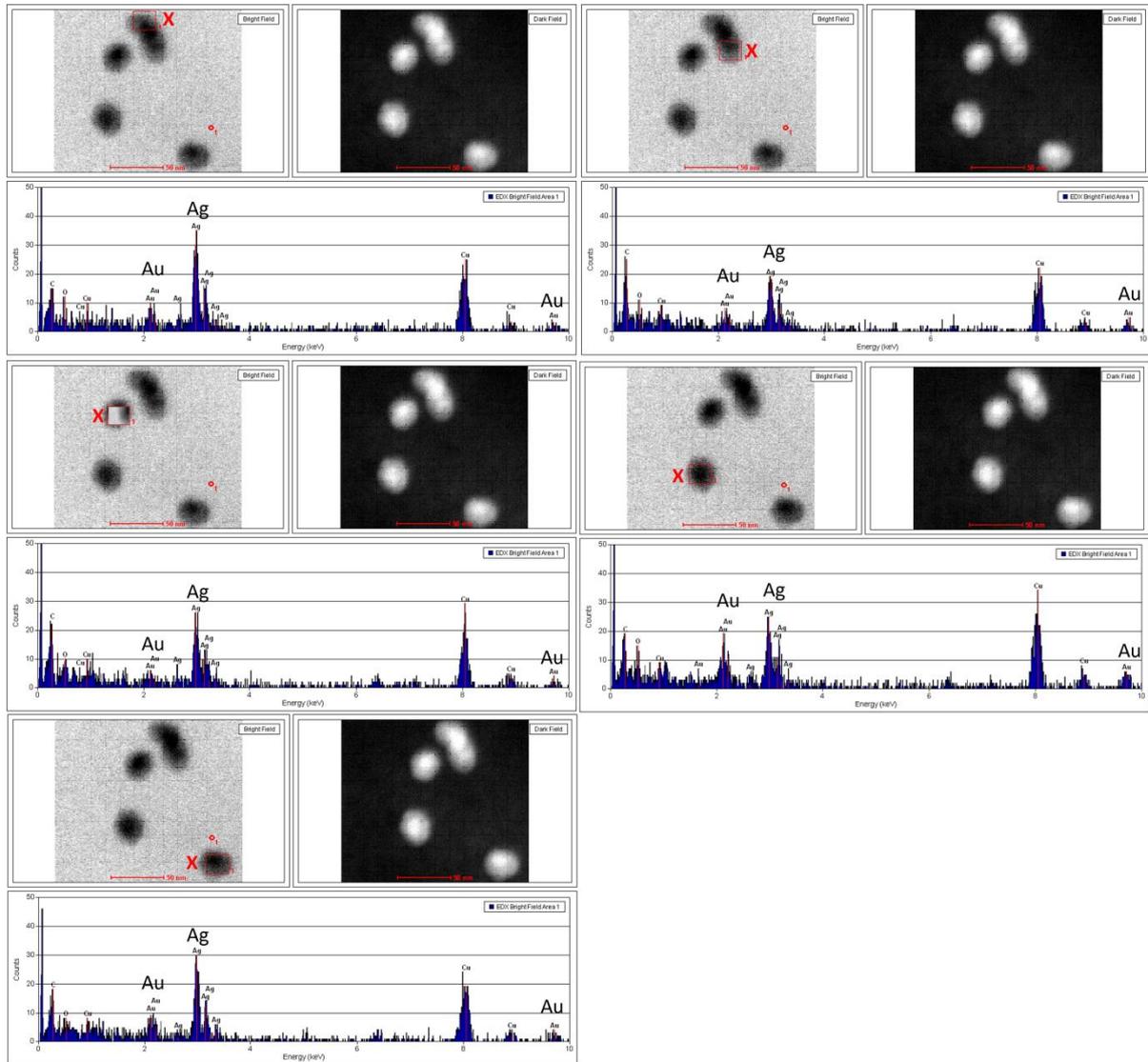


Abb. 7.1.5.1: Ergänzende EDX-Analysen zum Nachweis der binären Zusammensetzung und des Kern/Hülle-Charakters der Partikel.

