

# Silbernanopartikel in sphärischen Polymerbürsten: Synthese, Charakterisierung und Ummantelung mit Silica

an der  
Fakultät für Naturwissenschaften  
Department Chemie  
der Universität Paderborn

Zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
Dr.rer.nat.  
genehmigte Dissertation

von  
**Emmanuele Ferrarotto**  
aus Ahlen (Westf.)

Paderborn 2020



Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von August 2015 bis Dezember 2019 im Fachgebiet Physikalische Chemie an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn.

**Promotionskommission:**

Erstgutachterin: Prof. Dr. Claudia Schmidt  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Klaus Huber  
3. Mitglied: Prof. Dr. Dirk Kuckling  
Vorsitzender: PD Dr. Hans Egold

Die Arbeit wurde eingereicht: 19.12.2019  
Tag der mündlichen Prüfung: 05.03.2020





# Danksagung

Zuerst und besonders danke ich meiner Betreuerin Prof. Dr. Claudia Schmidt für die Möglichkeit der Mitarbeit in der Arbeitsgruppe „Struktur und Dynamik“ und die Möglichkeit zur eigenständigen Bearbeitung meines Forschungsprojektes. Daneben gebührt Herrn Prof. Dr. Klaus Huber Dank für die Überlassung des sehr interessanten Themas. Beiden möchte ich danken für die vielen aufschlussreichen Diskussionen und Anregungen im Laufe der Jahre.

Des Weiteren bedanke ich mich sehr bei Martin Siebrecht für die lange, herzliche und ausgesprochen fruchtbare Zusammenarbeit, ohne die meine Bemühungen nicht von Erfolg gekrönt worden wären.

Darüber hinaus haben viele Menschen Anteil am Entstehen dieser Arbeit, ohne deren Beiträge ein Gelingen nicht möglich gewesen wäre. Ich möchte mich bedanken bei:

Nadine Buitkamp, Manuel Traut und Prof. Dr. Jörg Lindner für die Anfertigung von Elektronenmikroskopie-Aufnahmen.

Karin Stolte und Dr. Hans Egold für die Aufnahme zahlreicher hochauflösender NMR-Spektren.

Mahnaz Doostdar Kejdehi, Benjamin Hämisch und Nico Schmidt (AK Huber) für die Unterstützung bei der Lichtstreuung und zahlreiche Diskussionen.

Waldemar Keil, Anpeng Guo, Peiru Cao und Yanjing Zhao für die Hilfe bei der Probenpräparation und die Aufnahme zahlreicher UV/Vis-Spektren.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Micro- and Nanostructures in Optoelectronics and Photonics“) für die finanzielle Unterstützung.

Rance Kwamen, Amin Ordikhani-Seyedlar, Dmitry Kushnikovskiy sowie alle vergangenen und gegenwärtigen Angehörigen des AK Schmidt und weiteren Kollegen der Physikalischen Chemie für die angenehme und inspirierende Arbeitsumgebung.

Schlussendlich danke ich auch meinen Eltern und Freunden für die ausdauernde Unterstützung und Motivation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>10</b>
2.1	Polymerbürsten . . . . .	10
2.1.1	Einfluss des Lösungsmittels und der Anordnungsdichte . . . . .	10
2.1.2	Synthese sphärischer Polymerbürsten . . . . .	11
2.1.3	Charakterisierung und Stabilität in Dispersion . . . . .	14
2.2	Metallische Nanopartikel . . . . .	15
2.2.1	Synthese . . . . .	15
2.2.2	Optische Eigenschaften von Nanopartikeln . . . . .	16
2.2.3	Einfluss der Partikelgröße . . . . .	17
2.2.4	Einfluss der Partikelform . . . . .	18
2.2.5	Einfluss des umgebenden Materials . . . . .	19
2.2.6	Einfluss von Kopplungseffekten . . . . .	19
2.3	Stöber-Prozess und Silica-Kapseln . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Methoden und Materialien</b>	<b>22</b>
3.1	Lichtstreuung . . . . .	22
3.2	UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	23
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	23
3.4	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	24
3.5	NMR-Spektroskopie . . . . .	25
3.6	Ultrafiltration . . . . .	26
3.7	Erzeugung von Nanopartikeln durch Photoreduktion . . . . .	26
3.8	Sonstige Methoden . . . . .	27
3.9	Verwendete Materialien . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>28</b>
4.1	Synthese und Charakterisierung sphärischer Polyelektrolytbürsten . . . . .	28
4.2	Phasendiagramm für $\text{Ag}^+$ -haltige SPB-Lösungen . . . . .	37
4.3	Erzeugung und Charakterisierung von Ag-Nanopartikeln . . . . .	39
4.3.1	Geringe Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$ . . . . .	41
4.3.2	Überschuss an zugefügtem $\text{AgNO}_3$ . . . . .	44
4.3.3	Angepasste Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$ . . . . .	55
4.3.4	Erhöhte Ausbeute an Nanopartikeln . . . . .	65
4.4	Ummantelung von silberhaltigen SPB mit Silica . . . . .	68
4.4.1	Qualitative Erprobung . . . . .	68
4.4.2	Quantitative Erprobung . . . . .	71
4.4.3	Ummantelungen mit sichtbarer Plasmonenresonanz . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>

<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>89</b>
6.1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen . . . . .	89
6.2	Synthese-Vorschriften . . . . .	92
6.2.1	Synthese der Sphärischen Polyelektrolyt-Bürsten (SPB) . . . . .	92
6.2.2	Bildung von Silber-Nanopartikeln in SPB . . . . .	93
6.2.3	Ummantelung mit Silica . . . . .	94
6.2.4	Bestimmung der Eigenschaften der SPB . . . . .	95
6.3	Charakterisierung der SPB durch NMR-Spektroskopie . . . . .	98
6.3.1	Vergleich der verwendeten Pulssequenzen . . . . .	98
6.3.2	Weitere für die Charakterisierung verwendete $^1\text{H}$ -NMR-Spektren	102
6.3.3	Ergebnisse der Simulationen . . . . .	108
6.4	Charakterisierung von Ag-Nanopartikeln und von an der Reduktion be- teiligten Polymeren . . . . .	112
6.4.1	Geringe Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$ . . . . .	112
6.4.2	Überschuss an zugefügtem $\text{AgNO}_3$ . . . . .	113
6.4.3	Angepasste Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$ . . . . .	114
6.4.4	Erhöhte Ausbeute an Nanopartikeln . . . . .	115
6.5	Phasendiagramm des Systems Silber-Schwefel . . . . .	119
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>120</b>

# 1 Einleitung

Ein Nanomaterial ist per Definition ein Material, dessen einzelne Bestandteile eine Größe im Bereich zwischen 1 und 1000 nm aufweisen (1). Bedingt durch ihre, verglichen mit den Ausgangsmaterialien, besonderen Eigenschaften (2) sind Nanomaterialien seit einiger Zeit Gegenstand vielfältiger Forschung. Es wurde eine Vielzahl von Anwendungen entwickelt, beispielsweise in der Bildgebung (3, 4), in der Photonik (5), als (biologische) Sensoren (6), oder als Energiespeichermaterialien (7, 8).

Zur Herstellung nanoskaliger Materialien existiert eine Vielzahl physikalischer und chemischer Methoden. Zumeist basieren diese auf der Verwendung von Templaten, welche die Vorläufer-Verbindung (z.B. ein wasserlösliches Salz) in vorhandenen Strukturen einschließen. Die Herstellung der Nanopartikel erfolgt anschließend *in situ* durch eine geeignete chemische Reaktion. Als Template eignen sich unter anderem Materialien wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen (9), mesoporöses Silica (10), Block-Copolymere (11), geladene Polymerbürsten (12) und Mikroemulsionen (13). Die Struktur der Nanopartikel ist dabei sehr stark von der Beschaffenheit der eingesetzten Template abhängig, die eine Vielzahl an Möglichkeiten anbieten.

Ausgehend von vorherigen Arbeiten (14, 131) nutzt die vorliegende Arbeit sphärische Polymerbürsten (SPB) (15) als Templat für die Erzeugung von Silber-Nanopartikeln. Die SPB bestehen aus einem Polystyrol-Kern und einer dichten Anordnung von Ketten aus Polyacrylsäure, welche die Bürste bilden. Die Polyacrylsäure-Bürsten werden mit Hilfe eines auf dem Polystyrol-Kern aufgetragenen Photoinitiators durch radikalische Polymerisation erzeugt. Bei alkalischen pH-Werten ist die hergestellte SPB-Dispersion stabil und kann zur Erzeugung von Nanopartikeln durch Reduktion von  $\text{Ag}^+$ -Kationen verwendet werden, ohne dass Agglomeration des Polymers auftritt. Es soll untersucht werden, ob neben der chemischen Reduktion der  $\text{Ag}^+$ -Kationen auch eine photochemische Reduktion ohne zusätzliches Reduktionsmittel gleichermaßen zur Herstellung von Nanopartikeln geeignet ist. Die erhaltenen Produkte werden durch UV/VIS-Spektroskopie, statische und dynamische Lichtstreuung und NMR-Spektroskopie untersucht, um die auftretenden Unterschiede festzustellen. Es wird dabei untersucht, wie sich Variationen der Synthesestrategie auf Lage und Stärke der Plasmonenresonanz der gebildeten Nanopartikel auswirken, um daraus Erkenntnisse über die erzeugten Nanopartikel zu erhalten.

Für die Festlegung geeigneter Mischungsverhältnisse zwischen  $\text{Ag}^+$ -Kationen und SPB wird auf ein vorhandenes Phasendiagramm dieses Systems (14) zurückgegriffen, welches verifiziert und erweitert wird. Es werden dazu Mischungen aus SPB und  $\text{AgNO}_3$  verschiedener Mischungsverhältnisse bei konstanter Ionenstärke hergestellt und untersucht, ob die jeweilige Mischung stabil (eiphasig) ist oder agglomert (zweiphasig). Ziel ist es zu bestimmen, bei welchen Mischungsverhältnissen die mit  $\text{Ag}^+$  beladenen SPB-Dispersionen stabil und für die Herstellung von Nanopartikeln geeignet sind.

Die erzeugten Nanopartikel sind allerdings lediglich schwach in den SPB gebunden, was die Verwendbarkeit deutlich einschränkt. Da die Ummantelung von SPB grundsätzlich möglich ist (16), werden die mit Nanopartikeln beladenen SPB mit Hilfe einer Stöber-Synthese (17) in Silica eingebettet, um die Stabilität zu verbessern, wobei untersucht wird, ob, und wenn ja, wie sich die Schichtdicke des aufgetragenen Silica auf die Plasmonenresonanz der Nanopartikel auswirkt.

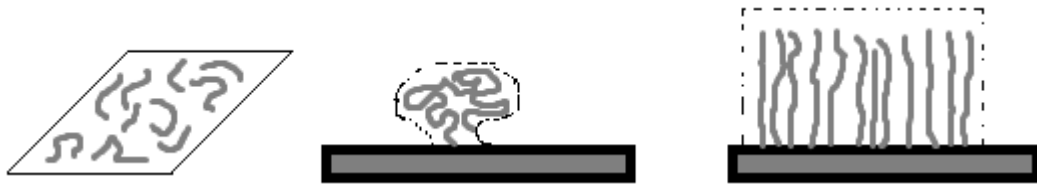
Die vorliegende Arbeit besteht aus 5 Kapiteln, die sich wie folgt aufteilen: In Kapitel 2 werden einige Grundlagen erläutert. Es wird zunächst auf die Eigenschaften von Polymerbürsten und ihre Synthese eingegangen. Im Anschluss werden die Synthese von Nanopartikeln, die physikalischen Grundlagen der Plasmonenresonanz und die verschiedenen Parameter diskutiert, welche sich auf die Plasmonenresonanz auswirken. Den Abschluss bildet eine Einführung in den Stöber-Prozess und seine Anwendung auf das erzeugte System. Kapitel 3 enthält die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methoden und eine Liste der verwendeten Materialien. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Arbeit dargestellt und diskutiert. Beginnend mit der Synthese und Charakterisierung sphärischer Polymerbürsten, gefolgt von der Verifikation und Erweiterung des Phasendiagramms  $\text{Ag}^+$ -haltiger SPB-Dispersionen. Zentral ist der nun folgende Teil der Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln durch chemische und photochemische Reduktion und die vergleichende Analyse der erhaltenen Produkte. Am Ende werden die Ergebnisse der Verkapselung des Systems mit Silica beschrieben und diskutiert. Kapitel 5 fasst die Ergebnisse zusammen und zeigt einige Möglichkeiten der Fortsetzung dieser Arbeit auf.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Polymerbürsten

Eine Polymerbürste entsteht, wenn eine große Anzahl langer, linearer Polymerketten dicht gepackt auf einer Oberfläche befestigt wird. Die Anordnung ist für die Bildung einer Bürste hinreichend dicht, sofern der durchschnittliche Abstand ( $d$ ) zwischen benachbarten Ketten deutlich geringer ist als der doppelte Gyrationradius ( $R_g$ ) der betrachteten Kette ( $d \ll 2R_g$ , (18)). Bei einer geringen Anordnungsichte tritt keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ketten auf. Die Konformation der Ketten ist von Lösungsmittel abhängig, wie in Abbildung 2.1 gezeigt.

#### 2.1.1 Einfluss des Lösungsmittels und der Anordnungsichte

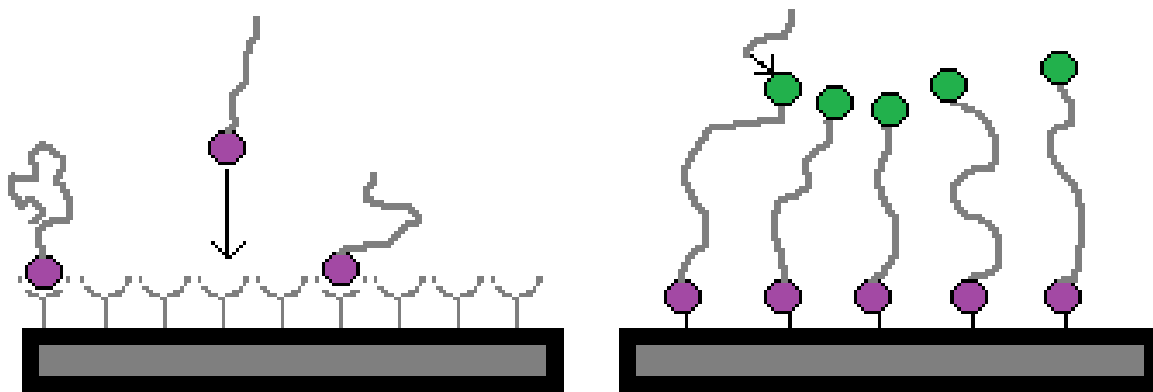


**Abbildung 2.1:** Darstellung möglicher Konformationen von Polymeren, welche an einer Oberfläche befestigt wurden: *pancake*-Konformation (links), *mushroom*-Konformation (mitte), *brush*-Konformation (rechts), hier Bürste genannt. Reproduziert nach (18).

In einem schlechten Lösungsmittel werden die Ketten, bedingt durch die ungünstige Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, bevorzugt auf der Oberfläche aufliegen (Abbildung 2.1, links). In einem guten Lösungsmittel werden sie sich von der Oberfläche weg strecken (2.1, mitte). Bei hinreichend hoher Packungsdichte entsteht dann die Bürste (2.1, rechts), da die einzelnen Ketten einander abstoßen. Die dichte Befestigung von linearen Polyelektrolyten auf kugelförmigen Partikeln (z.B. einer Polystyrol-Kugel) führt zu sphärischen Polymerbürsten (SPB) (15, 19–24). Bei einer Variation des Lösungsmittels sind auch ungeladene Polymere zum Aufbau einer Bürste bzw. bürstenartigen Struktur denkbar, was allerdings hier nicht weiter betrachtet wird. Die Anordnungsichte („*grafting density*“) und die räumlichen Dimensionen können durch Variation der Synthesebedingungen in einem weiten Rahmen beeinflusst werden. Im Fall von Polymerelektrolyten ist die Ladungsdichte eine weitere wichtige Eigenschaft.

### 2.1.2 Synthese sphärischer Polymerbürsten

Die Synthese von Polymerbürsten ist auf zwei Wegen durchführbar: Physisorption oder chemische Bindung. Bei der Physisorption werden Polymere verwendet, die aus einem stark mit der Oberfläche wechselwirkenden Teil und einem die Bürste formenden Teil bestehen (25–27). Allerdings sind derartige Bürsten nur leidlich stabil, da die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche lediglich auf van-der-Waals-Kräften oder Wasserstoffbrückenbindungen beruhen und die Polymere beispielsweise thermisch leicht wieder von der Oberfläche entfernenbar sind.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der möglichen Befestigungen von Polymeren an einer Oberfläche: *grafting-to*(links) und *grafting-from*(rechts) (18)

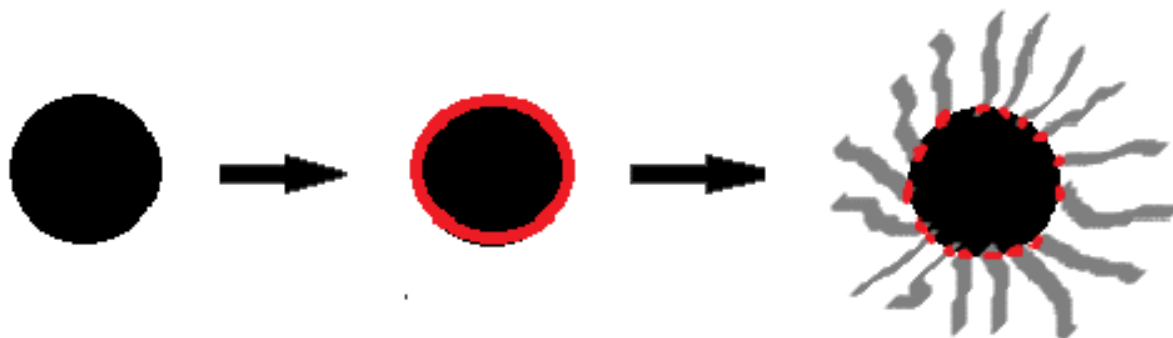
Die chemische Bindung von Polymeren an eine Oberfläche kann durch zwei verschiedene Techniken erfolgen (Abb. 2.2): Bei der *grafting-to*-Methode wird ein vorhandenes Polymer-Molekül, welches eine geeignete Endgruppe besitzt, mit einem reaktiven Zentrum auf der Oberfläche verbunden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit einer engen Molmassenverteilung der zu befestigenden Polymere, die allerdings nur eine geringe absolute molare Masse aufweisen dürfen. Bei großen molaren Massen wird die Reaktion der Endgruppe mit der Oberfläche aufgrund wachsender sterischer Hinderung zunehmend schwieriger und die erreichbare Anordnungsdichte ist nur sehr gering.

Um diesem Problem Abhilfe zu schaffen kann die *grafting-from* Methode eingesetzt werden. Dazu wird zunächst ein Initiator auf die Oberfläche aufgebracht und von diesem ausgehend werden die Polymerketten *in situ* hergestellt. Auf diese Weise können die Anordnungsdichte, die Länge des Polymers und die Polydispersität durch einfache Variation der Reaktionsbedingungen gesteuert werden.

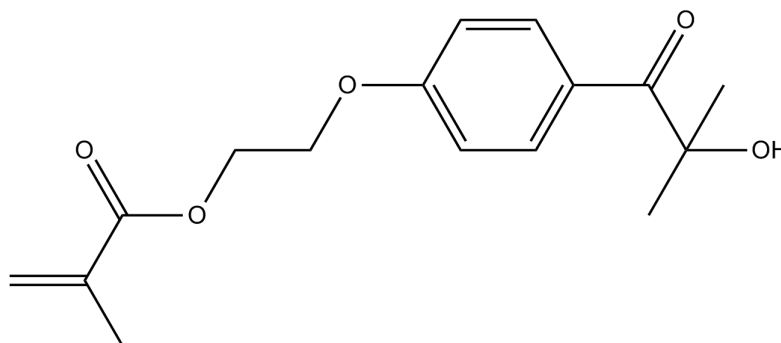
Eine weit verbreitete Technik zur direkten Synthese von Polymerketten auf einer Oberfläche ist die Photoemulsionspolymerisation (15, 28, 29). In Abbildung 2.3 ist das Verfahren, welches auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, schematisch dargestellt:

Zunächst werden nahezu monodisperse Kerne aus Polystyrol mittels herkömmlicher Emulsionspolymerisation hergestellt (15). In einem zweiten Schritt wird ein geeigneter Photoinitiator aufgebracht und mittels Co-Polymerisation befestigt, bevor die Polystyrol-Synthese abgeschlossen ist. Dabei muss die Initiatorkonzentration derart gewählt werden, dass keine neuen Partikel entstehen. Als Photoinitiator wurde der in Abbildung 2.4 gezeigte Photoinitiator 2-(4-(2-Hydroxy-2-Methylpropanoyl)phenoxy)Ethyl-Methacrylat (HMEM) verwendet. Im letzten Schritt wird ein wasserlösliches Monomer (hier: Acrylsäure) hinzugegeben und durch Bestrahlung mit UV-Licht die Polymeri-

sation auf der Oberfläche der Polystyrol-Kerne gestartet. Hilfreich ist dabei, dass die Dispersion stark lichtstreuend ist.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Synthese von Polyelektrolytbürsten: Zunächst werden kolloidale Partikel aus Polystyrol erzeugt, welche dann mit einer Schicht eines Photoinitiators versehen werden. Nach Zugabe eines in Wasser löslichen Monomers (z.B. Acrylsäure) wird durch Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen (meist UV-Licht) die Photoemulsionspolymerisation gestartet, welche zu Polymerbürsten führt.

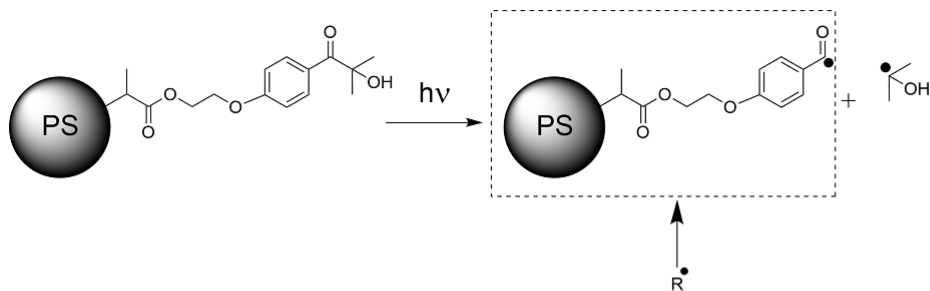


**Abbildung 2.4:** Struktur des verwendeten Photoinitiators HMEM, welcher durch Co-Polymerisation auf die Oberfläche der Polystyrolkugeln aufgebracht wird.

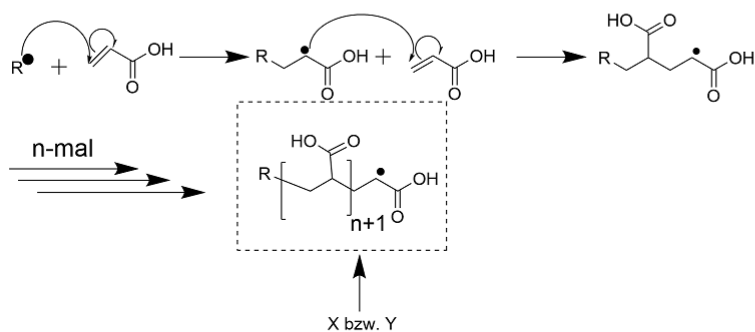
In Abbildung 2.5 ist der Mechanismus der Polymerisation schematisch dargestellt: Zu beachten ist, dass Radikale, die aus der UV-induzierten Spaltung von HMEM sowie durch die Kettenübertragung durch H-Abstraktion entstehen, eine Polymerisation zu freier Polyacrylsäure ermöglichen. Die so gebildete freie Polyacrylsäure muss nach Abschluss der Synthese entfernt werden. Der Abbruch der Polymerisation ist durch Rekombination oder durch Disproportionierung von Radikalen möglich. Beide Möglichkeiten können mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht werden.



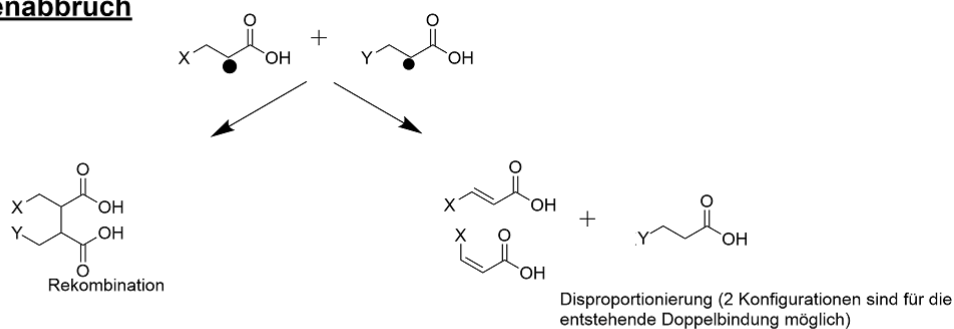
### Kettenstart: Initiierung durch UV-Licht



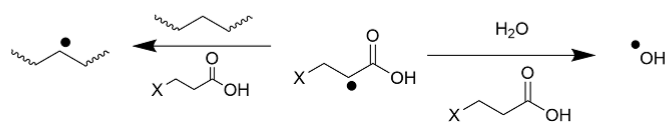
### Kettenwachstum



### Kettenabbruch



### Kettenübertragung durch H-Abstraktion



**Abbildung 2.5:** Mechanismus der radikalischen Polymerisation von Acrylsäure mit Photoinitiator HMED (Die Anbindung des HMED auf der PS-Oberfläche ist lediglich beispielhaft).

### 2.1.3 Charakterisierung und Stabilität in Dispersion

SPB werden durch drei Parameter charakterisiert: (hydrodynamischer) Kernradius  $R_{h,PS}$ , Konturlänge der Bürsten  $L_c$  und die Dichte der auf der Oberfläche befestigten Borsten (*grafting density*,  $\sigma$ ). Alle Parameter können mit in der Literatur beschriebenen Methoden ermittelt werden (15, 30). Die Verwendung von schwachen Elektrolyten (wie Polyacrylsäure) als Bürstenmaterial führt zu nicht vorgespannten Bürsten (*annealed brushes*, (31)). Der Ladungszustand der Monomereinheiten ist vom pH-Wert der umgebenden Dispersion abhängig. Eine Änderung des pH-Wertes hin zu hohen Werten bewirkt im Falle von Polyacrylsäure einen Übergang von einem praktisch ungeladenen Material zu einem sehr stark geladenen, wobei eine starke Abhängigkeit der Schichtdicke der Polyacrylat(PA)-Bürsten vom pH-Wert beobachtet werden konnte (31).

Bei niedrigen pH-Werten sind nahezu alle Carboxylat-Seitengruppen der Polyacrylsäure protoniert. Dadurch ist nur eine äußerst schlechte Wechselwirkung mit dem die SPB umgebenden Lösungsmittel (in der Regel Wasser) möglich. Die hydrophoben Eigenschaften der Alkylkette überwiegen und die Borsten liegen auf der Oberfläche des Kerns auf, wodurch die Dispersion instabil wird. Wird der pH-Wert erhöht, so werden die Carboxylat-Gruppen zunehmend deprotoniert und die Wechselwirkung mit Wasser wird günstiger, so dass die Bürsten beginnen, sich von der Oberfläche weg zu strecken. Bei hohen pH-Werten und vollständiger Deprotonierung wird diese Wechselwirkung und damit die Streckung der Bürsten maximal und es entsteht eine stabile Dispersion. Bei geringen Ionenstärken können die Gegenionen die nähere Umgebung der Carboxylatgruppen nicht verlassen und bauen einen mitunter hohen osmotischen Druck auf, der die Tendenz zum vollständigen Strecken der Bürsten noch verstärkt (32, 33).

Werden starke Polyelektrolyte wie zum Beispiel Poly-(Styrolsulfonat) als Bürstenmaterial verwendet, so spricht man von einem *quenched brush*. Hierbei tritt bei konstanter Ionenstärke keine Veränderung der Bürsten bei Änderungen des pH-Werts auf, so dass die Schichtdicke einzig von der Ionenstärke abhängig ist (31–33).

Die Konturlänge  $L_c$  kann im Falle vollkommen gestreckter Bürsten mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung aus den hydrodynamischen Radien des SPB ( $R_{h,SPB}$ ) und der nahezu monodispersen Kerne ( $R_{h,PS}$ ) mittels nachstehender Gleichung berechnet werden. Dabei ist im Falle von schwachen Polymerelektrolyten auf einen hohen pH-Wert zu achten.

$$L_c = R_{h,SPB} - R_{h,PS}$$

## 2.2 Metallische Nanopartikel

### 2.2.1 Synthese

Nanopartikel aus Metallen wie Gold, Silber und Kupfer gehören zu den am längsten und am intensivsten untersuchten Nanomaterialien, da sie ein beträchtliches Potenzial im Bereich der Katalyse sowie für Sensoren und als Bestandteile optischer und elektronischer Bauteile aufweisen (34–36). Schon Michael Faraday entdeckte, das feinst verteilte Gold optisch aktiv ist (37). Seitdem waren vor allem (quasi-)sphärische Nanopartikel vorherrschend (38). Erst in neuerer Zeit gelang auch die Herstellung von weiteren Strukturen wie Stäbchen (39–41) und Drähten (42, 43). Seitdem ist die Anzahl an hergestellten Formen beträchtlich gewachsen. Als Beispiele seien hier Würfel (44, 45), Prismen (46), Plättchen (47, 48) und Gürtel (49, 50) genannt. Die Herstellung von metallischen Nanopartikeln kann grundsätzlich in zwei verschiedene Routen eingeteilt werden: *top-down* und *bottom-up*.

*Top-down* Methoden gehen von einer großen (makroskopischen) Materialmenge aus, und erzeugen Nanopartikel durch das Entfernen von Teilen dieses Materials. Zu diesen Methoden zählen Photo (51)-, Ionen- und Elektronenstrahl-Lithographie (52, 53), Laserabtragung (54), Ultraschall, Mahlen und weitere chemisch-mechanische Methoden (55).

*Bottom-up* Methoden (welche im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden) bedienen sich nasschemischer Verfahren. Ausgehend von einer Lösung eines Metall-Salzes (z.B.  $\text{AgNO}_3$ ) wird durch eine chemische Reaktion eine Reduktion der Metallkationen durchgeführt. Die Nanopartikel entstehen durch Keimbildung und Wachstum (56). Der Verwendung von Templaten kommt hier eine große Bedeutung zu. Template sind essenziell für die Formgebung und die Größe der entstehenden Nanopartikel und bieten eine Möglichkeit zur Stabilisierung der fertigen Partikel.

Die bevorzugte Methode zur Herstellung von Gold- und Silber-Nanopartikeln ist der sogenannte Polyol-Prozess, basierend auf der Reduktion der Kationen durch mehrwertige Alkohole, welche zu Carbonylgruppen oxidiert werden. Häufig wird Ethylenglycol verwendet, welches gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Die Form der entstehenden Partikel ist durch Zugabe von sogenannten *capping agents* und Variation der Reaktionsbedingungen beeinflussbar (57).

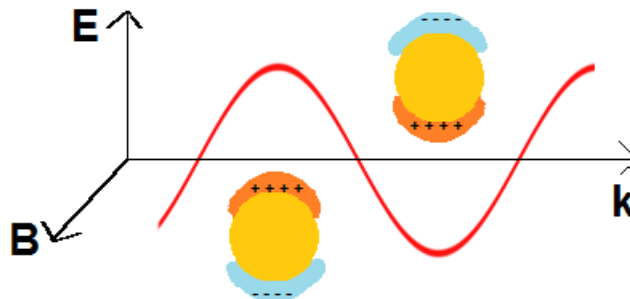
Eine wichtige Methode insbesondere für sphärische Nanopartikel ist *seed-mediated growth* (58), welche einen zweistufigen Prozess darstellt: Zunächst werden mittels eines starken Reduktionsmittels, wie z.B.  $\text{NaBH}_4$ , kleine, sphärische Nanopartikel als Keime generiert. Anschließend wird durch ein milderes Reduktionsmittel, weiteres Metall-Salz und gegebenenfalls Template das Wachstum der Keime in die gewünschte Größe und Form herbeigeführt und gesteuert. Es lassen sich durch Variation der Reaktionsbedingungen (59–61) eine breite Palette von Parametern wie Ausbeute, Form, Seitenverhältnisse und Polydispersität steuern.

Ebenfalls weite Verbreitung und Anwendung finden Tenside und lyotrope Flüssigkristalle (62). In beiden Fällen werden Form und Größe der erhaltenen Nanopartikel durch die Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase stark beeinflusst. Beispielsweise führt die Verwendung einer lamellaren Phase bestehend aus dem Tensid  $\text{C}_{12}\text{EO}_4$  und Wasser zu Silber-Nanopartikeln mit geringer Polydispersität (63). Kubische und hexagonale Flüssigkristalle wurden bereits für die Herstellung mesoporöser Oxide verwendet (64), können aber auch für die Herstellung und (makroskopische) Anordnung von metallischen Nanopartikeln herangezogen werden (65).

Neben der chemischen Reduktion von Metall-Salzen ist auch die photochemische Reduktion durch UV-Licht für die Synthese monodisperser Nanopartikel möglich. Toshima et al. stellten Nanocluster aus Palladium und Platin in der Gegenwart von Tensiden durch photochemische Reduktion her (66), und die Synthese von Gold-Nanopartikeln erfolgte in einer Doppelschicht aus hydrophoben Blockcopolymeren mit verschiedenen Substituenten auf beiden Seiten (67). Die Partikelform und -größe ist auch bei dieser Methode steuerbar – durch die Wahl der Tenside und der Belichtungsdauer, was u.a. durch Esumi et al. gezeigt werden konnte (68).

### 2.2.2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

Nanopartikel, welche aus Edelmetallen wie Gold, Silber und Kupfer hergestellt wurden, sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften von großem Interesse. Die optischen Eigenschaften sind von Form und Größe der Nanopartikel abhängig und werden von Plasmonen-Resonanzen bestimmt. Wird ein sphärischer Nanopartikel (im quasi-stationären Fall mit Durchmesser  $d \ll \lambda$ ) mit Licht bestrahlt, so bewirkt die elektromagnetische Welle eine resonante Schwingung der Elektronen im Leitungsband des Metalls. Als Gegenkraft hierzu tritt eine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Atomkernen und den Elektronen auf, was zu einer Verschiebung der Elektronendichte innerhalb der atomaren Struktur führt (69). Dieser Effekt wird *surface plasmon resonance* (SPR) genannt. Die ersten Versuche einer mathematischen Beschreibung der optischen Ei-



**Abbildung 2.6:** Darstellung der SPR eines sphärischen Nanopartikels.  $k$ : Ausbreitungsrichtung der anregenden elektromagnetischen Welle;  $E, B$ : Schwingungsrichtung von elektrischem bzw. magnetischem Feld.

genschaften gelangen zu Beginn des 20. Jahrhunderts, als Gustav Mie eine analytische Lösung der Maxwell-Gleichungen für sphärische Nanopartikel fand (70). Der gefundene Ausdruck ist allerdings nur für sphärische Nanopartikel und extrem lange Nanodrähte anwendbar. Für andere Geometrien muss auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden (71).

Im Rahmen der Mie-Theorie wird der totale Extinktionsquerschnitt ausgedrückt durch

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 r \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.2.1)$$

mit Partikelradius  $r$ , Realteil der dielektrischen Konstante des umgebenden Mediums  $\epsilon_m$  (Imaginärteil kann vernachlässigt werden), Wellenlänge  $\lambda$  des einfallenden Lichtes sowie  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  als Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Konstante von Silber (72).

Die Effektivität  $Q_{\text{ext}}$  der Extinktion ist gegeben durch

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{\pi r^2} \quad (2.2.2)$$

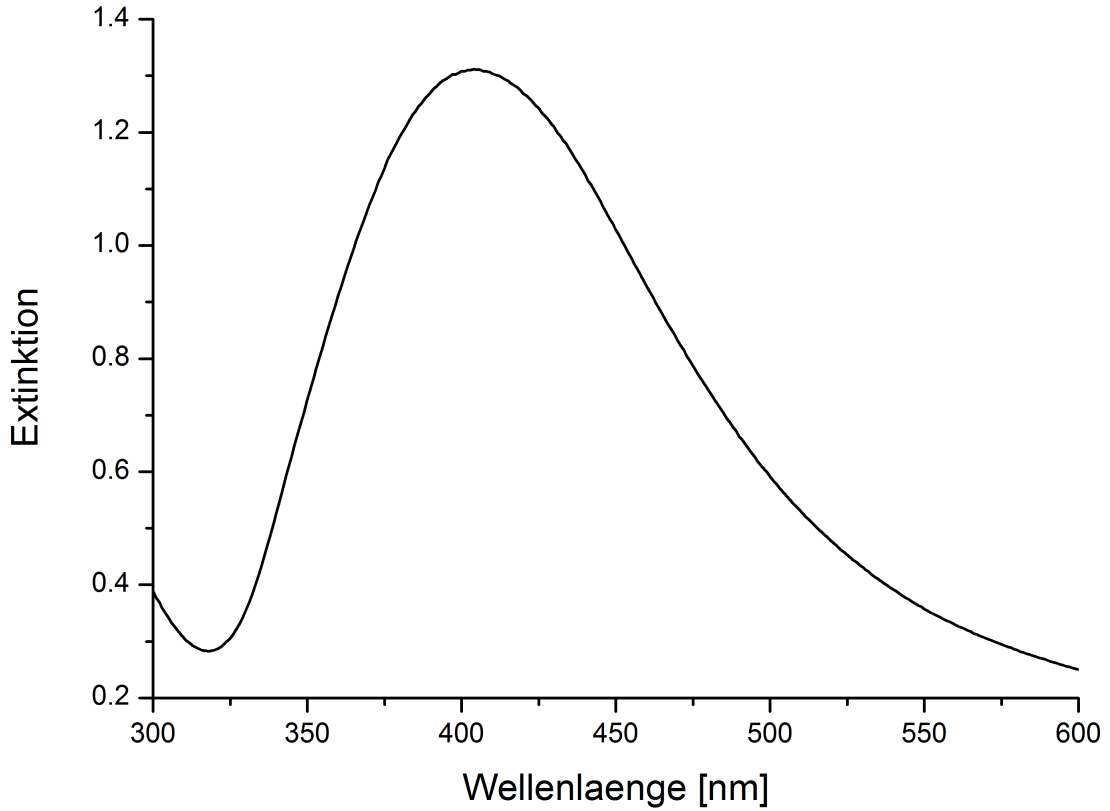
Neben der freien Elektronenoszillation werden die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln vor allem von den Beiträgen der elektronischen Übergänge zur dielektrischen Funktion bestimmt. Kumar et al. (73) berechneten für Nanopartikel mit einem Durchmesser von 25 nm aus Gold, Silber und Kupfer jeweils die dielektrische Funktion und verglichen diese mit simulierten Extinktionsspektren. Das Auftreten eines elektronischen Übergangs vom Valenzband zur Fermi-Kante bewirkt einen deutlichen Anstieg des Imaginärteils der dielektrischen Funktion und auch die Steigung des Realteils ändert sich. Die Lage dieses Übergangs und damit das Maximum der Plasmonenresonanz ist bei den drei betrachteten Materialien deutlich unterschiedlich. Die Effizienz der Anregung der Plasmonenresonanz ist unter den genannten Metallen bei Silber am größten. Dies resultiert aus einem großen energetischen Abstand zwischen den elektronischen Übergängen und der Plasmonenresonanz ( $\approx 3.8$  eV), was zu einer lediglich geringen Dämpfung führt. Darüber hinaus ist der Extinktionsquerschnitt bis zu 10mal größer als der geometrische Querschnitt, was bedeutet, dass ein Nanopartikel mehr Licht absorbieren kann als auf ihn bei rein geometrischer Betrachtung auftreten würde. Dies bedeutet eine stärkere Wechselwirkung mit Licht als bei jedem bekannten organischen oder anorganischen Chromophor (74). Die Lage der Plasmonenresonanz kann durch Variation der Partikelgröße in einem weiten Bereich von UV über sichtbares Licht bis hin zu nahem IR eingestellt werden.

### 2.2.3 Einfluss der Partikelgröße

In sphärischen Nanopartikeln ist die durch Lichteinfall hervorgerufene Verlagerung der Elektronenwolke gleichmäßig und richtungsunabhängig, was zu einem vorübergehenden Dipol führt. Dieses führt zu einer einzelnen Resonanzmode, welche im Falle von Silber (aber auch Gold und Kupfer) mittels UV/vis-Spektroskopie beobachtet werden kann. Abbildung 2.7 zeigt ein solches Spektrum:

Mit zunehmender Größe der Nanopartikel vergrößert sich die Wellenlänge der Plasmonenbande, da die Gegenkraft der Atomrümpfe schwächer wird. Eine Zusammenstellung dieser Eigenschaften und ihrer Beeinflussung ist in der Literatur zu finden (75). Neben der Absorption von Licht spielt mit zunehmendem Partikeldurchmesser auch die Streuung von Licht eine wichtige Rolle (74). Kleine Partikel mit  $d < 30$  nm zeigen ausschließlich Absorption. Nimmt der Durchmesser zu, so erhöht sich der Anteil der Streuung und erreicht bei  $d \approx 50$  nm einen der Absorption äquivalenten Anteil, wobei das Maximum der beiden Anteile eine leichte Verschiebung zueinander aufweist (75). Wird die Größe weiter erhöht, so überwiegt der Anteil der Streuung, da das Licht nur sehr begrenzt in das Material eindringen kann. Streuung erfolgt nun vor allem durch freie Oszillation von Elektronen, wohingegen die Resonanz eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen (Phononen) erfordert.

Übersteigt der Partikeldurchmesser Größen von 50 nm, so sind die Veränderungen der Elektronenwolke nicht länger homogen. Es treten neben den dipolaren Schwingungen auch multipolare, beispielsweise quadrupolare, auf. Diese Schwingungen treten – relativ zur dipolaren Schwingung – stets bei kleineren Wellenlängen auf, was verglichen mit kleineren Partikeln zu einer Rotverschiebung der zugehörigen Signale in den erhaltenen Spektren führt.



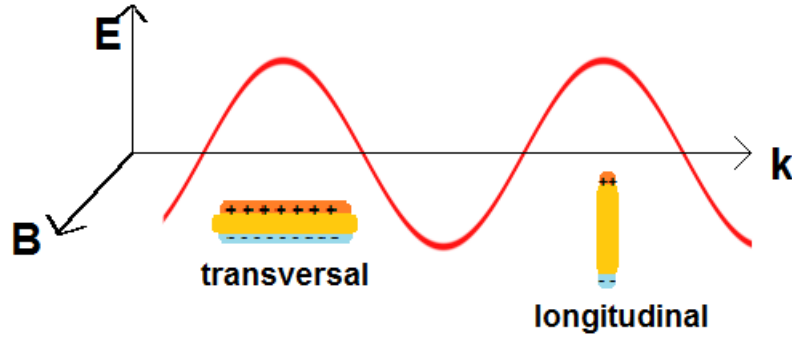
**Abbildung 2.7:** Beispiel-UV/vis-Spektrum für die Plasmonenresonanz von sphärischen Silber-Nanopartikeln aus eignen Messungen.

#### 2.2.4 Einfluss der Partikelform

Die Plasmonenresonanz von Nanopartikeln ist neben der Größe sehr stark von der Form der Partikel abhängig. In anisotropen Nanopartikeln können abhängig vom Winkel der auftreffenden elektromagnetischen Welle verschiedene Schwingungen der Elektronenwolke angeregt werden. Als Beispiel soll an dieser Stelle ein stäbchenförmiger Nanopartikel betrachtet werden: Durch die geometrische Anisotropie ergeben sich zwei mögliche Schwingungsmoden der Elektronenwolke. Zum einen entlang der kurzen Achse (senkrecht zur Längsausdehnung des Stäbchens), welche als transversale Bande bezeichnet wird. Zum anderen entlang der langen Achse (parallel zur Längsausdehnung des Stäbchens), welche als longitudinale Bande bezeichnet wird.

Es ergeben sich zwei Plasmonenresonanzen, welche zu zwei Signalen im Spektrum führen, die durch deutlich unterschiedliche Intensitäten gekennzeichnet sind. Der Abstand zwischen den beiden Signalen und die relative Signalintensität zueinander wird vom Seitenverhältnis (*aspect ratio*) des anisotropen Partikels bestimmt (76). Bei zunehmendem Seitenverhältnis zeigt die longitudinale Bande eine wachsende Signalintensität, wohingegen jene der transversalen Bande geringer wird. Die Lage der transversalen Bande ist dabei annähernd unveränderlich. Richard Gans (77) erweiterte 1912 die Mie-Theorie zur Beschreibung der Extinktionsspektren von stäbchenförmigen und ellipsoiden Nanopartikeln. Für anisotrope Partikel ist der Extinktionsquerschnitt gegeben als:

$$C_{\text{ext}} = \frac{8\pi^2 r^3 \epsilon_M^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{\left(\frac{1}{p_j^2}\right) \epsilon}{\left(\epsilon_1 + \frac{1-p_j}{p_j} \epsilon_M\right)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.2.3)$$



**Abbildung 2.8:** Darstellung der beiden unterschiedlichen Moden der Plasmonenresonanz eines stäbchenförmigen Nanopartikels.  $k$ : Ausbreitungsrichtung der anregenden elektromagnetischen Welle;  $E, B$ : Schwingungsrichtung von elektrischem bzw. magnetischem Feld.

Dabei ist  $p_j$  der Depolarisationsfaktor der jeweiligen Achse des Nanostäbchens ( $a > b = c$ ) gegeben durch:

$$p_a = \frac{1 - r^2}{r^2} \left[ \frac{1}{2r} \ln \left( \frac{1 + r}{1 - r} \right) - 1 \right] \quad (2.2.4)$$

$$p_b = p_c = \frac{1 - P_a}{2} \quad (2.2.5)$$

Der Parameter  $r = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}$  ist dabei vom Seitenverhältnis des betrachteten Nanopartikels abhängig.

### 2.2.5 Einfluss des umgebenden Materials

Die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln werden auch durch den Brechungsindex des umgebenden Medium (z.B. Lösungsmittel) beeinflusst. Dadurch ist eine Änderung der Plasmonenresonanz möglich durch Änderungen am Lösungsmittel oder durch Aufbringen verschiedener Materialien wie Silica oder Polymere auf die Oberfläche der Nanopartikel (69). Im Falle sphärischer Nanopartikel stellt die Mie-Theorie einen linearen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Absorptionsbande des Nanopartikels und der dielektrischen Funktion der sich verändernden Umgebung her. Eine Änderung der dielektrischen Funktion der Umgebung bewirkt neue Resonanzbedingungen und damit einhergehend eine andere Coulomb-Wechselwirkung als Rückstellkraft, was in der Summe zu einer veränderten Plasmonenbande im Spektrum führt.

### 2.2.6 Einfluss von Kopplungseffekten

Bei hinreichend geringem Abstand zwischen Nanopartikeln können diese durch ihre optischen Nah- und Fernfelder miteinander wechselwirken, was zu zusätzlichen Plasmonenresonanzen geringer Intensität führt. Diese Resonanzen hängen neben dem Abstand zwischen den Partikeln von der Anordnung ab und sind üblicherweise gegenüber den Resonanzen isolierter Partikel rotverschoben. Das zwischen den Partikeln entstehende elektrische Feld kann verglichen mit einzelnen Partikeln sehr stark vergrößert sein, was

sich mittels geeigneter spektroskopischer Methoden als so genannte *hot-spots* nachweisen lässt (75).

Eine Variation des Abstandes verändert die Lage der dipolaren Resonanzen und kann (vor allem) in biologischen System zur Bestimmung von Distanzen verwendet werden (78). Weiterhin kann das starke elektrische Feld für die Erfassung einzelner Moleküle mittels Raman-Spektroskopie (79, 80) verwendet werden, wodurch eine extreme Verbesserung der Auflösung erzielt wird (81).

## 2.3 Stöber-Prozess und Silica-Kapseln

Seit der erstmaligen Herstellung von quasi monodispersen Silica-Partikeln im Bereich von 20–500 nm Durchmesser durch Stöber et al. (17) wurden sowohl die Reaktion an sich optimiert (82) als auch die Wachstumsrate der Partikel im Detail untersucht (83).

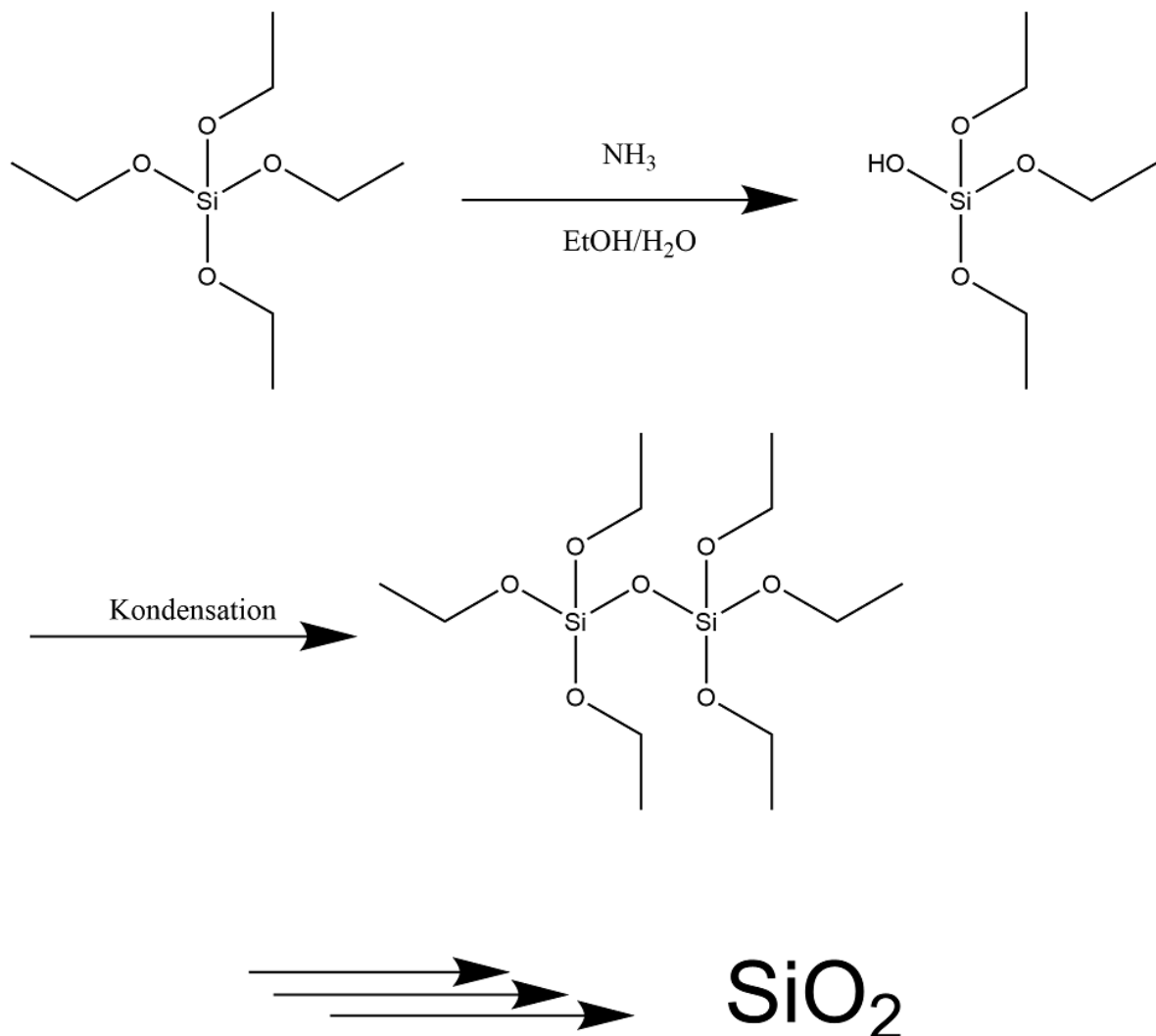


Abbildung 2.9: Kondensation von TEOS zu  $\text{SiO}_2$  im Stöber-Prozess

Für die Synthese von Silica-Partikeln (oder -Kapseln) wird zumeist Tetraethylorthosilicat (TEOS) in einer Wasser-Ethanol-Mischung gelöst und anschließend eine Base (hier:  $\text{NH}_3$ , aber auch Methylamin oder Dimethylamin sind möglich) zugegeben, wodurch die Etherbindungen im TEOS hydrolysiert werden. Die so entstehenden Silanole



kondensieren unter Wasserabspaltung und bilden ein Silikatnetzwerk, welches bei vollständiger Kondensation in amorphes  $\text{SiO}_2$  übergeht. Zu beachten ist hierbei, dass nicht alle OH-Gruppen schnell abreagieren und die Geschwindigkeit der Kondensation von Faktoren wie Konzentration und Temperatur abhängen (84). Auch nach vollständiger Kondensation des TEOS verbleibt auf der Oberfläche der Silica-Partikel eine Anzahl von OH-Gruppen, welche zu einer Agglomeration der einzelnen Silica-Partikel führen können.

Neben der Erzeugung freier Silica-Partikel wurde der Stöber-Prozess auch auf den Einschluss von nanoskaligen Materialien wie Metallen (85–88), Metalloxiden (89–93) und Halbleiter (94) angewendet. Die direkte Verkapselung von metallischen Nanopartikeln ist aufgrund der (vor allem bei Gold-Nanopartikeln) nur geringen Wechselwirkung mit Silica nicht oder nur sehr schlecht möglich. Um dieses Problem zu kompensieren verwendeten Liz-Marzán et al. (85) (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APS) als *coupling-agent*, um zunächst eine dünne Schicht mit hoher Affinität zum Metall aufzubringen und danach ein kontrolliertes Wachstum der Silicakapsel durchzuführen. Allerdings ist APS physiologisch nicht unbedenklich, was den Einsatz derartig verkapselter Nanopartikel in biologischen System einschränkt. Graf et al. (95) verwendeten stattdessen Polyvinylpyrrolidon (PVP), was die Synthesedauer verringert aber die Eigenschaften der Silicakapsel von der Länge des Polymers abhängig macht. Kobayashi et al. (87) entwickelten eine Verkapselung vollkommen ohne Kopplungsreagenz.

Kobayashi et al. untersuchten den Einfluss der Dicke der Silicabeschichtung auf Lage und Intensität der Plasmonenresonanz von Silber-Nanopartikeln (87). Die optischen Eigenschaften verkapselter metallischer Nanopartikel sind stark von der Dicke der umschließenden Silicaschicht abhängig. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die relative Intensität der Plasmonenresonanz ab ((87), Abbildung 4). Die Silikaschicht streut einen zunehmenden Anteil des einfallenden Lichtes, wodurch weniger Anregungsenergie zur Verfügung steht und die Auslenkungsamplitude der Elektronenwolke geringer wird. Die Verschiebung des Peaks entsteht aus den unterschiedlichen Brechungsindizes von Silica und dem umgebenden Lösungsmittel (96–99).

Im Gegensatz zu metallischen oder oxidischen Nanopartikeln müssen die meisten polymeren Partikel modifiziert werden um eine Verkapselung mit Silica zu ermöglichen. Die Oberfläche von Polymerpartikeln bietet im Gegensatz zu metallischen oder oxidischen Partikeln keine für die Kondensation des TEOS ausreichende elektrostatische Wechselwirkung. Mögliche „Katalysatoren“ sind Stabilisatoren, Tenside, Kopplungsreagenzien oder Polyelektrolyte. Kolloidale Partikel aus Polystyrol (PS) sind von einigem Interesse. Sie sind einfach und in einem weiten Größenbereich zugänglich und auch in großen Mengen kostengünstig herstellbar. Die Funktionalisierung der Oberfläche kann durch eine Reihe verschiedener Methoden geschehen: Silane (100), Befestigung von Amin-Funktionen (101, 102), Modifikation mit einer geladenen äußeren Schicht (z.B. Polyelektrolyte) (103–105) und Beschichtung mit PVP als Bindemittel (95, 106).

Für die in dieser Arbeit untersuchten SPB wird diese Funktion durch die Polyacrylatbürsten erfüllt.

## 3 Methoden und Materialien

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der untersuchten Systeme und die verwendeten Instrumente beschrieben. Daneben werden die eingesetzten Materialien sowie Informationen zur Erzeugung von Nanopartikeln durch Photoreduktion aufgeführt. Die Vorschriften zur Synthese der eingesetzten SPB, der Herstellung der Silber-Nanopartikel durch chemische Reduktion sowie der Verkapselung mit Silica sind im Anhang (Kapitel 6.2.1) zu finden.

### 3.1 Lichtstreuung

Zwischen den elektrischen Ladungen in einem Teilchen und einer elektromagnetischen Welle, z.B. einfallendes Licht, treten Wechselwirkungen auf. Der Grad der Wechselwirkung wird durch die Polarisierbarkeit des Moleküls beeinflusst. Die einfallende elektromagnetische Welle bewirkt eine periodische Schwingung der Elektronen in der Atomhülle. Bedingt dadurch, dass ein Atom oder Molekül einen induzierten, oszillierenden, elektrischen Dipol darstellt, emittiert dieses Licht mit derselben Wellenlänge wie die einfallende Welle. Dabei sind zwei Faktoren zu berücksichtigen. Zum einen ist die Streukraft proportional zur Anzahl der streuenden Zentren des betrachteten Teilchens, wodurch die (molare) Masse des untersuchten Materials zugänglich wird. Das Interferenzmuster des zwischen den Dipolen eines Teilchens gestreuten Lichtes wird Formfaktor ( $P(q)$ ) genannt und ermöglicht Aussagen über die Teilchenform und -größe. Zum anderen unterliegen Teilchen in Lösung der brownischen Molekularbewegung, welche durch thermische Fluktuationen des Lösungsmittels hervorgerufen wird. Durch diese lokalen Veränderungen der Teilchenpositionen und -konzentrationen ergibt sich eine Veränderung des Streumusters zwischen den Teilchen. Aus der so veränderten Intensität der Streuung ist der Diffusionskoeffizient der gelösten oder dispergierten Teilchen zugänglich.

Beide beschriebenen Faktoren bilden die Grundlage für die statische bzw. dynamische Lichtstreuung. Weiterführende Informationen sind in der Literatur zu finden (107–113).

Kombinierte statische und dynamische Lichtstreuung an den untersuchten Systemen wurde mit einem ALV 5000E Compact Goniometer System (CGS) der Firma ALV-Laser Vertriebgesellschaft (Langen, Germany) durchgeführt. Als Lichtquelle wurde ein He-Ne-Laser von Soliton (Gilching, Germany), mit einer Leistung von 35 mW und einer Wellenlänge von 632,8 nm verwendet. Die Streuungsintensität wurde mit einem Photomultiplier aufgezeichnet, welcher am CGS befestigt ist. Die Messungen erstreckten sich über einen Winkelbereich von  $30^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$  in Intervallen von  $10^\circ$ . Die Temperatur des Goniometers wurde auf 20 °C konstant gehalten.

## 3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/Vis-(Ultraviolett-Visible-)Spektroskopie wird untersucht, welcher Anteil des auf eine Probe einfallenden Lichts absorbiert und/oder gestreut wird (114–116). In einer gewöhnlichen UV/Vis-Messung wird die Intensität des Lichtes, das eine Probe ( $I$ ) durchtritt, gemessen und mit der ursprünglichen Intensität ( $I_0$ ) in Beziehung gesetzt. Das Verhältnis  $\frac{I}{I_0}$  wird Transmission ( $T$ ) genannt. Die Extinktion  $E$  steht damit über nachfolgende Gleichung in Zusammenhang:

$$E = -\log_{10}(T) \quad (3.2.1)$$

Der einfachste Messaufbau besteht darin, die Probe zwischen einer Lichtquelle und einem Photodetektor zu platzieren und die Lichtintensitäten vor und nach dem Durchtritt durch die Probe zu bestimmen. Üblicherweise werden UV/Vis-Spektren so aufgezeichnet, dass ein wellenlängenabhängiges Extinktionsspektrum der untersuchten Probe entsteht. Aufgetragen werden die Daten als Extinktion  $E$  versus Wellenlänge  $\lambda$ . Jedes Spektrum wird durch Entfernung des Hintergrund-Signals korrigiert, indem ein Spektrum der Küvette, die mit reinem Lösungsmittel gefüllt ist, vom aufgezeichneten Gesamt-Spektrum subtrahiert wird, so dass lediglich das Spektrum der zu untersuchenden Probe verbleibt.

Die Elektronen im Leitungsband eines Nanopartikels aus Edelmetall zeigen eine starke Wechselwirkung mit einfallendem Licht. Der auftretende Effekt der Plasmonenresonanz wurde in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Silber-Nanopartikel zeigen eine charakteristische Extinktion im sichtbaren Bereich, weshalb sie mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen und untersucht werden können.

UV-Vis-Spektroskopie wurde mit einem Perkin Elmer Lambda 19 Zwei-Strahl-Spektrometer mit einem Messbereich von 190–4000 nm bei Raumtemperatur (22°C) durchgeführt. Der untersuchte Messbereich wurde von 300–600 nm gewählt, dessen zur Messung benötigtes Licht von einer Wolfram-Halogen-Lampe erzeugt wird. Es wurde bei jeder Messung eine Küvette gefüllt mit Lösungsmittel in den Referenzstrahl eingesetzt, um korrigierte Spektren zu erhalten. Es wurde eine Messrate von 120  $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$  gewählt und Brand-Einwegküvetten (PMMA, 125 x 125 x 45 mm, 2.5 mL) für alle Messungen verwendet.

## 3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) basiert auf denselben grundlegenden Prinzipien wie Lichtmikroskopie, wobei anstatt von Licht Elektronen verwendet werden. Die deutlich geringere Wellenlänge der Elektronen ermöglicht eine drastisch bessere Auflösung, welche die Untersuchung wesentlich kleinerer Objekte ermöglicht.

Das Gerät ist mit einer Elektronenquelle mit hoher Brillianz, einer digitalen Bildaufzeichnung, einem computergesteuerten Proben-Goniometer und einem Röntgendetektor in geometrisch optimierter Position ausgerüstet. Am oberen Ende des Geräts befindet sich die Elektronenquelle, die Elektronen in das unter Vakuum stehende Gerät emittiert, welche durch eine hohe Spannung von bis zu 200 kV beschleunigt werden. Anstelle der Glaslinsen in der optischen Mikroskopie nutzt TEM elektromagnetische Linsen um

den Elektronenstrom in einen feinen Strahl zu fokussieren. Dieser Strahl trifft auf die Probe und durchdringt sie abhängig vom untersuchten Material unterschiedlich gut. Ein Teil der Elektronen wird darüber hinaus absorbiert oder gestreut. Nach dem Durchtritt durch die Probe treffen die verbliebenen Elektronen am unteren Ende des Geräts auf einen fluoreszierenden Schirm und erzeugen ein Negativbild der Probe, welches mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgezeichnet und mittels Software ausgewertet wird. In der Literatur (beispielsweise (117–119)) sind weitere Informationen zu den Grundlagen und Anwendungen zu finden.

Die in dieser Arbeiten gezeigten Aufnahmen wurden mittels eines JEOL JEM-ARM200F Elektronenmikroskops (Arbeitskreis Lindner, Physik, Universität Paderborn) ausgeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV. Es wurden mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze (Microscopy Science, 300 Maschen) verwendet. Ein Tropfen der zu untersuchenden Dispersion wurde (gegebenenfalls nach Aufkonzentrieren) auf das Netz aufgetropft und bei Raumtemperatur getrocknet.

### 3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (*Scanning electron microscopy*, SEM) ist eine Form der Elektronenmikroskopie, bei der Abbildungen der zu untersuchenden Probe durch das Überstreichen mit einem focussierten, hochenergetischen Elektronenstrahl erfolgt (120, 121). Die Elektronen wechselwirken mit der Probe und erzeugen dabei Sekundärelektronen (*Secondary electrons*, SE), gestreute Elektronen (*Back-scattered electrons*, BSE) sowie charakteristische Röntgenstrahlung. Aus der Detektion dieser Effekte sind Informationen über die Zusammensetzung und die Topologie der Oberfläche der Probe zugänglich. Die Bilder werden erhalten, indem die Position des in einem Raster über die Probe geführten Elektronenstrahls mit den Informationen über die genannten sekundären Effekte kombiniert werden.

Der für die SEM verwendete Elektronenstrahl kann auf verschiedenen Wegen erzeugt werden. Eine Möglichkeit besteht in der thermischen Emission aus einer Elektronenkanone, die mit einer Wolfram-Wendel als Kathode ausgestattet ist. Daneben existieren weitere Quellen wie Kathoden aus Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ ) und Feld-Effekt-Kanonen, die als Emmitter entweder einen Wolfram-Einkristall oder thermisch angeregte Schottky-Dioden mit einem Emmitter aus Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) enthalten. Der so erzeugte Elektronenstrahl wird mittels Linsen auf einen Durchmesser von 0,4 nm bis 5 nm fokussiert und passiert im Anschluss Paare von Ablenkspulen, welche das rasterartige Überstreichen der Probe ermöglichen.

Bei einer Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Oberfläche der Probe verlieren die Elektronen durch Streuung einen großen Teil ihrer Energie. Diese Wechselwirkung findet in einem tropfenförmigen Volumen (*interaction volume*) statt, welches abhängig von der Energie der Elektronen eine Tiefe von ca. 100 nm bis 5  $\mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche aufweist.

Die durch Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Oberfläche der Probe entstehenden Sekundärelektronen werden durch einen *in-lens*-Detektor registriert, welcher senkrecht zur Probenoberfläche angeordnet ist. Dieser kann allerdings nur bei niedrigen Beschleunigungsspannungen bis 20 kV sinnvoll verwendet werden. Die Vorteile dieser Detektionsmethode liegt in der Anwendbarkeit geringer, die Probe schonender, Beschleunigungsspannungen und einer sehr genauen Darstellung der Oberfläche mit lediglich geringem Anteil an (unerwünschter) Information über die darunter liegenden

Schichten.

Gestreute Elektronen und charakteristische Röntgenstrahlung werden in der analytischen SEM häufig verwendet, da die Intensitäten dieser Phänomene sehr stark von der Ordnungszahl der in der Probe enthaltenen Atome abhängt. BSE-Aufnahmen liefern Informationen über die Element-Verteilung in der untersuchten Probe. Der SE2-Detektor registriert eine Kombination aus SE und BSE. Im Vergleich zum In-Lens-Detektor werden Informationen aus einer im Durchschnitt größeren Materialtiefe der Probe erhalten. Als weitere Besonderheit ist hervorzuheben, dass sich der SE2-Detektor im Unterschied zu den übrigen Detektoren direkt in der Probenkammer befindet, was eine höhere topographische Auflösung ermöglicht.

Die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen wurden mittels eines Zeiss Neon 40 Mikroskops (Arbeitskreis Bremser, technische Chemie, Universität Paderborn) durchgeführt. Die Probendispersionen wurden (sofern nicht anders vermerkt) direkt auf den Probenhalter aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet und beide verfügbaren Detektoren (InLens und SE2) für die Aufnahmen verwendet.

### 3.5 NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) ist von außerordentlich großer Bedeutung für die Untersuchung und Aufklärung von Bindungsverhältnissen und Strukturen in organischen Molekülen. Dazu wird mit dem Kernspin eine grundlegende Eigenschaft vieler Isotope ausgenutzt. Die Summe der einzelnen Neutronen- und Protonenspins addieren vektoriell zu einem Gesamtspin. Dieser ist bei den in dieser Arbeit untersuchten  $^1\text{H}$ -Kerne  $1/2$ , aber kann auch, abhängig von der Kernsorte, andere, höhere Werte annehmen (z.B. 1 für  $^2\text{H}$ ,  $3/2$  für  $^7\text{Li}$ ). Mit dem Kernspin in Beziehung stehen das magnetische Moment  $\mu$  und die magnetischen Spin-Quantenzahlen  $m_s = +1/2$  bzw.  $-1/2$  (für  $I=1/2$ ). Bringt man beispielsweise  $^1\text{H}$ -Kerne, deren Kernspins ohne weitere Einflüsse statistisch verteilt orientiert sind, in ein homogenes Magnetfeld  $B_0$  ein, so sind nur noch  $2S+1$  Eigenzustände und deren Linearkombinationen möglich. Im Fall von  $^1\text{H}$  also 2 Möglichkeiten parallel oder antiparallel zur Magnetfeldrichtung.

Eine weitere Voraussetzung für die NMR-Spektroskopie ist die nicht völlige Gleichbesetzung dieser beiden möglichen Orientierungen, so dass in der untersuchten Probe eine Gesamtmagnetisierung  $M_z$  entlang  $B_0$  resultiert. Das magnetische Moment eines jeden Kerns präzediert auf einer Kreisbahn um den Magnetfeldvektor mit einer Kreisfrequenz  $\omega_0$ , welche mit der Larmorfrequenz  $F_L$  und mit dem Magnetfeld  $B_0$  und dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  in Beziehung steht:

$$F_L = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{B_0\gamma}{2\pi} \quad (3.5.1)$$

Das gyromagnetische Verhältnis ist von der betrachteten Kernsorte abhängig und beträgt beispielsweise für  $^1\text{H}$   $26,75 \cdot 10^7 \frac{\text{rad}\cdot\text{s}}{\text{T}}$ . In der Literatur ist eine breite Übersicht zu den Grundlagen und Anwendungen der NMR-Spektroskopie zu finden (beispielsweise: (122–126)).

Sämtliche  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie wurde (sofern nichts anderes angegeben wurde) mit einem Bruker Ascend 700 Spektrometer mit Kryo-Probenkopf bei Raumtemperatur

durchgeführt. Zur Verringerung des Wasser-Signals wurde (sofern nicht anders angegeben) die Pulssequenz „IC1pngpps“ verwendet (1D-Variante eines phasensensitiven NOE-SY).

### 3.6 Ultrafiltration

Während der Synthese der sphärischen Polymerbürsten werden die Zwischen- und Endprodukte in einer Dialysezelle durch Ultrafiltration gereinigt. Die Zelle besteht aus einem gasdichten Zylinder mit Rührwerk, auf dessen Boden eine Membran aus Nitrocellulose aufgebracht wird. Die Porenweite beträgt bei der Reinigung der Polystyrol-Kugeln während der SPB-Synthese 50 nm, sonst 100 nm. Durch Anlegen eines Stickstoffstroms wird in der Zelle ein Druck zwischen 1,8 und 2 bar während des Filtrvorgangs erzeugt, der Wasser und kleine Verunreinigungen durch die Membran drückt. Permanentes Rühren verhindert ein Verklumpen des zu reinigenden Materials. Durch diesen Prozess wird sukzessive das verunreinigte Lösungsmittel durch sauberes ersetzt. Nachteilig ist jedoch, dass es sich beim Austausch um eine statistische Methode handelt, wodurch eine vollständige Entfernung von Verunreinigungen nicht oder nur schwer möglich ist (127).

### 3.7 Erzeugung von Nanopartikeln durch Photoreduktion

Zur Erzeugung von Nanopartikeln durch Photoreduktion wurden die vorbereiteten Dispersionen etwa 20 cm von der UV-Lampe (Dr. Hönle UVASPOT 400F) entfernt platziert und durch aktive Kühlung vor Erwärmung geschützt. Die Bestrahlungsdauer wurde manuell kontrolliert. Das Spektrum der verwendeten Lampe ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

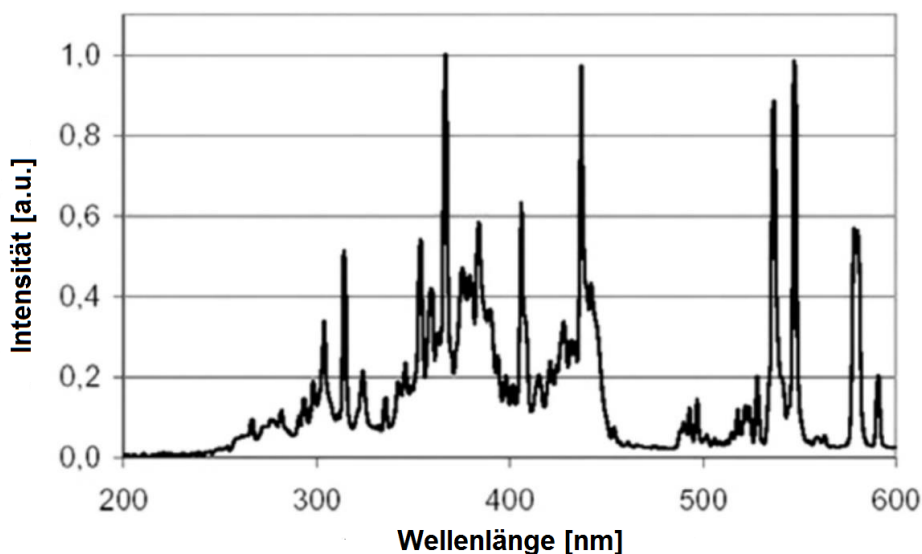


Abbildung 3.1: Spektrum der verwendeten UV-Lampe (128)

### 3.8 Sonstige Methoden

Der pH-Wert sämtlicher Lösungen und Dispersionen wurde mit Hilfe geringer Mengen 25 Gew-%  $\text{NH}_3$ -Lösung sowie geringen Mengen konzentrierter Salpetersäure eingestellt und bei Raumtemperatur mit einem SevenEasy S20 (Mettler-Toledo) pH-Meter kontrolliert.

Leitfähigkeitsmessungen bei der Ultrafiltration während der Synthese wurden mit einem Leitfähigkeits-Messgerät Condi 340i (WTW), welches mit einer Standard-Messzelle TetraCon 325 (WTW) ausgestattet ist, durchgeführt. Dasselbe Gerät wurde für die Leitfähigkeitstitrations zur Bestimmung der Konzentrationen der  $\text{COO}^-$ -Gruppen der Stammdispersionen verwendet.

Sofern NMR-Spektren von Proben, welche Silber enthalten, angefertigt wurden, so wurde das Silber durch Rühren der getrockneten Proben in DMF bei Raumtemperatur für 24 Stunden entfernt. Das im DMF gelöste Polymer wird anschließend erneut getrocknet und in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst.

### 3.9 Verwendete Materialien

Dimethylformamid, Aceton, wässrige Ammoniak-Lösung (25 Gew-%) und konzentrierte Salpetersäure (65%) wurden von Stockmeyer Chemie (Bielefeld) bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Reinstwasser (hergestellt durch Umkehr-Osmose,  $\sigma < 0,1 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ ) wurde für die Herstellung aller wässrigen Dispersionen verwendet.

Styrol und Acrylsäure (Sigma-Aldrich) wurden durch Vakkumdestillation von den Inhibitoren getrennt und unmittelbar verwendet. Natriumdodecylsulfat (Sigma-Aldrich), Kaliumpersulfat (Bayer), Pyridin (Sigma-Aldrich), Metacryloylchlorid (Sigma-Aldrich) 2-Hydroxy-4'-Hydroxyethoxy-2-Methylpropiophenon (Sigma-Aldrich), Silbernitrat (Alfa-Aesar) wurden mit einer Reinheit von >99% bezogen und ohne weitere Behandlung verwendet.

Deuteriumoxid (99,9%) und  $\text{CDCl}_3$  (99%) wurden von Deutero GmbH, Aceton- $\text{d}_6$  (>99%) von Sigma-Aldrich bezogen und verwendet wie erhalten.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese des untersuchten Systems von Silbernanopartikeln in sphärischen Polyelektrolytbürsten und ihr Einschluss in Silica sind in drei Schritte unterteilbar:

Zunächst werden Polyelektrolytbürsten hergestellt und charakterisiert, um die notwendigen Parameter, wie zum Beispiel die Konzentration an Carboxylat-Gruppen (mittels Leitfähigkeitstitation), zu bestimmen. Darüber hinaus wird für die späteren Untersuchungen zur Bildung von Nanopartikeln eine Referenz benötigt, um mögliche Veränderungen der Polymere aufzeigen zu können (Abschnitt 4.1). Weiterhin wird in Abschnitt 4.2 ein Phasendiagramm  $\text{Ag}^+$ -haltiger SPB-Dispersionen aus einer früheren Arbeit reproduziert und durch eigene Untersuchungen erweitert, um für die Herstellung von Nanopartikeln nutzbare Konzentrationsbereiche ermitteln zu können.

Der zweite Schritt besteht aus der Herstellung der Nanopartikel (Abschnitt 4.3). Hier werden sowohl chemische als auch photochemische Reduktion verwendet, die erhaltenen Produkte charakterisiert und der Einfluss möglicher methodischer Abwandlungen (Konzentrationen, Belichtungsdauer usw.) untersucht. Darüber hinaus sind die optischen Eigenschaften der Nanopartikel (insbesondere ihre Plasmonenresonanz) von zentraler Bedeutung für diese Arbeit.

Am Schluss der Untersuchung steht der Einschluss des so erzeugten Systems aus mit Nanopartikeln versehenen sphärischen Polyelektrolytbürsten in eine Schale aus Silica (Abschnitt 4.4). Untersuchte Parameter umfassen die Mengen und Mengenverhältnisse der verwendeten Ausgangsmaterialien, den Einfluss des pH-Wertes, Dauer und Verlauf des Wachstums der Silicaschicht und ihren Einfluss auf die Plasmonenresonanz.

### 4.1 Synthese und Charakterisierung sphärischer Polyelektrolytbürsten

Die Synthese erfolgt wie im Anhang (Abschnitt 6.2.1) beschrieben. Die Chargen #2a und #2b wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt (15); für die Charge #2c wurden die Massen der Einwaagen verdoppelt, um mehr Produkt zu erreichen, sowie der pH-Wert der erhaltenen Dispersion durch Zugabe von  $\text{NH}_3$ -Lösung auf einen alkalischen pH-Wert eingestellt. Die weiteren Schritte der Synthese und Charakterisierung verlaufen analog zur im Anhang dargestellten Vorgehensweise.

Die Synthese der verschiedenen Chargen liefert vergleichbare Charakteristika im Hinblick auf die durch Lichtstreuung ermittelten Radien (vgl. Tabelle 4.1), welche gut mit Literaturdaten in Einklang stehen (30). Die relativen Fehler in wässriger Lösung liegen für die Polystyrol-Kerne im Bereich von 1-2% und für die fertigen SPB zwischen 6% und 8%. Der Formfaktor  $\frac{r_g}{r_h}$  ist für die Polystyrolkerne  $\approx 1$ , was auf eine kompakte Sphäre hindeutet und den Erwartungen entspricht (Für kompakte, starre Kugeln wird ein Verhältnis von  $\approx 0,78$  erwartet). Bei den vollständigen SPB liegt der Formfaktor Für SPB #2a und SPB #2c im Bereich von 0,5. SPB #2b zeigt mit einem Wert von 0,24 eine deutliche Abweichung, die vermutlich auf einen Fehler während der Synthese



zurückzuführen ist. Der Schwerpunkt der Masse liegt nach wie vor im Polystyrolkern, durch die aufgebauten Polyacrylatketten vergrößert sich allerdings der hydrodynamische Radius erheblich. Beim Übergang von reinem Wasser hin zu 1M-NaCl Lösung als Lösungsmittel ist in allen Fällen ein Schrumpfen der hydrodynamischen Radien zu beobachten. Durch die Komplexierung mit  $\text{Na}^+$ -Kationen kollabieren die Polyacrylatketten teilweise, was als ein Beleg für die Funktionstüchtigkeit und Verwendbarkeit der hergestellten Dispersionen dient.

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der Charakterisierung SPB #2a – SPB #2c.  $r_g$ :

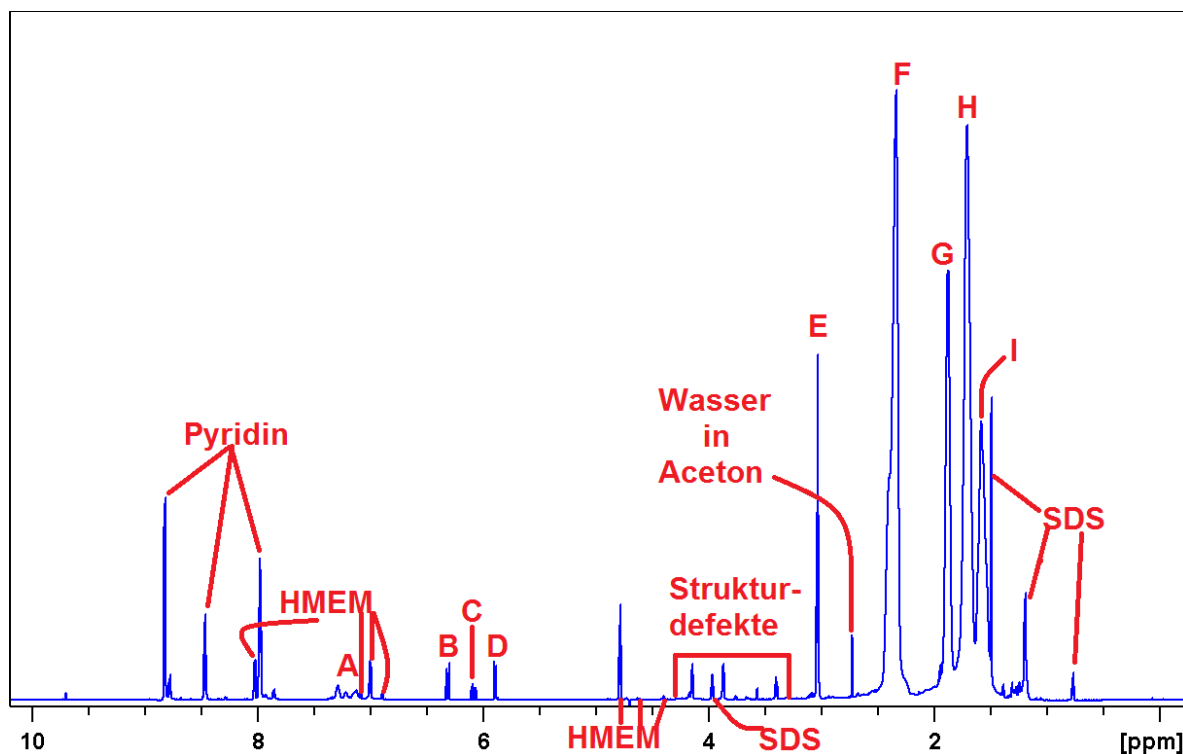
Gyrationsradius,  $r_h$ : hydrodynamischer Radius,  $c_0$ : Konzentration der Carboxylat-Gruppen der SPB in der Stammdispersion,  $V_0$ : Volumen der hergestellten Stammdispersion. Alle Charakterisierungsschritte wurden bei sauren pH-Werten durchgeführt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

	SPB #2a	SPB #2b	SPB #2c
$r_{g,PS-Kern}(\text{H}_2\text{O})$ [nm]	83,9	63,7	95,8
$r_{h,PS-Kern}(\text{H}_2\text{O})$ [nm]	85,2	64,8	96,4
$\frac{r_g}{r_h}(\text{PS-Kern})$	0,98	0,98	0,99
$r_{g,SPB}(\text{H}_2\text{O})$ [nm]	86,9	68,1	99,7
$r_{h,SPB}(\text{H}_2\text{O})$ [nm]	191,6	290,4	237,8
$\frac{r_g}{r_h}(\text{SPB})$	0,45	0,24	0,42
$c_0(\text{COO}^-)$ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$	$6,46 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	1
$V_0$ (Stammlösung) [mL]	200	250	500
pH-Wert (Stammlösung)	$\approx 2-3$	$\approx 2-3$	$\approx 9$
$R_{h,SPB}(\text{NaCl-Lösung})$ [nm]	177,3	271,7	215,9

Grundsätzlich ist festzuhalten, das Charge #2b sich von den beiden anderen unterscheidet, da während der Synthese der Polystyrol-Kerne ein Teil des Zwischenproduktes verloren gegangen ist. Da die Menge der zugegebenen monomeren Acrylsäure zu Beginn anhand der ursprünglichen Menge an eingesetztem Styrol berechnet wurde erklärt das die Abweichung der Radien der fertigen SPB und des Formfaktors. Die Kerne selbst zeigen zunächst eine geringere Größe ( $r_{h,PS-Kern}$  64,8 nm (#2b)) im Vergleich zu den anderen Chargen (85,2 nm (#2a) bzw 96,4 nm (#2c)). Allerdings deuten die Formfaktoren ( $\approx 1$ ) in jedem Fall auf eine harte Sphäre hin. Nach der Synthese der Polyacrylat-Bürsten zeigt sich ein anderes Bild. Die Chargen #2a und #2c zeigen die erwarteten hydrodynamischen Radien ( $r_{h,SPB}$ ) von 191,6 nm bzw 237,8 nm und damit einhergehend Formfaktoren von 0,45 bzw 0,42. Beides spricht für eine weiche Kugel die vom Lösungsmittel durchströmt wird. Im Vergleich dazu liegt für Charge #2b der hydrodynamische Radius der Polymerbürste bei 290,4 nm und der Formfaktor bei 0,24. Dies weist stark darauf hin, dass die Polyacrylat-Ketten außergewöhnlich lang sind, was auf die zuvor genannten Fehler zurückzuführen ist.

Dem pH-Wert der Stamm-Dispersionen kommt eine zentrale Bedeutung zu. Liegt dieser im Sauren, so agglomerieren die Kolloide nach kurzer Zeit und sinken auf den Boden des Behälters. Dies macht eine aufwändige Vorbereitung der Dispersionen durch Behandlung mit Ultraschall und Neu-Einstellung des pH-Wertes notwendig. Darüber hinaus ist die Konzentration der Carboxylat-Gruppen (bestimmt durch Leitfähigkeitstitrations, vgl. Abschnitt 6.2.4) in den Chargen #2a und #2b sehr gering, was den Einsatz

signifikanter Mengen der Stammdispersionen für die Herstellung von Nanopartikeln erforderlich macht. Eine mögliche Ursache liegt in der zu diesem Zeitpunkt noch nicht optimierten Herstellungsmethode. Es konnte im Laufe der Synthese (insbesondere bei SPB#2b) beobachtet werden, wie Teile des hergestellten Materials durch Anhaftungen an den Geräten verloren wurden, was die erhaltene Gesamtmenge deutlich verringert. Bei Charge #2c wurden während der Herstellung einige Änderungen vorgenommen, um diese Unzulänglichkeiten zu beheben. Durch die Wahl mengenmäßig verdoppelter Einwaagen und einiger Verbesserungen im Herstellungsprozess, wie die gleichmäßigere Zugabe des Photoinitiators und die abschließende Einstellung auf einen alkalischen pH-Wert, konnte die Konzentration an Carboxylat-Gruppen entscheidend erhöht werden und die Dispersion dauerhaft stabilisiert und somit lagerfähig gemacht werden. Bei einem alkalischen pH-Wert liegen die Carboxylat-Gruppen der Polyacrylat-Bürsten vollständig deprotoniert vor, wodurch sie einen maximalen Abstand durch elektrostatische Abstoßung voneinander einnehmen. Dadurch werden die Bürsten vollständig gestreckt und können optimal mit dem umgebenden Wasser wechselwirken, was die Dispersion stabilisiert. Bei pH-Werten im sauren Bereich hingegen sind die Carboxylat-Gruppen protoniert. Dadurch überwiegt der hydrophobe Charakter der Polyacrylat-Ketten, was ein Zusammenfallen der Bürsten auf den Polystyrol-Kern bewirkt und dadurch eine instabile Dispersion ergibt. Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Ergebnisse sind während der Synthese ermittelt worden. Um vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Messungen zur Charakterisierung der Charge #2c vor dem finalen Einstellen des pH-Wertes zur Lagerung ebenfalls bei pH-Werten im sauren Bereich durchgeführt.



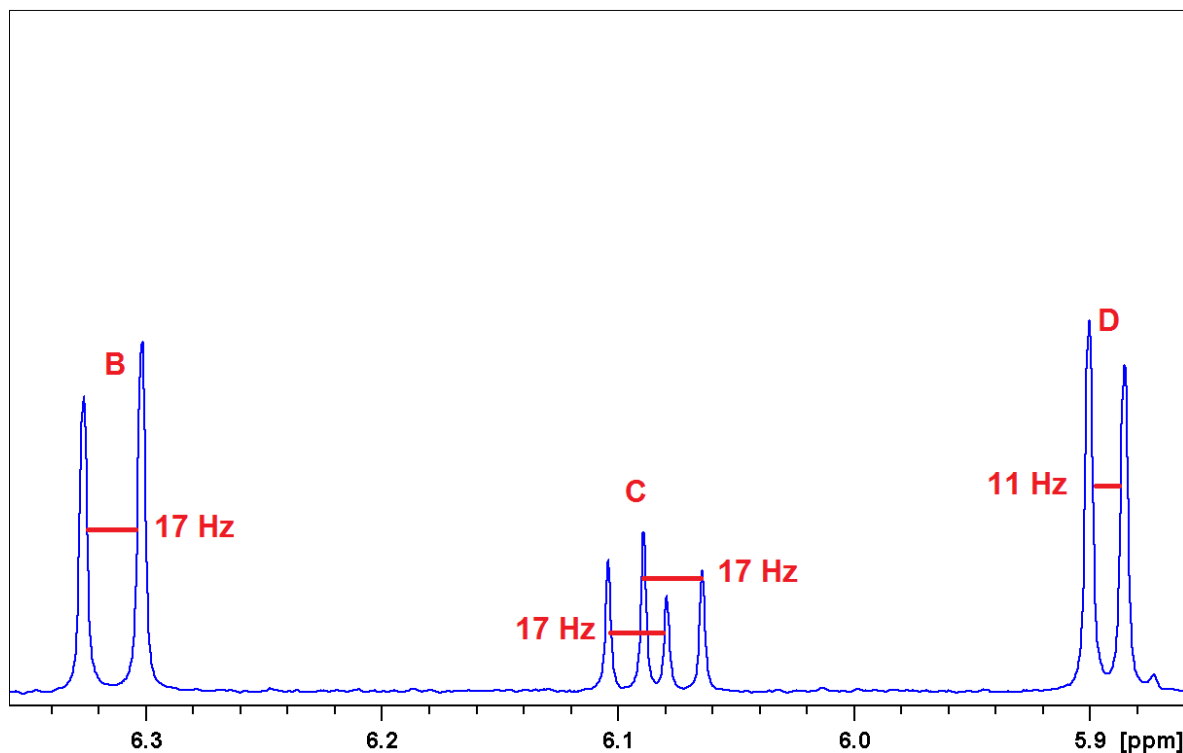
**Abbildung 4.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der verwendeten SPB Charge #2c. Das Spektrum wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur auf einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Es wurde die Pulssequenz Ic1pgpps verwendet. Eine vergrößerte Version ist im Anhang, Abbildung 6.6, zu finden.

Abbildung 4.1 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der verwendeten SPB Charge #2c nach Abschluss der Synthese und Aufreinigung. Die mögliche Zuordnung der mit Buchstaben bezeichneten Signale ist in Tabelle 4.2 zu finden.

**Tabelle 4.2:** Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der mit Buchstaben bezeichneten Signale der verwendeten SPB (Abbildung 4.1). Die vollständigen nicht gesicherte Zuordnung aller Signale ist im Anhang (Tabelle 6.2) zu finden.

$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Ursprung	Signal in Abbildung 4.1
7,28	breite Singulett	Polystyrol	<b>A</b>
7,22			
7,12			
6,32	d	Monomere Acrylsäure	<b>B</b>
6,11	dd		<b>C</b>
5,89	d		<b>D</b>
3,03	t	Polyacrylsäure	<b>E</b>
2,40	s (breit)	Polyacrylsäure	<b>F</b>
1,88		Polyacrylsäure	<b>G</b>
1,72		Polyacrylsäure	<b>H</b>
1,55		Polyacrylsäure	<b>I</b>

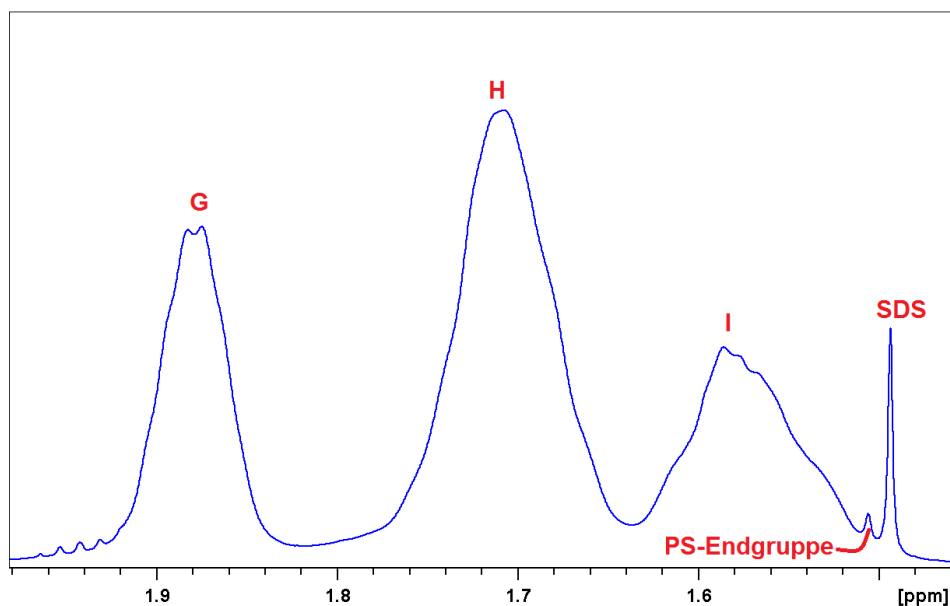
Es finden sich neben den Polymer-Signalen A und E bis I einige weitere Signale. Trotz gründlicher Aufarbeitung konnten die während der Synthese eingesetzten Hilfsstoffe (vor allem Pyridin (8,85/8,47/7,95 ppm) und Aceton (2,72 ppm), aus der Synthese des Photoinitiators) nicht restlos entfernt werden und treten im Spektrum deutlich hervor. Des weiteren sind eine Reihe von teils schwachen Signalen zu erkennen, welche dem für die Herstellung der Polystyrolkerne verwendeten SDS durch Vergleich mit dem Spektrum von reinem SDS in  $\text{D}_2\text{O}$  (Abbildung 6.10 und Tabelle 6.5) zuzuordnen sind. Ein erwartetes Signal des SDS bei etwa 1,25 ppm (Abbildung 6.10, Signal C) verschwindet unter den breiten Polymersignalen und ist dadurch nicht sichtbar. Es zeigt sich im Vergleich zur Referenz eine Verschiebung der Signale des SDS, welche durch die zusätzlichen Substanzen in der untersuchten Probe erklärbar ist (Referenz: Reines SDS in  $\text{D}_2\text{O}$ ). Die Zuordnung der Hauptsignale zu den Alkylketten der hergestellten Polymere erfolgt durch Vergleich mit dem Spektrum von Referenzverbindungen (PS: Abbildung 6.12 und Tabelle 6.7; PAA: Abbildung 6.11 und Tabelle 6.6).



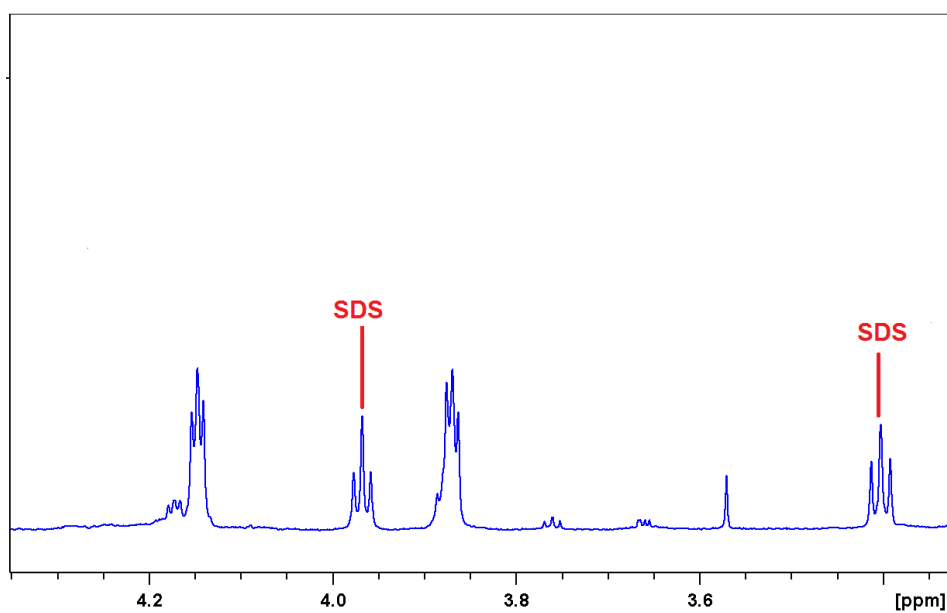
**Abbildung 4.2:** Vergrößerung der Signale B,C und D in Abbildung 4.1

Die Signale B,C und D (in Abbildung 4.2 vergrößert dargestellt) lassen sich durch Vergleich mit einem Referenzspektrum (Abbildung 6.8 und Tabelle 6.3) monomerer Acrylsäure zuordnen, welche bei der SPB-Synthese nicht umgesetzt und anschließend nicht ausgefiltert wurde. Die Betrachtung der vergrößerten Signale in Abbildung 4.2 zeigt insbesondere für Signal C, dass es sich nicht um ein doppeltes Dublett sondern um zwei ineinander liegende Dubletts handelt.

Die übrigen Signale E-I stammen vom Alkyl-Rückgrat der hergestellten Polyacrylsäure. Sie entsprechen in Lage und Intensität der Erwartung. Das kleine, scharfe Singulett neben Signal I in Abbildung 4.3 ist ein mögliches Resultat der Initiierung mittels Kaliumpersulfat.

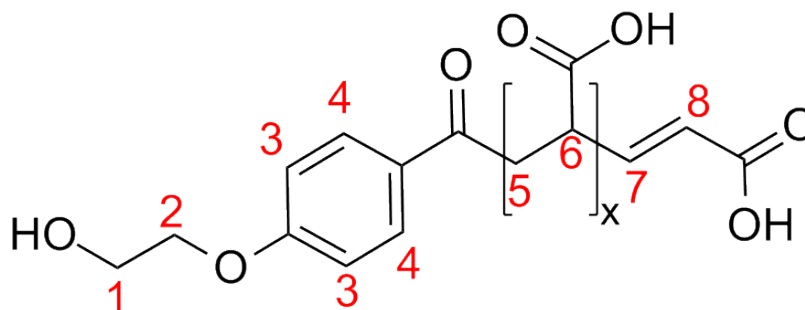


**Abbildung 4.3:** Vergrößerung der Signale G,H und I sowie des durch Initiierung entstandenen Endgruppensignals des Polystyrols in Abbildung 4.1.



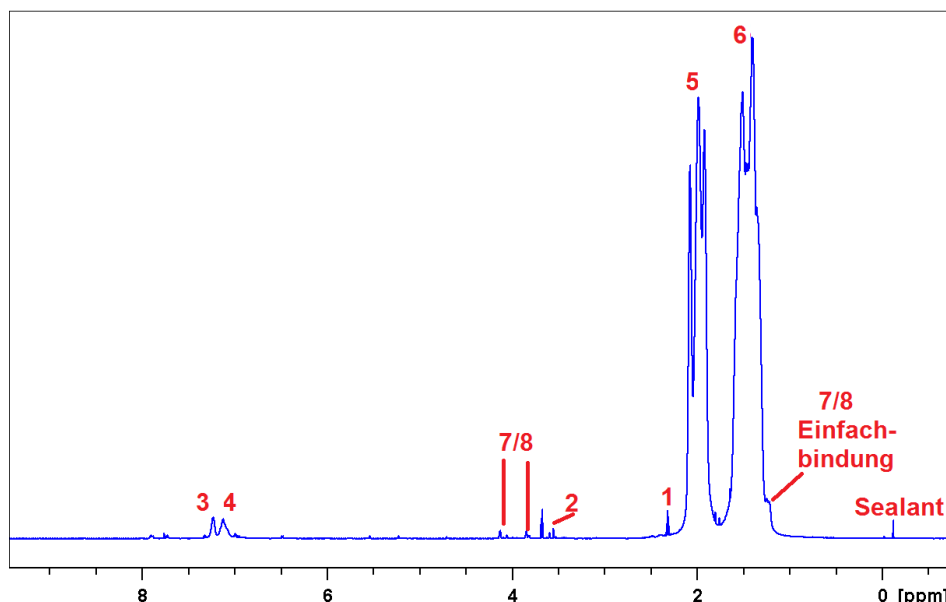
**Abbildung 4.4:** Vergrößerung des Bereiches in Abbildung 4.1, der mittels Simulationen ausgewertet wurde. Die beiden hervorgehobenen Signale des SDS werden nicht behandelt.