7.1.6.1 Kombinatorisches Screening während der Gold/Silber-Kern/Hülle-Synthese

Tabelle 7.1.6.1.1: Details der untersuchten Konzentrationsstufen

| Stufe | Flussrate an Injektor 2 [μl/min] | Flussrate an Injektor 3 [μl/min] | Flussrate an Injektor 4 [μl/min] | Flussrate an Injektor 5 [μl/min] | Anteil an initialer Ag- seed-NP- Menge [%] | entsprechende c(AgNO ₃) [mM] |
|-------|---|---|---|---|--|--|
| 1 | 53,1 | 8,9 | 58,9 | 3,1 | 85,7 | 2,375 |
| 2 | 53,1 | 8,9 | 32,7 | 29,3 | 85,7 | 1,319 |
| 3 | 53,1 | 8,9 | 18,2 | 43,8 | 85,7 | 0,734 |
| 4 | 53,1 | 8,9 | 10,1 | 51,9 | 85,7 | 0,408 |
| 5 | 53,1 | 8,9 | 5,6 | 56,4 | 85,7 | 0,225 |
| 6 | 53,1 | 8,9 | 3,1 | 58,9 | 85,7 | 0,125 |
| 7 | 44,3 | 17,7 | 3,1 | 58,9 | 71,0 | 0,125 |
| 8 | 44,3 | 17,7 | 5,6 | 56,4 | 71,0 | 0,225 |
| 9 | 44,3 | 17,7 | 10,1 | 51,9 | 71,0 | 0,408 |
| 10 | 44,3 | 17,7 | 18,2 | 43,8 | 71,0 | 0,734 |
| 11 | 44,3 | 17,7 | 32,7 | 29,3 | 71,0 | 1,319 |
| 12 | 44,3 | 17,7 | 58,9 | 3,1 | 71,0 | 2,375 |
| 13 | 35,4 | 26,6 | 58,9 | 3,1 | 57,0 | 2,375 |
| 14 | 35,4 | 26,6 | 32,7 | 29,3 | 57,0 | 1,319 |
| 15 | 35,4 | 26,6 | 18,2 | 43,8 | 57,0 | 0,734 |
| 16 | 35,4 | 26,6 | 10,1 | 51,9 | 57,0 | 0,408 |
| 17 | 35,4 | 26,6 | 5,6 | 56,4 | 57,0 | 0,225 |
| 18 | 35,4 | 26,6 | 3,1 | 58,9 | 57,0 | 0,125 |
| 19 | 26,6 | 35,4 | 3,1 | 58,9 | 43,0 | 0,125 |
| 20 | 26,6 | 35,4 | 5,6 | 56,4 | 43,0 | 0,225 |
| 21 | 26,6 | 35,4 | 10,1 | 51,9 | 43,0 | 0,408 |
| 22 | 26,6 | 35,4 | 18,2 | 43,8 | 43,0 | 0,734 |
| 23 | 26,6 | 35,4 | 32,7 | 29,3 | 43,0 | 1,319 |
| 24 | 26,6 | 35,4 | 58,9 | 3,1 | 43,0 | 2,375 |
| 25 | 17,7 | 44,3 | 58,9 | 3,1 | 28,5 | 2,375 |
| 26 | 17,7 | 44,3 | 32,7 | 29,3 | 28,5 | 1,319 |
| 27 | 17,7 | 44,3 | 18,2 | 43,8 | 28,5 | 0,734 |
| 28 | 17,7 | 44,3 | 10,1 | 51,9 | 28,5 | 0,408 |
| 29 | 17,7 | 44,3 | 5,6 | 56,4 | 28,5 | 0,225 |
| 30 | 17,7 | 44,3 | 3,1 | 58,9 | 28,5 | 0,125 |
| 31 | 8,9 | 53,1 | 3,1 | 58,9 | 8,8 | 0,125 |
| 32 | 8,9 | 53,1 | 5,6 | 56,4 | 8,8 | 0,225 |
| 33 | 8,9 | 53,1 | 10,1 | 51,9 | 8,8 | 0,408 |
| 34 | 8,9 | 53,1 | 18,2 | 43,8 | 8,8 | 0,734 |
| 35 | 8,9 | 53,1 | 32,7 | 29,3 | 8,8 | 1,319 |
| 36 | 8,9 | 53,1 | 58,9 | 3,1 | 8,8 | 2,375 |