In Abbildung 4.4 sind eine Reihe von Signalen zu sehen, deren Zuordnung mit Hilfe von Simulationen gelingt. Zunächst wurden die Endgruppen von PS und PAA simuliert (Abbildungen 6.13 und 6.14, im Anhang) und die so erhaltenen Spektren mit dem Referenzspektrum (Abbildung 4.1) verglichen. Es zeigen sich im betrachteten Bereich keinerlei Ähnlichkeiten. Dies legt den Schluss nahe, dass die entstandenen Endgruppen im NMR-Spektrum nicht zu sehen sind. Als nächstes wurde das Segment des Photoinitiators HMEM, welches nach der Hydrolyse am PAA verbleibt, zusammen mit den ersten Wiederholungseinheiten der Polyacrylsäure simuliert (Abbildung 6.15, im Anhang). Hier zeigen sich deutliche Ähnlichkeiten mit den Signalen im betrachteten Ausschnitt und entsprechend sind die Signale den beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ethylenglycol-Einheit des Photoinitiators zuzuordnen. Weiterhin können die in Abbildung 4.6 vorhandenen breiten Signale im aromatischen Bereich ebenfalls dem HMEM zugeordnet werden. Ein weiteres Indiz für diese Zuordnung ist das Vorhandensein der gleichen Signale im Spektrum der abgetrennten Borsten in Abbildung 4.5. Aus dieser Zuordnung folgt direkt, dass im gesamten Spektrum keinerlei Signale des PS-Kerns zu sehen sind. Durch den hydrophoben Charakter des Polystyrol werden die Ketten in wässriger Dispersion stark zusammen gedrängt und derart immobilisiert, dass sie nicht mehr detektierbar sind. Eine detaillierte Betrachtung der Endgruppen der Polyacrylsäure erfolgt in der nachstehenden Analyse der abgetrennten Borsten. Der verwendete Photoinitiator HMEM weist eine Ester-Bindung auf, wodurch die Polyacrylatbürsten vom Polystyrolkern durch alkalische Hydrolyse getrennt und separat untersucht werden können. Durch den Vergleich der so erhaltenen Borsten, deren Struktur in Abbildung 4.5 gezeigt ist, mit jenen, welche nach der Herstellung von Nanopartikeln untersucht werden, können Erkenntnisse über die mögliche Beteiligung der Carboxylat-Gruppen an der Reduktion der Silber-Kationen erhalten werden.



**Abbildung 4.5:** Struktur der untersuchten Polyacrylsäure-Borsten. Gezeigt wird lediglich eines der durch Disproportionierung entstehenden Kettenenden.

Abbildung 4.6 zeigt das für die Untersuchungen zum Mechanismus des Wachstums der Nanopartikel und der Beteiligung des Polymers an der Reduktion von  $\text{Ag}^+$  (siehe Kapitel 4.3) als Referenz verwendete  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Durch Verwendung spezieller Pulssequenzen (verwendet wurde Ic1pngpps, sofern nicht anders vermerkt, siehe Methoden-Kapitel) zur Unterdrückung des ansonsten sehr intensiven Wassersignals sind eine Reihe von schwachen Signalen sichtbar, welche sonst nicht von der Basislinie unterscheidbar sind.



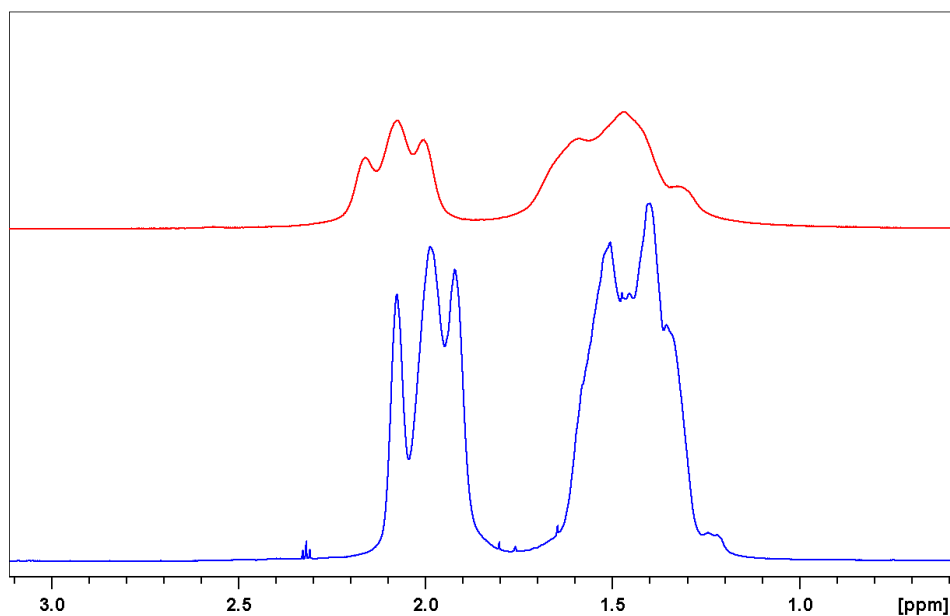
**Abbildung 4.6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der abgetrennten Polyacrylsäure-Borsten von SPB #2c, welches als Referenz für die nachfolgenden Untersuchungen verwendet wird. Das Spektrum wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Es wurde die Pulssequenz PEW5 verwendet. Die Zahlen in Abbildung 4.5 entsprechen den gleich bezeichneten H-Atomen in der Abbildung.

Zunächst wird durch den Vergleich mit einem Polyacrylsäure-Standard ermittelt, ob es sich bei der untersuchten Substanz um Polyacrylsäure handelt. Im Anschluss daran werden die beiden Hauptsignale in Abbildung 4.6 im Einzelnen betrachtet.

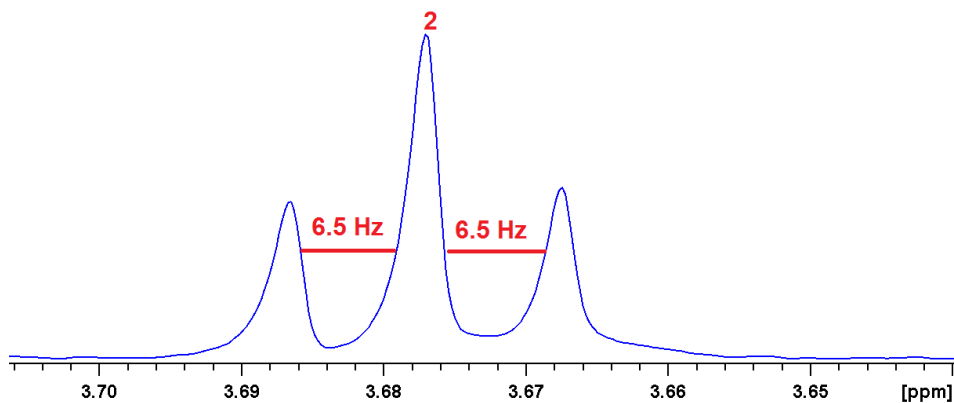
Der Vergleich von Standard und selbst hergestellter Polyacrylsäure in Abbildung 4.7 bestätigt Lage und Aufspaltung der beiden Hauptsignale. Die zusätzlichen Signale resultieren aus dem Vorhandensein von Verunreinigungen, welche nicht entfernt werden konnten (vgl. Abschnitt 6.2.4).

Signale 1 und 2 in Abbildung 4.6 stammen von den beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ethylenglycol-Einheit, über welche das HMEM vor der Hydrolyse mit dem Polystyrol-Kern verbunden war. Beide Signale (von denen eines exemplarisch in Abbildung 4.8 gziegt ist) zeigen eine annähernd identische Triplet-Struktur mit identischen Kopplungskonstanten von 6.5 Hz (vgl. Abbildung 4.8, was bedeutet, dass sie einander benachbart sind). Die konkrete Zuordnung gelingt durch Betrachtung der Substituenten: Die Sauerstoff-Atome der Ethylenglycol-Einheit sind zum einen mit einem Proton, zum anderen mit einem Phenylring substituiert. Da der Phenylring eine stärkere Verschiebung hin zu tieferem Feld bewirkt, ist das Signal bei 3.68 ppm der  $\text{CH}_2$ -Gruppe 2 und das Triplet bei  $\approx 2.3$  ppm der  $\text{CH}_2$ -Gruppe 1 zuzuordnen.

Die Alkylkette der Polyacrylsäure ist durch ihre starken Signale bei 1.45 bzw. 2 ppm (Nummern 5 und 6 in Abbildung 4.6) deutlich erkennbar. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Signal 6) können eindeutig von den  $\text{CH}(\text{COOH})$ -Gruppen (Signal 5) unterschieden werden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der Signalintensität (Verhältnis circa 3:5 statt erwartet 1:2) von anderen Quellen herrührt. Als Beispiel sei hier die Alkylkette des Polystyrols genannt.



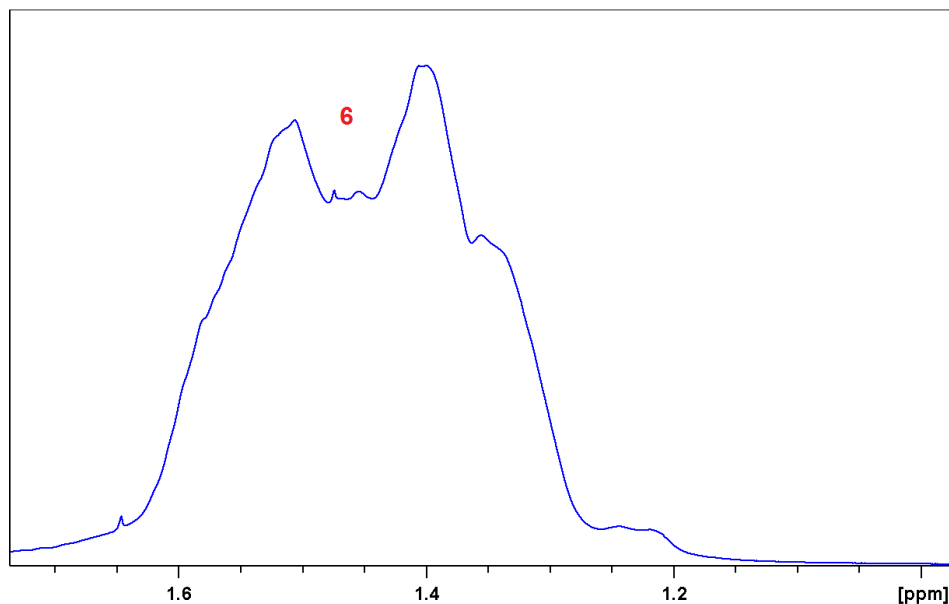
**Abbildung 4.7:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eines Polyacrylsäure-Standards (rot, oben,  $M_w = 25000 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}$ ) und den Polyacrylsäure-Ketten aus Charge #2c (Ausschnitt aus Abbildung 4.6) enthält. Es wurden jeweils gesättigte Lösungen bei  $60^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 12 in  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet, um ausreichende Signalstärken bei Verwendung der Pulssequenz PEW5 (vergleiche Methoden-Kapitel) mit einem 500 MHz-Spektrometer zu erhalten. Das Spektrum des Polyacrylsäure-Standards wurde mit einem 300 MHz-Spektrometer aufgenommen.



**Abbildung 4.8:** Detail-Vergrößerung von Signal 2 aus Abbildung 4.6. Es finden sich Kopplungskonstanten von 6.5 Hz, welche auch im Signal 1 auftreten.



Abbildung 4.9 zeigt das Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die Breite und Struktur ist durch Überlagerung der Signale von Polymerfragmenten mit unterschiedlicher Intensität bedingt.

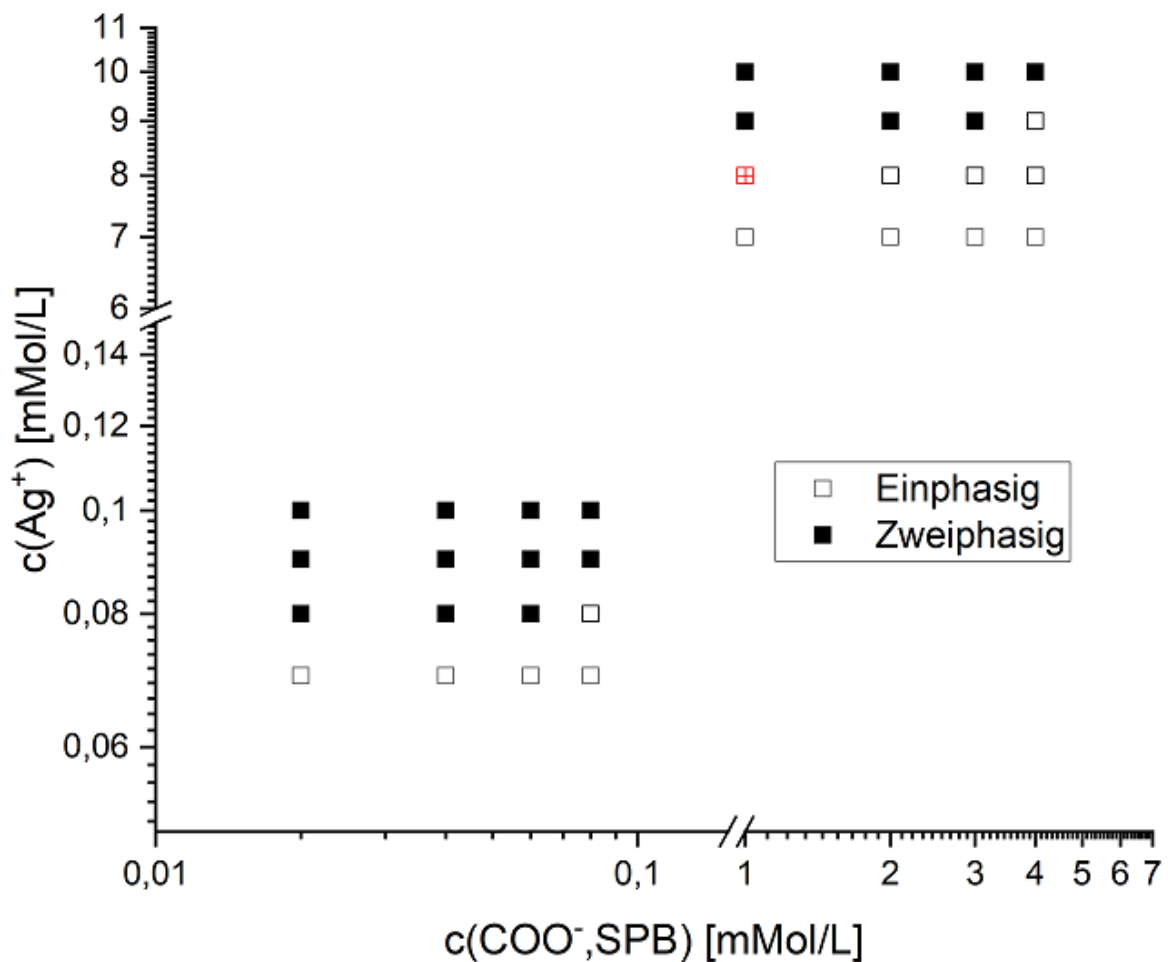


**Abbildung 4.9:** Detail-Vergrößerung des aus der Überlagerung von Fragmenten der Polyacrylsäure in Abbildung 4.6

## 4.2 Phasendiagramm für Ag<sup>+</sup>-haltige SPB-Lösungen

Bevor die Untersuchung der nanopartikelhaltigen SPB durchgeführt wird, wird zunächst das Phasendiagramm des Systems Ag<sup>+</sup>/SPB betrachtet. Für alle Untersuchungen und Modifikationen an nanopartikelhaltigen Dispersionen ist darauf zu achten, dass die Dispersionen stabil sind und nicht agglomerieren und dadurch unbrauchbar werden. Bei einer zu großen Konzentration an Silberkationen werden zu viele stabilisierende Ladungen des Polyacrylats neutralisiert, wodurch die Dispergierbarkeit der Polymerbürsten nicht mehr gewährleistet ist. Ziel dieses Abschnittes ist es geeignete Konzentrationsverhältnisse von Carboxylatgruppen und Silber-Kationen zu bestimmen, die stabile Dispersionen ermöglichen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dispersionen sind allesamt deutlich unterhalb der Phasengrenze angelegt, um zu keiner Zeit instabile Dispersionen zu erhalten. Zur Verifizierung und Erweiterung eines vorhandenen Phasendiagramms (14) wurden analog zur existierenden Vorschrift (14, 131) Mischungen aus der SPB-Stammlösung #2c (für die Überprüfung) bzw. #2b (für die Erweiterung) mit NaNO<sub>3</sub>-Lösung und AgNO<sub>3</sub>-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen erstellt und deren Eintrübung visuell untersucht. Dabei wurde zum einen das vorhandene Phasendiagramm verifiziert (Abb. 4.10, rechts oben), zum anderen eine Erweiterung auf geringere Konzentrationen durchgeführt (Abb. 4.10 links unten).



**Abbildung 4.10:** Phasendiagramme  $\text{Ag}^+$ -haltiger SPB-Lösungen für zwei verschiedene Konzentrationsbereiche. Die obere, rechte Hälfte wurde zur Überprüfung vorheriger Arbeiten angefertigt, die untere, linke Hälfte wurde als Erweiterung hinzugefügt. Ungefüllte Punkte repräsentieren einphasige Proben, gefüllte Punkte zweiphasige Proben. Der mit einem Kreuz markierte Messpunkt stellt eine Abweichung zur vorherigen Arbeit dar.  $c(\text{COO}^-, \text{SPB})$ : Konzentration der Carboxylat-Gruppen im Gemisch.  $c(\text{Ag}^+)$ : Konzentration an  $\text{Ag}^+$ -Ionen im Gemisch. Verwendet wurde die Charge SPB#2c für die Überprüfung und die Charge SPB#2b für die Erweiterung.

Das Phasendiagramm (Abb. 4.10) zeigt für den zu überprüfenden Bereich eine fast exakte Übereinstimmung mit der vorhergehenden Arbeit (14). Lediglich eine einzelne Probe zeigt unterschiedliches Verhalten (mit einem Kreuz markiert). Dies resultiert daraus, dass die betrachteten Mischungen sehr empfindlich auf selbst geringfügige Änderungen der Zusammensetzung reagieren, was möglicherweise hier der Fall, aber für das Gesamtergebnis nicht von übergroßer Bedeutung ist.

Die zusätzlich betrachteten Mischungen mit geringeren Konzentrationen zeigen ein ähnliches Phasenverhalten. Für die geringsten Mengen an Silber-Kationen findet – wie zuvor – keine Agglomeration statt. Diese tritt erst ab der nächst höheren  $\text{Ag}^+$ -Konzentrationen auf. Allerdings ist dieser Teil des gesamten Phasendiagramms noch nicht als verlässlich anzusehen, da bisher noch keine Überprüfung stattgefunden hat. Grund für die Agglomeration ist der zunehmende Bedarf an Carboxylat-Gruppen für die Komplexierung der Silberkationen. Die komplexierten Gruppen stehen für eine Wechselwirkung mit dem umgebenden Wasser nicht mehr zur Verfügung, so dass die Hydrophilie abnimmt. Sobald eine genügend große Anzahl an Carboxylat-Gruppen komplexiert ist, überwiegt der hydrophobe Charakter des Polystyrols und der Kohlenstoff-Ketten, was die Agglomeration bewirkt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Wahl niedriger Konzentrationsverhältnisse zu keiner Agglomeration führt und für die weitergehenden Untersuchungen geeignet ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde abschließend ein Konzentrationsverhältnis von 2:1 zwischen  $\text{Ag}^+$ -Kationen und  $\text{COO}^-$ -Gruppen für die Erzeugung von Nanopartikeln und nachfolgende Ummantelung mit Silica verwendet. Darüber hinaus ist die Untergrenze der Agglomeration lediglich vom Verhältnis zwischen  $\text{Ag}^+$ -Ionen und  $\text{COO}^-$ -Gruppen und gegebenenfalls von der absoluten Menge der  $\text{COO}^-$ -Gruppen abhängig. Das hier gezeigte Phasendiagramm lässt allerdings keine Aussage darüber zu, ob es sich um eine über den gesamten Konzentrationsbereich einheitliche Phasengrenze handelt. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

### 4.3 Erzeugung und Charakterisierung von Ag-Nanopartikeln

Eine Übersicht der verwendeten Proben und ihrer Zusammensetzung ist in Tabelle 4.3 zu finden. Proben 1 bis 10 wurden für die Untersuchungen mit geringer Konzentration an Silber hergestellt. (Abschnitt 4.3.1). Im Anschluss daran werden die Proben 11 bis 17 (Abschnitt 4.3.2) mit einer hohen Silberkonzentration betrachtet und am Ende Proben mit angepasster Silber-Konzentration (Proben 18 bis 26, Abschnitt 4.3.3).

Sämtliche UV/vis-Spektren wurden in einem Bereich zwischen 300 und 600 nm aufgenommen, um die Plasmonenresonanz der hergestellten Nanopartikel beobachten zu können. Außerhalb des betrachteten Bereiches tritt unterhalb von 300 nm ein Signal auf, welches von den Polystyrol-Kernen herrührt. Oberhalb von 600 nm treten keine weiteren Signale auf.

**Tabelle 4.3:** Übersicht aller im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben

Nummer	verwendete SPB-Charge	Konzentration $\text{COO}^- \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right]$	Probencode	Dauer UV-Licht [min]	$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{COO}^-)}$	$\frac{c(\text{BH}_4^-)}{c(\text{Ag}^+)}$	vergangene Zeit bis zur Analyse (Tage)	Verdünnungsgrad (für UV/vis)
1	#2a	0.65	(0.65)0-0,01-5-10/14	0	0,01	5	10 oder 14	
2			(0.65)0-0,02-5-10/14	0	0,02	5	10 oder 14	
3			(0.65)0-0,05-5-10/14	0	0,05	5	10 oder 14	
4			(0.65)0-0,10-5-10/14	0	0,1	5	10 oder 14	
5			(0.65)0-0,15-5-10/14	0	0,15	5	10 oder 14	
6			(0.65)0-0,05-0,2-10/14	0	0,05	0,2	10 oder 14	
7			(0.65)0-0,05-0,4-10/14	0	0,05	0,4	10 oder 14	
8			(0.65)0-0,05-1-10/14	0	0,05	1	10 oder 14	
9			(0.65)0-0,05-2-10/14	0	0,05	2	10 oder 14	
10			(0.65)0-0,05-3-10/14	0	0,05	3	10 oder 14	
11	#2c	0.5	(0.5)0-10-0-16	0	10	0	5-16	
12			(0.5)0-15-0-16	0	15	0	5-16	
13			(0.5)x-100-0-30	unbestimmt	100	0	5-30	
14			(0.5)x-150-0-30	unbestimmt	150	0	5-30	
15		0.05	(0.05)5-100-0-0	5	100	0	0	
16			(0.05)5-150-0-0	5	150	0	0	
17			(0.05)0-100-3-0	0	100	3	0	
18	#2c	1	(1)1/5-1-0-0	1 oder 5	1	0	0	
19		2	(2)1/5-1-0-0	1 oder 5	1	0	0	
20		3	(3)1/5-1-0-0	1 oder 5	1	0	0	
21		4	(4)1/5-1-0-0	1 oder 5	1	0	0	
22		1	(1)0-1-1-0	0	1	1	0	10%
23		2	(2)0-1-1-0	0	2	1	0	10%
24		3	(3)0-1-1-0	0	3	1	0	10%
25		4	(4)0-1-1-0	0	4	1	0	10%
26		4	(4)0-1-0.5-0	0	4	0.5	0	10%

Erläuterung des Probencodes:

$$\left( c(\text{COO}^-) \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right] \right) - \text{Dauer(UV-Licht)} - \frac{c(\text{COO}^-)}{c(\text{Ag}^+)} - \frac{c(\text{BH}_4^-)}{c(\text{Ag}^+)} - \text{Vergangene Zeit bis zur Analyse (Tage)}$$

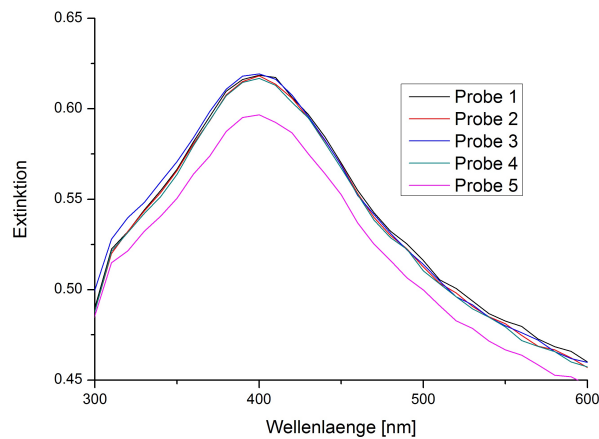
### 4.3.1 Geringe Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$

#### UV/Vis-Spektroskopie

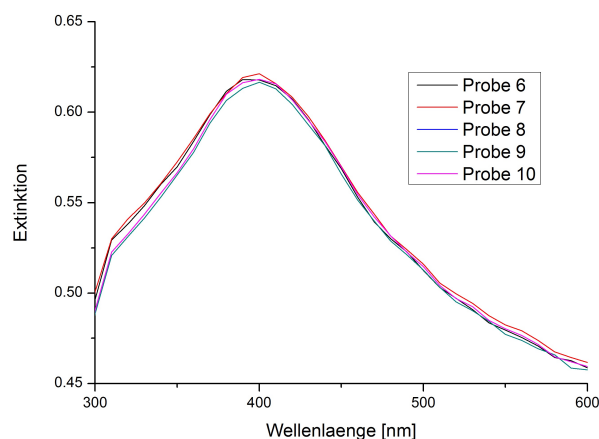
Die Proben 1 bis 10 wurden nach der Präparation mittels UV-Spektroskopie über einen Zeitraum von 14 Tagen untersucht, um das Partikelwachstum nach 10 Tagen und nach 14 Tagen beobachten zu können. Aufgrund der starken Streuung des Polymers konnten nach 14 Tagen keine Plasmonenresonanzen in den unverdünnten Proben detektiert werden.

Am Ende des Beobachtungszeitraumes und gründlichem Durchmischen der Proben wurden Aliquots auf 5% der Ausgangskonzentration verdünnt und erneut untersucht. In unverdünntem, durchmischem Zustand erscheinen die Proben milchig-weiß mit geringen grauen oder anders farbigen Verfärbungen. In un-durchmischem Zustand erscheinen die Proben als eine klare, orange-braune Flüssigkeit mit weiß-grauem Bodensatz.

Von der überstehenden, orange-braunen Flüssigkeit wurden nach 10 Tagen geringe Mengen entnommen, verdünnt und mittels UV-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 4.11(a) und 4.11(b) gezeigt.



(a) variabler Silber-Gehalt



(b) variabler Gehalt an  $\text{NaBH}_4$

**Abbildung 4.11:** UV-Spektren undurchmischter und verdünnter Aliquots der mit geringer Konzentration an  $\text{AgNO}_3$  hergestellten Proben 10 Tage nach Präparation der Mischungen.

Die in Abbildungen 4.11(a) und 4.11(b) gezeigten UV-Spektren zeigen für alle Proben ein Signal im Bereich von 400 nm. Die Signalintensität ist für fast alle Proben gleich. Die Abweichung im Spektrum von Probe 5 ist durch fehlerhafte Verdünnung erklärbar. Es wird jeweils nur eine Plasmonenresonanz im Bereich um 400 nm ohne sichtbare Schultern erhalten, was auf sphärische Nanopartikel und eine uniforme Größenverteilung hindeutet. Problematisch bei der Beurteilung ist allerdings, dass aufgrund des leicht sauren pH-Wertes ( $\approx 6$ ) die Dispersionen nicht für längere Zeit stabil sind und dadurch die Messungen erschwert wurden.

Eine weitere Messung der gleichen Proben nach 14 Tagen, bei der Aliquots der durchgemischten Proben eingesetzt wurden, zeigte keine eindeutigen Ergebnisse. Die zugehörigen Spektren sind im Anhang, Abbildung 6.16 zu finden.

### NMR-Spektroskopie

Um erste Erkenntnisse über den Prozess der Nanopartikelbildung zu erhalten, wurden nach Ende der UV-Messungen die Borsten von den Polystyrol-Kernen durch basische Hydrolyse in 2M NaOH abgetrennt (vergleiche Methodenkapitel). Um in der Lösung zurückbleibende Feststoffpartikel zu entfernen, wurde das Hydrolyseprodukt zentrifugiert (30 min, 10 kHz), ultrafiltriert (Porenweite 100 nm) und mittels Kanülenfilter (Porenweite 450 nm und 200 nm) gereinigt. Die derart gereinigten Polyacrylsäure-Lösungen (Filtrat) wurden gefriergetrocknet und der Rückstand in  $D_2O$  gelöst. Tabelle 4.4 zeigt die nach der Aufarbeitung erhalten Mengen an Polyacrylat, welche mittels  $^1H$ -NMR untersucht wurden.

**Tabelle 4.4:** Verbliebene Mengen an abgetrennten Ketten nach Hydrolyse und Aufarbeitung. Probe 3 wurde aufgrund doppelter Besetzung (identisch mit Probe 8) nicht mit einbezogen.

Probennummer	$c(\text{AgNO}_3) \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right]$	$c(\text{NaBH}_4) \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \right]$	Masse [mg]
1	0,01	0,05	2,0
2	0,02	0,05	3,0
4	0,05	0,05	7,5
5	0,1	0,05	4,6
6	0,15	0,05	4,2
7	0,05	0,01	5,0
8	0,05	0,02	6,8
9	0,05	0,1	4,5
10	0,05	0,15	2,0

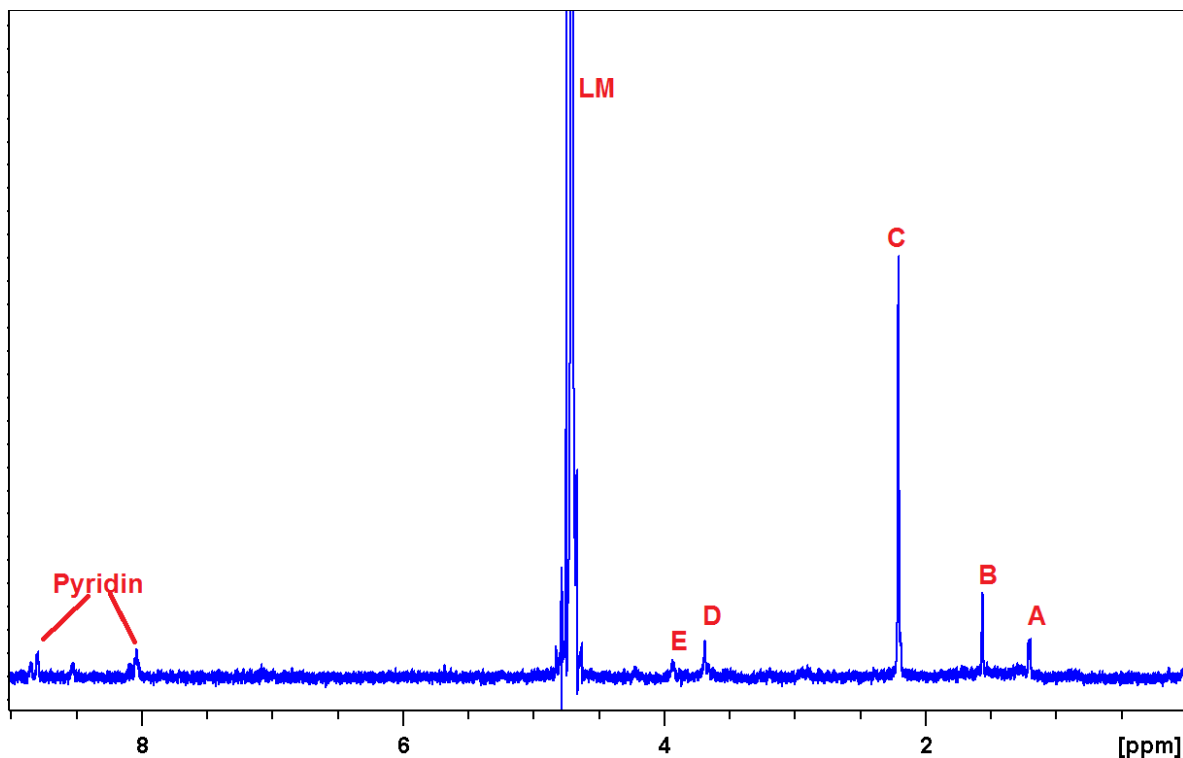


Abbildung 4.12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Probe 8 nach der Hydrolyse

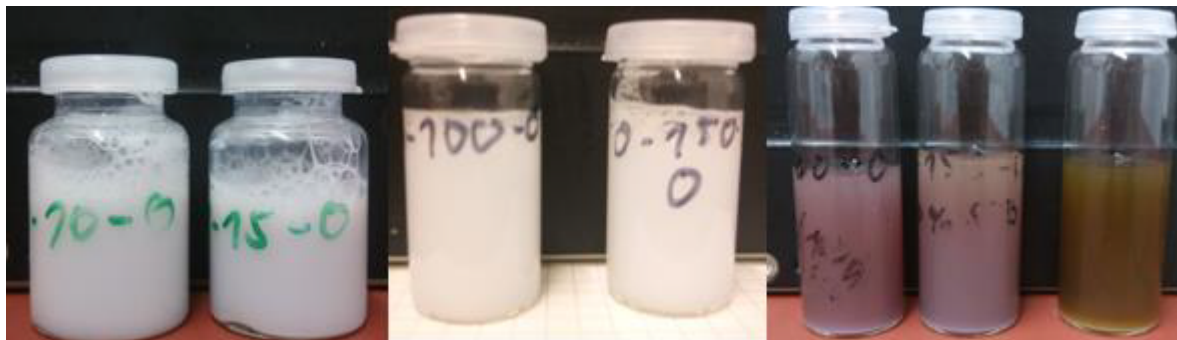
Die geringen Mengen an Hydrolyse-Produkt verhindern die Analyse mittels NMR-Spektroskopie. Ursächlich ist eine fehlerhafte Aufreinigung des Materials, wodurch die Polyacrylsäure (Vewendung ungeeigneter Kanülenfilter) nicht isoliert werden konnte. Lediglich aus Probe 8 konnte eine genügend große Menge Polymer gewonnen werden um ein NMR-Spektrum zu erhalten, welches im Folgenden betrachtet wird.

Das in Abbildung 4.12 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben einem großen Signal des nicht entfernten Wassers (LM) eine Reihe von Signalen, die allerdings nicht den in der Referenzprobe (Abbildung 4.7, in blau dargestellt) enthaltenen Signalen entsprechen. Es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit lediglich um Verunreinigungen, die während der Aufreinigung nicht entfernt werden konnten. Sofern Polyacrylsäure Teil des analysierten Materials ist, sind die Signale zu schwach, als dass sie im Spektrum zu sehen wären. Im Bereich zwischen 8 und 9 ppm sind die drei charakteristischen Signale des bei der Synthese des Photoinitiators verwendeten Pyridins zu sehen. Signale der Polymere sind nicht zu erkennen. Möglicherweise sind die Polymere bei der Aufreinigung zum größten Teil verloren gegangen und der verbliebene Rest liefert keine sichtbaren Signale.

### 4.3.2 Überschuss an zugefügtem $\text{AgNO}_3$

Im vorangehenden Abschnitt zeigten die Proben mit geringem Silbergehalt keine bzw. nur sehr geringe Unterschiede in der Plasmonenresonanz der produzierten Nanopartikel. Im folgenden wird mit einem großen Überschuss an Silber gearbeitet, um mögliche Unterschiede besser erkennen zu können. Durch den großen Überschuss und die sich stärker unterscheidenden Mengen sollten die Plasmonenresonanzen der Nanopartikel in den einzelnen Proben deutlichere Unterschiede zeigen.

Daneben wurden zum ersten Mal Nanopartikel durch photochemische Reduktion hergestellt, um erste Untersuchungen zu dieser Herstellungsmethode durchzuführen.



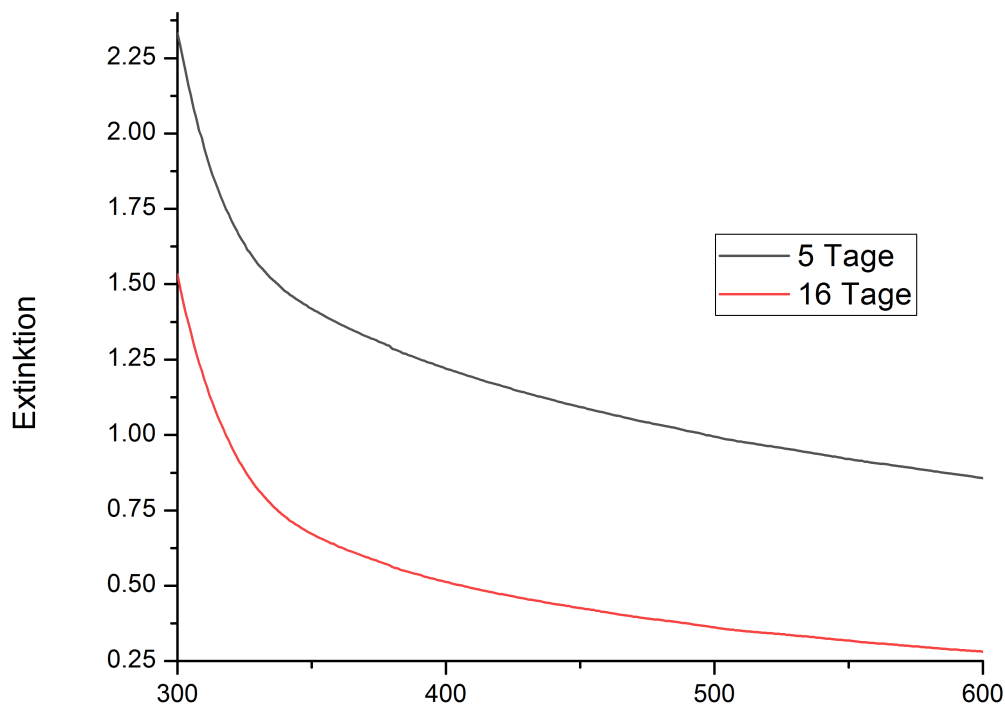
**Abbildung 4.13:** Präparierte Proben (von links nach rechts): 11 (0-10-0-16), 12 (0-15-0-16), 13 (x-100-0-30), 14 (x,150-0-30), 15 (5-100-0-0), 16 (5-150-0-0), 17 (0-100-3-0). x repräsentiert eine unbestimmte Bestrahlungsdauer.

Abbildung 4.13 zeigt eine photographische Darstellung der im folgenden untersuchten Proben. Auffällig ist zunächst, dass Proben 11 bis 14 keine sichtbare Farbe zeigen. Proben 11 und 12 (10- bzw. 15-facher  $\text{Ag}^+$ -Überschuss) wurde vollkommen ohne Reduktionsmittel im Dunkeln gelagert. Proben 13 und 14 (100- bzw. 150-facher  $\text{Ag}^+$ -Überschuss) wurden ohne Zugabe von Reduktionsmittel für eine unbestimmte Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die übrigen Proben zeigen eine rötliche (Proben 15 und 16, 100- bzw. 150- $\text{Ag}^+$ -Überschuss) bzw. orange-braune Farbe (Probe 17, 100-facher  $\text{Ag}^+$ -Überschuss und relativ zu  $\text{Ag}^+$  3-facher  $\text{BH}_4^-$ -Überschuss). Bei Proben 13 und 14 handelt es sich um die ersten Versuche zur Herstellung von Nanopartikeln via photochemischer Reduktion, welche ohne besondere Kontrolle der Reaktionsbedingungen erfolgte, da die Reduktion der präparierten Gemische bereits durch die von den im Labor verwendeten Lampen ausgelöst wird (wenn auch nur in geringem Umfang). Dies wurde bei den Proben 15 und 16 (In der Zusammensetzung analog zu Proben 13 und 14) unter kontrollierten Reaktionsbedingungen wiederholt. Probe 17 wurde zu Vergleichszwecken mittels chemischer Reduktion hergestellt.



### UV-Spektroskopie

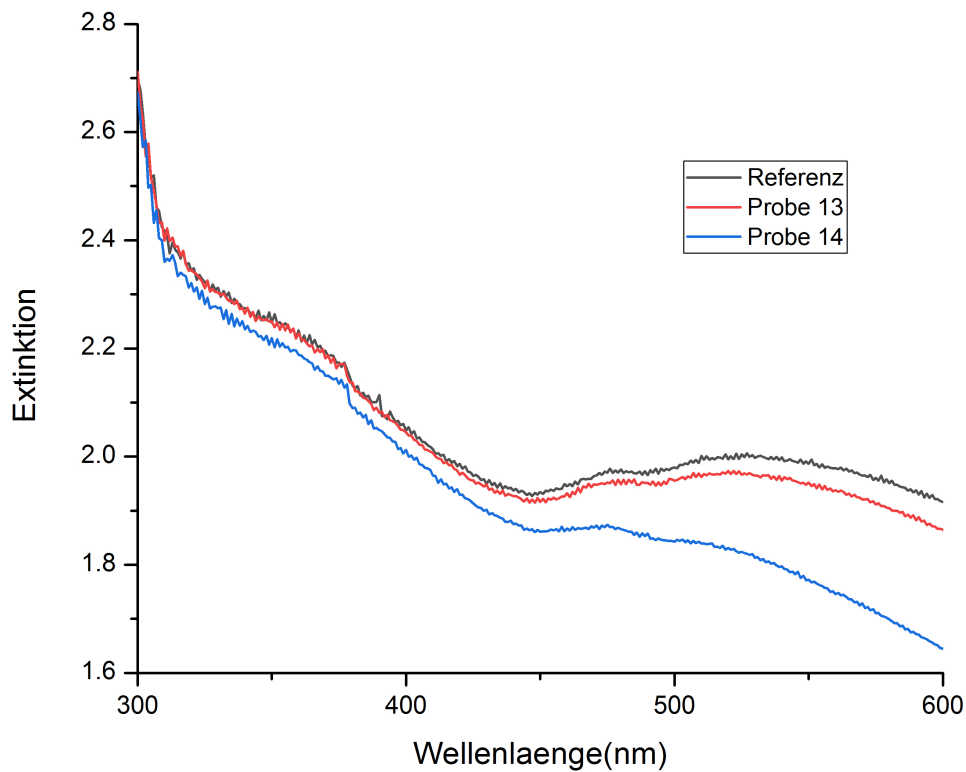
Für die Anfertigung der gezeigten UV-Spektren wurden die unverdünnten Proben ohne vorheriges Durchmischen verwendet.



**Abbildung 4.14:** UV-Spektren der Probe 12, welche unter Lichtausschluss hergestellt und gelagert wurde. Die Spektren von Probe 11 sind den gezeigten sehr ähnlich und werden nicht explizit dargestellt.

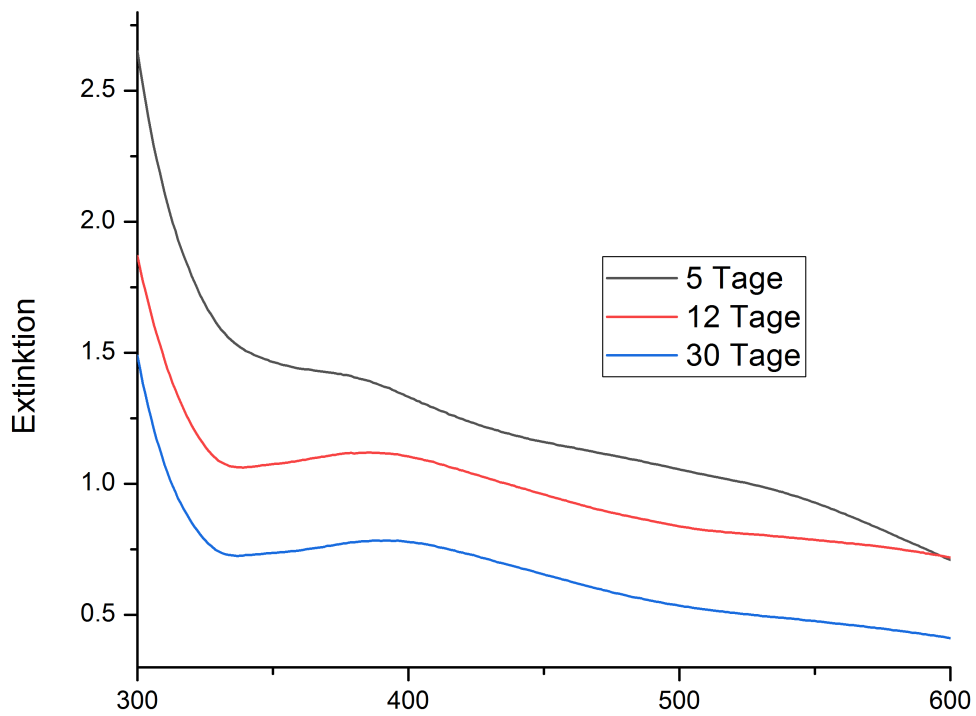
Abbildung 4.14 zeigt, dass ohne Vorhandensein eines Reduktionsmittels bzw. ohne die Zuführung von Energie (in Form von UV-Licht oder dem UV-Anteil des Sonnenlichtes) keine Reaktion stattfindet. Im UV-Spektrum ist lediglich die Basislinie zu sehen, was sich auch nach längerem Warten nicht ändert. Der Anstieg im Bereich zwischen 350 und 600 nm in Richtung des UV-Bereichs entsteht durch Streuung des Polymers. Der Offset ist auf inhomogene Proben zurück zu führen, da in diesen Proben der pH-Wert nach wie vor im sauren Bereich liegt, was zu instabilen Dispersionen führt. Der Anstieg im Bereich kleiner Wellenlängen ist auf das Polymer zurückzuführen, welches im Bereich zwischen 200 und 300 nm UV-aktiv ist.

Als ein erstes wesentliches Ergebnis ist an dieser Stelle festzuhalten, dass keine spontane Bildung von Nanopartikeln erfolgt und dass stets zusätzliche Maßnahmen (Zugabe von Reduktionsmittel oder Bestrahlung mit UV-Licht) ergriffen werden müssen, um Nanopartikel zu erzeugen.

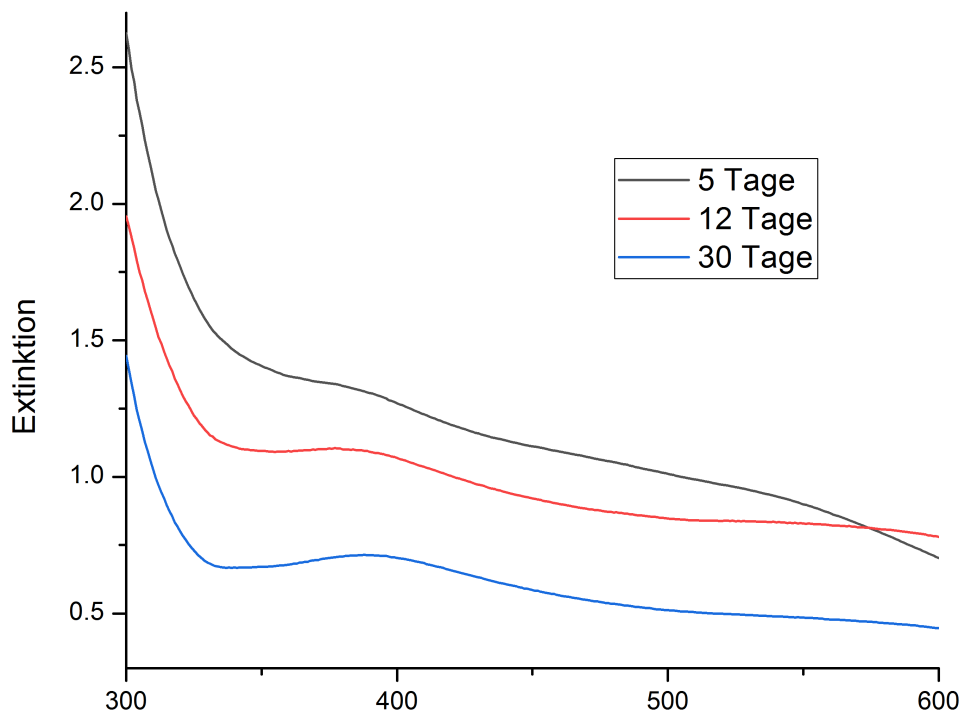


**Abbildung 4.15:** UV-Spektren der Proben 13 und 14 14 Tage nach Präparation: Die Peaks im Bereich zwischen 470 nm und 530 nm resultieren von Streueffekten. Als Referenz dient die reine SPB-Dispersion.

Bedingt durch die hohe Konzentration der SPB unterscheidet sich das UV-Spektrum der Probe 13 in Abbildung 4.15 nicht wesentlich von dem der Referenz (reines SPB), auch wenn die Konzentration der SPB in der Dispersion verringert wurde. Es sind lediglich geringe Verschiebungen der beiden Signale zu beobachten, welche im Rahmen der Messungenauigkeit anzusiedeln sind. Das Spektrum von Probe 14 zeigt für das Signal bei höheren Wellenlängen eine deutliche Blauverschiebung. Allgemein ist festzuhalten, dass die SPB-Konzentration deutlich zu hoch ist, als dass Plasmonenresonanzen detektiert werden können, da insbesondere die Polystyrolkerne das einfallende Licht zu stark streuen. Bei der Betrachtung der Proben 13 und 14 ist auffällig, dass sich am Boden der Behälter ein grauer, metallischer Niederschlag gebildet hat. Der überwiegende Anteil des Silbers hat sich entweder frei in Lösung gebildet (Durch Einwirkung von Sonnenlicht oder des UV-Anteils der Deckenlampen im Labor) oder wurde bei der Bearbeitung der Probe aus den SPB heraus gelöst und ist agglomeriert. Aufgrund dessen können keine relevanten Informationen aus den gezeigten Spektren gewonnen werden, und die Zusammensetzung muss weiter verändert werden.