7.1.6.2 XPS-Übersichtsspektrum

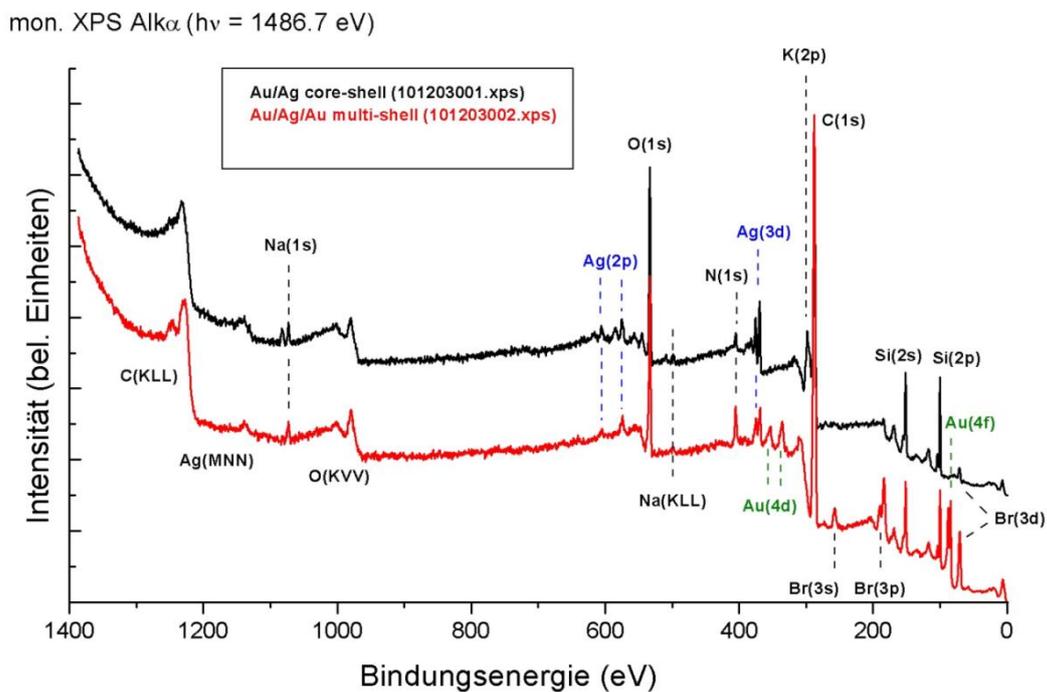


Abb.7.1.6.2.1: XPS-Übersichtsspektren von (schwarz) Au/Ag-Kern/Hülle-Nanopartikeln und (rot) einer gealterten Au/Ag/Au-Kern/Mehrfachhüllen-Partikelprobe. Das Übersichtsspektrum der Au/Ag-Kern/Hülle-Partikel gibt im entsprechenden Bindungsenergiebereich keinen Hinweis auf oberflächennahes Gold. Im Übersichtsspektrum der Doppelhüllenpartikel sind die Ag2p und Ag3d-Peaks deutlich erkennbar. Daher wurde die XPS-Messung an frisch präparierten Au/Ag/Au-Kern/Doppelhüllenpartikel wiederholt.

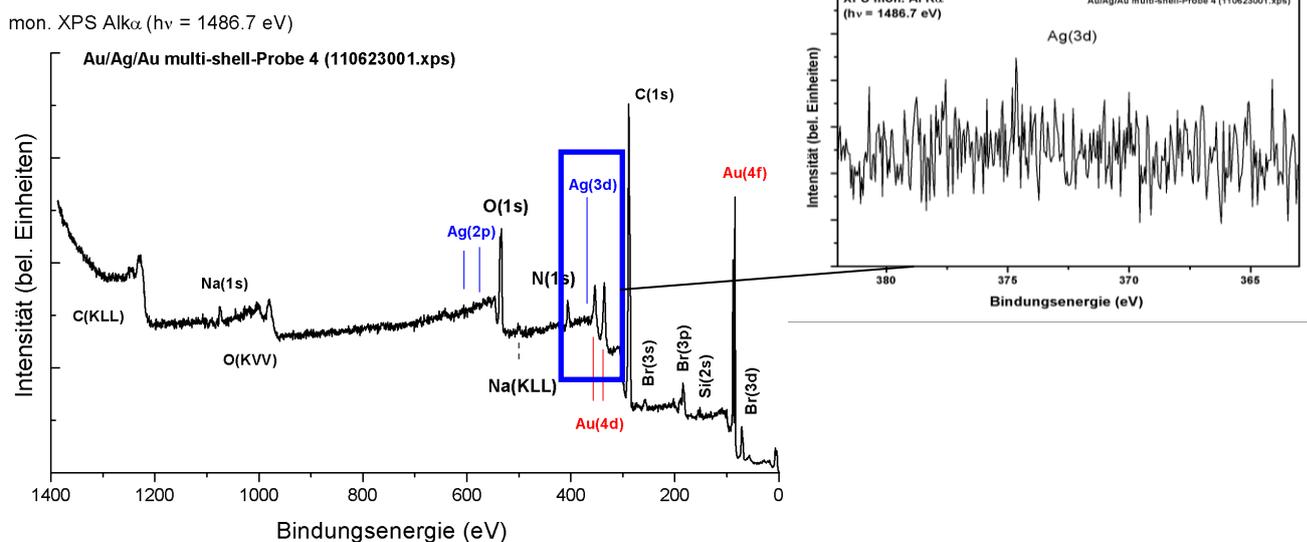


Abb. 7.1.6.2.2: XPS-Übersichtsspektrum einer frisch präparierten Doppelhüllenprobe. Das Detailspektrum des Ag3d-Bindungsenergiebereichs ist rechts oben in Vergrößerung dargestellt. Bei der zweiten Messung konnte kein Silber detektiert werden.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------|--|
| Abb. | Abbildung |
| Ag | <i>chem.</i> Silber |
| AgNO ₃ | <i>chem.</i> Silbernitrat |
| Al ₂ O ₃ | <i>chem.</i> Aluminiumoxid |
| a.u. | arbitrary units (<i>engl.</i> willkürliche Einheiten) |
| Au | <i>chem.</i> Gold |
| BMBF | Bundesministerium für Bildung und Forschung |
| B(OH) ₃ | <i>chem.</i> Borsäure |
| C | <i>chem.</i> Kohlenstoff |
| <i>chem.</i> | Chemisch |
| CdSe | <i>chem.</i> Cadmiumselenid |
| CPS | CPS Instruments, Inc. USA. (Firmenname) |
| CTAB | <i>chem.</i> Cetyltrimethylammoniumbromid |
| CTAC | <i>chem.</i> Cetyltrimethylammoniumchlorid |
| DCS | Differential Centrifugal Sedimentation (<i>engl.</i> Differentielle Zentrifugale Sedimentation) |
| DFG | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| <i>engl.</i> | Englisch |
| <i>et al.</i> | et alii (Maskulinum), et aliae (Femininum) oder et alia (Neutrum) (<i>lat.</i> und andere, u. a.) |
| FEP | Fluorinated Ethylene Propylene (<i>engl.</i> Perfluorethylenpropylen, ein Kunststoff aus der Gruppe der Fluorcarbone) |
| HAuCl ₄ | <i>chem.</i> Tetrachlorogoldsäure |
| HWB | Halbwertsbreite |
| KSCN | <i>chem.</i> Kaliumthiocyanat |

| | |
|-------------------|---|
| <i>lat.</i> | Lateinisch |
| LED | light-emitting diode (<i>engl.</i> Licht-emittierende Diode) |
| NaBH ₄ | <i>chem.</i> Natriumborhydrid |
| NMP | N-Methyl-2-pyrrolidon |
| NP | Nanopartikel |
| PDI | Polydispersitätsindex |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PFA | Perfluoralkoxy-Polymere, vollständig fluorierte Kunststoffe, Copolymere aus Tetrafluorethylen (TFE) und Perfluoralkoxyvinylethern |
| PID | Proportional-Integral-Differential (Regelungstechnik) |
| PIV | Particle Image Velocimetry (berührungsloses optisches Verfahren zur Bestimmung von Geschwindigkeitsfeldern in der Strömungsmechanik) |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PP9 | Handelsname Perfluoromethyldekalin |
| PSSS | Polystyrolsulfonsäure |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| PVP | Polyvinylpyrrolidon |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie (auch Rasterelektronenmikroskop) |
| SAXS | Small-angle X-ray scattering (<i>engl.</i> Roentgenkleinwinkelstreuung) |
| SERS | Surface-enhanced Raman spectroscopy (<i>engl.</i> oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie (auch Transmissionselektronenmikroskop) |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| UV/VIS | Ultraviolett / visible (bezeichnet im Zusammenhang mit Spektralphotometrie den Frequenzbereich der anregenden elektromagnetischen Strahlung: Ultraviolett / sichtbar) |
| vgl. | vergleiche |

| | |
|-------|--|
| XANES | X-ray Absorption Near Edge Structure (<i>engl.</i> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) |
| XPS | X-ray Photoelectron Spectroscopy (<i>engl.</i> Röntgenphotoelektronenspektroskopie) |
| ZMN | Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien an der TU Ilmenau |