(a)



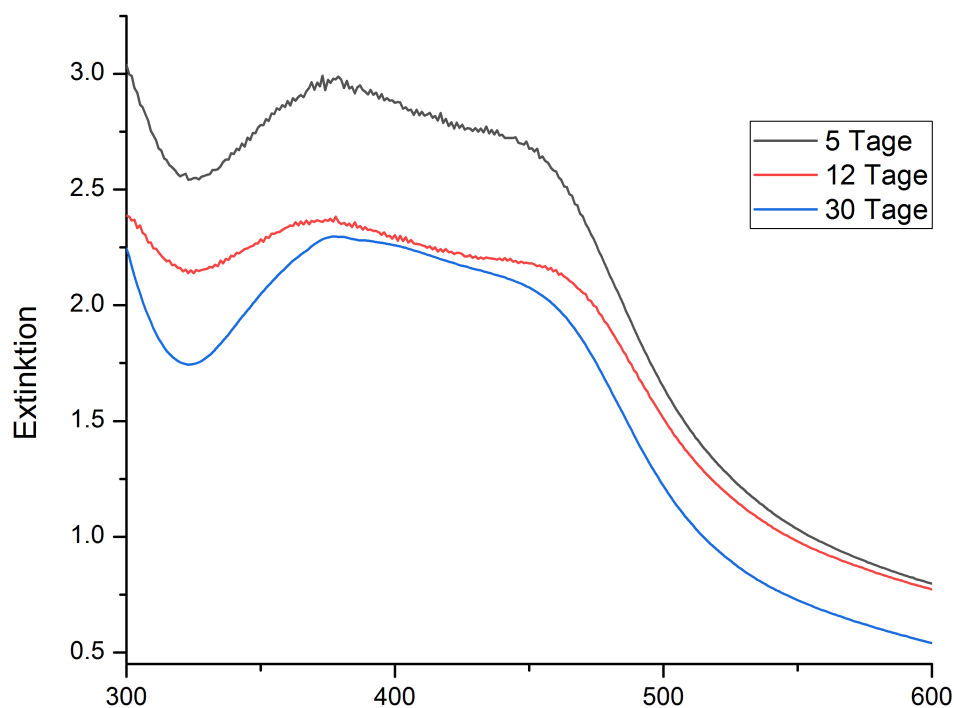
(b)

**Abbildung 4.16:** UV-Spektren der belichteten Proben.  
a): Probe 15 (100-facher  $\text{Ag}^+$ -Überschuss). b): Probe 16 (150-facher  $\text{Ag}^+$ -Überschuss).

Aufgrund der Ergebnisse der Proben 13 und 14 wurde für die Proben 15 und 16 der Polymergehalt (und somit der Gehalt an Carboxylatgruppen) auf 10% der vorherigen Konzentration verringert und kontrolliert mit UV-Licht bestrahlt. Die UV-Spektren der Proben 15 und 16 (Abbildung 4.16) zeigen im Bereich um 380 nm eine Plasmonenresonanz, deren zeitliche Entwicklung über einen Zeitraum von 30 Tagen verfolgt wurde. Für Probe 15 zeigt sich nur eine sehr geringe Rotverschiebung. Es finden nach der anfänglichen Bildung der Nanopartikel keine weitere Reifungsprozesse statt und das erzeugte System ist stabil. Bei Lagerung unter Lichtausschluss ist die Probe auch nach Monaten unverändert. Probe 16 zeigt über den Beobachtungszeitraum eine ähnliche Veränderung der Plasmonenresonanz. Auch diese Probe ist bei Lagerung unter Lichtausschluss für Monate stabil.

Zusammenfassend kann für Proben 15 und 16 festgestellt werden, dass zwar eine Bildung von Nanopartikeln durch Bestrahlung mit UV-Licht beobachtet werden kann, die erhaltenen Resultate aber aufgrund der nach wie vor zu hohen SPB-Konzentration nur von geringer Aussagekraft sind.

Zum Vergleich wird im Folgenden eine weitere Probe identisch zu Probe 15 (100-facher  $\text{Ag}^+$ -Überschuss) angefertigt, welche allerdings chemisch reduziert wird, um Unterschiede im UV-Spektrum aufzuzeigen.



**Abbildung 4.17:** UV-Spektren der mit  $\text{NaBH}_4$  behandelten Probe 17 zwecks Herstellung von Nanopartikeln durch chemische Reduktion.

Die UV-Spektren der Probe 17 in Abbildung 4.17 zeigen 2 Plasmonenresonanzen im Bereich um 380 nm und 460 nm. Die Form der Resonanzen weist auf 2 verschiedene Spezies von Nanopartikeln hin. Möglich sind verschiedene Umgebungen, z.B. innerhalb der Po-

lyacrylsäure und freie Nanopartikel, oder ein anisotropes Wachstum zu beispielsweise ellipsoiden oder stäbchenförmigen Nanopartikeln. Die Verschiebungen der Plasmonenresonanzen im Laufe der Beobachtung sind deutliche Hinweise auf Reifungsprozesse. Die Veränderung der UV-Spektren von 2 relativ deutlich getrennten Signalen (5 Tage) hin zu einem breiten Signal mit einer deutlichen Schulter (30 Tage) zeigt den Übergang von 2 verschiedenen Partikelgrößen hin zu einer mehr uniformen Spezies.

Im Vergleich zu den Proben 15 und 16 sind die Werte der Extinktion deutlich erhöht, was für eine höhere Anzahl von Nanopartikeln spricht. Die Verringerung der Signalintensität über den Beobachtungszeitraum deutet erneut auf eine teilweise Sedimentation der Nanopartikel hin.

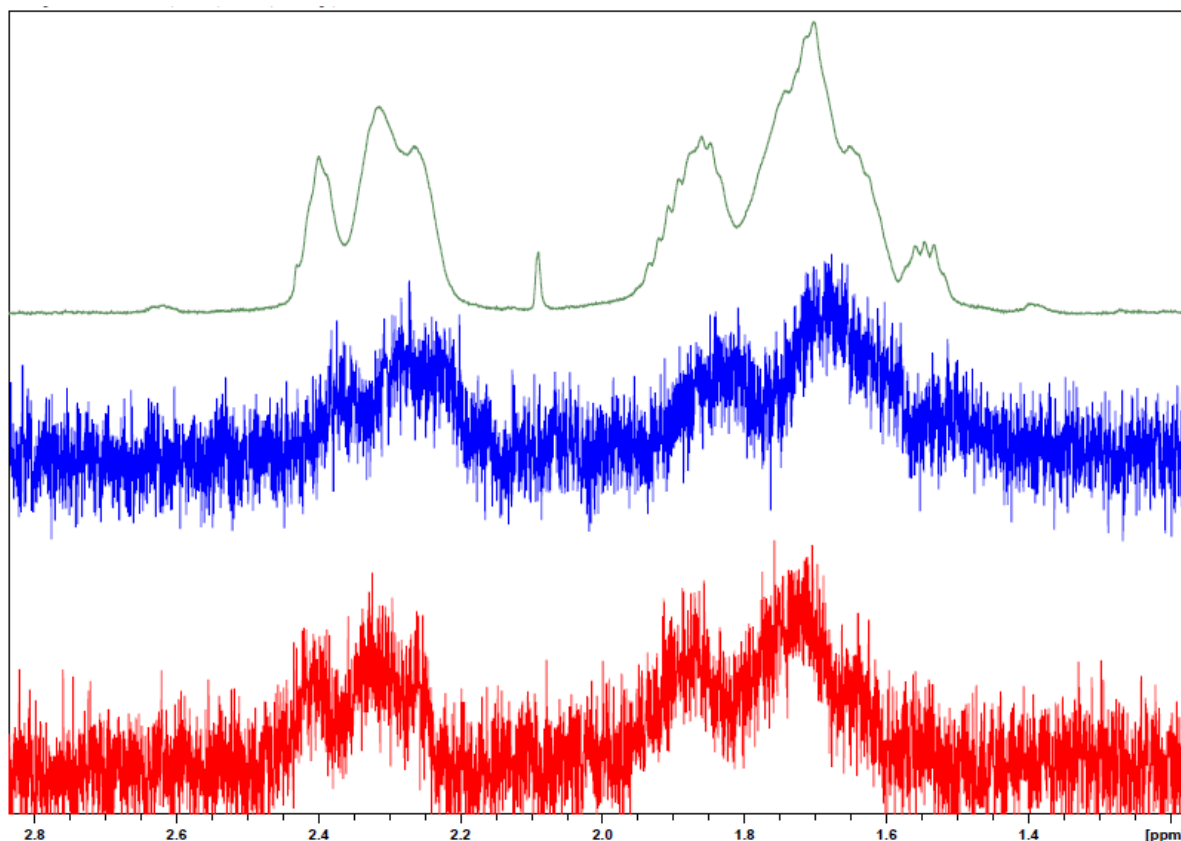
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass keine spontane Reduktion von  $\text{Ag}^+$ -Ionen durch die SPB stattfindet. Die hohen Polymerkonzentrationen sind ausgesprochen unempfindlich gegenüber UV-Licht aufgrund der starken Streuung durch die Polystyrol-Kerne, sofern die Verdünnung wie in Proben 15 und 16 nicht zu groß wird. Für weitere Untersuchungen (Kapitel 4.3.3) werden die Konzentrationen sowohl von  $\text{Ag}^+$ -Ionen als auch der SPB (ausgedrückt durch  $c(\text{COO}^-)$ ) deutlich reduziert, um die Qualität der Nanopartikel und der korrespondierenden UV-Spektren zu verbessern und gleichzeitig die Bildung nicht an Bürsten gebundenen Silbers zu vermeiden.

### NMR-Spektroskopie

Bei Abwesenheit eines zusätzlichen Reduktionsmittels müssen offenbar die  $\text{COO}^-$ -Gruppen der Polyacrylsäurebürsten an der Reduktion der Silberkationen beteiligt sein. Zur Untersuchung möglicher Veränderungen wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren angefertigt. Dazu wurden die untersuchten Proben zunächst getrocknet. 10 mg des Feststoffes wurden wie zuvor (im Methodenteil) beschrieben hydrolysiert, um die Bürsten vom Polystyrolkern zu trennen und leichter interpretierbare Spektren zu erhalten. Als Lösungsmittel kam allerdings  $\text{D}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_2\text{O}$  zum Einsatz, um mögliche Substanzverluste durch die Aufreinigung zu verringern. Alle Proben wurden durch Kanülenfilter mit einer Porengröße von  $0,45\ \mu\text{m}$  gefiltert, um mögliche verbliebene Rückstände zu entfernen. Sämtliche Spektren wurden bei  $60^\circ\text{C}$  aufgenommen.

Um zu überprüfen, in wie weit neben der Polyacrylsäure Überreste des Polystyrol in den Proben verblieben ist, wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der  $\text{NaBH}_4$ -haltigen und der mit UV-Licht bestrahlten Proben angefertigt.

Um erste Hinweise auf die unterschiedlichen Prozesse bei der Reduktion von  $\text{Ag}^+$  zu erhalten, wurden die Proben 12 (keine nachweisbare Reduktion), 15 und 16 (photochemische Reduktion) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Eine vergrößerte Abbildung der Signale des Polyacrylats der erhaltenen Spektren ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

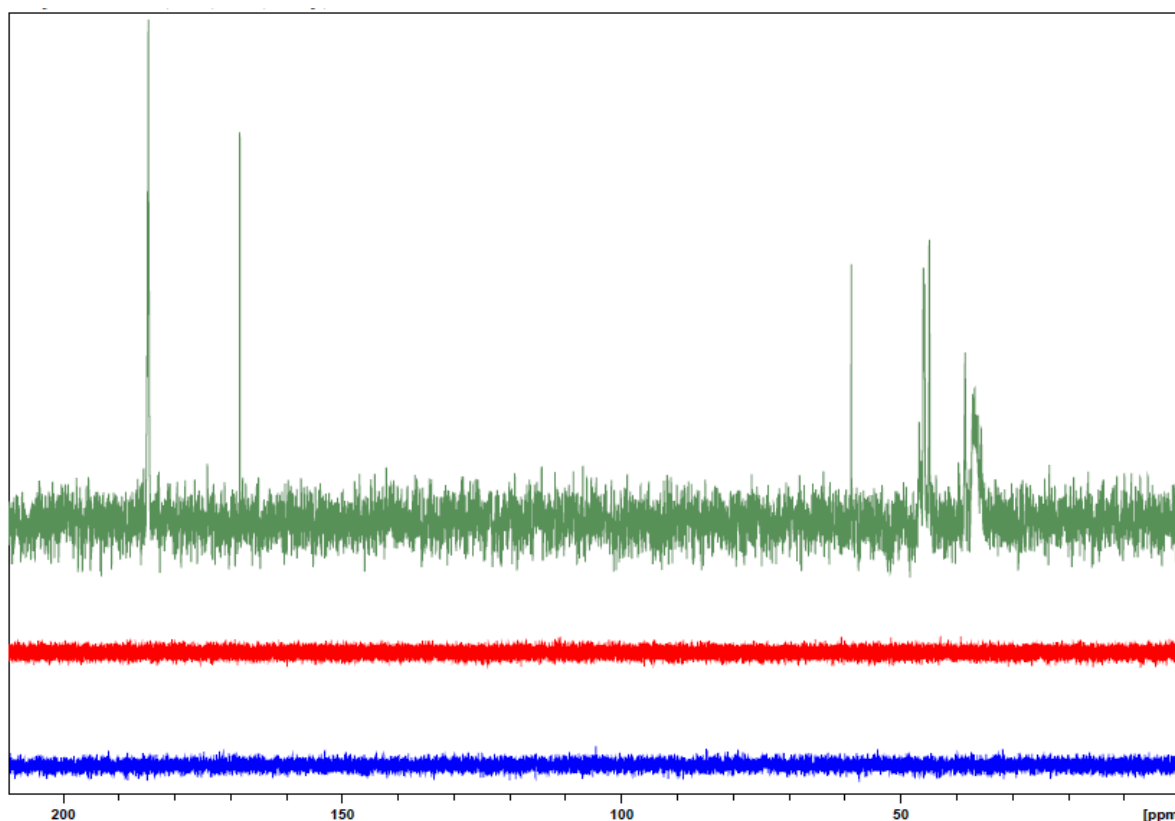


**Abbildung 4.18:** Detail-Darstellung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der CH- und  $\text{CH}_2$ -Signale aus abgetrennten Borsten der Proben 13 (grün), 15 (rot) und 16 (blau). Die Signale für Proben 15 und 16 sind 50-fach vergrößert dargestellt. Die Spektren wurden an einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen und es wurde die Pulssequenz PEW5 verwendet.

Die UV-Spektren für Proben 15 und 16 in Abbildung 4.15 zeigt keine Veränderungen gegenüber der als Referenz verwendeten Stammdispersion. Aufgrund dessen wird davon ausgegangen, dass sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.18) für die betrachteten Hauptsignale keine Veränderungen gegenüber der Stammdispersion zeigen sollten und an dieser Stelle als Referenz verwendbar ist. Die aufgefundenen Signale der CH- und  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind gut aufgelöst und auch ohne Vergrößerung gut zu erkennen. Die deutlich verringerte Signalintensität zeigt, dass die Anzahl an CH- und  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Proben 15 und 16 gegenüber der Referenz (Probe 13) deutlich verringert ist. Dafür kommen verschiedene Ursachen in Betracht. Zunächst werden Polyacrylsäure-Ketten, die hinreichend stark decarboxyliert sind (vergleiche dazu Abbildung 4.27 und zugehörige Erläuterungen), nicht mehr in Wasser löslich sein und bei der Aufreinigung entfernt werden. Weiterhin kommt es bei der Reduktion zur Vernetzung (und zum Abbau) der Polyacrylsäure-Ketten, welche großvolumige Partikel bilden können, die ebenfalls ausgefiltert werden. Selbst wenn einzelne derartige Partikel in der NMR-Probe enthalten sein sollten, so bewirkt die Vernetzung eine Verringerung der Beweglichkeit in Lösung und damit eine Verminderung des Signals.

Polystyrol ist ein thermoplastischer Kunststoff mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $100^\circ\text{C}$ , welche während der Hydrolyse (unter Rückfluss) erreicht wird. Die festen Polystyrol-Kerne schmelzen zu einem zähflüssigen Material, welches sich an den Wänden des Glasbehälters abscheidet und Polyacrylsäure-Ketten einschließen kann, insbesondere jene, welche durch die Decarboxylierung nicht länger wasserlöslich sind. Dadurch wird der verbliebene Gehalt der Dispersionen an Polyacrylsäure derart vermindert, dass sie

mittels NMR-Spektroskopie nicht mehr nachweisbar ist.

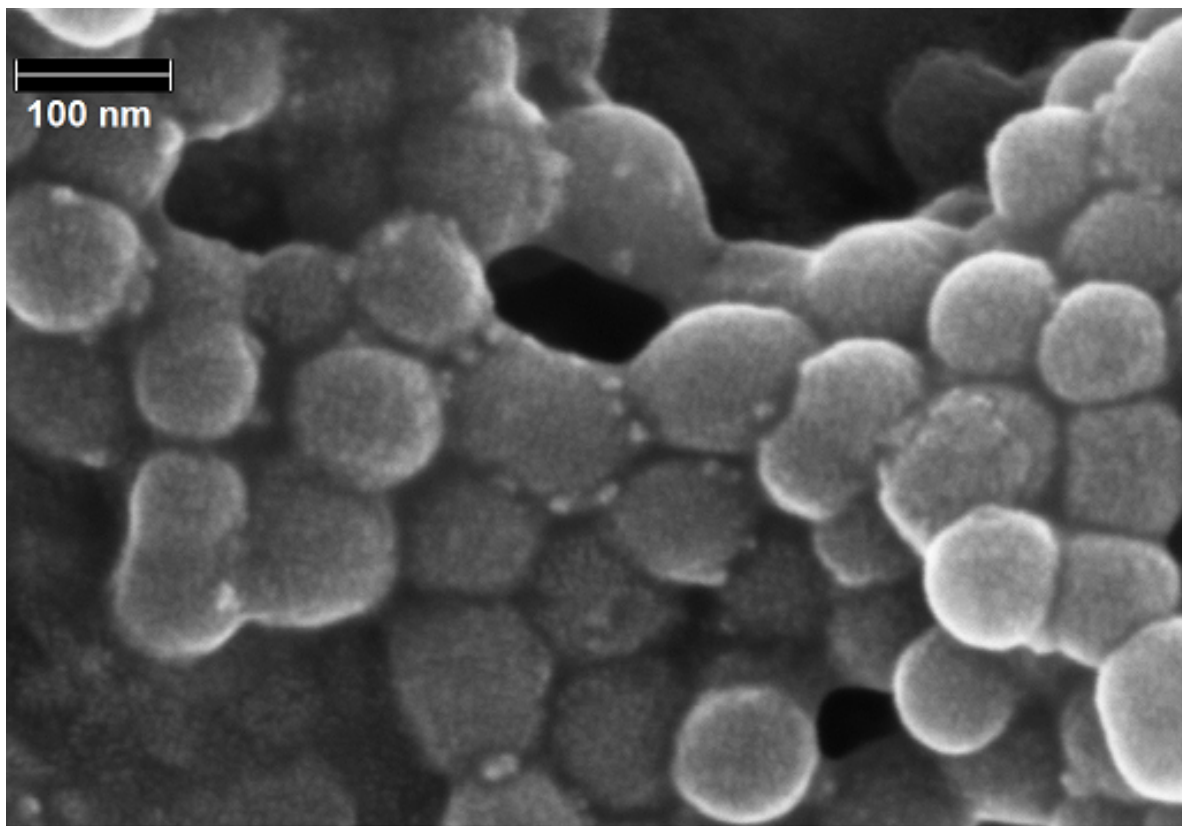


**Abbildung 4.19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Proben 13 (grün, 1024 Scans), 15 (rot, 256 Scans) und 16 (blau, 4096 Scans). Alle Spektren wurden bei  $60^\circ$  auf einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Spektren der Proben 15 und 16 sind 50-fach vergrößert dargestellt. Eine vergrößerte Version dieses Spektrums ist im Anhang (Abbildung 6.17) zu finden.

Die Intensitätsunterschiede in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren spiegeln sich ebenfalls in den in Abbildung 4.19 gezeigten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wieder. Im Unterschied zu Probe 13 zeigen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Proben 15 und 16 keinerlei Signale. Der herausragende Unterschied ist die höhere Konzentration an Polyacrylsäure in Probe 13, welche die Anfertigung eines NMR-Spektrums ermöglicht. In den Proben 15 und 16 ist diese Konzentration zu gering, als das Spektren erhaltbar wären (Unlöslichkeit durch den Abbauprozess bei Bildung der Nanopartikel). Der Versuch einer Langzeitmessung an Probe 16 brachte keine Verbesserung, ebenso der Versuch einer Aufkonzentrierung des Analyten. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Wahl der Reduktionsmethode einen deutlichen Einfluss auf die erhaltenen NMR-Spektren hat. Im Falle der Reduktion durch das Polyacrylat unter UV-Licht kann kein PAA mehr nachgewiesen werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist sogar überhaupt keine Substanz mehr nachweisbar, da die verbliebenen Konzentrationen nicht mehr ausreichend sind. Deshalb werden bei den folgenden Untersuchungen (Kapitel 4.3.3) lediglich  $^1\text{H}$ -Spektren verwendet werden. Zunächst werden jedoch als nächstes SEM-Aufnahmen der Proben 15, 16 und 17 betrachtet.

### SEM-Aufnahmen

Die in Abbildung 4.17 gezeigten UV-Spektren liefern erste Hinweise auf das Vorhandensein verschiedener Spezies von Nanopartikeln, welche durch chemische Reduktion hergestellt wurden, so dass nun untersucht werden muss, ob diese sich in den SPB befinden oder lediglich frei dispergiert sind. Ebenso werden die photochemisch hergestellten Proben betrachtet, da die UV-Spektren wenig aussagekräftig sind. Um Nanopartikel in den SPB nachweisen zu können, wurden SEM-Aufnahmen von den überstehenden Lösungen der Proben 15, 16 und 17 angefertigt. Dazu wurde jeweils ein Tropfen auf einen Probenhalter aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Durch Sputtern wurden die Proben jeweils mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht versehen. Die Messbedingungen sind in Abschnitt 3.4 beschrieben.

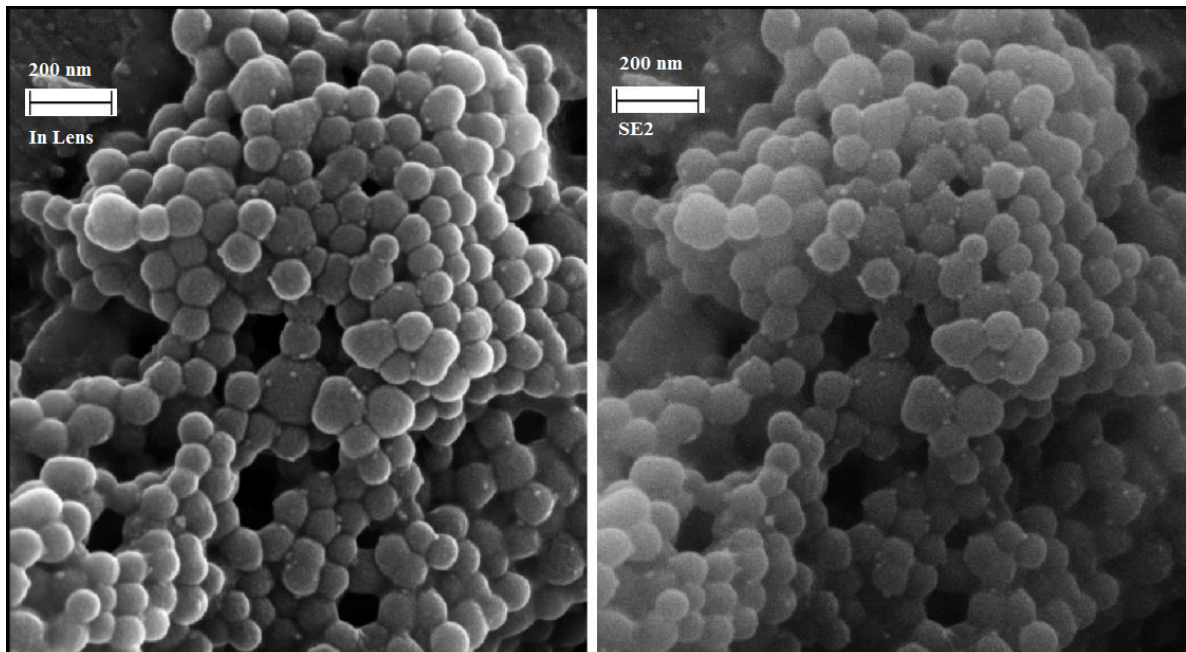


**Abbildung 4.20:** SEM-Aufnahme (Ausschnitt): Bestimmung der Größe von Nanopartikeln in Probe 15

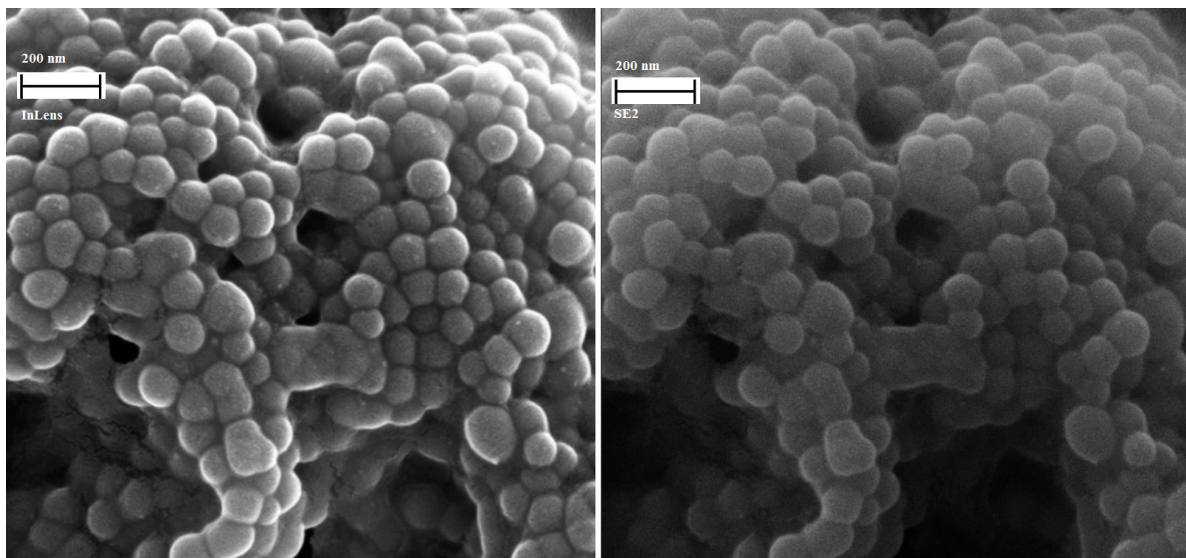
Abbildung 4.20 zeigt die erste SEM-Aufnahme der mit Nanopartikeln versehenen SPB aus Probe 15. Es ergibt sich ein SPB-Durchmesser zwischen 50 und 100 nm, welcher zunächst deutliche Abweichungen zur Charakterisierung durch Lichtstreuung (Tabelle 4.1, Werte für  $R_g$ , Charge #2c) aufweist. Die Lichtstreuung wurde in NaCl-Lösung durchgeführt, welche lediglich ein teilweises Kollabieren der Polyacrylat-Bürsten bewirkt.  $\text{Ag}^+$ -Ionen komplexieren die Carboxylatgruppen wesentlich stärker und bewirken bereits in Dispersion ein weitgehendes Zusammenfallen der Bürste. Im Laufe der Reduktion der Kationen zu Nanopartikeln werden diese weiterhin von den Polyacrylatketten umhüllt wodurch sich die räumlichen Dimensionen des erhaltenen Systems jenen der Polystyrolkerne annähern. Die durch Sputtern aufgebrachte Goldschicht kann zu einer Kompression der SPB führen und somit die ermittelten Radien weiter verringern.



Die bereits im UV-Spektrum über ihre Plasmonenresonanz sichtbaren Nanopartikel können auch mittels SEM nachgewiesen werden. Ihre Größe liegt im Bereich zwischen 7 und 15 nm.



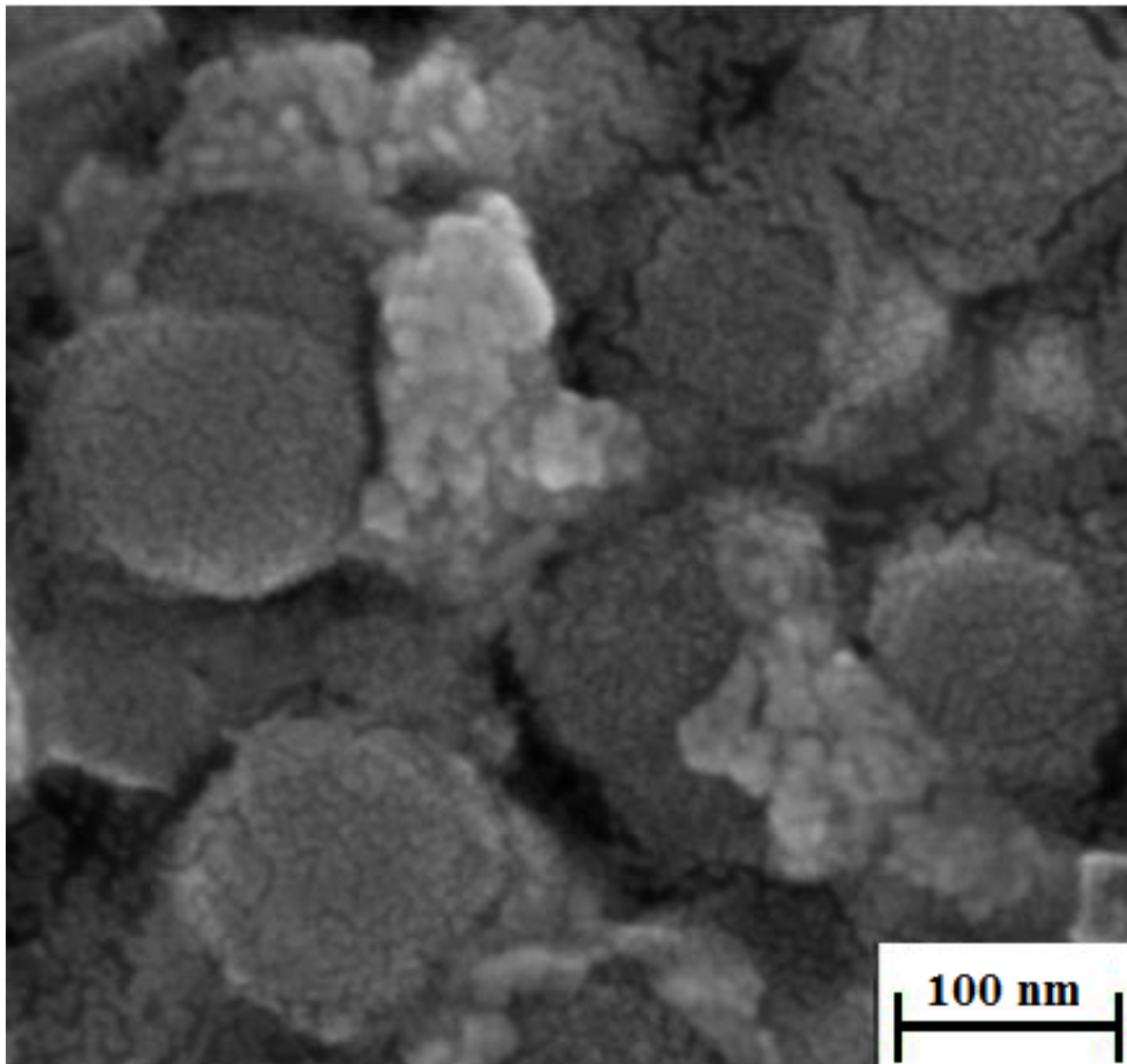
**Abbildung 4.21:** Übersicht über die untersuchte Probe 15. InLens Detektor (links) und SE2 Detektor (rechts), jeweils dieselbe Region der Oberfläche



**Abbildung 4.22:** Übersicht über die untersuchte Probe 16. InLens Detektor (links) und SE2 Detektor (rechts), jeweils dieselbe Region der Oberfläche

Aufgrund der Intensität der Plasmonenresonanz in den UV-Spektren wurde für die Proben 15 (Abbildung 4.21) und 16 (Abbildung 4.22) ursprünglich eine (im Vergleich zu Proben 1-10, Kapitel 4.3.1) größere Anzahl an Nanopartikeln erwartet, welche allerdings in den gezeigten SEM-Aufnahmen nicht gefunden wird. Im Falle photochemischer Reduktion, die bei der Herstellung der untersuchten Proben angewendet wurde, ist die Anzahl der für die Reduktion zur Verfügung stehenden Elektronen durch die Zahl der  $\text{COO}^-$ -Gruppen der Polyacrylsäure-Ketten vorgegeben, was zu einer vergleichsweise geringen Ausbeute sowohl qualitativ als auch quantitativ führt.

In borhydridhaltigen Proben ist diese Limitierung nicht vorhanden, wodurch Nanopartikel in beinahe beliebigen Größen und Mengen erwartet werden können, was im Folgenden an Probe 17 untersucht wurde.



**Abbildung 4.23:** Detailvergrößerung von aggregierten Silber-Nanopartikeln in Probe 17 (im Bild hell).

Abbildung 4.23 zeigt Aggregate aus feinkörnigem Material. Diese bestehen aus Nanopartikeln, welche entweder frei in Lösung entstanden sind oder während der Probenvorbereitung aus den SPB herausgelöst wurden und im Anschluss aggregiert sind. Diese sind wahrscheinlich für das Auftreten der zweiten Plasmonenresonanz bei circa 600 nm in Abbildungen 4.16 verantwortlich. In anderen Bildausschnitten sind auch in dieser Probe einzelne mit Nanopartikeln beladene SPB zu finden.

Für die Untersuchung der Proben mit einem Überschuss an  $\text{AgNO}_3$  ist zusammenfassend festzuhalten, dass keine spontane Reduktion von  $\text{Ag}^+$ -Ionen stattfindet (Proben 11 und 12, Abbildung 4.14) und sowohl die photochemische (Proben 15 und 16, Abb. 4.16) als auch die chemische Reduktion (Probe 17, Abb. 4.17) zur Erzeugung von Nanopartikeln geeignet sind. Die Befestigung der Nanopartikel auf der Oberfläche der SPB ist nur leidlich stabil (Abb. 4.23) und führt zur Aggregation freier Nanopartikel, welche sich im UV-Spektrum (Abb. 4.17) durch eine weitere Plasmonenresonanz zeigen.

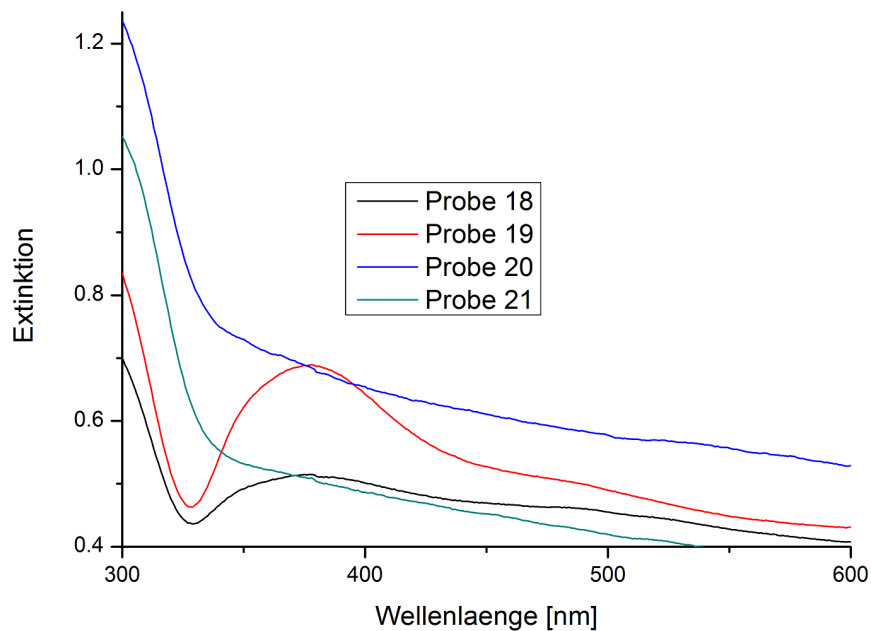
### 4.3.3 Angepasste Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$

#### Vergleich von photochemischer und chemischer Reduktion von $\text{Ag}^+$ zur Herstellung von Nanopartikeln

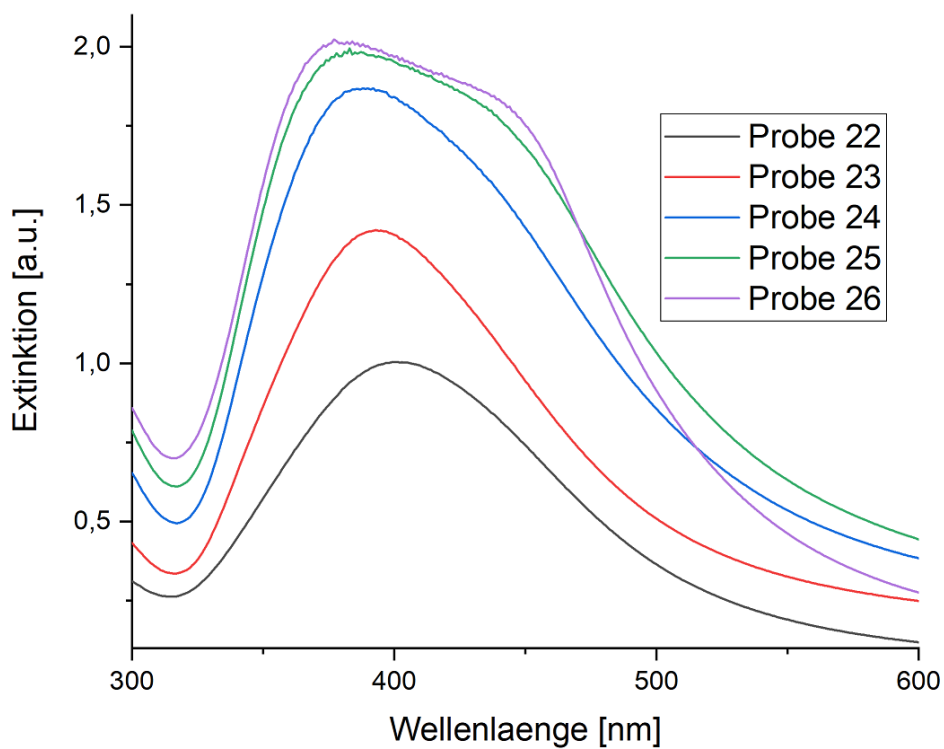
Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass sowohl photochemische als auch chemische Reduktion zur Herstellung von Nanopartikeln grundsätzlich geeignet sind. Im Folgenden werden beide Methoden quantitativ näher untersucht.

Abbildungen 4.24(a) und 4.24(b) zeigen die UV-Spektren der Erzeugung von Nanopartikeln durch photochemische bzw. chemische Reduktion. In beiden Fällen kommt es zur Entstehung von Nanopartikeln. Die photochemische Methode besitzt die Vorteile der Zeitersparnis und einfacher Vorbereitung und Durchführung, da die Materialien nicht vorgekühlt werden müssen und die portionsweise Zugabe der  $\text{NaBH}_4$ -Lösung entfällt. Allerdings ist die Anzahl der erhaltenen Nanopartikel im Vergleich geringer (Intensität der Extinktion ist verglichen mit der chemischen Reduktion geringer) und die erhaltenen Spektren sind nicht reproduzierbar. Weitere Spektren-Serien sind im Anhang (Abb. 6.18(a) und 6.18(b)) zu finden. Diese wurden identisch zu jenen in Abbildung 4.24(a) hergestellt und untersucht. Die deutlichen Unterschiede in den Spektrenserien legt nahe, dass die photochemische Reduktion keine verlässlich reproduzierbaren Ergebnisse hervorbringt. Darüber hinaus sind die SPB-Dispersionen nach der Herstellung der Nanopartikel nicht mehr stabil. Da die Reduktion durch die Carboxylat-Gruppen erfolgt, welche zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden, nimmt die Hydrophilie der Polyacrylat-Bürsten rasch ab und die SPB koagulieren. Die durch chemische Reduktion erhaltenen Nanopartikel sind zahlreicher, das Ergebnis ist reproduzierbar und die Dispersionen sind (abhängig vom pH-Wert) stabil.

Aufgrund dieser Ergebnisse werden alle weiteren untersuchten Proben ausschließlich durch chemische Reduktion hergestellt.



(a)



(b)

**Abbildung 4.24:** Vergleich der UV-Spektren der verschiedenen Reduktionsmethoden.

Die Proben wurden für die Untersuchung auf pH-Wert 10 eingestellt.

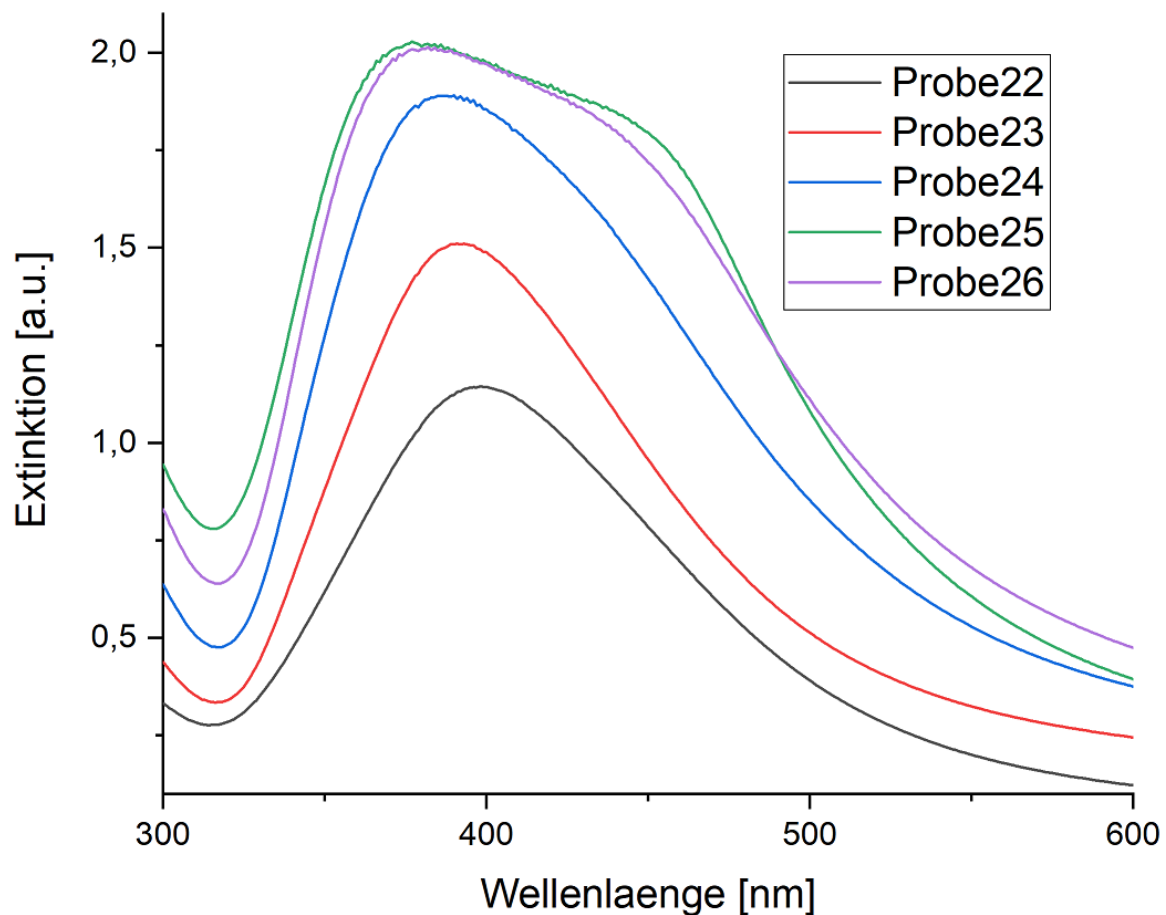
a): Photochemische Reduktion, b) Chemische Reduktion.

Die Zusammensetzung der Proben ist bezogen auf den Gehalt an  $\text{COO}^-$ -Gruppen und  $\text{Ag}^+$ -Ionen identisch.

Die vollständige Zusammensetzung ist in Tabelle 4.3 zu finden.

### Einfluss der Konzentration auf die gebildeten Nanopartikel

Für diesen Vergleich wurden 2 Serien von Proben mit identischen Zusammensetzungen hergestellt, auf einen pH-Wert von 5 (4.25) bzw 10 (4.24(b)) eingestellt und mittels UV-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden das Verhältnis zwischen  $\text{COO}^-$ -Gruppen und  $\text{Ag}^+$ -Ionen von 1:1 bis 1:4 variiert und eine zu  $\text{Ag}^+$  äquimolare Menge  $\text{BH}_4^-$  als Reduktionsmittel eingesetzt (Proben 22 bis 25). In Probe 26 wurde die Menge an  $\text{NaBH}_4$  gegenüber Probe 25 auf 50% verringert. Sämtliche Probenparameter sind in Tabelle 4.3 zu finden.



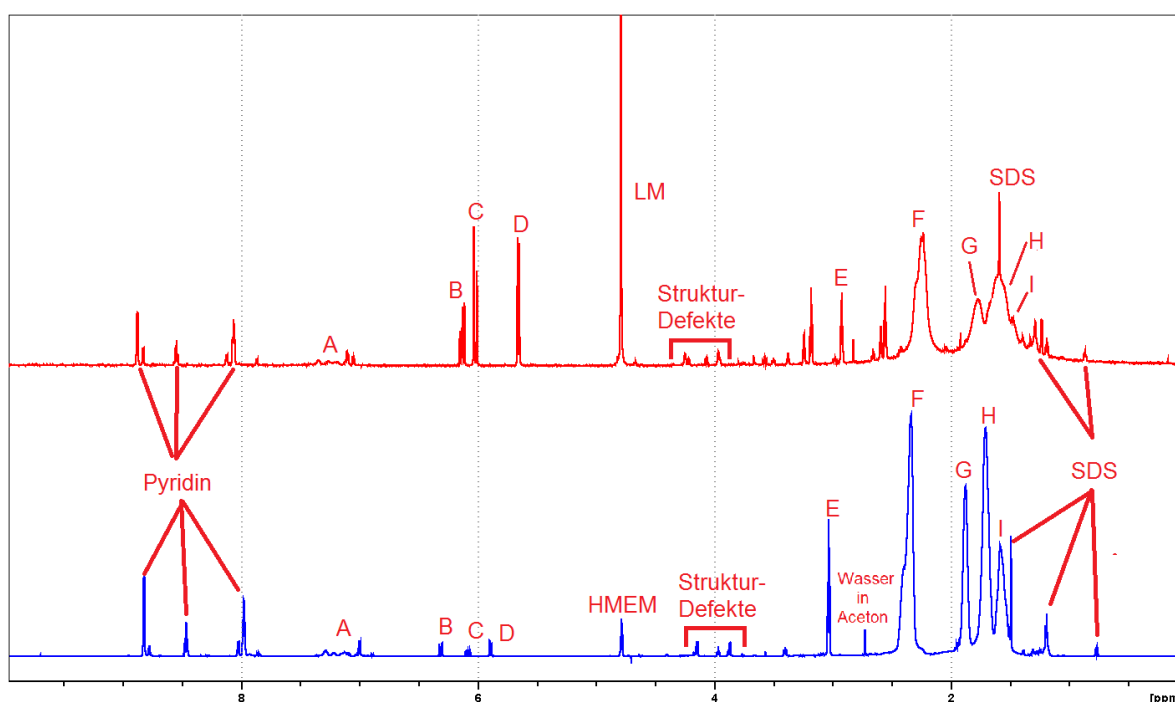
**Abbildung 4.25:** Übersicht der UV-Spektren bei verschiedenen Verhältnissen von  $\text{COO}^-$ -Gruppen und  $\text{Ag}^+$ -Ionen. Bei allen Proben wurde chemische Reduktion und ein pH-Wert von 5 verwendet.

Es ist zu erkennen, dass beide Serien in Abbildungen 4.25 und 4.24(b) ein ähnliches Verhalten bezüglich Lage und Intensität der Plasmonenresonanzen aufweisen. Der pH-Wert wirkt sich dementsprechend auf die Stabilität der Dispersionen und die Geschwindigkeit der Reduktion der  $\text{Ag}^+$ -Ionen durch  $\text{NaBH}_4$  sowie die relative Signalintensität aus. Die Lage des Maximums der Plasmonenresonanz weist mit steigender Konzentration von  $\text{Ag}^+$  eine Blauverschiebung auf, was bedeutet, dass es zur Bildung kleinerer Partikel kommt. In den Spektren der Proben 24, 25 und 26 ist das Entstehen einer zweiten Plasmonenresonanz in Form einer Schulter erkennbar. Als mögliche Ursachen kommt dafür entweder das Auftreten von größeren Partikeln (bzw Agglomeration) oder ein anisotropes Wachstum in Frage. Proben 25 und 26 unterscheiden sich durch die Menge des eingesetzten Reduktionsmittels. Die Ausprägung der Schulter ist bei Probe 26 geringer.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass ein alkalischer pH-Wert lagerbare, mit Nanopartikeln versehene SPB-Dispersionen liefert. Für den Fortgang der Untersuchungen wurde eine Konzentration von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  gewählt (entspricht der Probe 23), da sie den besten Kompromiss aus relativer Signalintensität und einfach analysierbaren UV-Spektren bietet.

### Einfluss der Belichtungsdauer bei photochemischer Reduktion

Für die Gewinnung von Informationen über den Ablauf der Bildung von Nanopartikeln bei photochemischer Reduktion wurden zunächst die SPB ohne Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  mit UV-Licht bestrahlt, um mögliche Veränderungen der Polymere aufzuzeigen. Es wurden Bestrahlungsdauern von 1 Minute und 5 Minuten gewählt (analog zur anschließenden Herstellung von Nanopartikeln.)

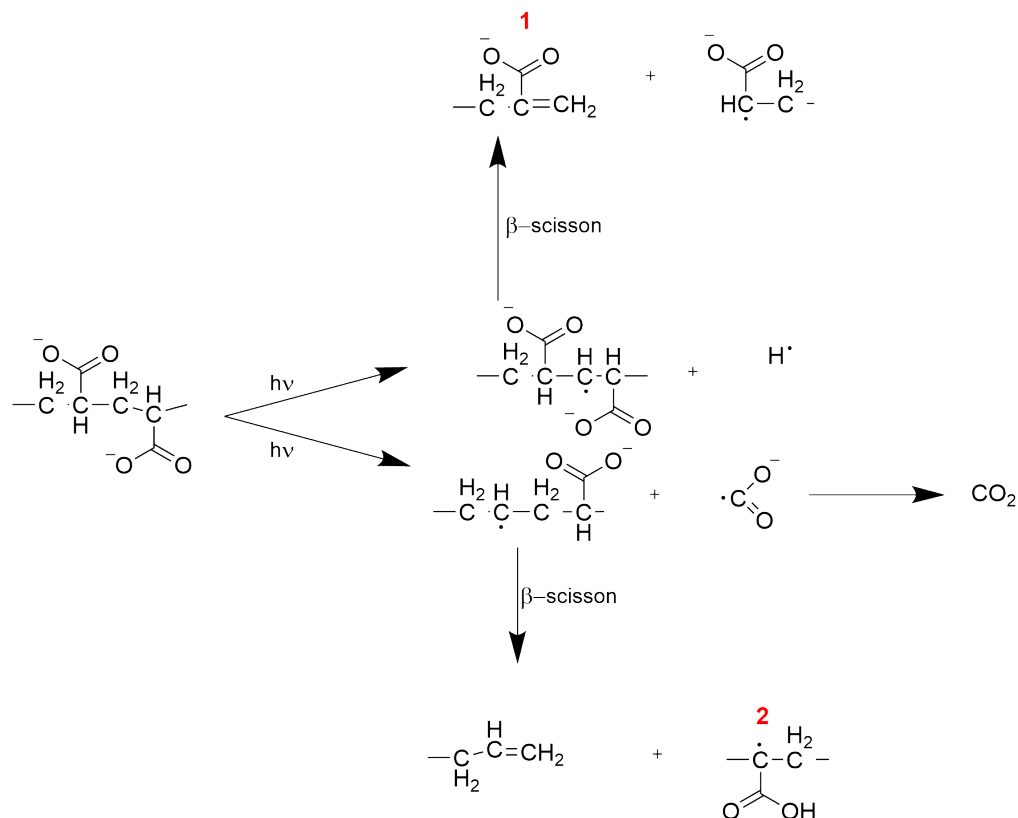


**Abbildung 4.26:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der ursprünglichen SPB (unten, blau, identisch mit dem Referenzspektrum in Abbildung 4.1) mit dem Produkt der Bestrahlung mit UV-Licht (1 Minute) ohne Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  (oben, rot). Eine vergrößerte Version ist im Anhang, Abbildung 6.20 zu finden. Beide Spektren wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  auf einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Es wurde die Pulssequenz Ig1pgpps verwendet. Die Zuordnung der Buchstaben ist identisch mit der in Tabelle 4.2

Abbildung 4.26 zeigt, in wie weit die Bestrahlung des reinen Polymers Veränderungen hervorruft. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt einen beginnenden Abbau der PAA-Ketten. Dadurch verringert sich die Überlagerung mit den Signalen des Rückgrates des Polystyrols, welches nun breitere Signale, ähnlich zu jenen in der Polystyrol-Referenz (Abbildung 6.12, dort allerdings mit abweichender Bezeichnung der Signale), zeigt. Möglicherweise beginnen die verbliebenen Polystyrolkerne aufgrund der verringerten Löslichkeit zu aggregieren. Es zeigt sich ebenfalls, dass einige Signale, wie jene des Rückgrates des Polystyrol (G und I) und jene der monomeren Acrylsäure, (B,C,D)

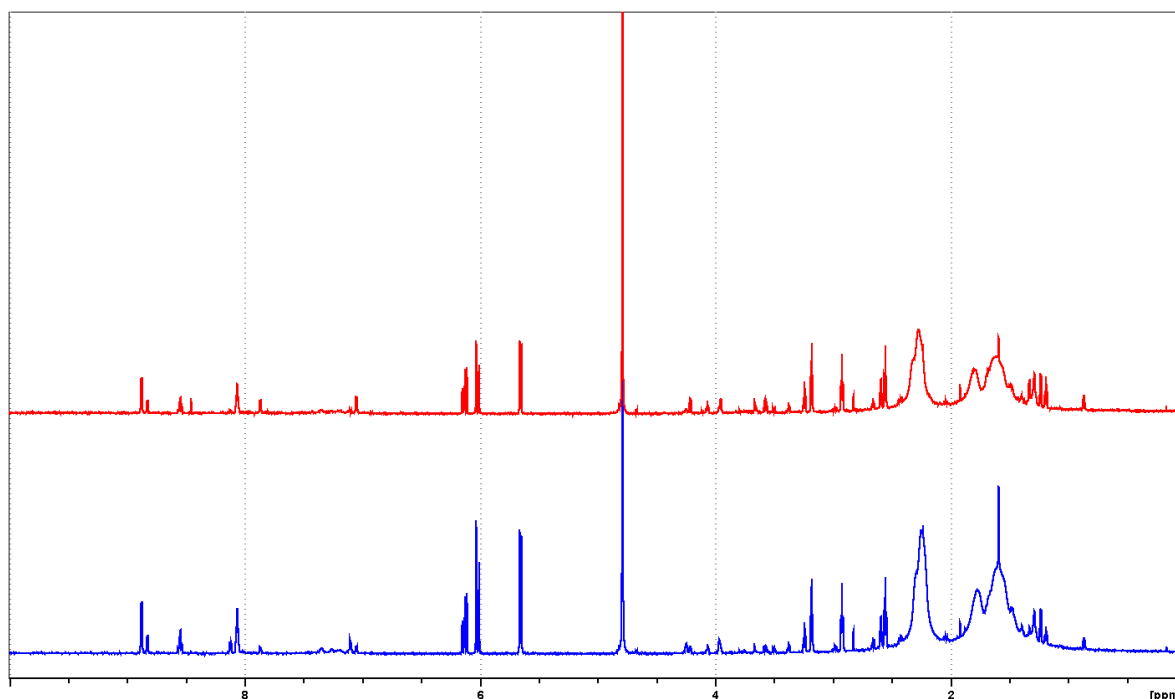


eine andere chemische Verschiebung aufweisen. Die Unterdrückung des Lösungsmittelsignals wirkt sich auch auf die Signale von Gruppen aus, welche mit dem Lösungsmittel im Austausch stehen. Die Anzahl an Endgruppen (Signale im Bereich um 4 ppm) nimmt deutlich zu. Es ist eine deutliche Zunahme der Signalintensitäten zu erkennen, was auf einen Abbau des Polyacrylats hinweist. Zwischen 2.4 ppm und 4 ppm sind im oberen Spektrum eine Reihe zusätzlicher Signale zu erkennen, welche von Abbauprodukten herrühren.



**Abbildung 4.27:** Mechanismus der ersten Schritte des Abbaus von Polyacrylsäure durch Bestrahlung mit UV-Licht. Reproduziert nach (132).

Abbildung 4.27 zeigt zwei mögliche Mechanismen des Abbaus von Polyacrylsäure bei Bestrahlung mit UV-Licht. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht kommt es innerhalb der Polyacrylsäure zu zwei möglichen, homolytischen Bindungsbrüchen (132). Es kann eine Carboxylat-Gruppe abgespalten werden (welche zu  $\text{CO}_2$  weiter reagiert) oder ein Proton einer  $\text{CH}(\text{COO})$ - oder  $\text{CH}_2$ -Gruppe. In beiden Fällen kommt es anschließend zur Bildung einer Doppelbindung und Bruch der Alkylkette. Beide so gebildeten Gruppen (1 und 2 in Abbildung 4.27) können im weiteren Verlauf komplett von der Rest-Kette abgespalten werden, was zum Abbau der Polyacrylsäure und Auftreten der zusätzlichen Signale in Abbildung 4.26 führt. Abbildung 4.28 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestrahlter silberfreier Proben mit Bestrahlungsdauern von einer bzw. fünf Minuten. Man erkennt für beide Bestrahlungsdauern eine große Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen, der Kopplungsmuster und der relativen Signalintensitäten. Dies deutet darauf hin, dass der photochemische Abbau der PAA-Ketten schnell von staten geht, und dass die PS-Kerne auch bei länger Bestrahlung mit UV-Licht weitgehend stabil sind und das



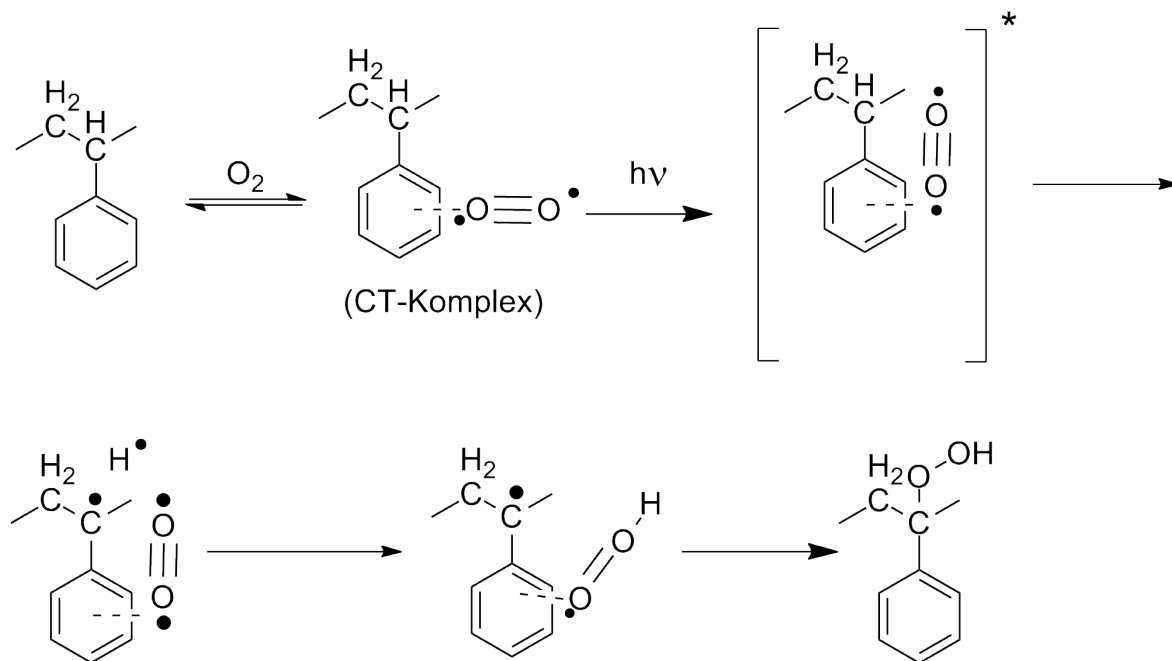
**Abbildung 4.28:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestrahlter Proben ohne Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ . Bestrahlungsdauer: 1 Minute (unten, blau, identisch mit dem oberen Spektrum in Abbildung 4.26) und 5 Minuten (oben, rot). Eine vergrößerte Version ist im Anhang, Abbildung 6.21 zu finden. Die Spektren wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  auf einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen und es wurde die Pulssequenz Ig1pgpps verwendet.

Polymer nicht in kleinere Bruchstücke aufgespalten wird.

Polystyrol besitzt Protonen an tertiären Kohlenstoffatomen, welche durch UV-Licht leicht abgespalten werden können. Allerdings kommt es statt zur Zersetzung der Alkylkette zur Bildung persistenter Radikale (132) bedingt durch Stabilisierung des Radikals durch die Phenylringe und nachfolgender Bildung von Doppelbindungen in der Alkylkette durch Abspaltung eines Wasserstoffs einer benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe unter Bildung von elementarem Wasserstoff (132). Alternativ kann auch eine Rekombination der beiden Radikale erfolgen.

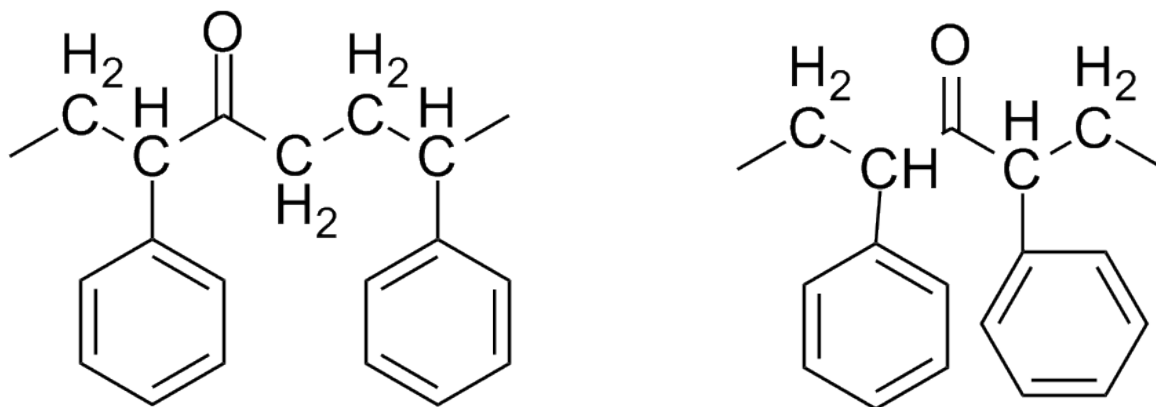


Die Polystyrol-Kerne zeigen (im Bereich zwischen 7 und 7.5 ppm) ebenfalls eine, wenn- gleich geringe, Veränderung der auftretenden Signale, welche im folgenden anhand von Reaktionsschemata betrachtet werden sollen. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff bildet dieser mit den Phenylringen des Polystyrols einen Charge-Transfer(CT)-Komplex, der unter Bestrahlung mit UV-Licht zur Bildung von Hydroperoxiden führt, wie in Abbil- dung 4.29 gezeigt, führt (132):



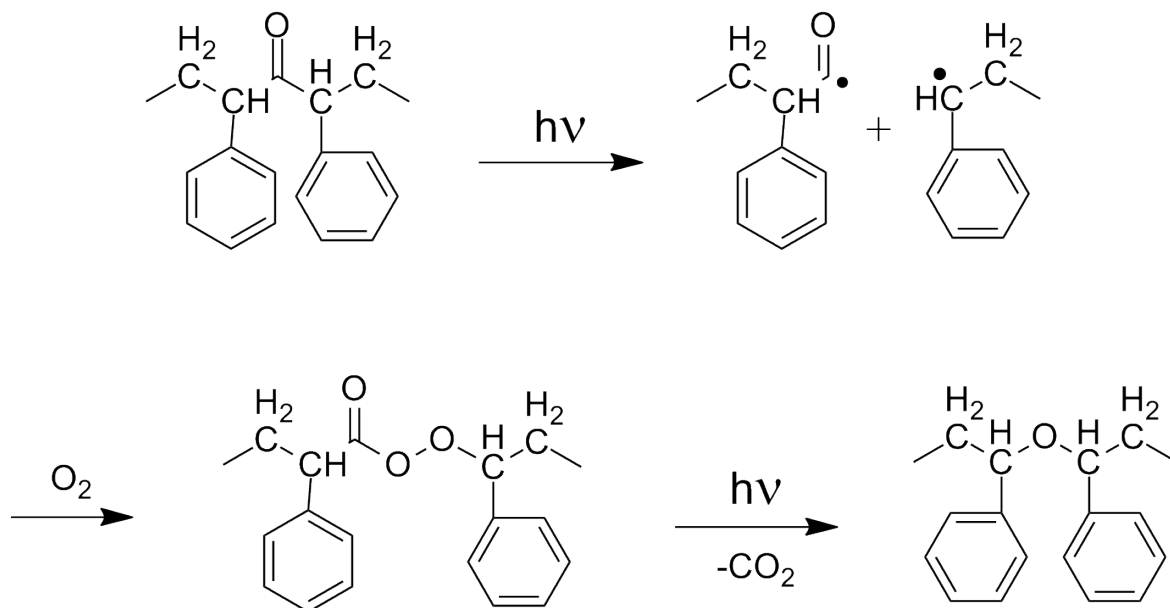
**Abbildung 4.29:** Bildung eines Polystyrol-Hydroperoxides unter UV-Licht bei Anwesenheit von (Luft-)Sauerstoff

Weiterer photochemischer Abbau der Hydroperoxide führt (neben anderen Produkten) zur Bildung von Acetophenonen und aliphatischen Ketonen (132):



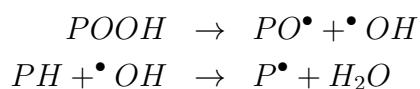
**Abbildung 4.30:** Mögliche Strukturen der beim photochemischen Abbau entstehenden Zwischenprodukte.

Aus der Acetophenon-Struktur heraus ist die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bei gleichzeitiger Bildung einer Ether-Brücke möglich, wie in Abbildung 4.31 gezeigt (132):



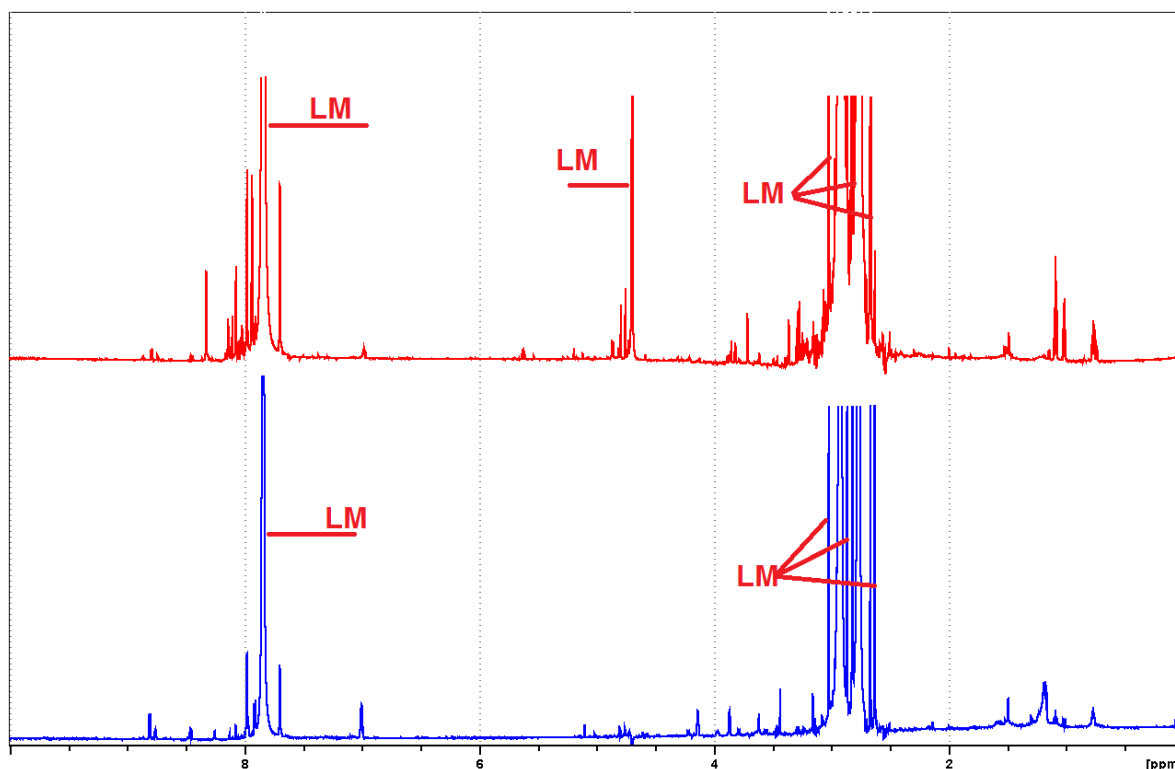
**Abbildung 4.31:** Mechanismus des Abbaus intermediär vorhandener Acetophenon-Gruppen unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$

Daneben ist noch die Abspaltung von Wasser zu nennen, das durch Reaktion von Hydroxid-Radikalen ( $\text{HO}\cdot$ ) mit Polymer-Protonen entsteht (P: Polymer):



Die so entstehenden Polymer-Radikale können nun sämtliche genannten Reaktionen ihrerseits eingehen und darüber hinaus noch Vernetzungen zwischen einzelnen Ketten und Kettenabbau bewirken.

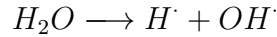
Nachdem bisher der Einfluss von UV-Strahlung auf die reinen Polymerproben untersucht wurde, wird im Folgenden untersucht, wie sich die zusätzliche Gegenwart von  $\text{AgNO}_3$  auswirkt. Analog zu Probe 19 (vgl. Tab 4.3) wurden weitere, silberhaltige Dispersionen präpariert und durch photochemische Reduktion wurden Nanopartikel erzeugt. Als Bestrahlungsdauern wurden 1 und 5 Minuten gewählt, das enthaltene Polymer im Anschluss extrahiert und mittels  $^1\text{H}$ -NMR untersucht um Informationen über den Bildungsmechanismus der Nanopartikel zu erhalten. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.32 dargestellt:



**Abbildung 4.32:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bestrahlten Proben mit Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ . Bestrahlungsdauer: 1 Minute (unten, blau) und 5 Minuten (oben, rot). Eine vergrößerte Version ist im Anhang, Abbildung 6.22 zu finden. Beide Spektren wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Es wurde die Pulssequenz Ig1pgpps verwendet. Die mit LM bezeichneten Signale entstammen dem während des Extraktionsprozesses verwendeten Lösungsmittels DMF und sind nicht vollständig dargestellt.

Die Spektren unterscheiden sich deutlich von den in Abbildung 4.28 gezeigten. Viele der zuvor vorhandenen Signale (vor allem jene der Alkylrückgrate) sind nicht mehr zu erkennen und anstelle derer eine Anzahl neuer Signale von geringer Intensität. Neben sämtlichen zuvor gezeigten Abbauprozessen treten weitere Prozesse auf, in welchen die an die Carboxylat-Gruppen koordinierten Silber-Kationen beteiligt sind.

Bei der Bestrahlung wässriger Silbersalz-Lösungen mit UV-Licht entstehen nanoskalige, kolloidale Silberpartikel, welche durch die dispergierte Polymermatrix stabilisiert werden können. Das Reduktionsmittel für die anfänglich entstehenden, singulären Silberatome sind freie Radikale (zumeist  $H\cdot$ ) und hydratisierte Elektronen ( $e_{aq}^-$ ) (132, 133), welche aus der photolytischen Spaltung von Wasser herrühren. Diese kann auch durch UV-Licht hervorgerufen werden, ist aber quantitativ deutlich geringer als bei Verwendung von  $\gamma$ -Strahlung (in der angegebenen Literatur (133)).



Diese Radikale können am Alkyl-Rückgrat des Polyacrylats sekundäre und tertiäre H-Atome abstrahieren (vgl. Abbildung 4.29) und zur Bildung von Hydroperoxiden beitragen. Die so entstehenden (stabilisierten) Radikale stellen ein starkes Reduktionsmittel da, welche  $Ag^+$  zu  $Ag^0$  reduzieren kann. Das  $OH$ -Radikal hat durch Oxidation der Silber-Kationen ebenfalls Einfluss auf den gesamten Prozess (4.3.6). Ein weiterer Mechanismus der Silber-Reduktion stellt die Reduktion abgespaltener Carboxylradikale da, welche durch Abgabe eines Elektrons, welches hydratisiert in Lösung vorliegt, ebenfalls als Reduktionsmittel dienen kann (134, 135):



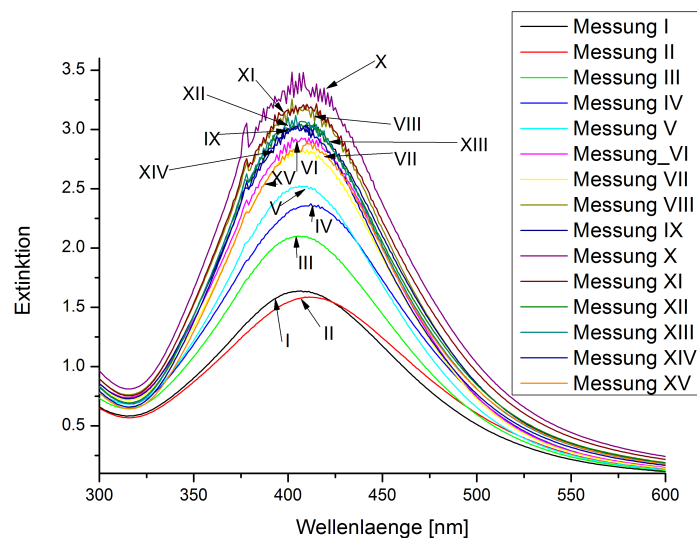
Die zunächst gebildeten Silberatome (4.3.1) werden durch die Polymermatrix stabilisiert und reagieren mit in der unmittelbaren Umgebung koordinierten Silber-Kationen zu Dimer-Kationen (4.3.2), welche ihrerseits durch Reduktion und Oligomerisierung an Größe zunehmen. Dabei entstehen sukzessive höher geladene Silberspezies (4.3.4 und 4.3.5), welche ebenfalls an die entstehenden Cluster angelagert werden können und wieder reduziert werden. Bei anhaltender Bestrahlung mit UV-Licht und damit einhergehendem Abbau des Polyacrylats werden die Cluster zunehmend weniger stabilisiert und agglomerieren zu immer größeren Strukturen, welche frei dispergiert sind und zu Nanopartikeln führen. Die intermediär gebildeten höher geladenen Silberspezies haben keine lange Lebensdauer und werden durch freie Elektronen (4.3.7 und 4.3.8) wieder bis zum  $Ag^+$  reduziert und können erneut am Wachstum der Nanopartikel partizipieren. Weiterführende Informationen zur Kinetik dieses Prozesses und zu Eigenschaften metallischer Nanopartikel sind in der Literatur (133–138) zu finden.

Die so entstehenden Nanopartikel zeigen eine ausgezeichnete photokatalytische Aktivität (139–142). Die bei Bestrahlung mit UV-Licht auftretende Plasmonenresonanz überträgt genügend Energie auf die im Polystyrol gebildeten persistenten Strukturen (vergleiche Abbildungen 4.30 und 4.31 und nachfolgender Text), so dass auch diese oxidativ abgebaut werden können, was bei ausreichend langer Bestrahlung, im Unterschied zu silberfreien Proben, zum vollständigen Abbau der Polymerbürsten führt und lediglich Abbauprodukte mittels NMR detektierbar macht.

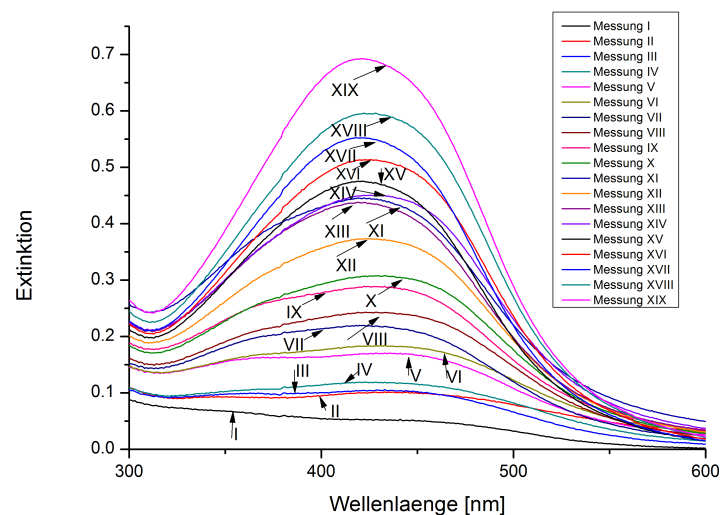
#### 4.3.4 Erhöhte Ausbeute an Nanopartikeln

Ein Aspekt bei der Herstellung von Nanopartikeln durch chemische Reduktion ist die Vorgehensweise während der Reduktion. Bisher wurden die SPB mit der gesamten im Voraus berechneten Menge an  $\text{AgNO}_3$  beladen und im Anschluss schrittweise mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Nachfolgend wird untersucht, ob eine schrittweise Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und Reduktionsmittel einen Einfluss auf die erhaltenen Nanopartikel hat. Es wurde eine Gesamtkonzentration von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  verwendet (analog zu Probe 23) und für die Anfertigung der UV/vis-Spektren wurden Aliquots auf zunächst 10 % der Ausgangskonzentration verdünnt. Als Intervalle der abwechselnden Zugaben von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NaBH}_4$  wurden 10% des gesamten Volumens der jeweiligen Lösung pro Zugabe gewählt. Nach jeder Zugabe wird eine Wartezeit von 2 Minuten eingehalten um eine Koordination der  $\text{Ag}^+$ -Ionen an die Bürsten bzw. eine vollständige Reaktion des zugefügten  $\text{NaBH}_4$  zu ermöglichen. Nach jeder einzelnen Zugabe und Wartezeit wird eine geringe Menge der Dispersion (0,1 mL) zwecks Untersuchung des Reaktionsverlaufes entnommen. Dadurch bleibt die Änderung der Gesamtkonzentration angesichts des Gesamtvolumens von 200 mL vernachlässigbar klein.

Abbildung 4.33 zeigt die Entwicklung von Lage und Intensität der Plasmonenresonanz im Verlauf der Zugaben. Die einzelnen UV-Spektren wurde mit einer Verdünnung der Aliquots auf 10% der Ausgangskonzentration erstellt. Es ergibt sich eine Oszillation des Maximums bei der Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  (Rotverschiebung) bzw  $\text{NaBH}_4$  (Blauverschiebung). Dabei ist jeweils nur eine einzelne Plasmonenresonanz zu erkennen, was auf ein gleichmäßiges Wachstum hindeutet. Im Verlauf des Prozesses wird ab Probe VI allerdings die obere Erfassungsgrenze des verwendeten UV/VIS-Spektrometers erreicht, was sich in einem zunehmenden Rauschen zeigt. Um dieses zu vermeiden wurde das Experiment wiederholt und die Verdünnung der Aliquots zu 5 % der Ausgangskonzentration geändert.



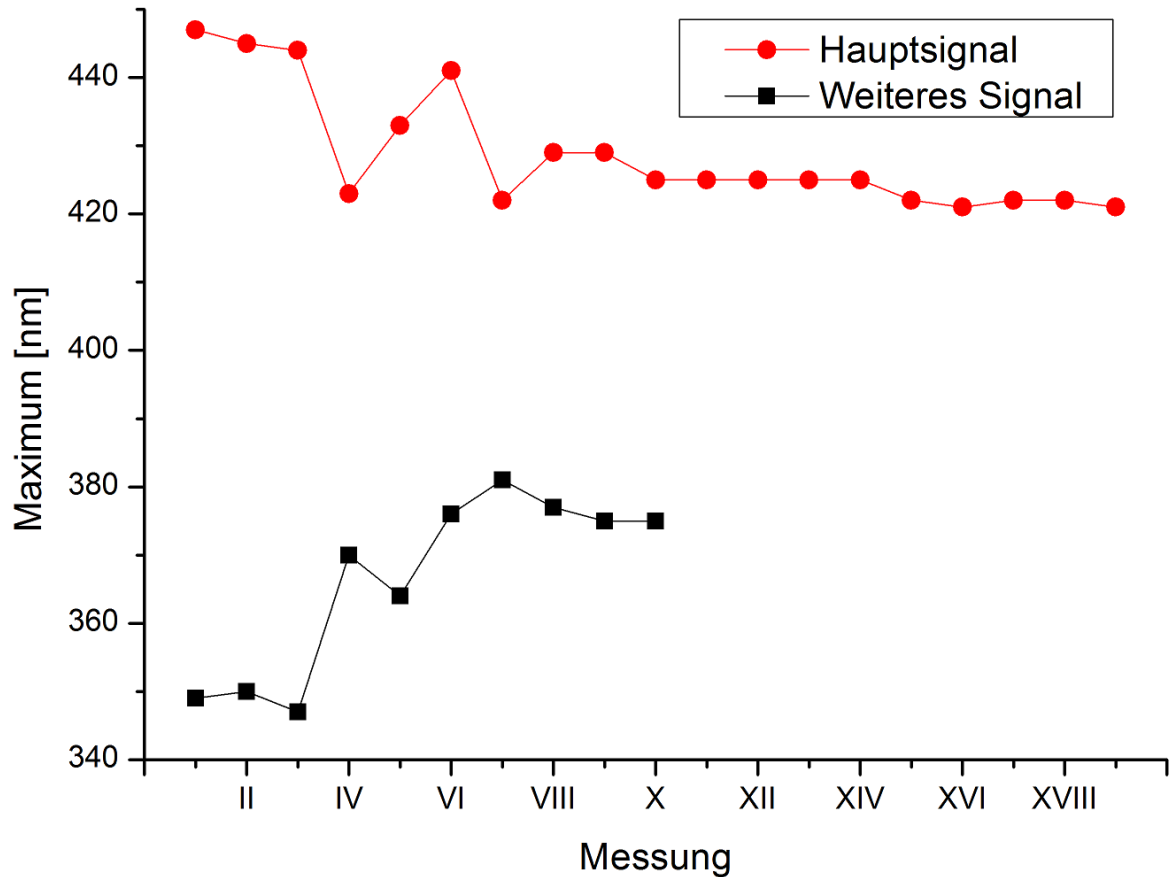
**Abbildung 4.33:** Ergebnis der UV-Spektren der Stepped-Growth-Partikelzucht. Messungen mit ungeraden Nummern wurden nach Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  angefertigt, Messungen mit geraden Nummern nach Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ . Für die einzelne Zugabe wurde jeweils 10 % der  $\text{NaBH}_4$ - bzw.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung verwendet. Die jeweiligen Aliquots wurden auf 10 % der Ausgangskonzentration verdünnt.



**Abbildung 4.34:** Übersicht der UV-Spektren der nach jeder Zugabe entnommenen Proben. Messungen mit ungeraden Nummern wurden nach Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  angefertigt, Messungen mit geraden Nummern nach Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ . Für die einzelne Zugabe wurde jeweils 5 % der  $\text{NaBH}_4$ - bzw.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung verwendet.

Abbildung 4.34 zeigt die Übersichten der erhaltenen UV-Spektren.

In den ersten Messungen (Messung I bis XII) sind zwei Plasmonenresonanzen zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass verschieden große Nanopartikel im Wachsen begriffen sind. Im Vergleich zur letzten (Messung XIX) sind die Maxima dieser Resonanzen bei kleineren bzw. größeren Wellenlängen zu finden. Abbildung 4.35 zeigt die Lage der Maxima der Plasmonenresonanzen der einzelnen Messungen. Im Fortgang der



**Abbildung 4.35:** Lage der Maxima der Plasmonenresonanzen der einzelnen Messungen. Die Maxima des Hauptsignals gehören zur größeren Nanopartikelspezies. Die Maxima des weiteren Signals gehören zur kleineren. Nach Messung 10 ist nur noch eine Plasmonenresonanz in den Spektren zu erkennen. Die Maxima des weiteren Signals der Messungen XVII bis X sind lediglich als Schultern vorhanden.

Zugaben nimmt die Resonanz der kleineren Partikel relativ zum Hauptsignal ab und das Maximum der stärkeren Resonanz verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen, so dass am Ende des Prozesses ein Spektrum erhalten wird, dass mit der vorgehenden Untersuchung (Abbildung 4.24(b)), Probe 22) gut übereinstimmt. Das Ergebnis ist allerdings nicht direkt mit den Spektren von Nanopartikeln herkömmlicher Herstellung vergleichbar, da stärker (5% statt 10% der Ausgangskonzentration) verdünnt werden musste.

Da die hier gezeigte Methode sehr aufwändig in der Durchführung ist, wurde im weiteren die originale Herstellungsmethode (vollständige Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und schrittweise Reduktion) für die Herstellung von Nanopartikeln verwendet, da die erhaltenen Nanopartikel für die anstehenden Untersuchungen von ausreichender Anzahl sind.

Am Ende dieser Betrachtungen kann folgendes festgehalten werden: Der Vergleich der photochemischen und chemischen Routen zur Herstellung von Nanopartikeln (Abb. 4.24(a) und 4.24(b)) zeigt die Vorteile der chemischen Route, welche weiterhin verwendet wird. Eine Abwandlung dieser Methode in Form eines *stepped-growth* (Abb. 4.34) liefert teilweise deutlich intensivere Plasmonenresonanzen, was allerdings nur mit einem deutlichen zeitlichen Mehraufwand möglich ist und an dieser Stelle nicht weiter verfolgt wird, in zukünftigen Arbeiten aber von Interesse sein kann.

## 4.4 Ummantelung von silberhaltigen SPB mit Silica

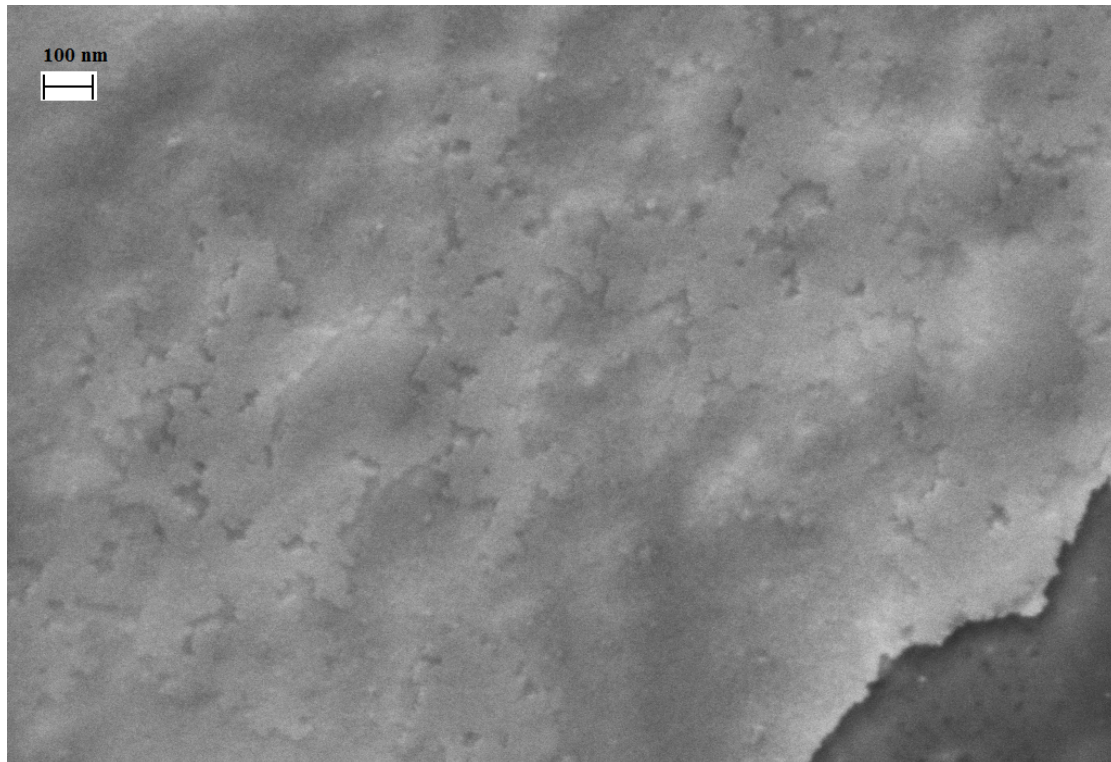
Die Ummantelung der mit Nanopartikeln besetzten SPB erfolgt, wie im Experimentalteil beschrieben, analog zum ursprünglichen Stöber-Prozess (17).

### 4.4.1 Qualitative Erprobung

Die nachstehenden ersten Untersuchungen wurden im Anschluss an die mit geringen Mengen an  $\text{AgNO}_3$  durchgeführten Untersuchungen (vgl. Abschnitt 4.3.1) durchgeführt. Im Folgenden wurde Probe 9 (5 % Silber, zweifacher Überschuss  $\text{BH}_4^-$ , vergleiche Tabelle 4.3) verwendet.

Zu Beginn der Versuche wurde getestet, ob die Nutzung von *Carbon-Tape* auf dem Probenhalter für SEM notwendig ist. Dabei wurde zunächst nicht ummanteltes Material verwendet. Zum Vergleich wurde ein Probenhalter ohne *Carbon-Tape* untersucht. Beide Proben wurden durch Sputtern mit einer Goldschicht versehen.





(a) Probe 9 auf *Carbon-Tape*



(b) Probe 9 direkt auf den Probenhalter aufgebracht.

**Abbildung 4.36:** Vergleich der Aufnahmequalität nicht ummantelter SPB.

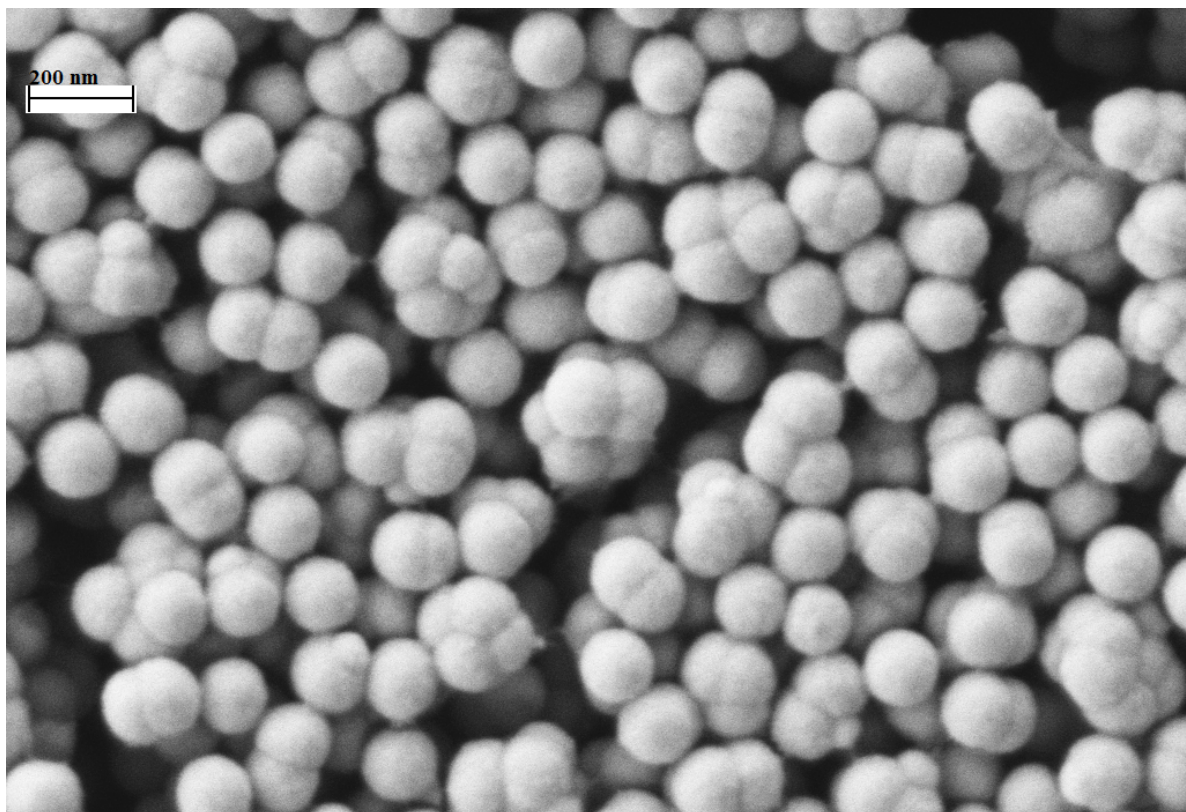
Bei der zusammenhängenden Schicht handelt es sich um die durch Sputtern aufgebraute Goldschicht. Der Durchmesser der SPB kann aus der Aufnahme als  $\approx 200$  nm bestimmt werden.

Abbildung 4.36 zeigt den Vergleich zwischen SEM-Aufnahmen, welche eine Schicht aus Kohlefaser (*Carbon-Tape*, 4.36a) bzw. Aluminium (der Probenhalter selbst, 4.36b) als Trägermaterial für das Polymer verwenden. In Abbildung 4.36a sind die Polymere nur sehr schlecht zu erkennen. Am rechten Rand ist eine kugelförmige Erhebung zu sehen, welche ein SPB-Partikel ist. Daneben gibt einige weitere Erhebungen, die ebenfalls SPB sein können. Während des Trocknens der SPB-Dispersion im Laufe der Probenvorbereitung ist möglicherweise das Carbon-Tape zu einem gewissen Grade gequollen, wodurch das Polymer zum Teil in die Oberfläche eingesunken ist und nicht mehr vollständig auf der Oberfläche erscheint. Die zusätzlich durch Sputtern aufgetragene Gold verringert zusätzlich die sichtbare Oberfläche, so dass im Ergebnis kaum etwas zu erkennen ist.

Im Gegensatz dazu sind in Abbildung 4.36b die Polymer-Partikel deutlicher zu erkennen. Auch hier wird die Struktur der Oberfläche durch die Goldbeschichtung teilweise überdeckt, allerdings sind zwei Partikel deutlich zu erkennen.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde entschieden, bei allen weiteren SEM-Aufnahmen auf das Carbon-Tape und nach der ersten Untersuchung von Silica-Kapseln auch auf die Beschichtung mit Gold zu verzichten.

Als nächstes wurde ein Probenhalter mit ummantelten, nanopartikelhaltigen SPB, welche, von Probe 9 ausgehend, rein qualitativ ohne besondere Kontrolle von Zugaben oder Reaktionszeiten hergestellt wurden, versehen und ebenfalls mit Gold beschichtet.



**Abbildung 4.37:** SEM-Aufnahme der ersten ummantelten SPB, welche aus Probe 9 erzeugt wurden.

Abbildung 4.37 zeigt die entstandenen Kugeln mit glatter Oberfläche, welche durch die hohe TEOS-Menge teilweise ineinander wachsen (z.B. in der Bildmitte zu erkennen). Die Plasmonenresonanz der Nanopartikel ist hingegen nicht mehr erkennbar. Die ursprünglich orange-braune Farbe ist vollkommen verschwunden und die nach dem Ummanteln erhaltene Dispersion erscheint vollkommen weiß. Das Silica hat in diesem

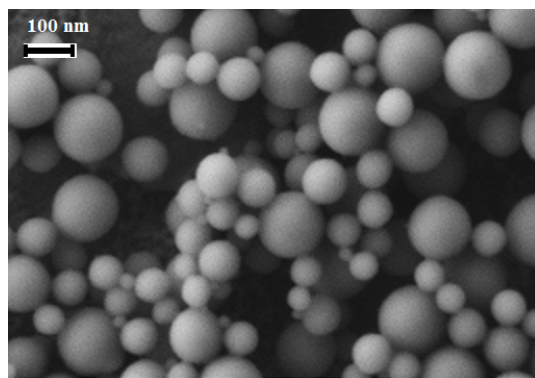
ersten Experiment aufgrund der sehr großen Menge an eingesetztem TEOS ( $\approx 1000$  % der Masse des Polymers) eine deutlich zu große Schichtdicke erreicht, so dass einfallendes Licht vollkommen gestreut wird und die Nanopartikel nicht mehr erreicht, um eine Plasmonenresonanz anzuregen. UV-Spektren konnten von dieser Probe nicht angefertigt werden, da die verkapselten Partikel keine stabile Dispersion mehr darstellen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Silicapartikel entstehen, die möglicherweise SPB einschließen ist. Die Änderung der Farbe ist dafür ein Hinweis. Die Mengen an zugefügtem TEOS werden im Folgenden angepasst, um die Plasmonenresonanz möglichst zu erhalten.

#### 4.4.2 Quantitative Erprobung

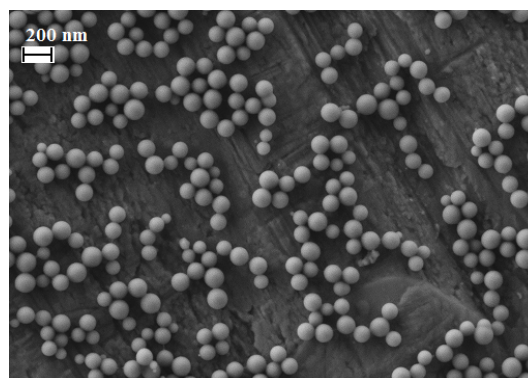
Für die nachfolgenden Ummantelungen wurde Probe 17 (chemische Reduktion, großer Überschuss an  $\text{AgNO}_3$ ) im Anschluss an die in Abschnitt 4.3.2 dargestellten Untersuchungen verwendet. In diesem Abschnitt wird die Menge an zugesetztem TEOS allgemein reduziert (100 - 400 % TEOS gegenüber  $\approx 1000$  % zuvor) und untersucht, ob und gegebenenfalls wie sich verschiedene Mengen auf eine mögliche Erhaltung der Plasmonenresonanz der Nanopartikel auswirken.

200  $\mu\text{L}$  TEOS wurden mit Ethanol auf 2 mL Gesamtvolumen verdünnt und dann in Zugaben von 100  $\mu\text{L}$  zur SPB-Lösung zugegeben.

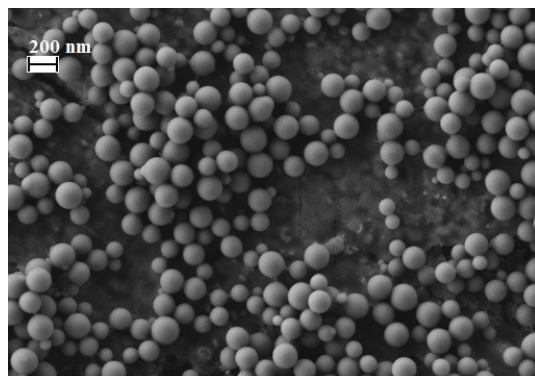




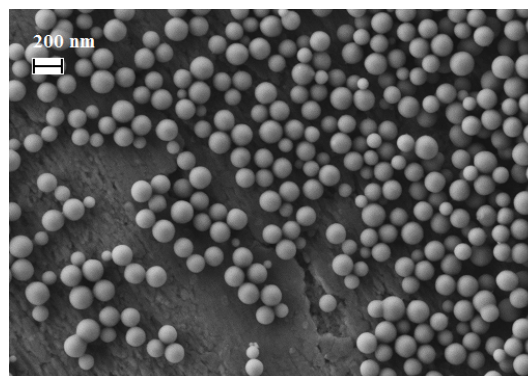
(a) 2 Zugaben (100 % TEOS)



(b) 4 Zugaben (200 % TEOS)



(c) 6 Zugaben (300 % TEOS)



(d) 8 Zugaben (400 % TEOS)

**Abbildung 4.38:** SEM-Aufnahmen der erzeugten Ummantelungen mit verschiedenen Mengen an TEOS. Die Proben wurden direkt auf den Probenhalter aufgebracht und es wurde auf eine Goldschicht verzichtet.