7.3 Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Buch-Beiträge

Veröffentlichungen als Erstautorin:

- [i] **A. Knauer**, J. M. Köhler: “Micro Continuous-Flow Synthesis of Metal Nanoparticles Using Micro Fluid Segment Technology”, in “Micro-Segmented Flow”, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering, Part II, ed. by J. Michael Köhler, Brian P. Cahill, Springer Berlin Heidelberg (2014), 149 - 200

Veröffentlichungen als Co-Autorin:

- [ii] P. M. Günther, **A. Knauer**, and J. M. Köhler, “Metal nanoparticle synthesis in microreactors”, in: “Microfluidic Devices in Nanotechnology: Applications” ed. by Challa S. S. R. Kumar, John Wiley & Sons, Inc. (2010), 361 - 393

Zeitschriftenbeiträge

Veröffentlichungen als Erstautorin:

- [iii] **A. Knauer**, A. Thete, S. Li, H. Romanus, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis,

Chemical Engineering Journal, 166 (2011), 1164 - 1169.
- [iv] **A. Knauer**, A. Csáki, F. Möller, C. Hühn, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Microsegmented Flow-Through Synthesis of Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties,

Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012), 9251 - 9258.
- [v] **A. Knauer**, F.M. Möller, S. Schneider, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler, Screening of plasmonic properties of composed metal nanoparticles by combinatorial synthesis in micro-fluid segment sequences,

Chemical Engineering Journal, 227 (2013), 80 - 89

- [vi] **A. Knauer**, A. Csáki, W. Fritzsche, C.A. Serra, N. Leclerc, J. M. Köhler, Micro continuous flow-through synthesis of triangular silver nanoprisms and their incorporation in complexly composed polymer microparticles,
Chemical Engineering Journal, 227 (**2013**), 191 - 197
- [vii] **A. Knauer**, N. Visaveliya, J. M. Köhler, Spontaneous transformation of polyelectrolyte-stabilized silver nanoprisms by interaction with thiocyanate,
Journal of Colloid and Interface Science, 394 (**2013**), 78 - 84.
- [viii] **A. Knauer**, J. M. Köhler, Screening of Multiparameter Spaces for Silver Nanoprism Synthesis by Microsegmented Flow Technique,
Chemie Ingenieur Technik, 85 (**2013**), 467 - 475.
- [ix] **A. Knauer**, J. M. Köhler, Screening of nanoparticle properties in microfluidic syntheses,
Nanotechnology Reviews, 3 (**2014**), 5-26
- [x] **A. Knauer**, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. M. Köhler, Nanometer precise adjustment of the silver shell thickness during the automated Au/Ag core/shell nanoparticle synthesis in micro fluid segment sequences,
Nanoscale, 6 (**2014**), 5230 - 5238

Veröffentlichungen als Co-Autorin:

- [xi] L. Abahmane, **A. Knauer**, U. Ritter, M. Köhler, and A. Gross, Heterogeneous Catalyzed Pyridine Synthesis using Montmorillonite and Nanoparticle-Impregnated Alumina in a Continuous Micro Flow System,
Chemical Engineering & Technology, 32, 11 (**2009**), 1799 - 1805

-
- [xii] A. Funfak, J. Cao, **A. Knauer**, K. Martin, J. M. Köhler, Synergistic effects of metal nanoparticles and a phenolic uncoupler using microdroplet-based two-dimensional approach,
Journal of Environmental Monitoring, 13, 2 (**2011**), 410 - 415
- [xiii] L. Abahmane, **A. Knauer**, J. M. Köhler, G. A. Groß, Synthesis of polypyridine derivatives using alumina supported gold nanoparticles under micro continuous flow conditions,
Chemical Engineering Journal, 167, 2 – 3 (**2011**), 519 - 526
- [xiv] J. M. Köhler, P. M. Günther, A. Funfak, J. Cao, **A. Knauer**, S. Li, S. Schneider and G. A. Gross, From Droplets and Particles to Hierarchical Spatial Organization: Nanotechnology Challenges for Microfluidics,
Journal of Physical Science and Application, 1 (**2011**), 125 - 134
- [xv] J. Cao, D. Kürsten, S. Schneider, **A. Knauer**, P. M. Günther and J. M. Köhler, Uncovering toxicological complexity by multi-dimensional screenings in micro segmented flow: Modulation of antibiotic interference by nano particles,
Lab on a Chip, 12 (**2012**), 474 - 484
- [xvi] J. Cao, D. Kürsten, S. Schneider, **A. Knauer**, K. Martin and J.M. Köhler, A ternary toxicity study using microfluid segment technique,
Toxicology Letters, 211 Supplement (**2012**), S148
- [xvii] S. Li, **A. Knauer**, K. Risch, U. Ritter, J. M. Köhler, Synthesis and characterization of ZnO/4-mercapto-benzoic acid/Au composite particles,
Materials Letters, 91 (**2013**), 103 -106