Ein erster Versuch der Anpassung der zugefügten Mengen an TEOS ist in Abbildung 4.38 a-d gezeigt. Es treten hierbei die selben Probleme instabiler Dispersionen auf, so dass keine UV-Spektren aufgenommen werden können, und auch Plasmonenresonanzen sind nach Abschluss der Ummantelung nicht mehr feststellbar. Es ist davon auszugehen, dass der überwiegende Teil des TEOS nicht wie beabsichtigt auf die Polystyrol-Kerne der SPB aufwächst, sondern frei in Lösung kondensiert und massive Silica-Partikel bildet, deren Lichtstreuung zusammen mit jener der nach wie vor zu großen Silica-Schicht um die SPB das Auftreten von Plasmonenresonanzen verhindert. Im Ergebnis ist festzuhalten, dass die hier verwendeten TEOS-Mengen nach wie vor zu hoch sind und weiter angepasst werden müssen.

### 4.4.3 Ummantelungen mit sichtbarer Plasmonenresonanz

Verwendet wurden im folgenden 5 mL von mit Nanopartikeln beladenen SPB-Dispersionen, welche in ihrer Zusammensetzung Probe 22 entsprechen, da diese, wie in Abbildung 4.24(b) zu sehen ist, einen guten Kompromiss aus relativer Signalintensität der Plasmonenresonanz und einfach auswertbaren Spektren bietet. TEOS (10% bzw. 20% bezogen auf die Masse an SPB in der Dispersion) wird wie beschrieben zugegeben.

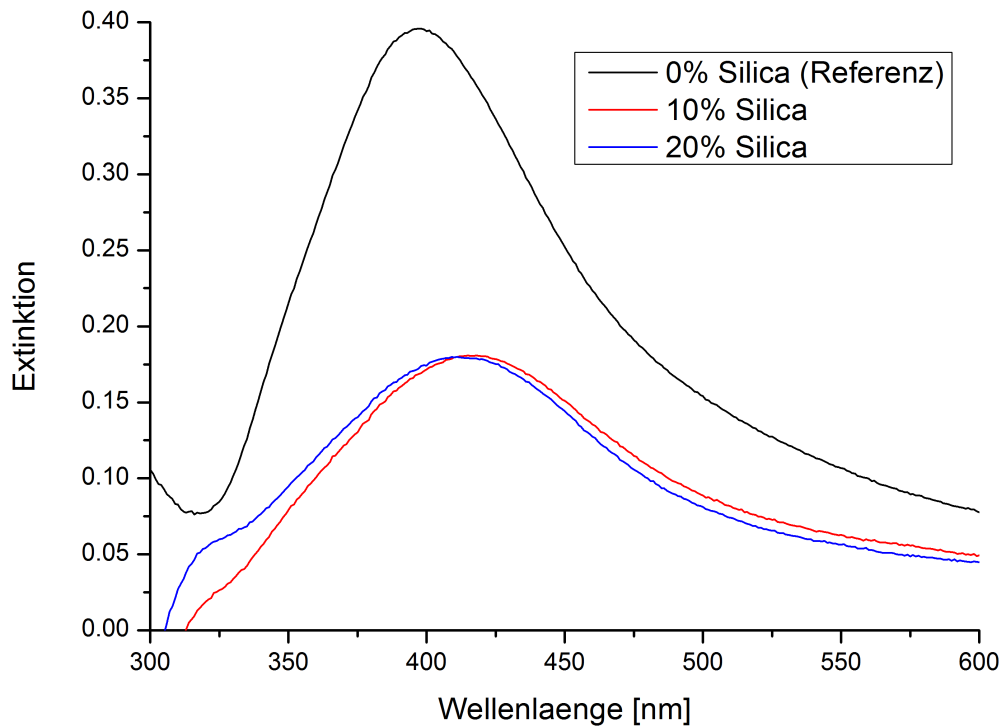
Da bei den bisher verwendeten großen Mengen an TEOS (1000% SPB-Masse im ersten Versuch, 100-400% für die halb-quantitative Verkapselung) keine Plasmonenresonanz erkennbar war, wurden für die folgenden Untersuchungen die Mengen an TEOS deutlich verringert, so dass nur noch sehr dünne Schalen entstehen und gleichzeitig die Anzahl frei in Dispersion entstehender, massiver Silica-Partikel, welche kein SPB enthalten, so weit wie möglich verringert wird.

Bei derart dünnen Schichten ist die Plasmonenresonanz der Nanopartikel weiterhin sichtbar. Die Dispersion ist für einige Zeit stabil und es ist möglich, UV-Spektren zu erhalten, welche in Abbildung 4.39(a) zusammen mit dem nicht ummantelten Ausgangsmaterial als Referenz dargestellt sind. Zu erkennen ist, bei gleichen Konzentrationen aller Proben, zum einen eine deutliche Abnahme der Intensität der Plasmonenresonanz, zum anderen eine leichte Rotverschiebung des Maximums. Beides resultiert aus der Silica-Schale. Dadurch dass diese einen anderen Brechungsindex als das umgebende Wasser aufweist, ändert sich die Phasengeschwindigkeit des auftreffenden Lichtes und somit die Wechselwirkung mit den Oberflächen-Elektronen der Nanopartikel. Gleichzeitig wird ein Teil des Lichtes von der Silica-Oberfläche gestreut oder absorbiert, was den Verlust an Signalintensität erklärt.

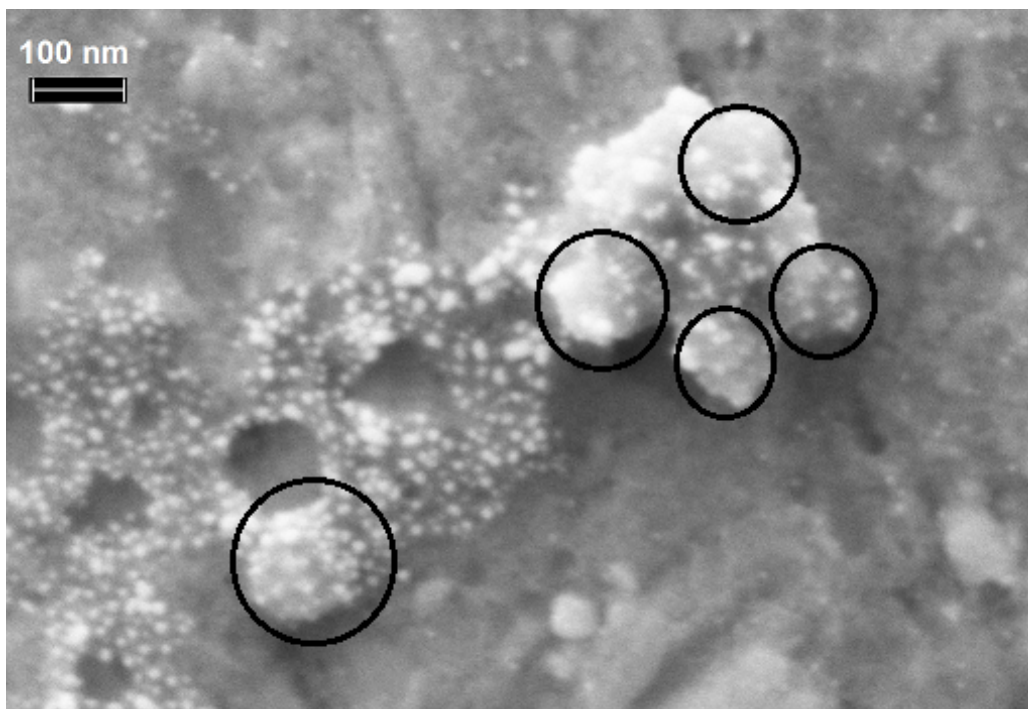
Abbildung 4.39(b) zeigt die zugehörige SEM-Aufnahme der erzeugten Ummantelung. Zu sehen ist in der rechten Bildhälfte ein Agglomerat mit Nanopartikeln besetzter SPB-Partikel, Auf der linken Seite ist ein einzelner SPB zu erkennen. Weiterhin ist eine Vielzahl kleinster Silica-Partikel zu sehen. Allerdings ist die Qualität der Aufnahme, bedingt durch die sehr ungleichmäßige Verteilung des Probenmaterials auf dem Träger („Kaffeeeringe“), sehr gering. Aufgrund dessen wurden im weiteren Verlauf zusätzlich TEM-Aufnahmen angefertigt.

In Abbildungen 4.40(a) und 4.40(b) ist zu erkennen, dass die Bildung der Silica-Ummantelung nicht nach kurzer Zeit abgeschlossen ist. Beide Abbildungen zeigen, dass in den Proben die Intensität der Plasmonenresonanzen im Laufe der Zeit abnimmt und nach einer anfänglichen Rotverschiebung eine Blauverschiebung des Maximums eintritt. Bei Betrachtung der Proben zeigt sich, dass die ursprünglich deutlich grün-braune Farbe der Nanopartikel einer langsamen aber stetigen Entfärbung unterworfen ist. Nach längerer Zeit (etwa 4 Wochen) ist die Farbe der Nanopartikel vollkommen verschwunden und die Dispersion vollkommen instabil, vergleichbar mit den zuvor durch größere TEOS-Zugaben hergestellten Schalen.

Ein Abbau der Nanopartikel ist sehr unwahrscheinlich. Die untersuchten Systeme enthalten keine Substanzen, die mit elementarem Silber unmittelbar wechselwirken können, wie z.B. Salzsäure oder Natronlauge.



(a)



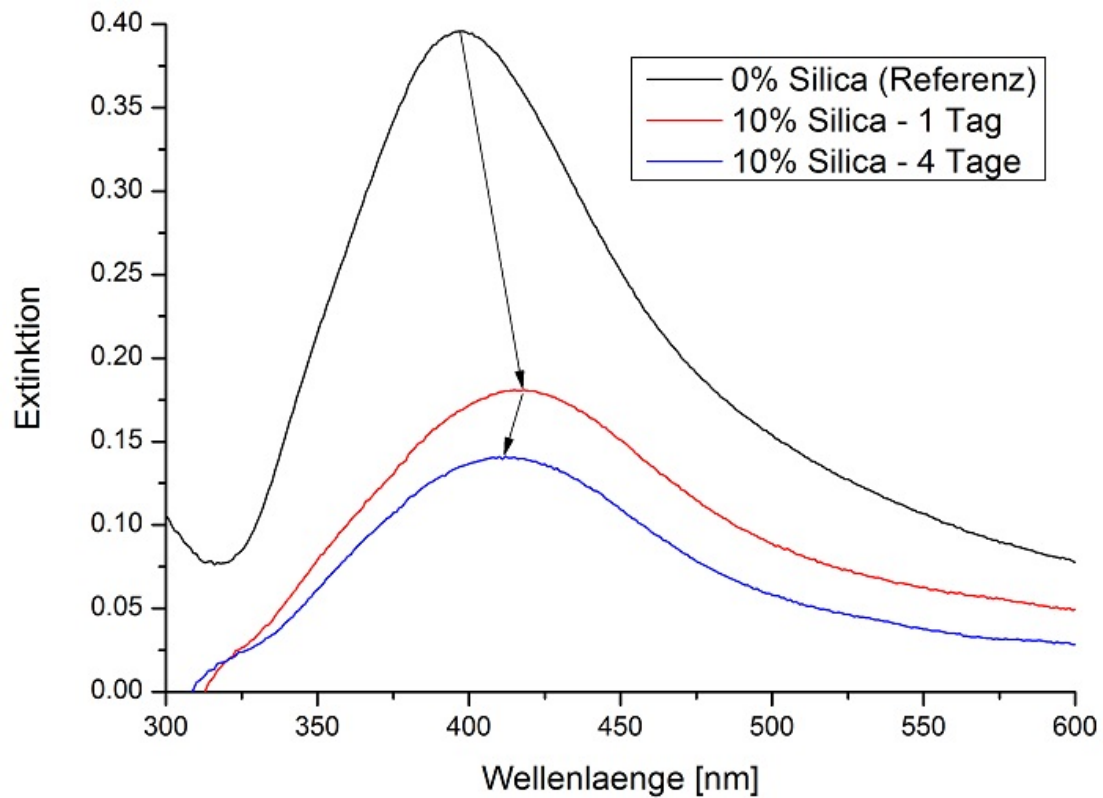
(b)

**Abbildung 4.39:** UV-Spektren und SEM-Aufnahme der ummantelten SPB mit sichtbarer Plasmonenresonanz.

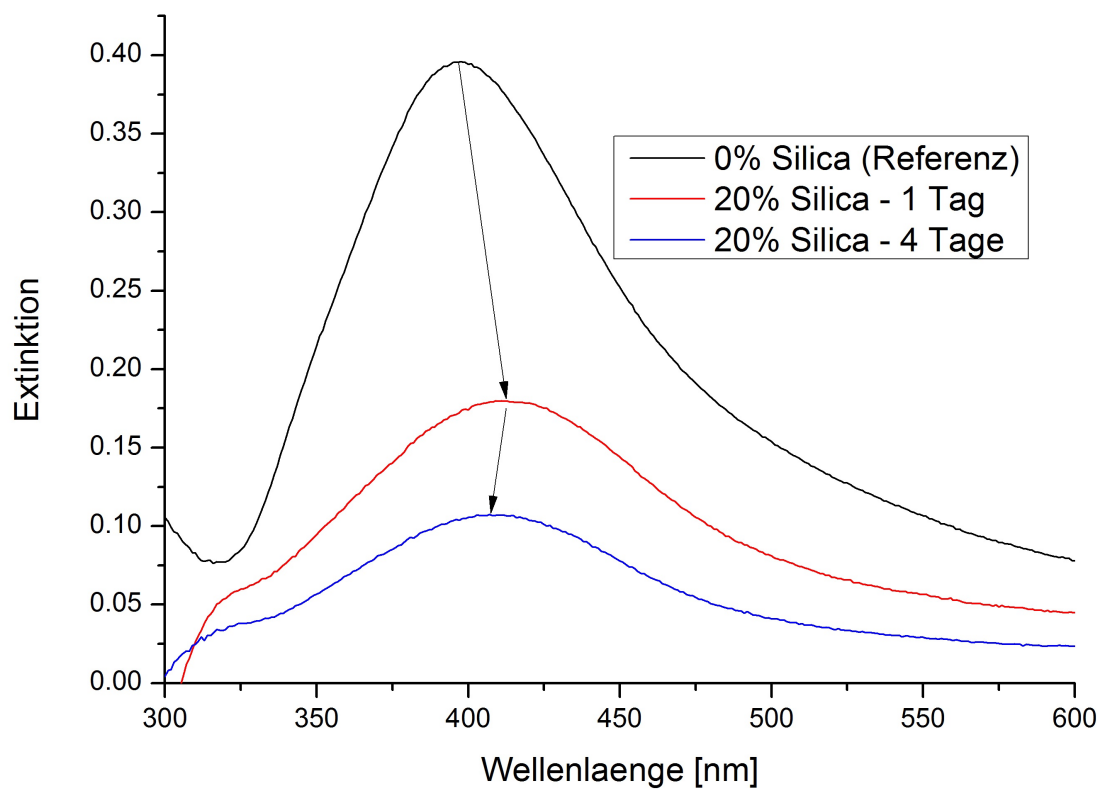
a) UV-Spektren der Ummantelung von Probe 22 24 Stunden nach der TEOS-Zugabe. Als Referenz dient das unverkapselte Material aus Probe 22.

b) SEM-Aufnahme von aus Probe 22 ummantelten SPB (20% TEOS) 24 Stunden nach der TEOS-Zugabe. Erkennbare SPB sind schwarz hervorgehoben.

Die Ag-Partikel sind als hellere Punkte im Vergleich zu den Silica-Partikeln zu erkennen.



(a) 10% TEOS

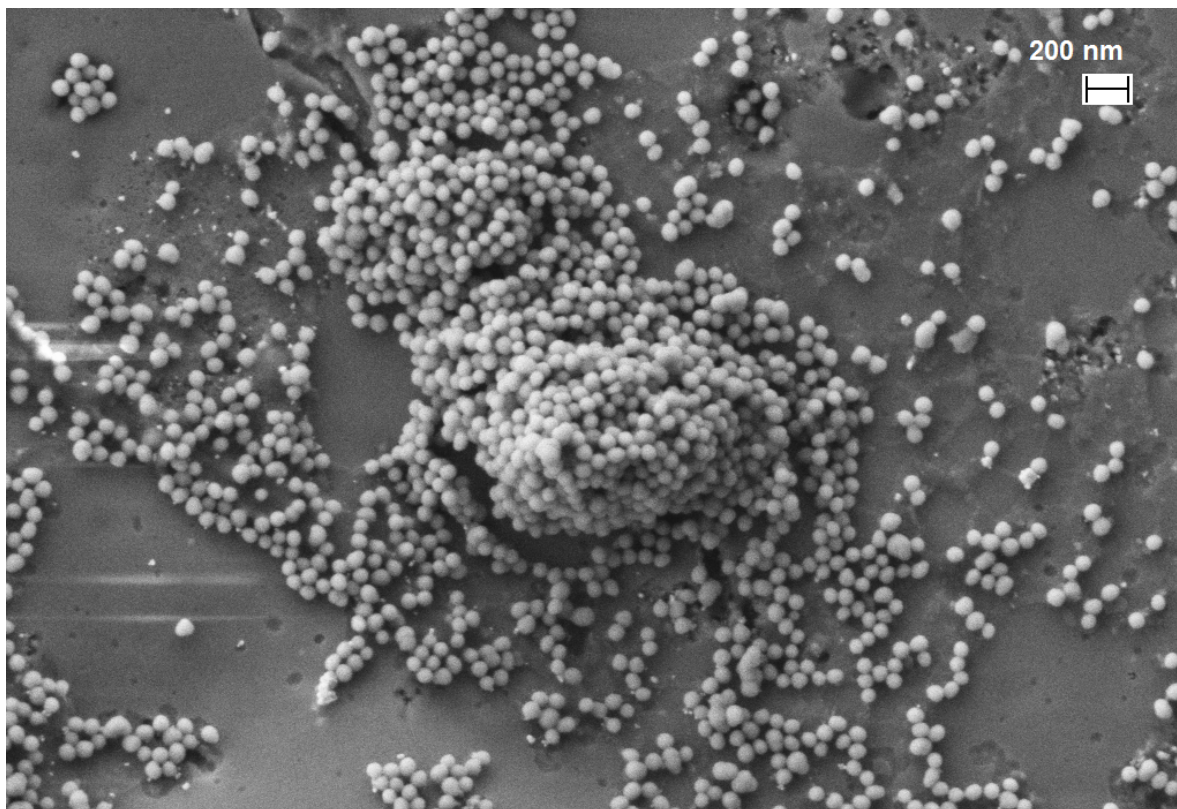


(b) 20% TEOS

**Abbildung 4.40:** Zeitliche Entwicklung der ummantelten SPB.

Als Referenz dient nicht ummanteltes Material der gleichen Probe, welches auf die identische Konzentration wie die ummantelten Proben verdünnt wurde.





**Abbildung 4.41:** SEM-Aufnahme der mit 10 % TEOS verkapselten Probe 22 nach 4 Tagen (4.40(a)): Neben agglomerierten, ummantelten SPB (großes Objekt im Bildzentrum) ist deutlich eine große Zahl frei in Disperison gebildeter Silica-Partikel (kleine Objekte) und ein Film aus kondensiertem Silica zu erkennen.

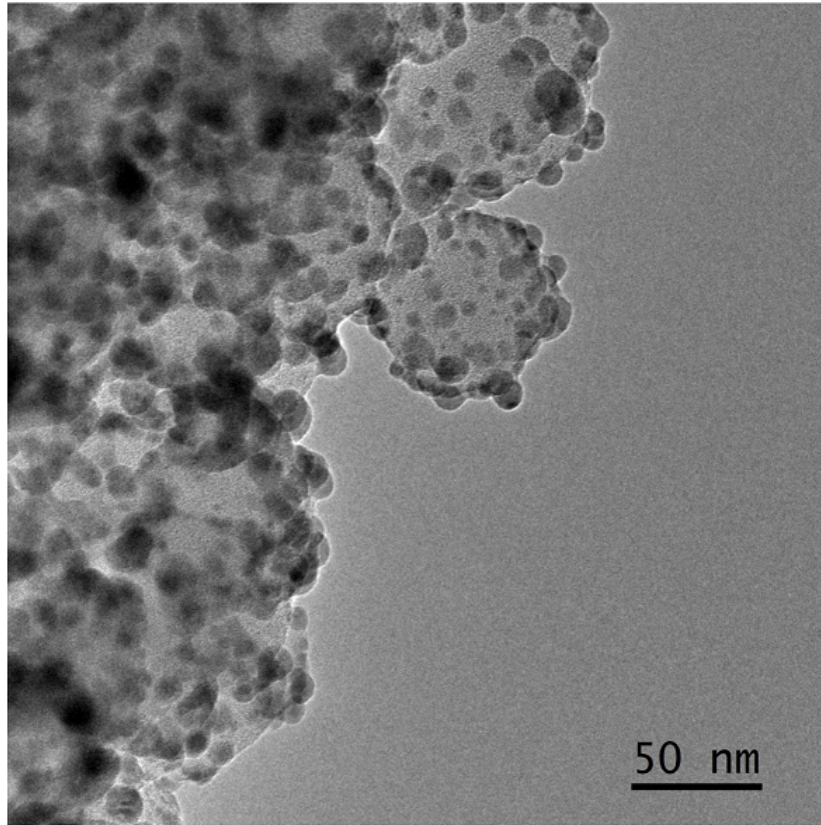
Auf SEM-Bildern (Abbildung 4.41) ist zu erkennen, dass der überwiegende Teil an TEOS zu freien, massiven Silica-Partikeln von 10-20 nm Durchmesser kondensiert, der sich auf den Probenhaltern auch als Film niederschlägt. Es ist denkbar, dass nach der anfänglichen Bildung von Schalen um die SPB und der Bildung von freien Partikeln es zu Reifungsprozessen kommt, bei denen die freien Partikel zugunsten von Schalen zunehmender Dicke wieder aufgelöst werden. Alternativ wäre ein Agglomerieren und ineinanderwachsen der freien Silica-Partikel auf den SPB denkbar. Die zunehmende Verringerung der Intensität der Plasmonenresonanz ist ein deutlicher Hinweis auf einen solchen Prozess. Im Vergleich zu Abbildung 4.39(b) erscheinen die frei gebildeten Silicapartikel deutlich definierter und klarer von einander abgegrenzt. Hinzu tritt der Silicafilm welcher zuvor nicht als solcher erkennbar war.

Die zu sehende Filmbildung resultiert aus der Kondensation des in Dispersion nicht kondensierten Rest-TEOS. Während der Trocknung des Probenhalters beginnt dieses unter Wasserabspaltung zu kondensieren und formt eine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche des Probenträgers. Wahrscheinlich ist die vollständige Bildung der Kapseln zum Zeitpunkt der Probennahme noch nicht angeschlossen, was im Folgenden zu untersuchen sein wird.

Für die weiteren Untersuchungen wurde nach dem Verdünnen der Proben auf die weitere Zugabe von Ammoniak zu Beginn verzichtet, um zu erreichen, dass die Hydrolyse des TEOS zu Beginn so weit wie möglich in den Bürsten stattfindet. Sofern der pH-Wert sich zu einem neutralen Wert verändert, wird gegebenenfalls nach 24 Stunden weitere Ammoniak-Lösung zugesetzt. Alle weiteren Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, welche mit nachträglichem Ammoniak-Zusatz hergestellt wurden.



Im Ergebnis ist für die SEM-Aufnahmen folgendes festzuhalten: Es kommt zur Bildung von verschiedenen großen Silica-Partikeln, in die wahrscheinlich SPB eingeschlossen wurden. Lediglich bei geringen Mengen an TEOS (relativ zur Masse der SPB) ist eine sichtbare Plasmonenresonanz zu erkennen. Um zu verifizieren, dass die SPB tatsächlich in Silica eingeschlossen wurden, wird im Folgenden zum TEM übergegangen, um das Innere der Partikel untersuchen zu können.



**Abbildung 4.42:** TEM-Aufnahme eines Clusters der mit 20% TEOS versehenen nanopartikelhaltigen SPB. Zur Ummantelung wurde Probe 22 verwendet.

Die Untersuchung der ummantelten SPB mittels TEM zeigt für Proben mit erhaltener Plasmonenresonanz (SEM-Aufnahme in Abbildung 4.39(b)), dass die Nanopartikel nicht in die Silica-Schicht eingeschlossen wurden (Abbildung 4.42). Zu erkennen ist, neben einem Cluster von Kugeln, eine Kugel auf deren Oberfläche weitere Objekte eingebettet sind. Ursächlich für die Clusterbildung ist wahrscheinlich die Ablagerung der SPB auf dem Probenhalter während des Trocknens der Probe, begünstigt durch eine erneute Film-Bildung durch freies Silica.

Eine Bestimmung der räumlichen Dimensionen ergibt (in guter Übereinstimmung mit der Bestimmung aus einer SEM-Aufnahme für nicht ummantelte SPB, siehe Abbildung 4.20) für die Nanopartikel einen Durchmesser von  $12(\pm 2)$  nm und für die PS-Kerne plus aufgeschrumpfte PAA-Ketten  $68(\pm 3)$  nm. Die Durchmesser als solcher erkennbarer Nanopartikel wurden auf mindestens 2 verschiedenen Wegen ausgemessen. Die Abnahme des Durchmessers verglichen mit SEM-Aufnahmen (Abbildung 4.39(b)) und SLS/DLS-Messungen (Tabelle 4.1) des reinen Polymers erklärt sich durch die Ablagerung einer Silica-Schicht von 1.5-2 nm Dicke (aus SLS/DLS, siehe unten) auf der Oberfläche. Die Hydroxid-Gruppen des hydrolysierten TEOS verestern mit den Carboxylat-Gruppen der Polyacrylsäure und ziehen diese beim Aufwachsen der Silica-Schicht auf

den Polystyrol-Kern sehr nahe an diesen heran, wodurch sich der Gesamtdurchmesser des verkapselten System an den der ursprünglichen Kerne annähert. Darüber hinaus entweicht beim Trocknen der Proben das in den SPB enthaltene Wasser, wodurch das Volumen durch das Schrumpfen des Polymers verringert wird.

Die Nanopartikel sind zum Teil in die Silica-Schicht eingebettet, was eine Erklärung für den Verlust an Signalintensität in den in Abbildungen 4.40(a) und 4.40(b) bietet. Durch die Einlagerung wird die für die Absorption von Licht zur Verfügung stehende Oberfläche verringert, ein Teil des einfallenden Lichts wird am amorphen  $\text{SiO}_2$  gestreut und es findet gleichzeitig teilweise eine Änderung des umgebenden Mediums statt, was sowohl die geringfügige Blauverschiebung als auch die veränderte Form der erhaltenen UV-Spektren erklärt. Darüber hinaus wird das von Nanopartikeln emittierte Licht beim Durchtritt durch die Silica-Schicht ebenfalls zum Teil gestreut, was den Verlust an Signalintensität erklärt.

Guo et al. (16) beschreiben die Entstehung einer Silicaschicht in PAA-Bürsten: Durch Wechselwirkung mit den Carboxylat-Gruppen ist die lokale Konzentration von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, welche für die Hydrolyse von TEOS benötigt werden, deutlich erhöht. Dadurch werden innerhalb der Bürste eine Vielzahl von kleinsten Silicapartikeln gebildet, welche zunächst lediglich locker gepackt sind. Durch weitere Hydrolyse und Kondensation entsteht im Folgenden eine zusammenhängende Silicaschicht auf der Oberfläche der PS-Kugel, in welche die PAA-Borsten zumindest teilweise eingeschlossen werden.

Die unvollständige bzw. nicht stattfindende Umhüllung der Nanopartikel ist auf zwei Faktoren zurückzuführen: Zum einen ist die verwendete Menge an TEOS zu gering, um einen vollständigen Einschluss zu ermöglichen (Silica-Schichtdicke im Bereich 1.5-2 nm verglichen mit 7-15 nm Durchmesser der Nanopartikel, ermittelt durch SLS/DLS (siehe unten)). Zum anderen begünstigt der Mechanismus der TEOS-Kondensation ein Produkt, welches bevorzugt die PS-Kerne und die PAA-Bürsten einschließt und die Nanopartikel beiseite schiebt (Zum Mechanismus der Schichtbildung siehe (16), Schema 2). Die Kondensation zunächst kleiner Silica-Partikel innerhalb der Bürsten und anschließende Bildung größer Partikel und Schichten bewirkt, dass diese die lediglich schwach in den Bürsten verankerten Nanopartikel weiter nach außen bewegen, so dass sie (in Verbindung mit der lediglich geringen finalen Schichtdicke) nur in die Silica-Kapsel eingebettet sind und nicht vollkommen umschlossen werden.

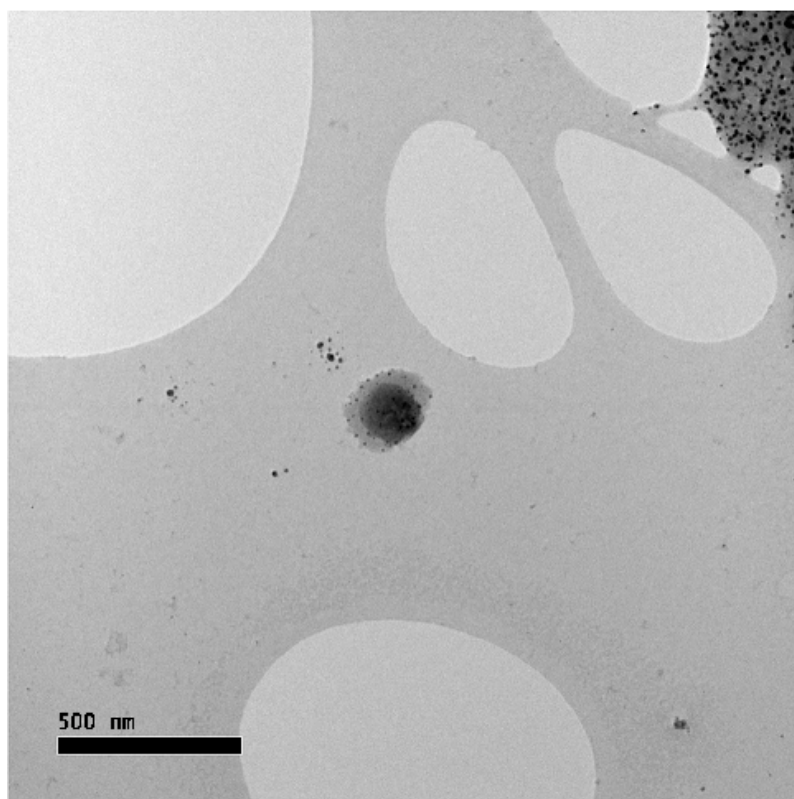
Die Untersuchung der mit lediglich 10% TEOS verkapselten SPB zeigt ein anderes Bild. In Abbildung 4.43(a) zeigt sich am oberen, rechten Bildrand ein Cluster aus agglomerierten SPB, welcher mit jenem in Abbildung 4.42 vergleichbar ist. Die Silica-Kapsel des Partikels in der Bildmitte ist nicht vollständig. Denkbar ist, dass ein Teil der Kapsel beim Aufbringen des Materials auf den Probenhalter oder während des Trocknens verloren gegangen ist. Es konnten Durchmesser zwischen 120 und 140 nm (Kern (dunkel) zuzüglich Schale (hell)) bei den in allen Aufnahmen als solche zu erkennenden, verkapselten SPB ermittelt werden. Dies ist allerdings kein allgemeingültiges Verhalten. In Abbildung 4.43(b) ist eine starke Deformation des untersuchten Materials zu erkennen. Während der Trocknung der Probe hat die Silicaschicht das System nicht ausreichend stabilisieren können, wobei die zu große Oberflächenspannung die Kapsel zum Bersten brachte und zu einer Verteilung des Inhaltes führte. Möglicherweise spielt die Position der SPB auf dem Probenhalter-Netz eine Rolle: Wenn eine verkapselte SPB in einem Zwischenraum des Gitters zu liegen kommt, so kann sie zu einem gewissen Grad in diesen Zwischenraum einsinken, was lediglich eine Deformation hervorrufen würde. Kommt die SPB allerdings auf einem der das Gitter bildenden mit Kohlenstoff beschichteten Kupferdrähte zu liegen, so ist ein Einsinken nicht möglich und die Oberflächenspannung kann das Zerplatzen der Silica-Schale durch das Gewicht der SPB nicht verhindern.

Aus Abbildungen 4.40(a) und 4.40(b) heraus kann vermutet werden, dass das Wachstum der Silicahülle kein schnell ablaufender Prozess ist. Um dies zu überprüfen, wurde das Wachstum dieser Schicht im Laufe einer Woche mittels Lichtstreuung verfolgt, um Informationen über den Wachstumsprozess zu erhalten.

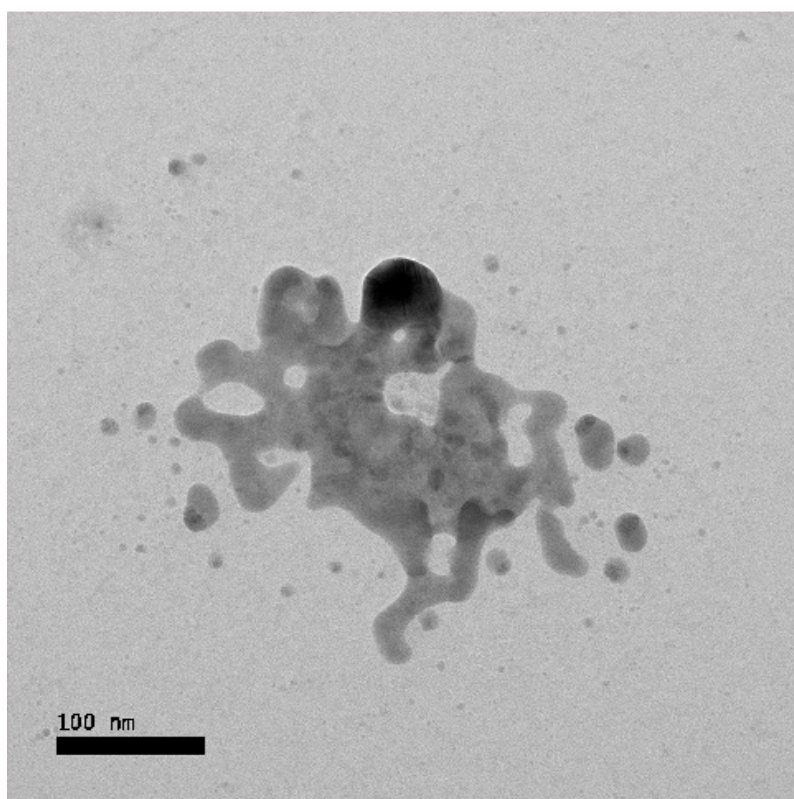
Für die Beobachtung des zeitlichen Verlauf wird das eingangs des Abschnittes beschriebene Experiment wiederholt und statt nach 4 Tagen erst nach einer Woche abgebrochen. Es wurden zu Probe 22 (vergleiche Tabelle 4.3) analoge mit Nanopartikeln beladene SPB-Dispersionen hergestellt und mit 10% bzw. 20% TEOS (relativ zur Masse des getrockneten Polymers) verkapselt. Vor Beginn der Verkapselung wurde ein Aliquot von 0,2 mL der nanopartikelhaltigen Dispersion auf 10% der Ausgangskonzentration verdünnt und mittels Lichtstreuung untersucht, um eine Referenz für die weiteren Messungen zu erhalten. Jeweils nach 24 Stunden wurden weitere Proben wie beschrieben angefertigt und untersucht.

Für sphärische (Kolloid-)Partikel wird in der Theorie (143, 144) für harte Kugeln ein Formfaktor von 0,78 erwartet. Für gequollene Knäule (hier: harte PS-Sphäre im Zentrum mit ins Lösungsmittel ragende PAA-Bürsten) ändert sich der Formfaktor in Richtung 0,5.

Die in Abbildung 4.44(a) gezeigten Ergebnisse der zeitabhängigen Untersuchung des Wachstums der Silicaschicht stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur (16). Zunächst kommt es zu einer Vergrößerung der Radien, was auf die Bildung zusätzlicher Partikel in den Bürsten hinweist. Der Formfaktor (Quotient aus Gyrationradius und hydrodynamischem Radius, Abbildung 4.44(b)) zeigt beginnend mit einem anfänglichen Wert von 0,61(0 Tage) eine anfängliche Abnahme in einen Bereich zwischen 0,49 und 0,56, welcher sich im weiteren Verlauf wieder dem Ausgangswert annähert. Im Laufe der weiteren Untersuchung sinkt der Formfaktor auf etwa 0,5 ab, was darauf schließen lässt, dass die Silicapartikel zu einer zusammenhängenden Schicht kondensieren, welche auf der Oberfläche der PS-Kugel abgeschieden wird, aus der weiterhin zumindest ein Teil der PAA-Bürsten ins Lösungsmittel herausragt, da die verkapselten SPB nach wie vor in Wasser dispergiert sind.

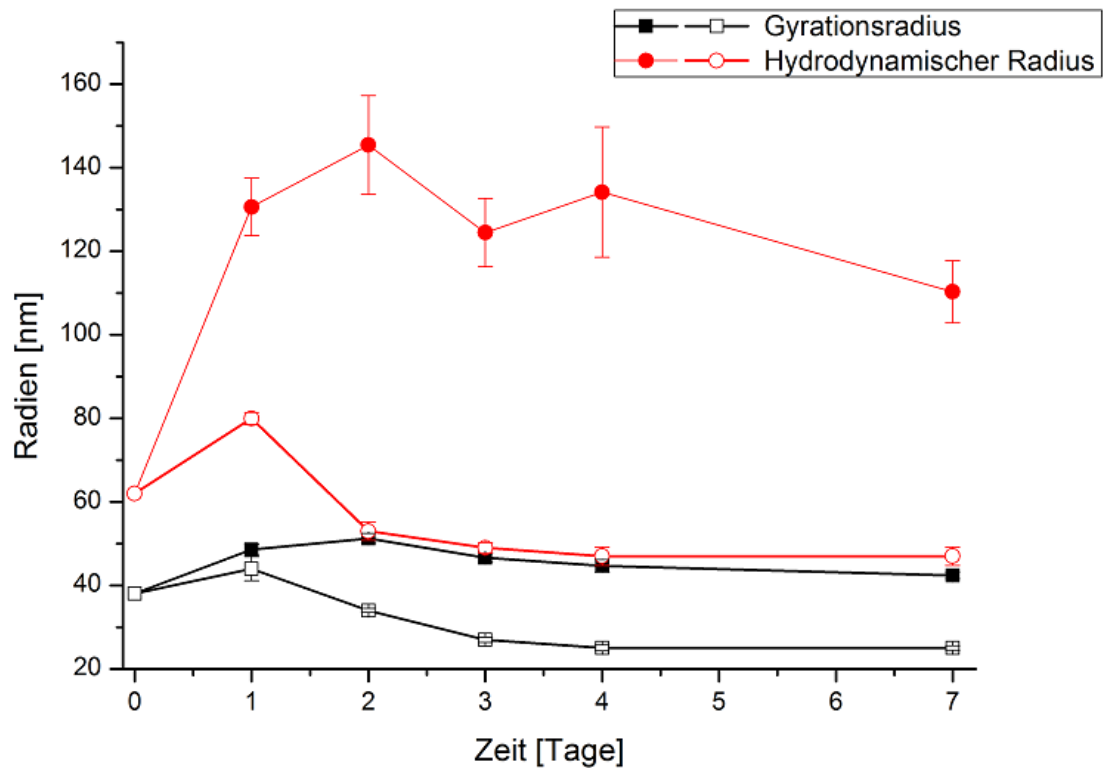


(a)

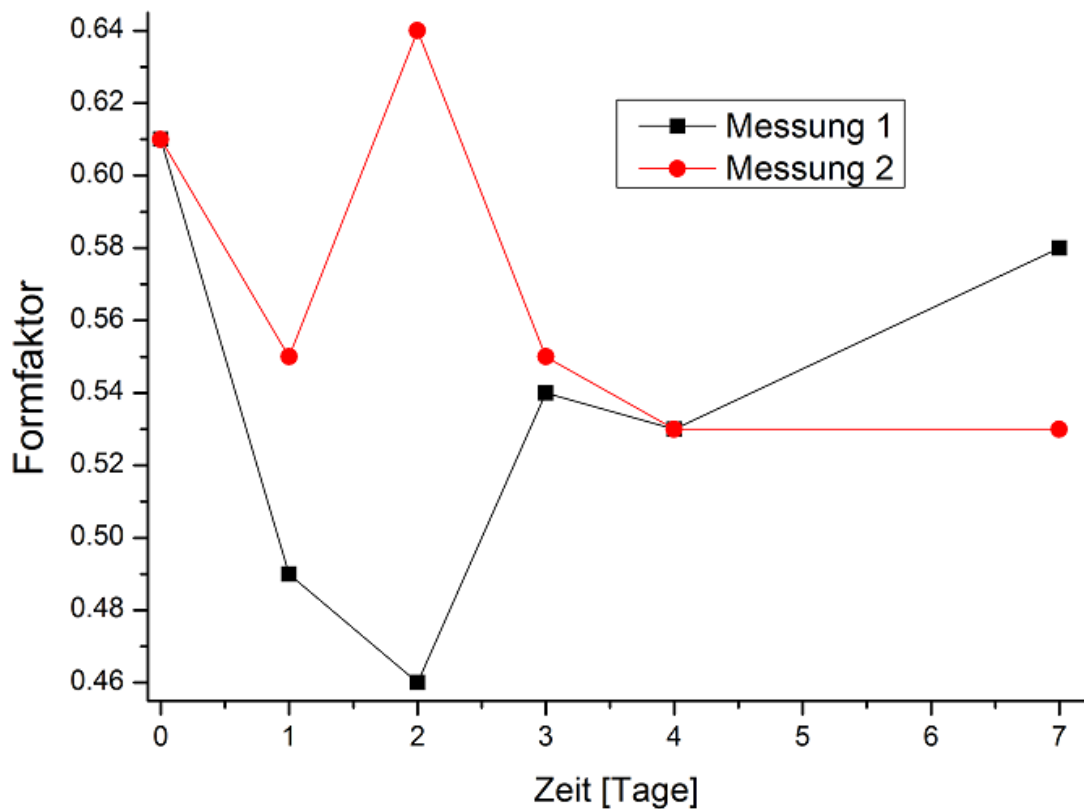


(b)

**Abbildung 4.43:** TEM-Aufnahmen von mit 10% TEOS verkapselten SPB



(a)

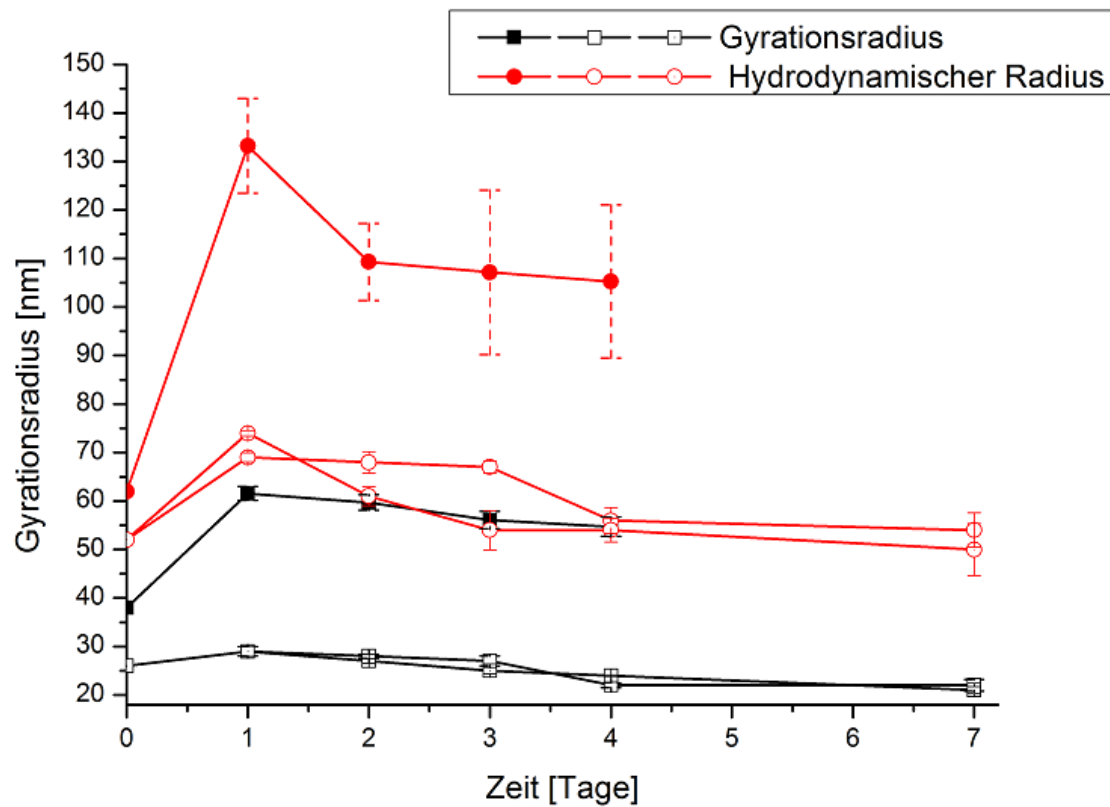


(b)

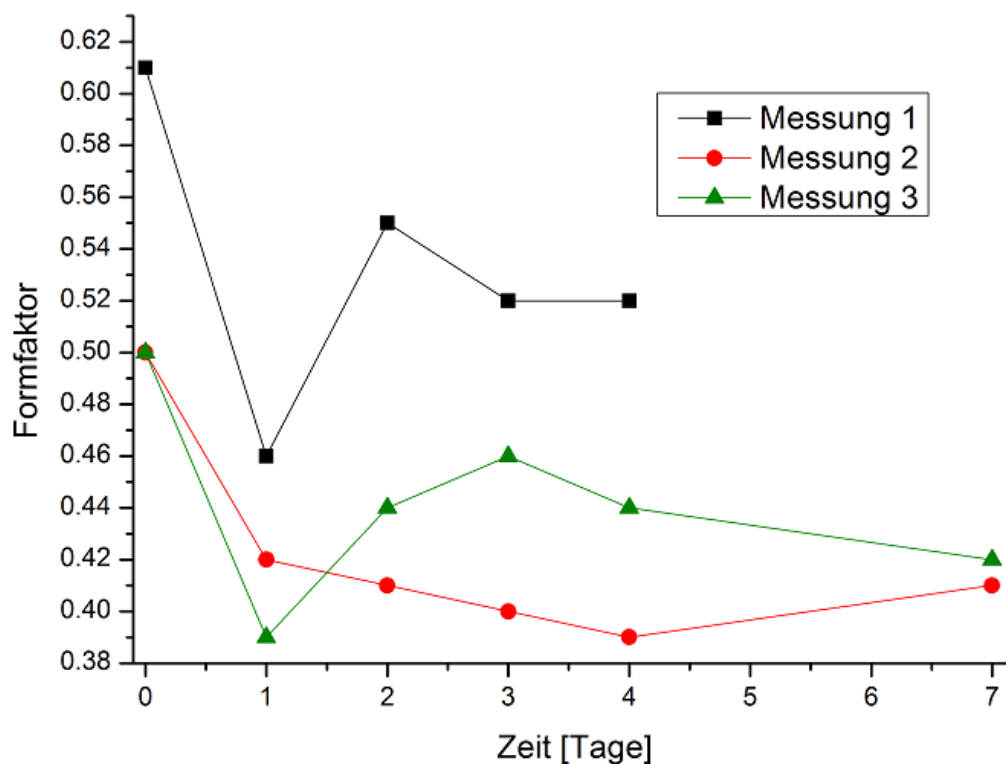
**Abbildung 4.44:** Zeitliche Veränderung der mittels Lichtstreuung bestimmten Radien (a) und Formfaktoren (b) der nanopartikelhaltigen SPB während der Bildung der Silicaschicht (10% TEOS). 0 Tage entspricht dem nicht ummantelten Material als Referenz. Die Untersuchung wurde an 2 individuellen Proben mit identischer Zusammensetzung durchgeführt.

Für den Einsatz von 20% TEOS ergibt sich ein vergleichbarer Verlauf der zeitlichen Entwicklung der Radien. Nach einer anfänglichen Vergrößerung der Radien durch die Anlagerung kleiner Silicapartikel gehen die Radien aufgrund der Kondensation zu einer homogenen Schicht wieder zurück und erreichen nach einer Reaktionsdauer von 7 Tagen einen stabilen Zustand. Aufgrund der höheren Mengen an zugesetztem TEOS sind die absoluten Radien zu höheren Werten hin verschoben. Die Dicke der finalen Silicaschicht ergibt sich nach Erreichen konstanter Radien durch Vergleich des Gyrationradius des vollständigen Systems mit dem ursprünglichen vor der Verkapselung und ist mit circa 5 nm Dicke auch geringfügig stärker ausgeprägt als bei den zuvor untersuchten Proben mit lediglich 10% TEOS. Das Ausmessen der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.43(a) zeigt einen sehr ähnlichen Wert. Dennoch sind beide Werte wahrscheinlich mit Fehlern behaftet und dadurch nur von geringer Aussagekraft.

Insgesamt ist festzuhalten, dass in beiden untersuchten Systemen die Ergebnisse voneinander unabhängiger Messreihen in der Gesamtansicht sehr ähnliche Trends zeigen, im Einzelnen jedoch von einander abweichen. Auch wenn die Herstellung der Nanopartikel immer auf die gleiche Art und Weise erfolgt, so treten stets kleinere Abweichungen durch die manuelle Zugabe der Reagenzien auf, wodurch sich ebenfalls kleinere Abweichungen in den Resultaten zeigen. Weiterhin ist die Bestimmung der relevanten Größen durch Lichtstreuung bzw durch vermessen der TEM-Aufnahmen fehlerbehaftet was durch Fehlerfortpflanzung in Aussagen von relativ geringer Aussagekraft. Jedoch ist der Verlauf der Änderungen der Radien ähnlich, was auf den gleichen Reifungsprozess hindeutet.



(a)

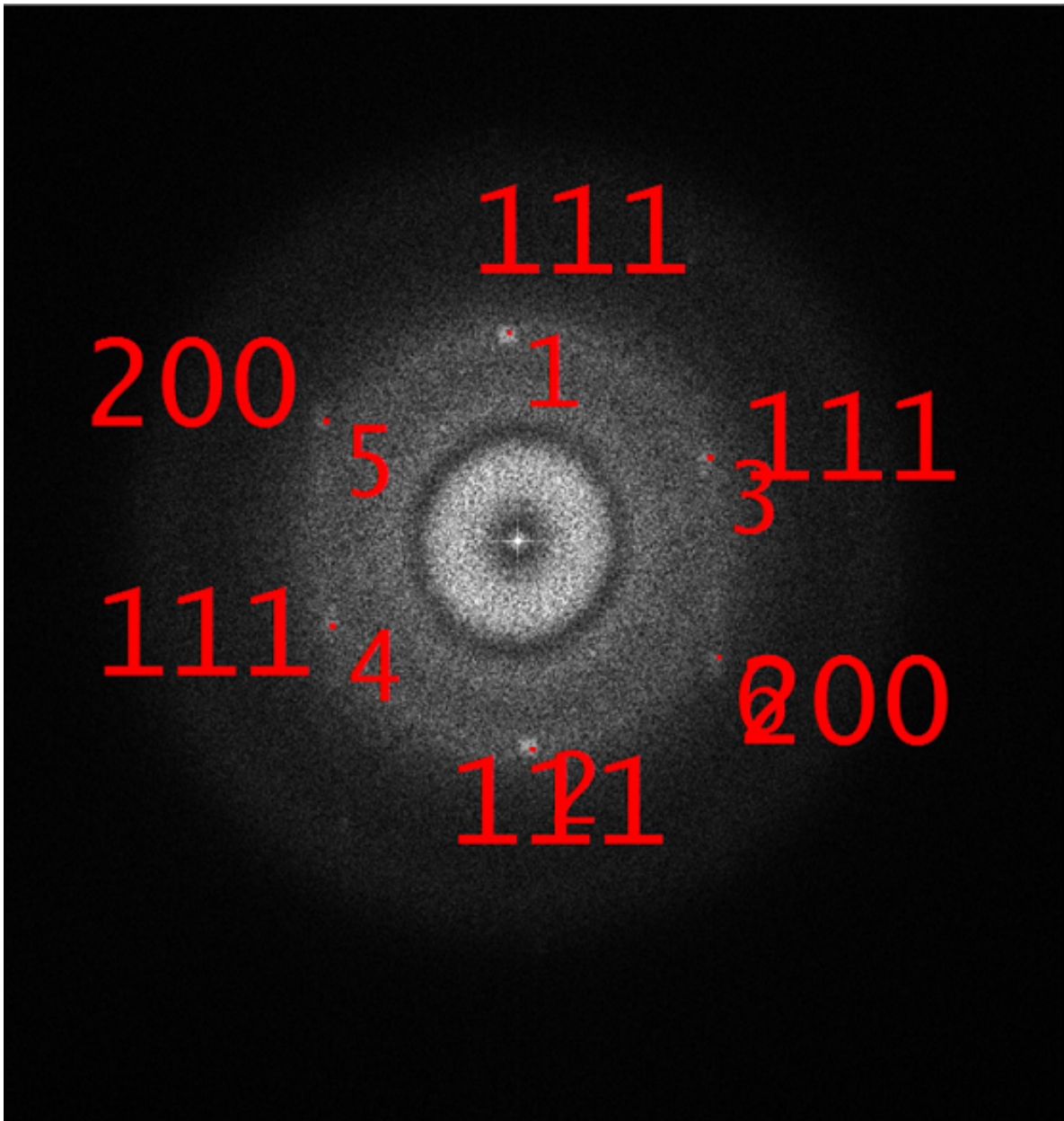


(b)

**Abbildung 4.45:** Zeitliche Veränderung der mittels Lichtstreuung bestimmten Radien (a) und Formfaktoren (b) der nanopartikelhaltigen SPB während der Bildung der Silicaschicht (20% TEOS). 0 Tage entspricht dem nicht ummantelten Material als Referenz. Die Untersuchung wurde an 3 individuellen Proben mit identischer Zusammensetzung durchgeführt.



Neben qualitativ hochwertigen Fotografien der untersuchten Systeme wurde mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops auch eine Kristallstrukturbestimmung an den Nanopartikeln durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden ausgewertet werden:



**Abbildung 4.46:** Beugungsmuster eines Nanopartikels aus Probe 18.



**Tabelle 4.5:** Zugehörige Messdaten

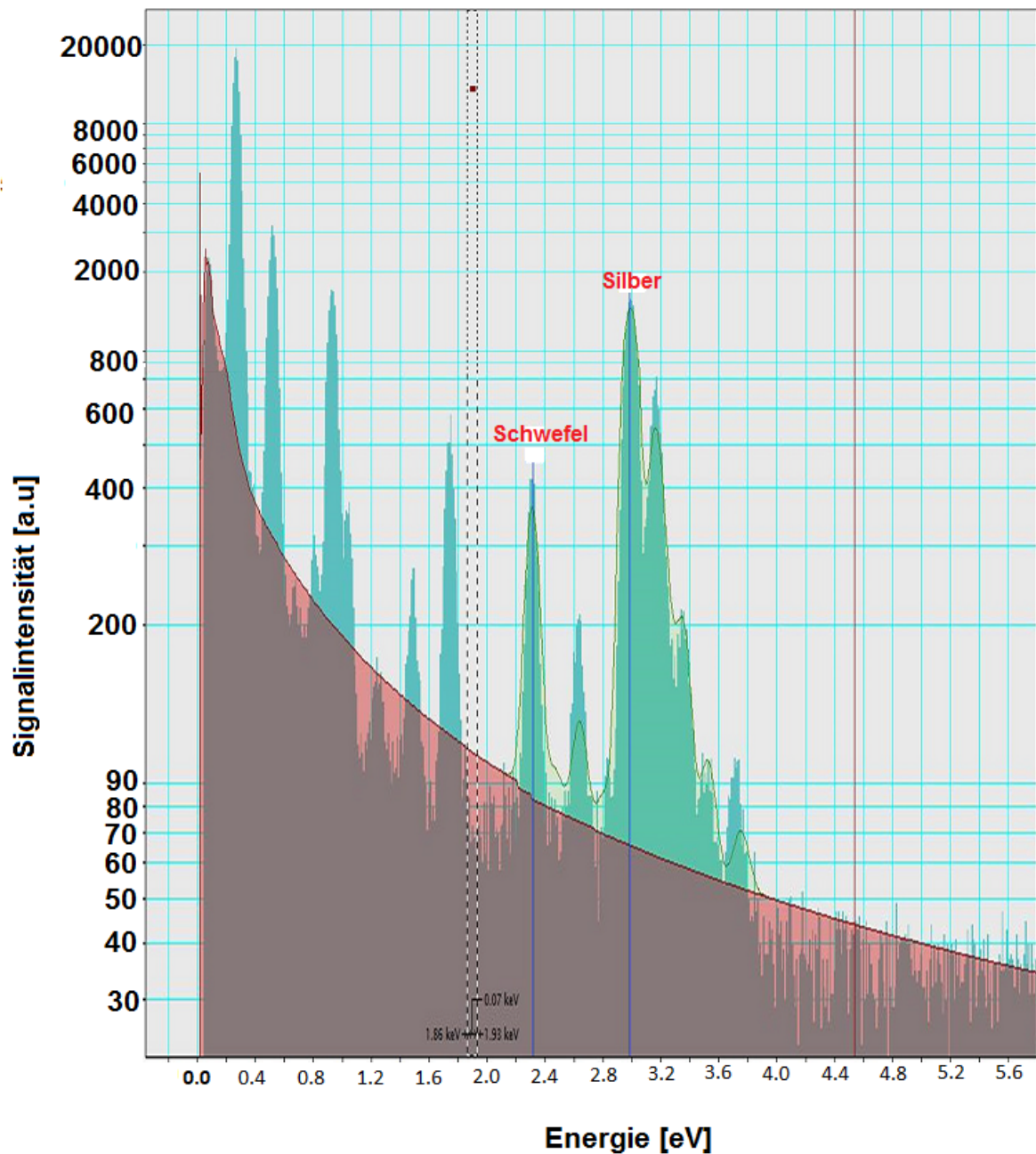
Spot	Gitterebenenabstand [nm]	Reziproke Gitterposition [1 / nm]	Winkel zu Punkt 1 relativ zu (100)
1	0,2017	4,957	0,00
2	0,2011	4,973	178,35
3	0,2011	4,972	68,94
4	0,2050	4,877	112,23
5	0,1855	5,390	55,61
6	0,1807	5,534	122,55

Beim Vergleich der erhaltenen Kristallstrukturdaten mit einer Referenz ((145), Abbildung 1) ist zu erkennen, dass es sich bei dem Material des untersuchten Nanopartikels nicht um reines Silber handeln kann. Sowohl die Gitterpositionen als auch die gemessenen Abstände stimmen nicht überein.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Nanopartikel durch in der Luft in Spuren enthaltenem Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ , (146)) oxidiert wurden, da diese nach der Präparation der Probenhalter nicht zeitnah untersucht werden konnten und währenddessen an Luft gelagert wurden. Im Unterschied zum Luftsauerstoff ist die Überspannung von  $\text{H}_2\text{S}$  an Silber nicht hinreichend groß, um eine Oxidation zu verhindern. Allerdings stimmen die erhaltenen Strukturdaten auch nicht vollkommen mit Silbersulfid überein (147, 148). Es handelt sich vielmehr um einen Mischkristall aus Silber und  $\alpha$ -Silbersulfid. Im Phasendiagramm des Systems Silber-Schwefel (Abbildung 6.23, im Anhang) ist für die bei der Präparation der Probenhalter herrschenden Bedingungen (20-22 °C und Atmosphärendruck) eine Mischphase aus Silber und  $\alpha$ -Silbersulfid zu sehen.

Das in Abbildung 4.47 gezeigte EDX-Spektrum der Nanopartikel bestätigt die Ergebnisse der Elektronenbeugung: Neben dem erwarteten Peak für Silber (Ag L) findet sich ein weiterer Peak (S K), welcher Schwefel zugeordnet wurde. Das Signalverhältnis von etwa 80:20 zeigt, dass es sich weder um reines Silber noch um reines Silber(I)-Sulfid handeln kann, sondern dass ein Mischkristall vorliegt.

Im Ergebnis ist für die Untersuchung der Silica-Verkapselung folgendes festzuhalten: Dünne Silica-Schichten erlauben eine weiterhin vorhandene Plasmonenresonanz der in den SPB erzeugten Nanopartikeln. Allerdings sind die Nanopartikel an Luft nicht vor Oxidation durch  $\text{H}_2\text{S}$  geschützt, da sie nicht vollkommen verkapselt sind. Sobald die Nanopartikel vollkommen verkapselt sind, ist keine Plasmonenresonanz durch die Änderung des Brechungsindex und die Streuung des Lichtes im amorphen Silica mehr beobachtbar. Darüber hinaus muss zukünftig darauf geachtet werden, getrocknetes Material nicht an Luft zu lagern und eventuell sogar die gesamte Herstellung von Nanopartikeln und deren Verkapselung unter Inertgas-Atmosphäre durchzuführen.



**Abbildung 4.47:** EDX(Energiedispersive Röntgenspektroskopie)-Spektrum der Nanopartikel der mit 10% TEOS ummantelten SPB. Blau: Aufgezeichnetes Spektrum. Rot/Grün: Fit-Funktionen. Es zeigt sich ein Verhältnis von Silber zu Schwefel von  $\approx 80 : 20$ .

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese sphärischer Polymerbürsten - bestehend aus einem Polystyrolkern und einem dichten Besatz aus Polyacrylatbürsten, die Erzeugung von Silbernanopartikeln in diesen und den Einschluss des gesamten Systems in Silica mittels einer Stöbersynthese.

Die Polymer-Synthese und Charakterisierung, basierend auf Arbeiten von Guo und Ballauff, konnte erfolgreich für den Zweck der Arbeit angepasst werden und führte zu qualitativ und quantitativ zufriedenstellenden Resultaten. Es wurden insgesamt drei Chargen sphärischer Polymerbürsten hergestellt, charakterisiert und für die Synthese von eingebetteten Silber-Nanopartikeln verwendet. Dabei wurden die Einwaagen für die Herstellung der Charge SPB #2c doppelt so groß gewählt wie bei den beiden Chargen SPB #2a und SPB #2b, um die Ausbeute an Polymerbürsten zu erhöhen und ausreichend Material für die weiteren Arbeitsschritte zu gewinnen. Die räumlichen Dimensionen der Polystyrolkerne sind in allen drei Chargen vergleichbar. Die Polyacrylsäure-Bürsten der hauptsächlich verwendeten Charge #2c stehen in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Arbeiten. Sowohl die vollständige Bürste als auch die durch Hydrolyse abgetrennten Polyacrylat-Borsten wurden umfangreich mit Hilfe von  $^1H$ -NMR charakterisiert. Dabei zeigten sich eine Reihe von Defektstrukturen, die im wesentlichen dem Polystyrol zugeordnet wurden, als auch eine große Zahl von Endgruppen aus der Polymerisation.

Durch die Zugabe eines Silbersalzes kann es aufgrund der Neutralisierung der Ladungen der  $COO^-$ -Gruppen durch  $Ag^+$ -Kationen zu einer Agglomeration der SPB kommen, was die Verwendung beliebig großer Zugaben von Silbersalzen nicht möglich macht. Zur Bestimmung geeigneter Konzentrationsbereiche wurde das Phasendiagramm für das System  $Ag^+/SPB$  aus der vorhergehenden Arbeit (14) erfolgreich reproduziert werden und um zusätzliche Messpunkte für sehr geringe Konzentrationen erweitert. Die zusätzlich betrachteten Punkte sind noch nicht als verlässlich anzusehen und bieten Raum für weitere Untersuchungen.

Die Herstellung von Silber-Nanopartikeln innerhalb der Bürsten ist über verschiedene Konzentrationsverhältnisse (1%-5%, 100%-400% und 1000%-1500%  $Ag^+$ , bezogen auf die Konzentration an  $COO^-$ -Gruppen) hinweg untersucht worden. Es wurde gezeigt, dass eine Abwandlung des Herstellungsprozesses selbst bei gleichbleibender Gesamt-Zusammensetzung die Anzahl und Größe der Nanopartikel beeinflussen kann. Es wurde gezeigt, dass im Verlauf dieses *stepped-growth*-Prozesses (Zugabe von  $AgNO_3$ -Lösung und Reduktionsmittel alternierend in kleinen Portionen) zu Beginn eine zweite Plasmonenbande auftritt, welche von intermediär auftretenden Nanopartikeln mit geringerem Durchmesser hervorgerufen wird, die im weiteren Verlauf wieder abgebaut werden. Das *stepped-growth* zeigt, wie empfindlich die Bildung der Nanopartikel auf Veränderungen der Konzentrationen reagiert. Die Herstellung von Nanopartikeln durch Photoreduktion erwies sich als wenig geeignet für die Herstellung Nanopartikel-gefüllter SPB. Anhand von NMR- spektroskopischen Untersuchungen konnten Informationen über den photochemischen Abbauprozess der Polymere gewonnen werden, die in guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen. Aufgrund dessen wurde für den Hauptteil der

angefertigten Proben chemische Reduktion verwendet, da diese keinen beobachtbaren Einfluss auf die Polymerbürsten hat.

Der Einschluss der mit Nanopartikeln versehenen Polymer-Kolloide in Silica ist nur zum Teil gelungen. Es wurde zunächst gezeigt, dass die Ummantelung Nanopartikel-haltiger SPB grundsätzlich möglich ist. Anschließend wurden die die Schichtdicke systematisch angepasst, um eine Obergrenze zu ermitteln, bei der die Plasmonenresonanz der Nanopartikel noch beobachtbar ist. Es wurde gezeigt, dass ein vollständiger Einschluss zu einem Verlust der Plasmonenresonanz der Nanopartikel führt. Soll die Plasmonenresonanz (weitgehend) erhalten bleiben, so müssen die Silicaschichten derart dünn aufgebracht werden, dass lediglich eine Einbettung der Nanopartikel möglich ist. Dabei zeigt sich, dass es zu einer Verschiebung des Maximums der Plasmonenresonanz von circa 5-10 nm durch den unterschiedlichen Brechungsindex der Silica gegenüber Wasser kommt.

Ein Problem stellt die Oxidation der erhaltenen Nanopartikel durch in der Luft enthaltenen Schwefelwasserstoff da. Die Auswertung der Resultate der während der TEM-Aufnahmen durchgeführten Elektronenbeugung an einem Nanopartikel ergeben eine Kristallstruktur, welche sich deutlich von jener reinen Silbers unterscheidet. Es wurde ein Mischkristall aus elementarem Silber und  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S gefunden. Zukünftig ist durch Verwendung einer Inertgas-Atmosphäre vor allem während der Lagerung der beladenen und ummantelten SPB und entgaster Lösungsmittel eine Oxidation der Nanopartikel vermeidbar.

## 6 Anhang

### 6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

$\text{AgNO}_3$	Silbernitrat
$\text{Ag}^+$	Silber(I)-Kation
$\text{Ag}^0$	(Metallisches) Silber
APS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilane
B	Magnetisches Feld
$B_0$	homogenes Magnetfeld (NMR)
$\text{BH}_4^-$	Tetrahydridoborat-Anion
BSE	Gestreute Elektronen ( <i>Back-scattered electrons</i> )
$c_0$	Ausgangskonzentration
$C_{ext}$	Totaler Extinktionsquerschnitt
CCD	<i>charge-coupled device</i>
$\text{CDCl}_3$	Deuteriertes Chloroform
CGS	Compact Goniometer System
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{COO}^-$	Carboxylat
CT	<i>Charge transfer</i>
d	Abstand
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\text{D}_2\text{O}$	Deuteriumoxid
DMF	Dimethylformamid
$\epsilon_m$	Realteil der dielektrischen Konstante des umgebenden Mediums
$\epsilon_1$	Realteil der dielektrischen Konstante von Silber
$\epsilon_2$	Imaginärteil der dielektrischen Konstante von Silber
$\eta$	Viskosität
E	Elektrisches Feld
$e_{aq}^-$	Hydratisierte freie Elektronen
<b>E</b>	Extinktion
EtOH	Ethanol
$F_L$	Lamorfrequenz
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis
Gew-%	Gewichtsprozent
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
HMEM	2-[p-(2-hydroxy-2-methylpropiofenon)]-Ethylenglycol-Methacrylat (Photoinitiator)
$\text{HO}^\bullet$	Hydroxid-Radikale

I	(gemessene) Intensität
$I_0$	Ursprüngliche Intensität
$\lambda$	Wellenlänge
k	Ausbreitungsrichtung der anregenden elektromagnetischen Welle
kV	Kilovolt
L	Liter
$L_c$	Konturlänge
$\text{LaB}_6$	Lanthanhexaborid
M	Molar ( $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ )
mg	Milligramm
min	Minuten
mL	Milliliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
MHz	Megahertz
mmol	Millimol
$\text{NaBH}_4$	Natriumborhydrid
$\text{NaCl}$	Natriumchlorid
$\text{NH}_3$	Ammoniak
$\text{NaNO}_3$	Natriumnitrat
nm	Nanometer
NOESY	nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy
$M_z$	Gesamtmagnetisierung
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie ( <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
$\omega_0$	Kreisfrequenz
$\text{O}_2$	Sauerstoff
OH-Gruppen	Hydroxid-Gruppen
$\text{P}^\bullet$	Polymer-Radikal
$p_j$	Depolarisationsfaktor
PAA	Polyacrylsäure
PEW5	<i>Perfect echo watergate</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
$Q_{ext}$	Effektivität der Extinktion
r	(Nano-)Partikelradius
$R_h$	Hydrodynamischer Radius
$R_g$	Gyrationsradius
rpm	Umdrehungen pro Minute ( <i>Rounds per minute</i> )
$\sigma$	Anordnungsichte ( <i>grafting density</i> )
SDS	Natrium-dodecylsulfat
SE	Sekundärelektronen ( <i>Secondary electrons</i> )
SEM	Rasterelektronenmikroskopie ( <i>Scanning electron microscopy</i> )
$\text{SiO}_2$	Silica (Siliziumdioxid)

SPB	Sphärische Polymerbürsten
SPR	<i>surface plasmon resonance</i>
T	Transmission
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>Trans- mission Eletron Microscopy</i> )
$\theta$	Winkel
TEOS	Tetraethylorthosilicat
UV/Vis	Ultraviolett-Sichtbarer Bereich ( <i>Ultraviolet- Visible</i> )
$V_0$	Ausgangsvolumen
ZrO <sub>2</sub>	Zirkoniumdioxid

## 6.2 Synthese-Vorschriften

### 6.2.1 Synthese der Sphärischen Polyelektrolyt-Bürsten (SPB)

Synthese von

2-[*p*-(2-Hydroxy-2-Methylpropiophenon)]-Ethylenglycol-Methacrylat (HMEM)

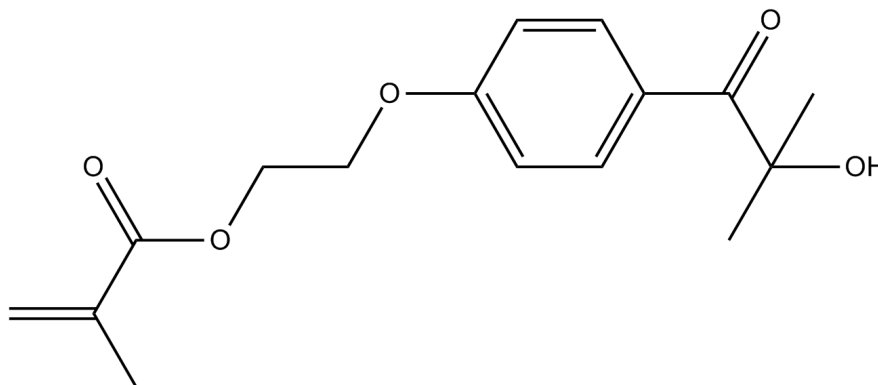


Abbildung 6.1: Photoinitiator HMEM

Die Herstellung des Photoinitiator HMEM(s. Abbildung 6.1) folgt der in der Literatur (15) beschriebenen Vorgehensweise. Für eine übliche Synthese werden 2.24 g 2-Hydroxy-4'-Hydroxyethoxy-2-Methylpropiophenon in 5 mL Aceton unter schnellem Rühren dispergiert. Die Dispersion wird mit Pyridin versetzt, bis eine klare Lösung entsteht (ca. 1.5 mL) und auf 0°C gekühlt. Anschließend wird 1 mL Metacryolylchlorid hinzugegeben, der Kolben lichtundurchlässig verschlossen und für 24 Stunden gerührt. Der so hergestellte Photoinitiator wird ohne Aufreinigung bei der Synthese verwendet.

Ausbeute: ≈40%

### Synthese der Polystyrol-Kerne

Die Polystyrol-Kerne werden mittels einer konventionellen Emulsionspolymerisation hergestellt (15). Ein 500-mL-Dreihals-Rundkolben wird mit einem Rührfisch, einem Septum und einem Gaseinleitungshahn ausgestattet. 40 mL frisch destilliertes Styrol und 140 mL Reinstwasser werden eingefüllt und mit einem kontinuierlichem Stickstoff-Strom gespült. Anschließend wird der Inhalt des Kolbens mittels flüssigem Stickstoff eingefroren und während des Auftauens ein mildes Vakuum ( $\approx 300$  mbar) angelegt um die Flüssigkeiten zu entgasen.

Anschließend wird ein Rückflusskühler aufgesetzt und ein leichter Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. 0.83 g Natriumdodecylsulfat (SDS) werden in möglichst wenig Reinstwasser gelöst hinzugegeben und das Gemisch auf 80 °C erwärmt. 0.086 g Kaliumpersulfat werden ebenfalls in möglichst wenig Reinstwasser gelöst und mittels Injektionsspritze in die gerührte Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird für etwa 3 Stunden bei 80 °C gerührt und anschließend die Temperatur auf 70 °C verringert. Der folgende Schritt schließt sich direkt an, solange die Polymerisation des Styrols noch nicht abgeschlossen ist.

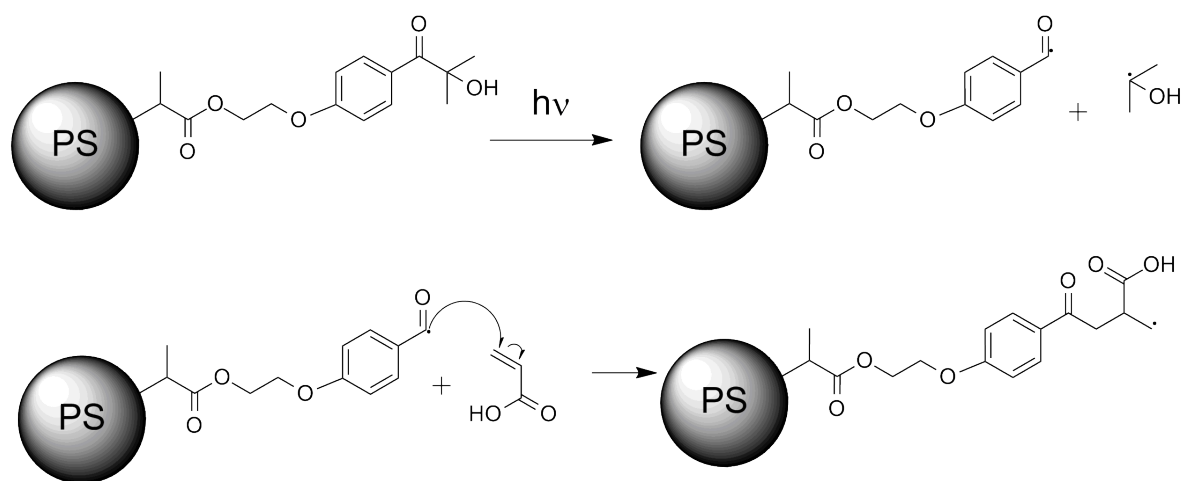


## Aufbringen des Photoinitiators

Um ein möglichst gleichmäßiges Beschichten der zuvor hergestellten PS-Kerne zu erreichen erfolgt die Zugabe des Photoinitiators unter sogenannten *starved conditions*: Die HMEM-Lösung wird portionsweise ( $\approx 0.1$  mL alle 2 Minuten) (15) zur schnell gerührten Dispersion hinzugegeben.

Nach Ende der Zugabe wird die Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Ultrafiltration (Porendurchmesser: 50 nm) gereinigt, bis die Leitfähigkeit des Eluats konstant bleibt. Die so gereinigte Dispersion der PS-Kerne wird im folgenden verwendet.

## Synthese der Polyacrylat-Bürsten



**Abbildung 6.2:** Mechanismus der Spaltung des Photoinitiators HMEM durch UV-Licht und der Reaktion mit Acrylsäure

Die gereinigten PS-Kerne werden in einen selbstgebauten UV-Reaktor (UV-Lampe Heraeus TQ 150,  $250 \text{ nm} \leq \lambda \leq 650 \text{ nm}$ ), der von einem schwachen Stickstoff-Strom durchflossen wird, gefüllt und mit Reinstwasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Frisch destillierte Acrylsäure (50 mol-% des eingesetzten Styrols) wird hinzugefügt und die Mischung unter Rühren für 3 Stunden bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung polymerisiert (15). Der Mechanismus der Spaltung von HMEM und die Reaktion mit Acrylsäure ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Polymerdispersion wird mittels Ultrafiltration (Porengröße 100 nm) gereinigt.

Zur Lagerung wird die Polymerdispersion durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 8–9 eingestellt und im folgenden als SPB-Stammlösung verwendet.

### 6.2.2 Bildung von Silber-Nanopartikeln in SPB

#### Silberionenreduktion mit $\text{NaBH}_4$

Die SPB-Dispersion wird zunächst verdünnt, um die gewünschte Konzentration an Carboxylatgruppen einzustellen (z.B.  $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ ). 1 mL der verdünnten Dispersion wird mit 1 mL 0.2 M  $\text{NaNO}_3$ -Lösung und 9 mL Wasser gründlich vermischt und mit möglichst

wenig verdünnter  $\text{HNO}_3$  auf einen pH-Wert zwischen 5.4 und 6.3 eingestellt. Im Folgenden sind die Mengen für das Beispiel einer Carboxylat-Konzentration von  $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  angegeben.

$\text{AgNO}_3$  (16.9 mg) und  $\text{NaBH}_4$  (3.8 mg) werden genau eingewogen und in jeweils 4.5 mL Wasser gelöst. Alle Lösungen werden für mindestens 1 Stunde auf  $4^\circ\text{C}$  gekühlt um eine kontrollierte Reduktion zu gewährleisten.

Die  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wird zur SPB/ $\text{NaNO}_3$ -Mischung hinzugegeben und für einige Minuten bei mäßigem Tempo gerührt. Anschließend wird die  $\text{NaBH}_4$ -Lösung tropfenweise über einen Zeitraum von 5-7 Minuten hinzugegeben und im Anschluss der Rührer ausgeschaltet. Die Charakterisierung der entstandenen Ag-Nanopartikel erfolgt durch UV-Spektroskopie und SEM.

### **Reduktion durch UV-Licht**

Die Vorbereitungen erfolgen wie zuvor. Allerdings wird auf Kühlung verzichtet und die  $\text{NaBH}_4$ -Lösung durch das gleiche Volumen Wasser ersetzt. Die Bildung der Nanopartikel geschieht durch Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Dr. Hönle UVASPOT 400F UV-Lampe [<https://www.hoenle.de/pdfs/produktbroschueren/en/uvaspot-e.pdf>] über einen Zeitraum von 5 Minuten. Charakterisierung der Ag-Nanopartikel erfolgt wie zuvor durch UV-Spektroskopie und SEM.

### **6.2.3 Ummantelung mit Silica**

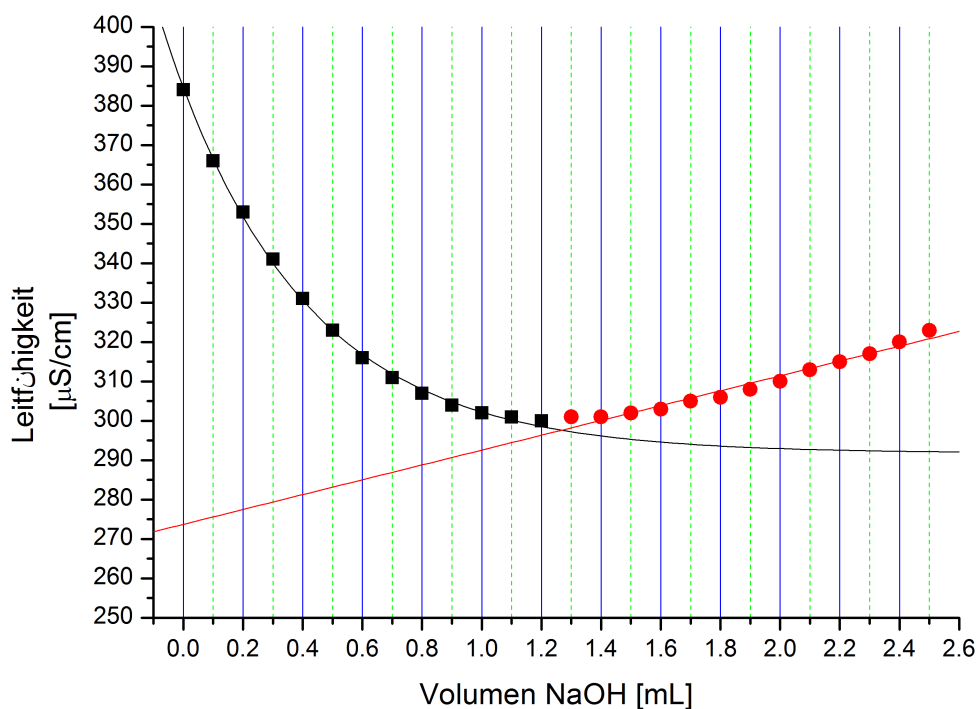
Die Ummantelung der SPB erfolgte in Abwandlung der von Stöber verwendeten Methode((17)): Nach der Erzeugung von Silber-Nanopartikeln wird die Dispersion mit Ethanol verdünnt (in der Regel auf das 10-fache Volumen) und der pH-Wert mittels wässriger Ammoniaklösung auf einen Wert von 10 eingestellt. Tetraethylorthosilicat wird abhängig von der gewählten Zugabe (10% bis 100% der SPB-Masse) mit Ethanol verdünnt und bei Raumtemperatur portionsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten zur gerührten SPB-Dispersion gegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Charakterisierung erfolgt mit SLS/DLS, SEM und TEM.

## 6.2.4 Bestimmung der Eigenschaften der SPB

### Bestimmung der Größe und der Größenverteilung

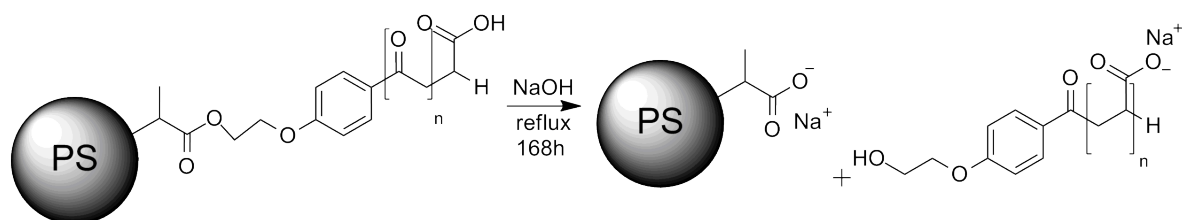
Ein Tropfen der Polymer-Stammdispersion wird auf eine Konzentration von  $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  verdünnt, auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und durch einen Kanülenfilter (Porengröße  $0,45 \mu\text{m}$ , Filtermaterial Celluloseacetat) gefiltert um Staub zu entfernen. Die Bestimmung der Größe und der Größenverteilung erfolgt mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung mit dem Gerät ALV-CGS 5000E bei  $25^\circ\text{C}$  und Winkeln zwischen  $30^\circ$  und  $150^\circ$ . Es wurden ferner verwendet: Brechungsindex  $n=1.3357$  und eine Viskosität von  $\eta = 0.948 \text{ Pa s}$  für die verwendete  $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ -Lösung von NaCl/NaNO<sub>3</sub>.

### Konzentration der Carboxylat-Gruppen



**Abbildung 6.3:** Beispiel für die Auswertung einer Leitfähigkeitstiteration. Gezeigt wird das Ergebnis der Charge SPB#2a. Der Schnittpunkt der beiden Ausgleichsfunktionen ist der gesuchte Äquivalenzpunkt

Ein genau bestimmtes Volumen der Dispersion wird gefriergetrocknet um den Massenanteil der dispergierten SPB zu bestimmen. Nach Redispergieren einer genau eingewogenen Menge fester SPB in Wasser wird der pH-Wert mittels wenig halb-konzentrierter Salpetersäure (1–2 Tropfen) auf etwa 5 eingestellt und eine Leitfähigkeitstiteration mit verdünnter NaOH-Lösung durchgeführt ( $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (149). Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass während der Messung der Äquivalenzpunkt nicht genau ermittelt werden muss, sondern erst bei der Auswertung festgestellt wird.



**Abbildung 6.4:** Abtrennung der Polyacrylat-Bürsten vom PS-Kern durch alkalische Hydrolyse der vorhandenen Ester-Bindung

### Polymerisationsgrad und molare Masse der Polyacrylatbürsten

Da der Photoinitiator mit dem PS-Kern über eine Esterfunktion verbunden ist, kann diese durch eine starke, wässrige Base gespalten werden um die Polyacrylat-Bürsten getrennt zu untersuchen (vgl. Abbildung 6.4). Dazu wird  $\approx 1$  g gefriergetrocknete SPB genau eingewogen und in 100 mL 2M NaOH redispergiert. Die Dispersion wird für 7 Tage unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur 1-2 Tage stehengelassen. Die in Wasser nicht löslichen PS-Kerne koagulieren dabei und werden durch Zentrifugieren bei 10000 rpm für 30 Minuten abgetrennt. Die Polyacrylat-Lösung wird mittels Kanülenfiltern (Porengrößen  $0,45\ \mu\text{m}$  und  $0,20\ \mu\text{m}$ , Filtermaterial Celluloseacetat) stufenweise weiter gereinigt und anschließend gefriergetrocknet um die Masse und den Massenanteil des Polyacrylats zu bestimmen.

Im Falle silberhaltiger SPB-Dispersionen wird mit dem gleichen Volumen 4M-NaOH versetzt und für 1 Stunde gerührt. Ausfallendes  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird abgetrennt und die verbliebene Dispersion wie beschrieben weiter bearbeitet. Eventuell verbliebenes Silber (erkennbar an einer farbigen Dispersion) wird nach der Hydrolyse durch Zugabe von wenig konzentrierter Salzsäure als  $\text{AgCl}$  gefällt und bei der Aufarbeitung mit entfernt. Aus dem Massenanteil und der zuvor bestimmten Konzentration an Carboxylat-Gruppen ist nun der Polymerisationsgrad zugänglich. Pro Monomer-Einheit ist lediglich eine Carboxylatgruppe vorhanden, so dass die Anzahl der Wiederholungseinheiten durch Division der Konzentration der Carboxylat-Gruppen durch die Masse der abgetrennten Borsten in guter Näherung erhalten werden kann.

**Erstellung eines Phasendiagramms des Systems SPB - AgNO<sub>3</sub> - NaNO<sub>3</sub> mit einer Ionenstärke [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.01  $\frac{\text{Mol}}{\text{L}}$  bzw. 0.0001  $\frac{\text{Mol}}{\text{L}}$** 

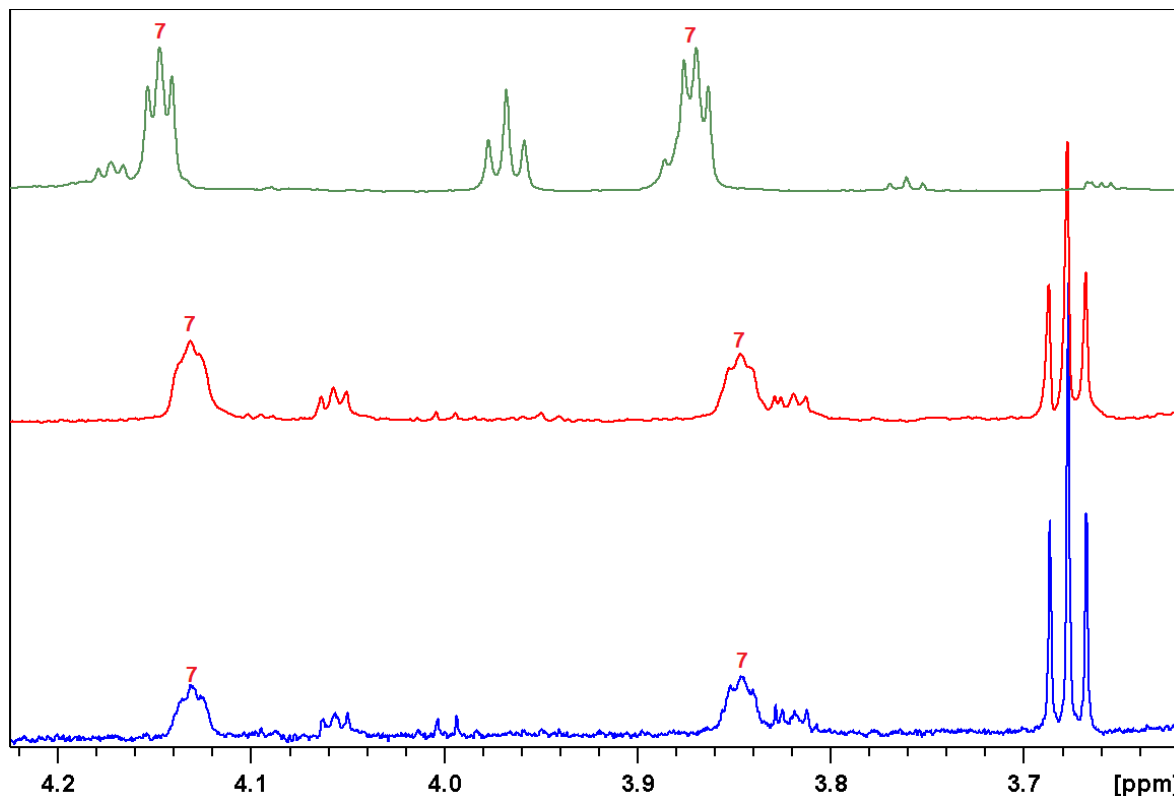
Für die Überprüfung des vorhandenen Phasendiagramms (14) wird die SPB-Stammlösung zunächst auf Carboxylat-Konzentrationen von 2,5 mmol·L<sup>-1</sup>, 5 mmol·L<sup>-1</sup>, 7,5 mmol·L<sup>-1</sup> und 10 mmol·L<sup>-1</sup> bei einem Volumen von 40 mL verdünnt (220 % der endgültigen Konzentrationen) und für 30 Minuten mit Ultraschall behandelt um eventuelle Aggregate aufzubrechen. Zu der verdünnten Dispersion werden jeweils 10 mL einer NaNO<sub>3</sub>-Lösung gegeben, deren Konzentration so gewählt wird, dass in der fertigen Probe eine NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration von 10 mmol·L<sup>-1</sup> vorhanden ist. Die SPB/NaNO<sub>3</sub>-Mischung wird mit wenig verdünnter HNO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert von 6.4–6.6 eingestellt. AgNO<sub>3</sub> wird in Konzentrationen von 14 mmol·L<sup>-1</sup> bis 20 mmol·L<sup>-1</sup> in 50 mL Wasser gelöst (jeweils 200% der endgültigen Konzentration).

Für die einzelnen Punkte werden nun jeweils 10 mL einer SPB/NaNO<sub>3</sub>-Mischung mit 10 mL der AgNO<sub>3</sub>-Lösung unter Lichtausschluss vermischt und durch Betrachtung im Gegenlicht auf das Auftreten von Aggregaten hin überprüft.

Für die neu hinzugefügten Punkte wurden die Carboxylat-Konzentrationen auf Werte von 0,02 mmol·L<sup>-1</sup>, 0,04 mmol·L<sup>-1</sup>, 0,06 mmol·L<sup>-1</sup> und 0,08 mmol·L<sup>-1</sup> eingestellt und entsprechend die Konzentrationen an AgNO<sub>3</sub><sup>-</sup> und NaNO<sub>3</sub><sup>-</sup> auf 1 % der vorherigen Konzentrationen reduziert.

## 6.3 Charakterisierung der SPB durch NMR-Spektroskopie

### 6.3.1 Vergleich der verwendeten Pulssequenzen



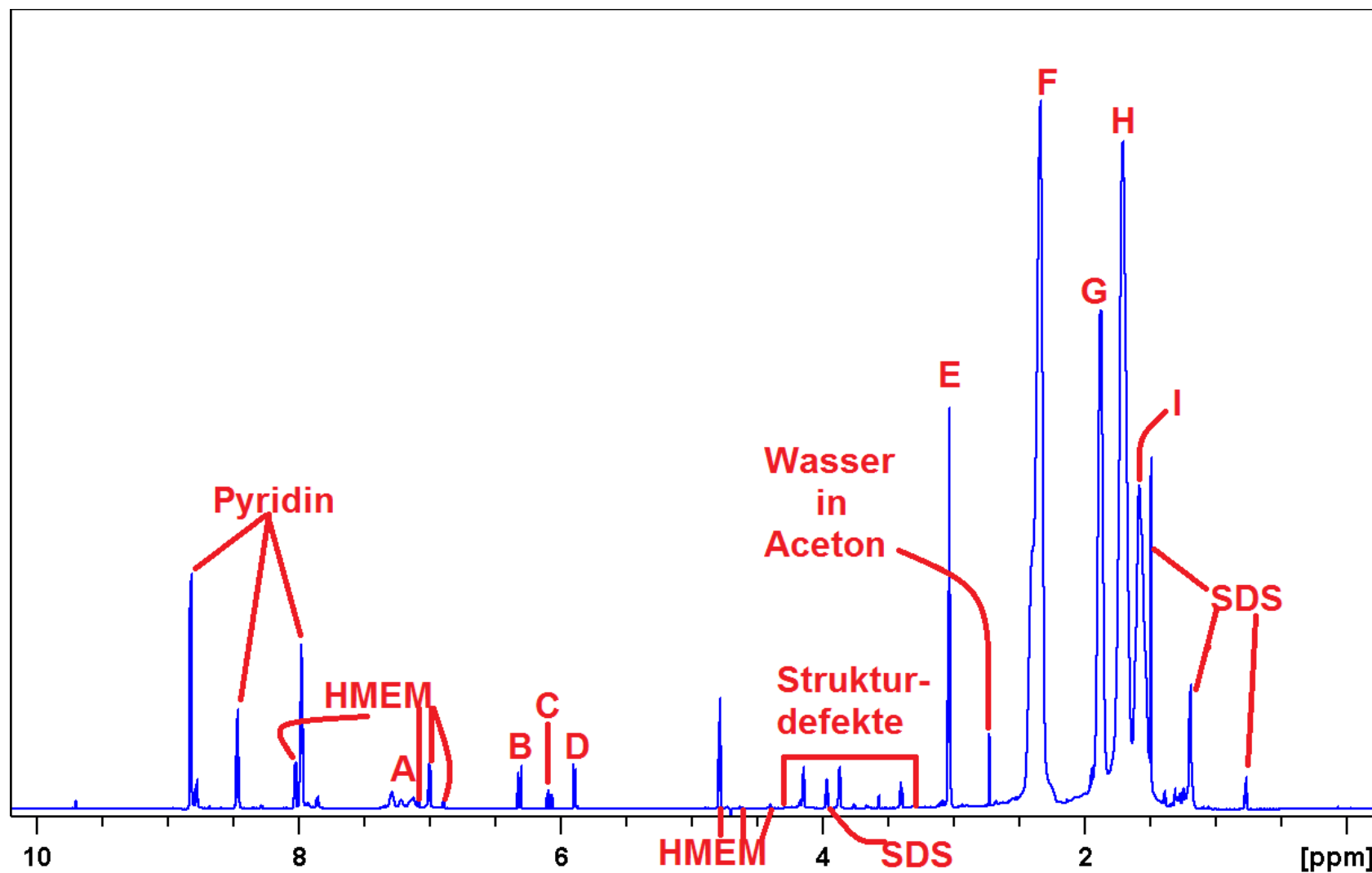
**Abbildung 6.5:** Vergleich unterschiedlicher Pulssequenzen: ZG30 (unten, blau, ohne Wasserunterdrückung) und PEW5 (rot, mitte) und Ic1pngpps (grün, oben) für den in Abbildung ?? gezeigten Bereich. Die Spektren der Pulssequenzen ZG30 und PEW5 sind zweifach vergrößert dargestellt.

Der in Abbildung 6.5 dargestellte Vergleich zeigt einen teilweise deutlichen Einfluss der Pulssequenzen PEW5 und Ic1pngpps auf die Form einzelner Signale. Insbesondere die beiden Signale Nr. 7 aus Abbildung 6.5 zeigen im ZG30-Spektrum eine deutliche Triplet-Struktur, welche im PEW5-Spektrum qualitativ schlechter aufgelöst ist. Die hier gezeigte Form der Wasserunterdrückung bewirkt eine Veränderung jener Signale, welche Strukturelemente entsprechen, die einen schnellen Austausch mit dem umgebenden Wasser zeigen. Aufgrund dessen wurde für die Anfertigung weiterer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Pulssequenz Ic1pngpps gewechselt, um derartige Veränderungen des Spektrums zu vermeiden. Diese bietet eine wesentlich bessere Auflösung der einzelnen Signale, was die Zuordnung und Analyse deutlich vereinfacht. Allerdings werden eine Reihe von Signalen in ihrer Lage verschoben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Pulssequenz Ic1pngpps im Hinblick auf den Informationsgehalt und die Auswertbarkeit die besten Resultate zeigt. Die Verschiebung der Signale ist auf die Lagerung der Probe zwischen den Messungen und damit möglichen Veränderungen der Probe Zurückzuführen.