- [xviii] J. M. Köhler, S. Li, **A. Knauer**, Why is Micro Segmented Flow Particularly Promising for the Synthesis of Nanomaterials?,
Chemical Engineering & Technology, Special Issue: Micro Flow Processes, 36, 6 (2013), 887 - 899
- [xix] J. M. Köhler, A. März, J. Popp, **A. Knauer**, I. Kraus, J. Faerber, C. A. Serra, Polyacrylamid/Silver Composite Particles Produced via Microfluidic Photopolymerization for Single Particle-Based SERS Microsensorics,
Analytical Chemistry, 85, 1 (2013), 313 - 318
- [xx] C. A. Serra, I. U. Khan, Z. Chang, M. Bouquey, R. Muller, I. Kraus, T. Vandamme, N. Anton, C. Ohm, R. Zentel, **A. Knauer**, J. M. Köhler, Engineering Polymer Microparticles by Droplet Microfluidics,
Journal of Flow Chemistry, 3, 3 (2013), 66 - 75
- [xxi] N. Tsierkezos, U. Ritter, **A. Knauer**, P. Szroeder, Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles,
Electrocatalysis, 5, 1 (2014), 87 – 95
- [xxii] N. Tsierkezos, **A. Knauer**, U. Ritter, Thermodynamic investigation of ferrocyanide/ferricyanide redox system on nitrogen doped multi walled carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles,
Thermochimica Acta, 576 (2014), 1 - 8
- [xxiii] J.M. Köhler, N. Visaveliya, **A. Knauer**, Controlling Formation and Assembling of Nanoparticles by Control of Electrical Charging, Polarization, and Electrochemical Potential,
Nanotechnology Reviews, doi: 10.1515/ntrev-2014-0006 (2014), in Druck

Vorträge

TAMBACH-DIETHARZ (IPHT-Jena, Seminar-Vortragsreihe, 2010)

A. Knauer: „Mikrofluidische Synthese und physikalische Eigenschaften binärer Multishell-Metallnanopartikel mit schmaler Teilchengrößenverteilung“ *eingeladener Vortrag*, IPHT Jena, Seminar-Vortragsreihe 2010, 16.04.2010, Tambach-Dietharz

GÖTTINGEN (DPZ, 2011)

A. Knauer: „Kontinuierliche Durchflusssynthese binärer, plasmonischer Core/Multishell und formanisotroper Edelmetallnanopartikel in Mikrofluidsegment-Sequenzen zur möglichen Anwendung als Sensorpartikel“, *eingeladener Vortrag*, einladender Professor: Prof. Dr. Walter Bodemer, Göttingen, Deutschland, 14.12.2011

KRAKAU (NANOSMAT, 2011)

A. Knauer, A. Csaki, W. Fritzsche, J. M. Köhler: „Micro continuous-flow synthesis of prismatic silver nanoparticles by application of micro segmented flow technique“, 6th International Conference on Surfaces, Coatings, and Nanostructured Materials (NANO-SMAT), Krakau, Polen, 17. - 20. Oktober 2011

ELGERSBURG (CBM, 2012)

A. Knauer, J. M. Köhler: „Combinatorial Synthesis of Triangular Silver Nanoprisms with Exact Tunable Optical Properties by Application of Micro Segmented Flow-Through Technique“, 6th Workshop "Microtechnology for Chemistry and Biology Laboratories" Elgersburg, Deutschland, 20. - 22. März 2012

CHEMNITZ (TU CHEMNITZ, 2012)

A. Knauer: „Kontinuierliche Durchflusssynthese binärer, plasmonischer Core/Multishell und formanisotroper Edelmetallnanopartikel in Mikrofluidsegment-Sequenzen“, *eingeladener Vortrag*, einladender Professor: Prof. Dr. Stefan Spange, Chemnitz, Deutschland, 19.07.2012

PRAG (NANOSMAT, 2012)

A. Knauer, J. M. Köhler: „Combinatorial Synthesis of Homogeneous Au/Ag Core/Shell Nanoparticles in Micro Fluid Segment Sequences with precisely adjustable Ag Shell Thicknesses“, 7th International Conference on Surfaces, Coatings, and Nanostructured Materials (NANO-SMAT), Prag, Tschechische Republik, 18. - 21. September 2012

SANTA CRUZ DE TENERIFE (ICCE-21, 2013)

A. Knauer: „Micro Flow-Through Synthesis of Plasmonic Noble Metal Nanoparticles in Micro Fluid Segment Sequences“, 21st Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, ICCE-21, Santa Cruz de Tenerife, Teneriffa, Spanien, 21. - 27. Juli 2013

Poster

LIVERPOOL (SCI Nanoparticles, 2009)

A. Knauer, R. Müller, P. M. Günther: J. M. Köhler, "Synthesis of Binary Metal Nanoparticles in Micro Segmented Flow and Interaction of Nanoparticles with Radiation", SCI Nanoparticles 2009, Liverpool, England, 02. - 04. September 2009;

ausgezeichnet mit dem Poster Award der Konferenz

BERLIN (MST, 2009)

A. Knauer, J. Köhler: „Schnelle Mischung in Mikrofluidsegmenten für die Herstellung binärer Metall-Nanopartikel mit enger Größenverteilung“ Mikrosystemtechnik-Kongress 2010, Berlin, Deutschland, 14. Oktober 2010

ELGERSBURG (CBM, 2010)

A. Knauer, A. Thete, T. Kups, J. M. Köhler: „Micro Fluidic Synthesis of Monodisperse Complex Structured Binary Metal Nanoparticles and Tuning of their Optical Properties“, 5th Workshop "Microtechnology for Chemistry and Biology Laboratories", Elgersburg, Deutschland, 23. - 25. Februar 2010

STRASSBURG (E-MRS, 2010)

A. Knauer, A. Thete, A. Csáki, H. Romanus, J. M. Köhler: „Monodisperse Au/Ag Multishell Particles from Micro Segmented Flow Synthesis for Application as Optical Nanosensors“, E-MRS 2010 Spring Meeting, Straßburg, Frankreich, 7. - 11. Juni 2010

BATON ROUGE (EFRC LSU, 2010)

A. Knauer, A. Thete, A. Csáki, H. Romanus, J. M. Köhler: „Homogeneous Au/Ag/Au Multishell Nanoparticles Obtained by Micro Segmented Flow Synthesis“, 2010 Technical Conference: Center for Atomic-level Catalyst Design, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, USA, 01. - 03. November 2010

DRESDEN (DPG-Frühjahrstagung, 2011)

A. Knauer, S. Schneider, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler: „Combinatorial synthesis and characterization of binary plasmonic metal nanoparticles in micro fluid segment sequences“, 75. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, DPG, Dresden, Deutschland, 13. - 18. März 2011

HALLE (summer school photovoltaics, 2011)

A. Knauer, C. Hühn, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler: „Plasmonic Core/Multishell Particles and Nanoprisms with Extremely Narrow Size Distribution Obtained by Micro Segmented Flow Synthesis“, Solarvalley Summer School for Photovoltaics, Halle-Wittenberg, Deutschland, 12. - 16. September 2011

LYON (IMRET, 2012)

J.M. Köhler, **A. Knauer**, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M Köhler: „Micro continuous-flow synthesis of prismatic silver nanoparticles by application of micro segmented flow”, 12th International Conference on Microreaction Technology (IMRET), Lyon, Frankreich, 22. Februar 2012; **ausgezeichnet mit dem Poster Award der IMRET 2012**

ELGERSBURG (CBM, 2012)

A. Knauer, C. Hühn, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler: „Plasmonic Core/Multishell Particles and Nanoprisms with Extremely Narrow Size Distribution Obtained by Micro Segmented Flow Synthesis”, 6th Workshop "Microtechnology for Chemistry and Biology Laboratories" Elgersburg, Deutschland, 20. - 22. März 2012

BERLIN (DPG-Frühjahrstagung, 2012)

A. Knauer, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler: „Continuous flow-through synthesis of prismatic silver nanoparticles in micro fluid segment sequences for possible SERS application”, 76. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, DPG, Berlin, Deutschland, 25. - 30. März 2012

PRAG (NANOSMAT, 2012)

A. Knauer, J. M. Köhler: „Spontaneous Shape Relaxation of Polyelectrolyte-Stabilized Triangular Silver Nanoprisms by Interaction with Potassium Thiocyanate”, 7th International Conference on Surfaces, Coatings, and Nanostructured Materials (NANOSMAT), Prag, Tschechische Republik, 18. - 21. September 2012

DARMSTADT (MSE-Kongress, 2012)

A. Knauer, A. Csáki, W. Fritzsche, J. M. Köhler: „In-situ screening of plasmonic properties of novel metal nanoparticles by combinatorial synthesis in micro fluid segment sequences”, Materials Science Engineering Conference (MSE Congress), Darmstadt, Deutschland, 25. - 27. September 2012

FREIBURG (μ TAS, 2013)

A. Knauer, R. Röhl, J. M. Köhler: „Plasmonic Design by Microfluidics: Size-Tuned Gold Cubes and Silver Prisms Obtained by Segmented Flow Synthesis”, 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS 2013), Freiburg, Deutschland, 27. - 31. Oktober 2013

ELGERSBURG (CBM, 2014)

A. Knauer, J. M. Köhler: „Combinatorial Synthesis of Au/Ag Core-Shell and Shape Anisotropic Plasmonic Nanoparticles and *In Situ* Adjustment of Their Physical Properties in Microfluid Segment Sequences”, 7th Workshop "Microtechnology for Chemistry and Biology Laboratories", Elgersburg, Deutschland, 25. - 27. Februar 2014

Sonstige Autorentätigkeiten

Autorin von Gutachten für die wissenschaftlichen Fachzeitschriften

- Langmuir
- Journal of Chemical Engineering
- Chemistry of Materials

7.4 Wissenschaftlicher Lebenslauf

Geburtstag: 07.09.1980

Geburtsort: Sonneberg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

seit 04/1014

Stipendiatin der Jutta Heidemann Stiftung

seit 12/2009

Doktorandin an der TU Ilmenau, Fachgebiet Physikalische Chemie / Mikroreaktionstechnik; Thema der Promotion: Synthese binärer, komplex strukturierter Kern/Mehrfachhüllen- und formanisotroper Edelmetallnanopartikel in Mikrofluidsegmentsequenzen

01/2014 – 03/2014

wissenschaftliche Mitarbeiterin am Leibniz-Institut für Photonische Technologien (IPHT) Jena, Abteilung Nanobiophotonik

12/2009

Abschluss: Diplom-Physikerin (Brandenburgische Technische Universität Cottbus)

03/2009 – 12/2009

Diplomarbeit an der Technischen Universität Ilmenau, Fachgebiet Physikalische Chemie/Mikroreaktionstechnik

Thema: „Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften binärer Metallnanopartikel von den Prozessbedingungen während der Synthese in Mikrofluidsegmenten“

10/2000 – 12/2009

Studium der Physik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus. Vordiplom im Studiengang Physik im März 2007

08/1996 – 08/2000

Spreeland Gymnasium Cottbus, Abschluss Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

7.5 Selbstständigkeitserklärung

Promotionsordnung – Allgemeine Bestimmungen –

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise ~~entgeltlich~~/unentgeltlich¹⁾ geholfen:

1. Ausführung von TEM- und EDX-Messungen: Dr. Henry Romanus, Dr. Thomas Kups, TU Ilmenau
2. Ausführung von XPS-Messungen und Interpretation der Spektren: PD Dr. Stefan Krischok, Dr. Anja Eisenhardt, TU Ilmenau
3. Die in Abb. 4.1.2, 4.1.5 und 4.1.6 gezeigten DCS- und UV-Vis-Spektren wurden von der von mir betreuten Masterstudentin Joanne-Zi-En Soh aufgenommen.
4. Die in Abb. 4.1.3 (linke Spalte) gezeigten REM-Analysen wurden von dem von mir betreuten Bachelorstudenten Rüdiger Röll angefertigt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 8 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

1) Unzutreffendes bitte streichen.