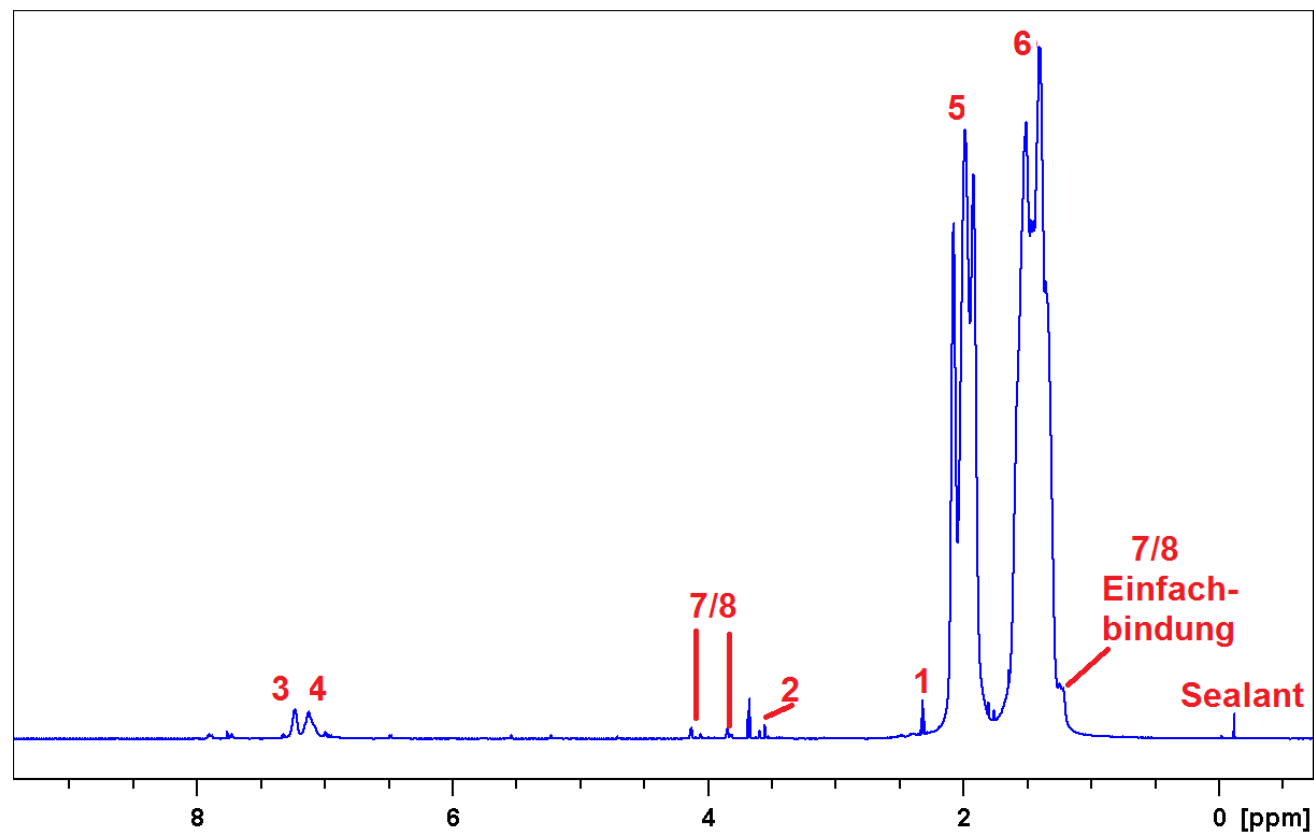
**Tabelle 6.2:** Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale der verwendeten SPB (Abbildung 4.1).

$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungs- konstanten [Hz]	Ursprung	Signal in Abbildung 6.6
8,85	d	5,81	Pyridin	
8,47	t	7,53		
8,02	d	8,59	HMEM	
7,95	t	7,05	Pyridin	
7,92	d	9	HMEM	A
7,85	d	9		
7,28	breite Singulets			
7,22				
7,12				
7,09				
7,00	d	9		
6,89	d	9	Acrylsäure	B C D
6,32	d	8		
6,11	dd	2x 8		
5,89	d	8		
4,88	t	6,5 / 6,5	PAA-Endgruppen	
4,78	t	6,5 / 6,5		
4,62	dd	2x 5,69		
4,40	m			
4,17	t	4,5 / 4,5		
4,15	t	4,5 / 4,5		
3,97	t	6,3 / 6,3	SDS	
3,87	d	4,5	SDS	
3,76	t	6 / 6	HMEM	
3,66	t	4,3 / 3,5		
3,57	s			
3,40	t	7,16 / 7,16		
3,10	m			
3,03	t	6,5 / 7	Polyacrylsäure	E
2,72	t		H <sub>2</sub> O in Aceton	
2,40	s (breit)		Polyacrylsäure	F
1,88				G
1,72				H
1,55				I
1,49	s		SDS	
1,20	d	7		
0,76	t	6,5 / 7		



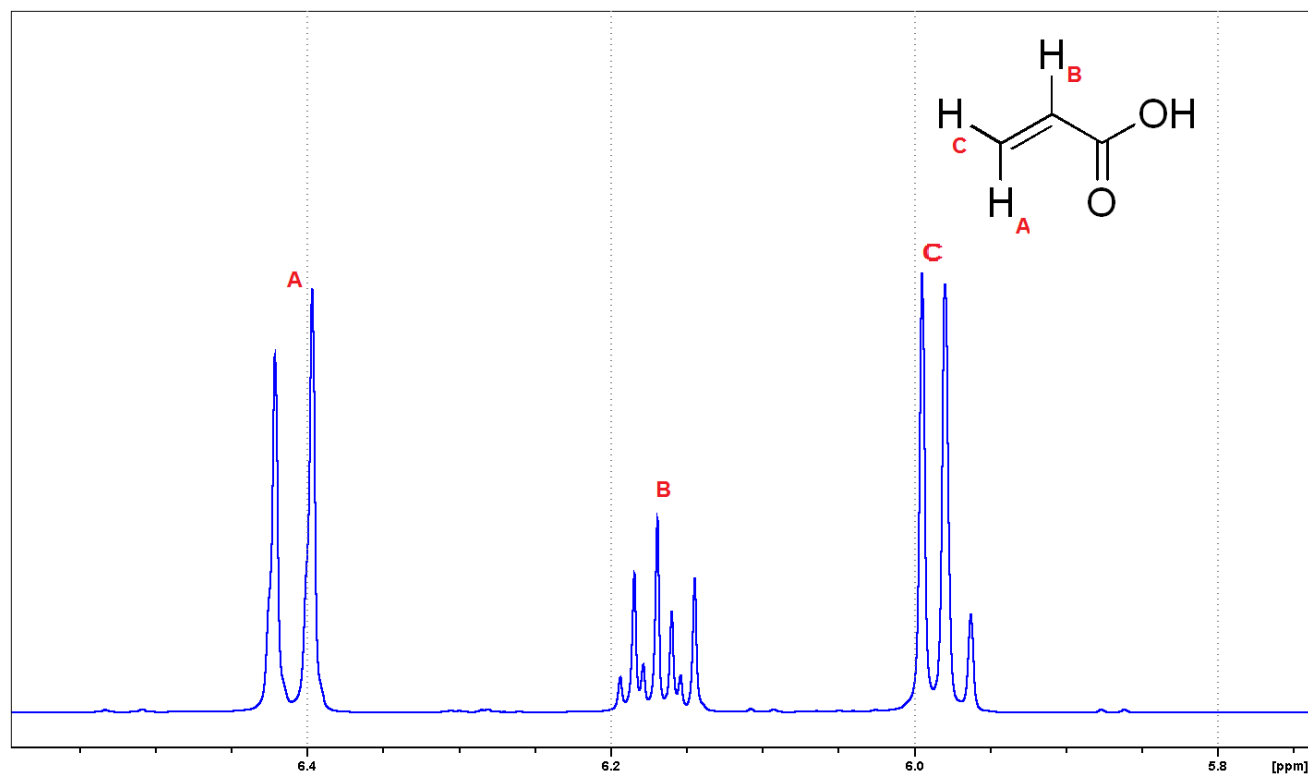
**Abbildung 6.6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der verwendeten SPB. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen.



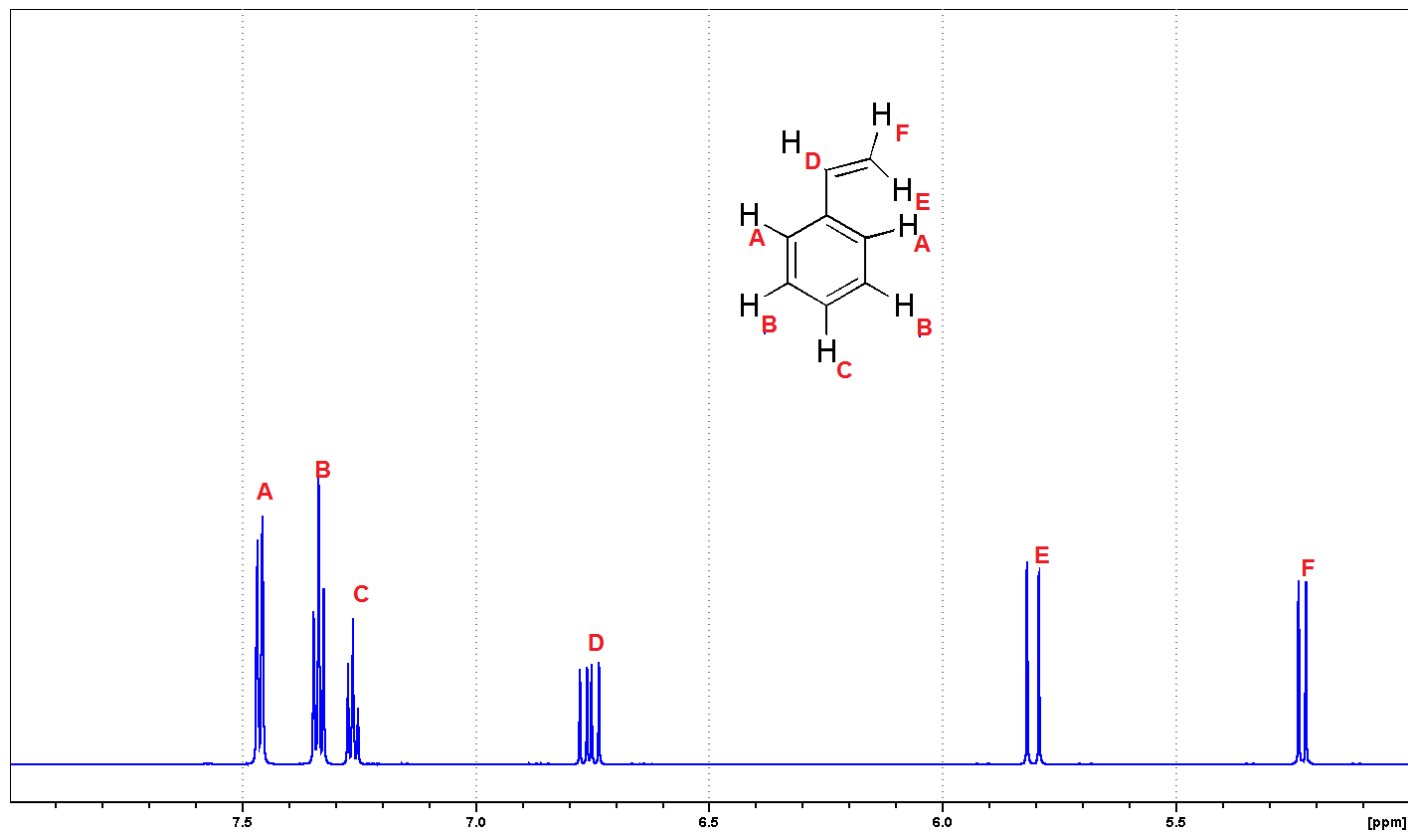


**Abbildung 6.7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der abgetrennten Borsten mit Zuordnung der einzelnen Signale. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Zuordnung der Zahlen ist in Abbildung 4.5 zu finden.

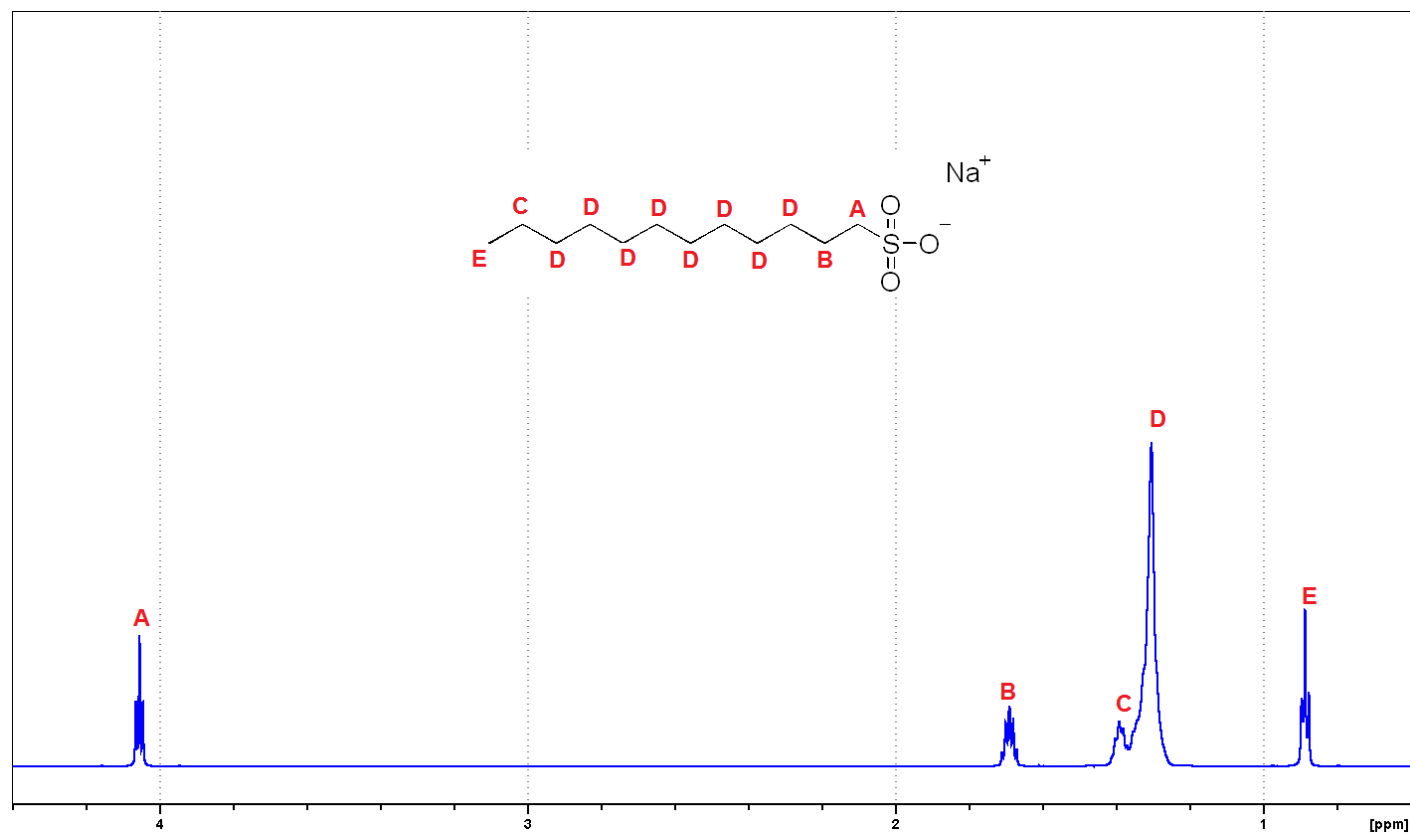
### 6.3.2 Weitere für die Charakterisierung verwendete $^1\text{H}$ -NMR-Spektren



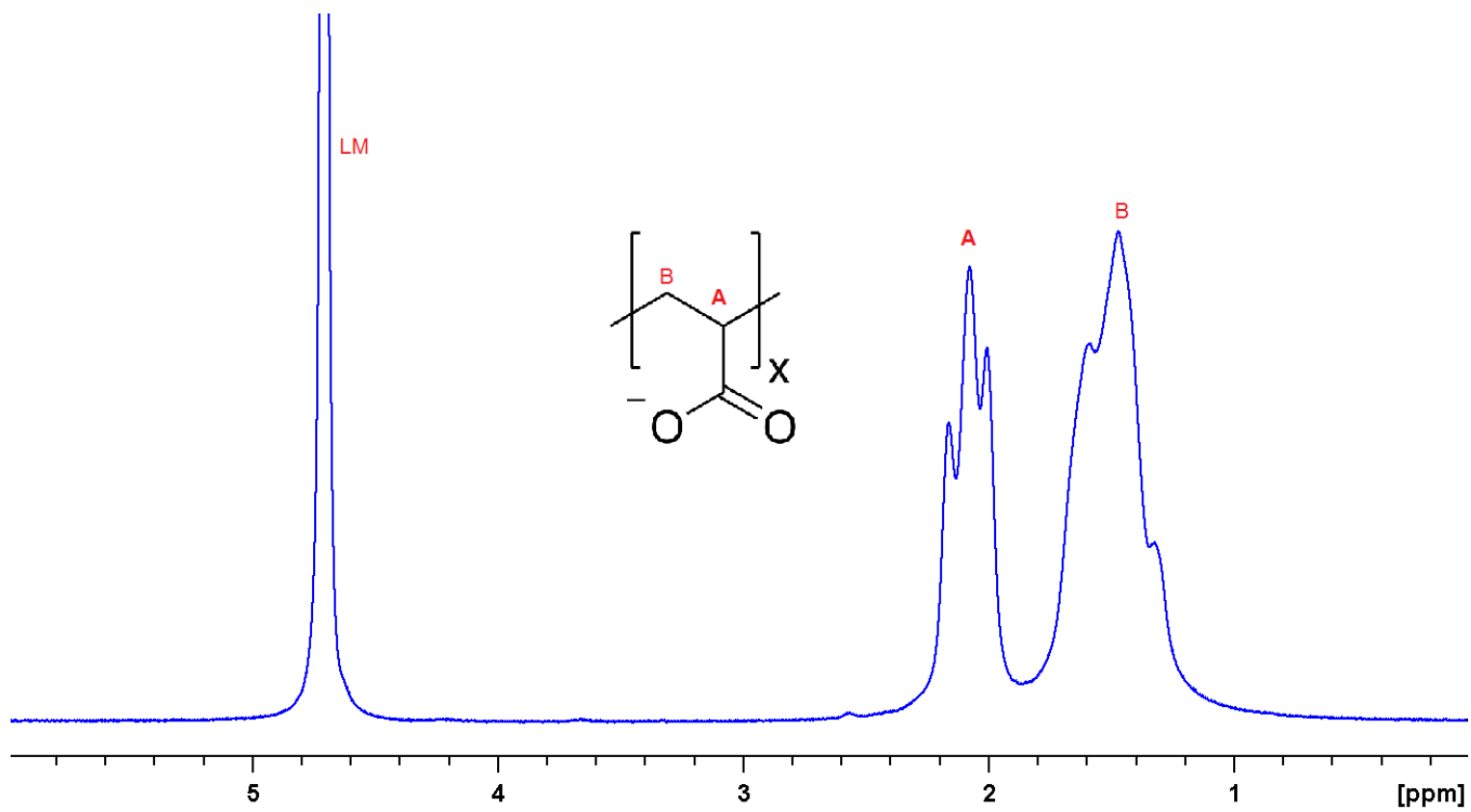
**Abbildung 6.8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der zur Synthese verwendeten Acrylsäure. Die nicht bezeichneten Signale stammen vom Inhibitor 4-Methoxyphenol und werden nicht gesondert betrachtet. Das Spektrum wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Zuordnung der benannten Signale ist in Tabelle 6.3, zu finden.



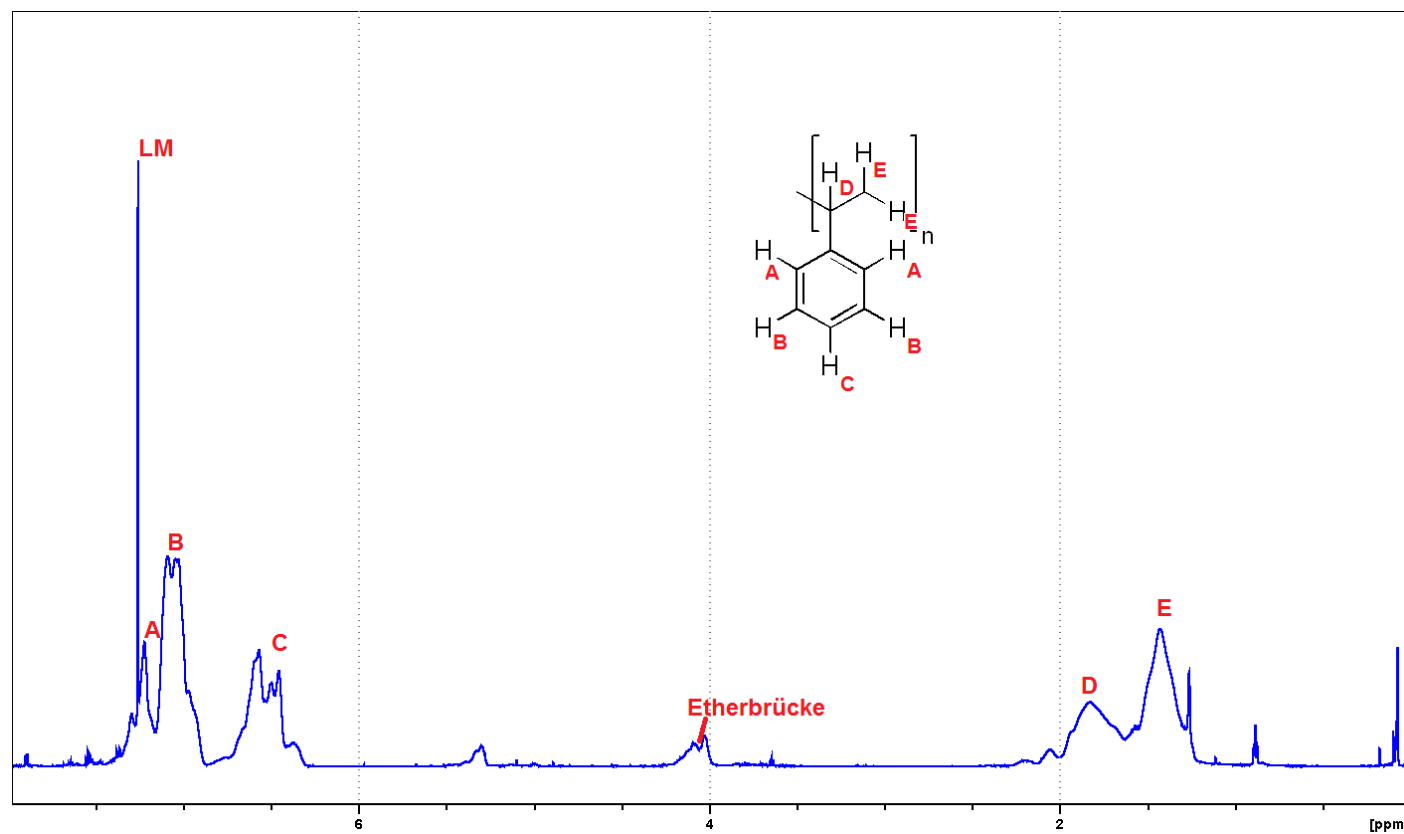
**Abbildung 6.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des zur Synthese verwendeten Styrol. Das Spektrum wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Zuordnung der benannten Signale ist in Tabelle 6.4, zu finden.



**Abbildung 6.10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der zur Synthese verwendeten Natriumdodecylsulfats. Das Spektrum wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Zuordnung der benannten Signale ist in Tabelle 6.5, zu finden.



**Abbildung 6.11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Polyacrylsäurestandards. LM: Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ . Das Spektrum wurde mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen.



**Abbildung 6.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von in einer anderen Arbeit (129) erzeugten Polystyrolkernen. Die nicht bezeichneten Signale stammen von in der Synthese verwendeten SDS und werden nicht betrachtet. LM: Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . Das Spektrum wurde mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen.

**Tabelle 6.3:** Chemische Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale im Acrylsäure-Standard (Abbildungen 6.8).

Bezeichnung im Spektrum	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungs- konstanten [Hz]
A	6,40	d	17
B	6,17	dd	17 / 11
C	5,99	d	17

**Tabelle 6.4:** Chemische Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale im Styrol-Standard (Abbildungen 6.9).

Bezeichnung im Spektrum	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungs- konstanten [Hz]
A	7,46	d	7
B	7,33	t	7,6 / 8
C	7,26	t	7,6 / 7
D	6,75	dd	12 / 7 / 12
E	5,81	d(d)	18 (groß) / 1 (klein)
F	5,23	d(d)	11 (groß) / 1 (klein)

**Tabelle 6.5:** Chemische Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale im Natriumdodecylsulfat-Standard (Abbildungen 6.10).

Bezeichnung im Spektrum	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungs- konstanten [Hz]
A	4,05	t	6,75 / 6,75
B	1,7	p	7 / 7 / 7 / 7
C	1,38	m	
D	1,30	s(w)	
E	0,85	t	6,7 / 7

**Tabelle 6.6:** Chemische Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale im Polyacrylsäure-Standard (Abbildungen 6.11).

Bezeichnung im Spektrum	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstanten [Hz]
A	2,05	t	42 / 35
B	1,47	t	62 / 73

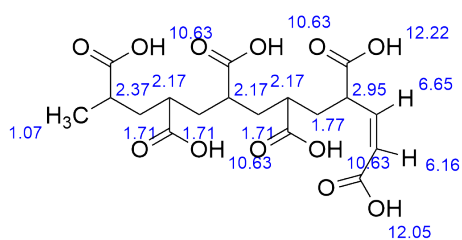
**Tabelle 6.7:** Chemische Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale im Polystyrol-Standard (Abbildungen 6.12).

Bezeichnung im Spektrum	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplungskonstanten [Hz]
LM	7,26	s	
A	7,22	s	
B	7,07	d	37
C	6,52	d	$\approx 50$
Etherbrücke	4,05	d	45
D	1,83	s(w)	
E	1,45	s(w)	

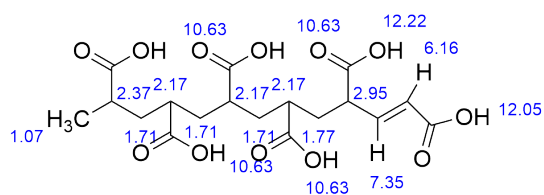
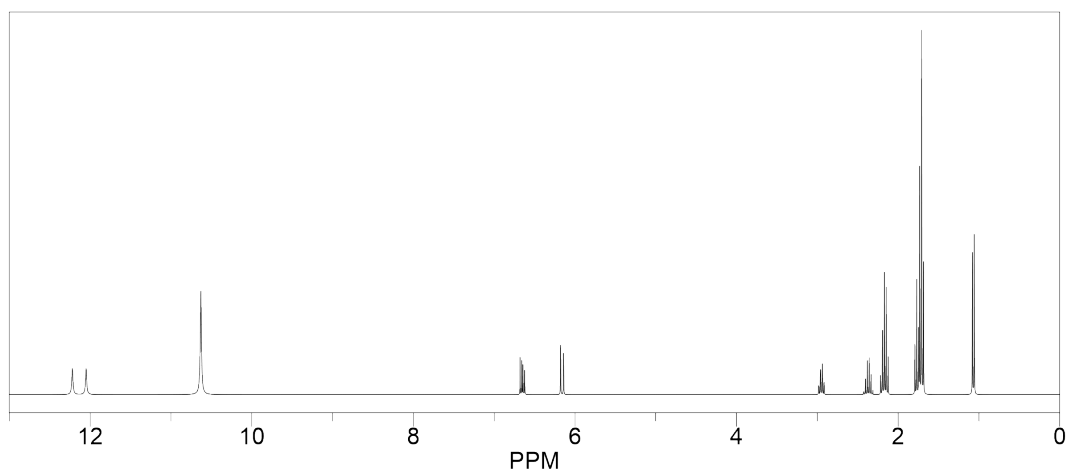
### 6.3.3 Ergebnisse der Simulationen

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse der Simulationen von Defektstrukturen in den Rückgraten der hergestellten Polymere wurden mit Hilfe des Programms *ChemDraw 19.0* berechnet. Es wurden lediglich einzelne Strukturelemente verwendet. Daneben werden die Carboxylat-Gruppen in protonierter Form simuliert, welche bei der Zuordnung der Signale der NMR-Spektren nicht auftauchen (die NMR-Spektren wurden bei alkalischen pH-Werten aufgenommen) und deshalb nicht weiter berücksichtigt werden. Das Zustandekommen der auftretenden Defektstrukturen ist in der Literatur (*130, 132*) beschrieben.

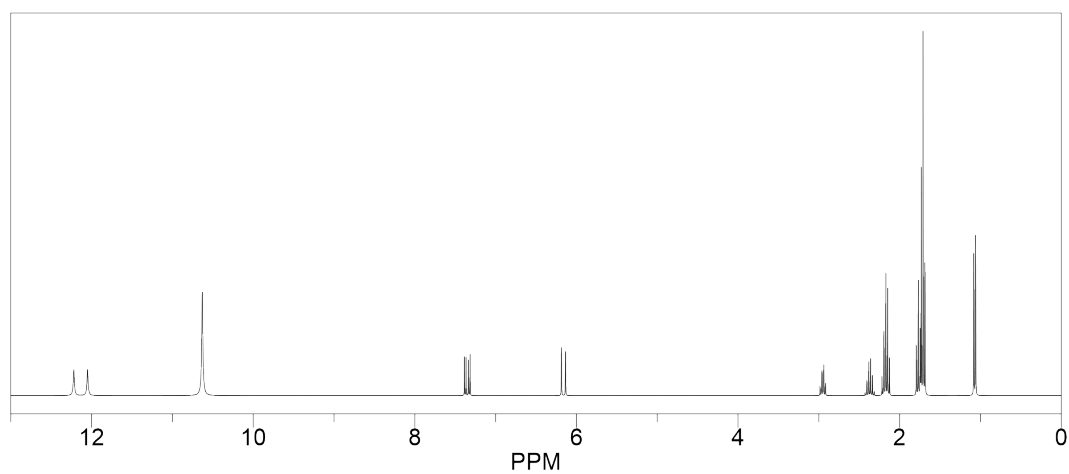


ChemNMR  $^1\text{H}$  Estimation

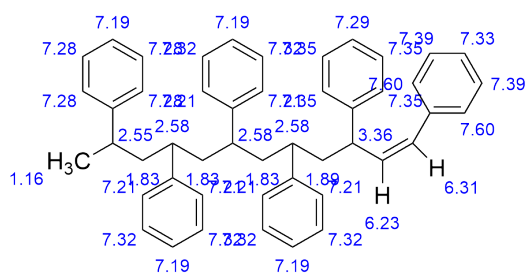
Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



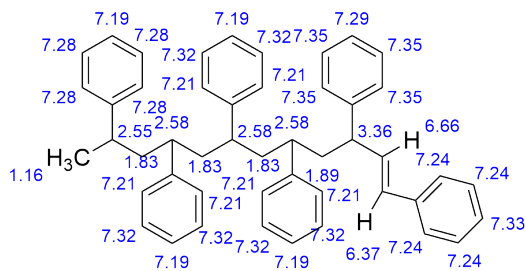
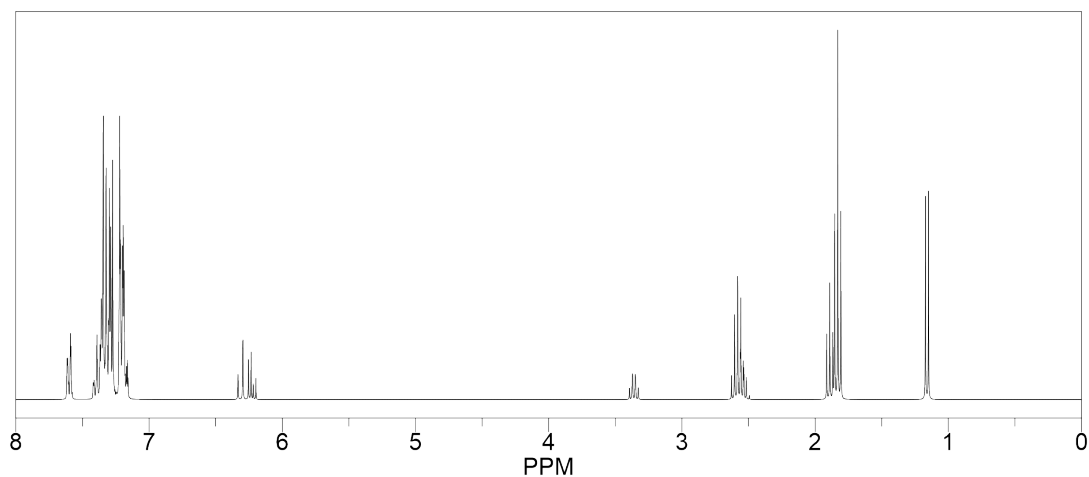
Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



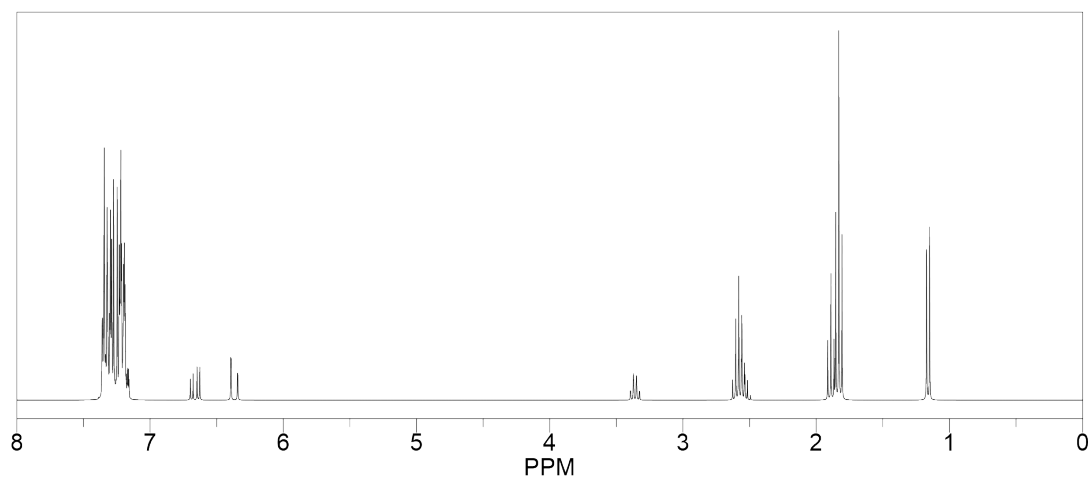
**Abbildung 6.13:** Ergebnis der Simulation der während der Polymerisation aus Disproportionierung entstandenen Doppelbindungen als Endgruppen der Polyacrylsäure. Die zugehörigen Einfachbindungen werden nicht explizit dargestellt.

ChemNMR <sup>1</sup>H Estimation

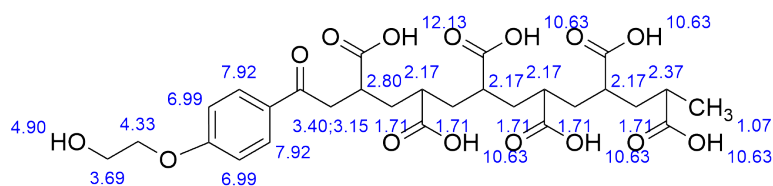
Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



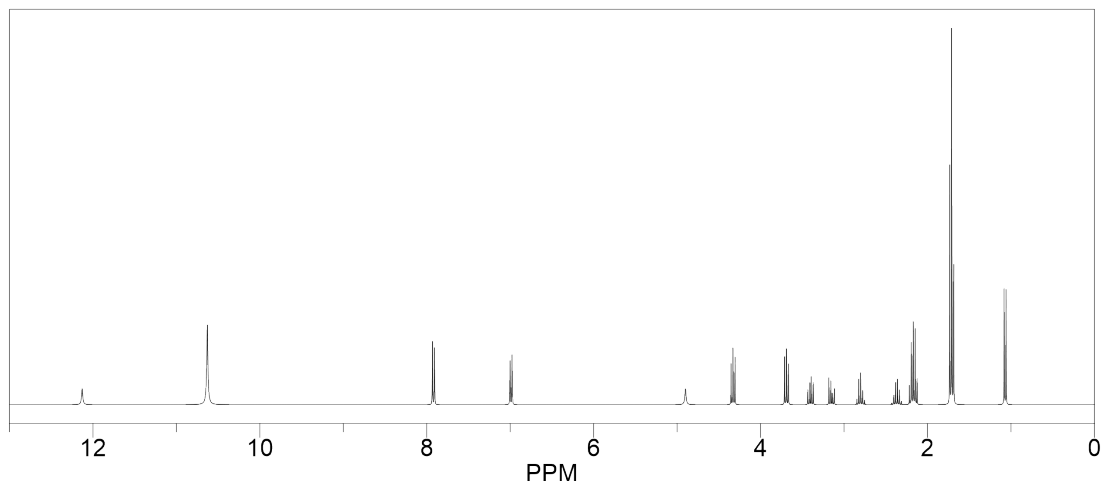
Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



**Abbildung 6.14:** Ergebnis der Simulation der während der Polymerisation aus Disproportionierung entstandenen Doppelbindungen als Endgruppen des Polystyrol. Die zugehörigen Einfachbindungen werden nicht explizit dargestellt.

ChemNMR <sup>1</sup>H Estimation

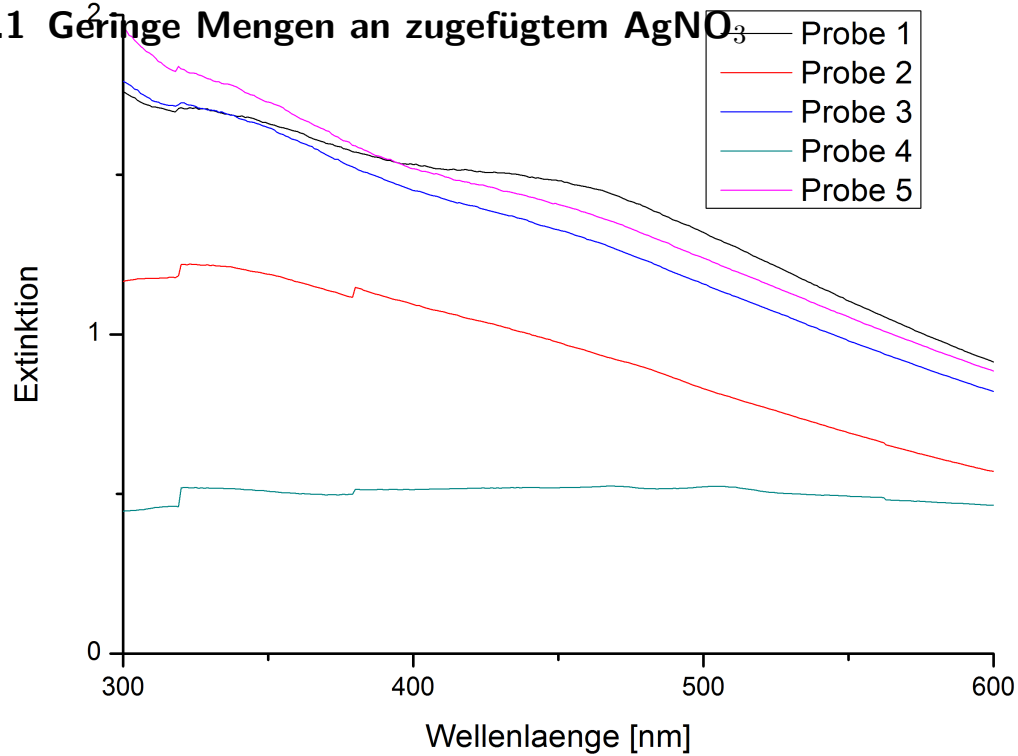
Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



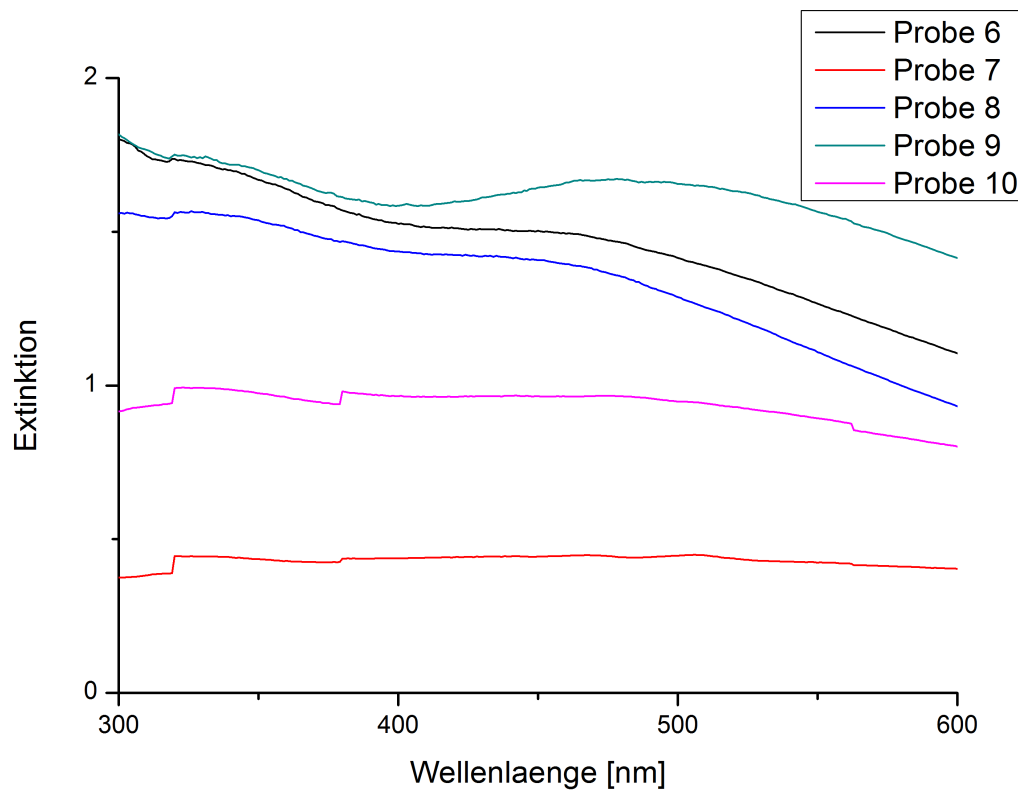
**Abbildung 6.15:** Ergebnis der Simulation der während der Polymerisation aus entstandenen ersten Wiederholungseinheiten der Polyacrylsäure und des zugehörige Fragment des Photoinitiators HMEN.

## 6.4 Charakterisierung von Ag-Nanopartikeln und von an der Reduktion beteiligten Polymeren

### 6.4.1 Geringe Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$



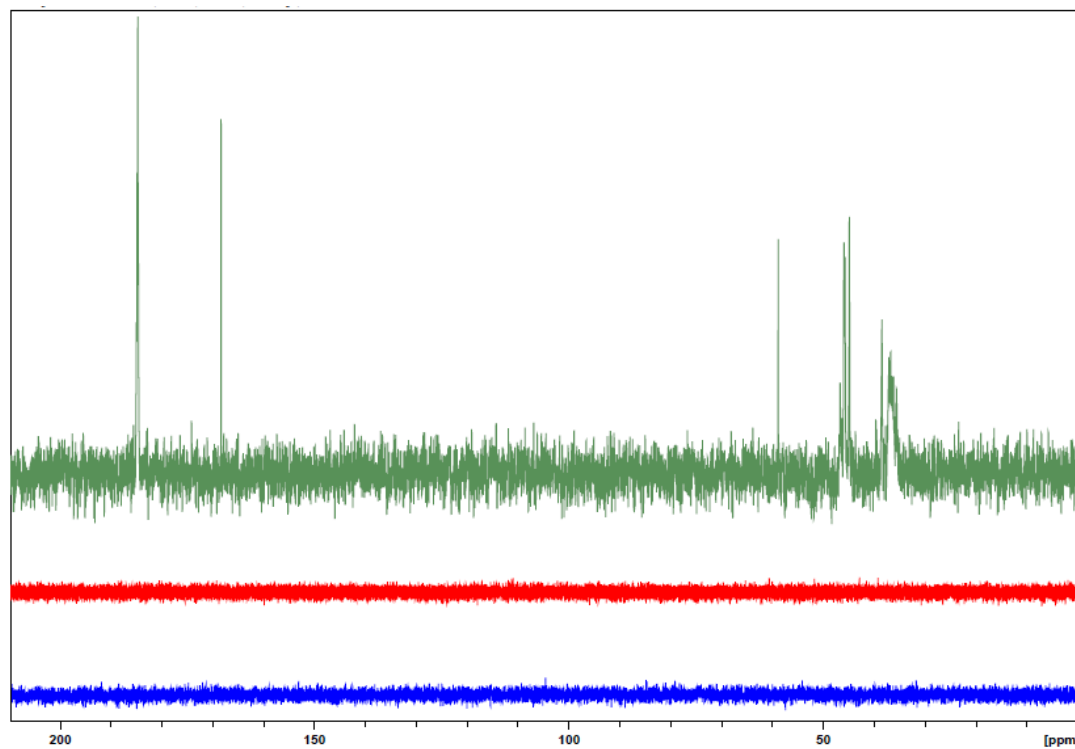
(a)



(b)

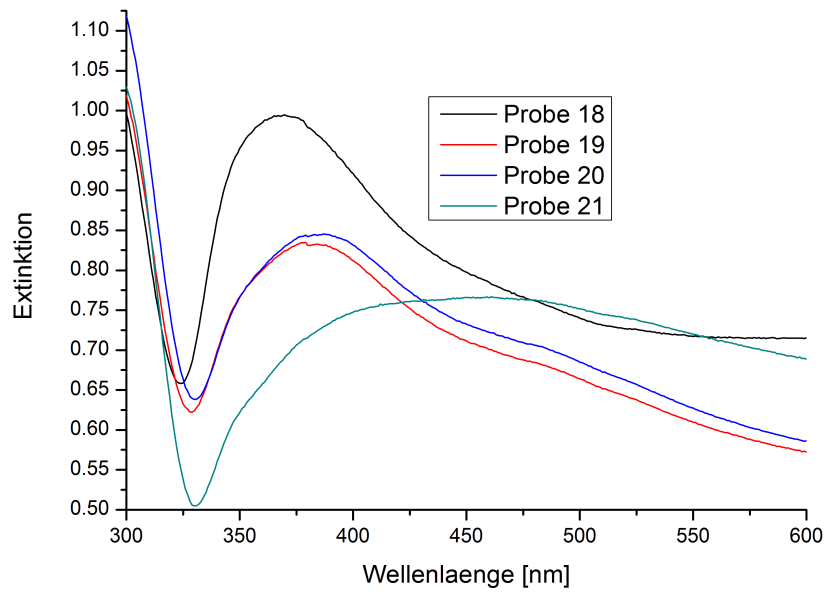
**Abbildung 6.16:** UV-Spektren durchmischter und verdünnter Aliquots der Proben 14 Tage nach Präparation der Mischungen.

### 6.4.2 Überschuss an zugefügtem $\text{AgNO}_3$

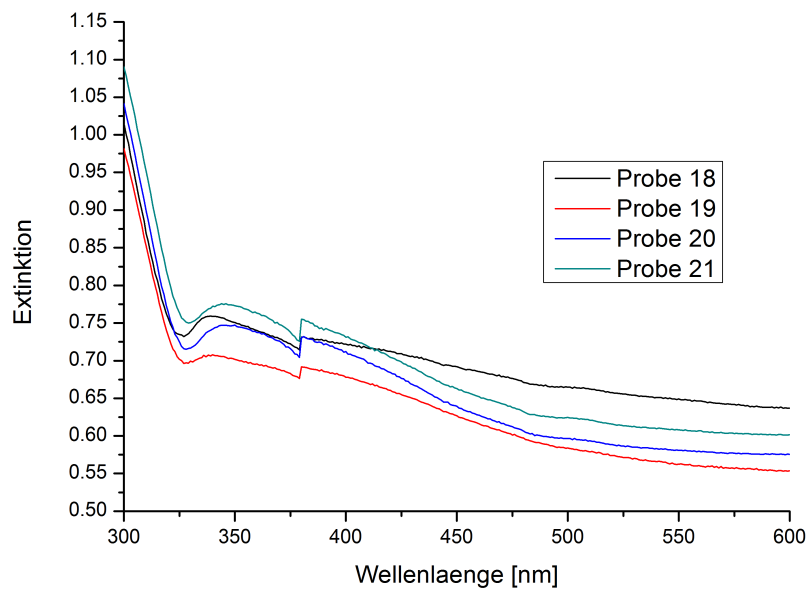


**Abbildung 6.17:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Proben 13 (grün, 1024 Scans), 15 (rot, 256 Scans) und 16 (blau, 4096 Scans). Alle Spektren wurden bei  $60^\circ$  mit einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Spektren der Proben 15 und 16 sind 50-fach vergrößert dargestellt.

### 6.4.3 Angepasste Mengen an zugefügtem $\text{AgNO}_3$



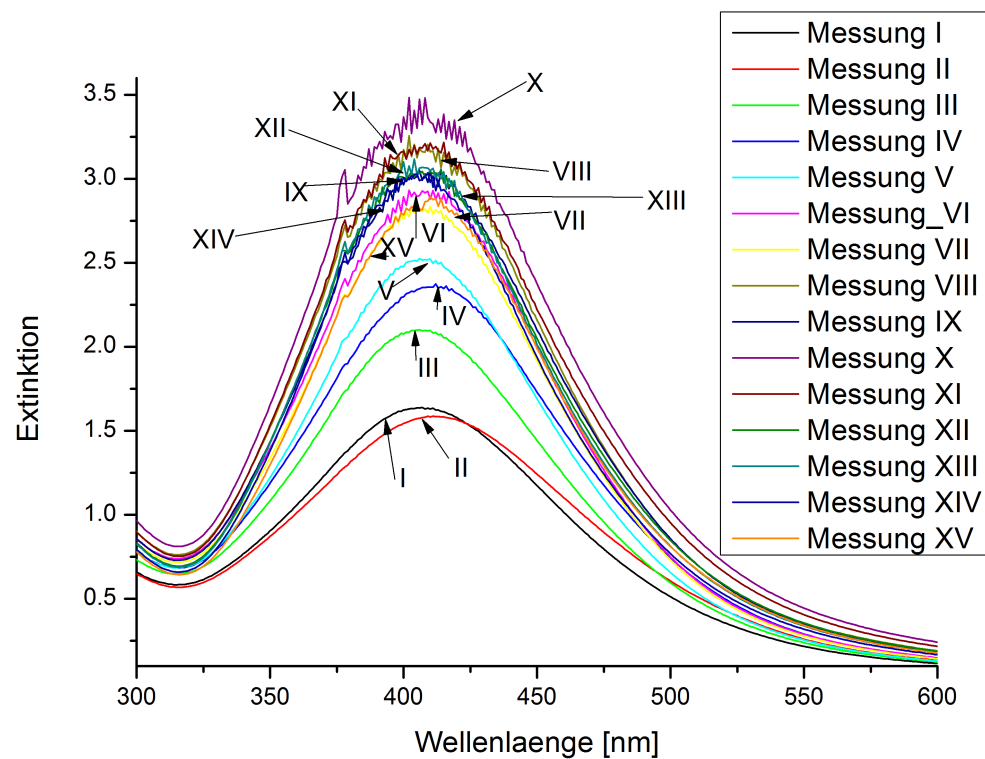
(a)



(b)

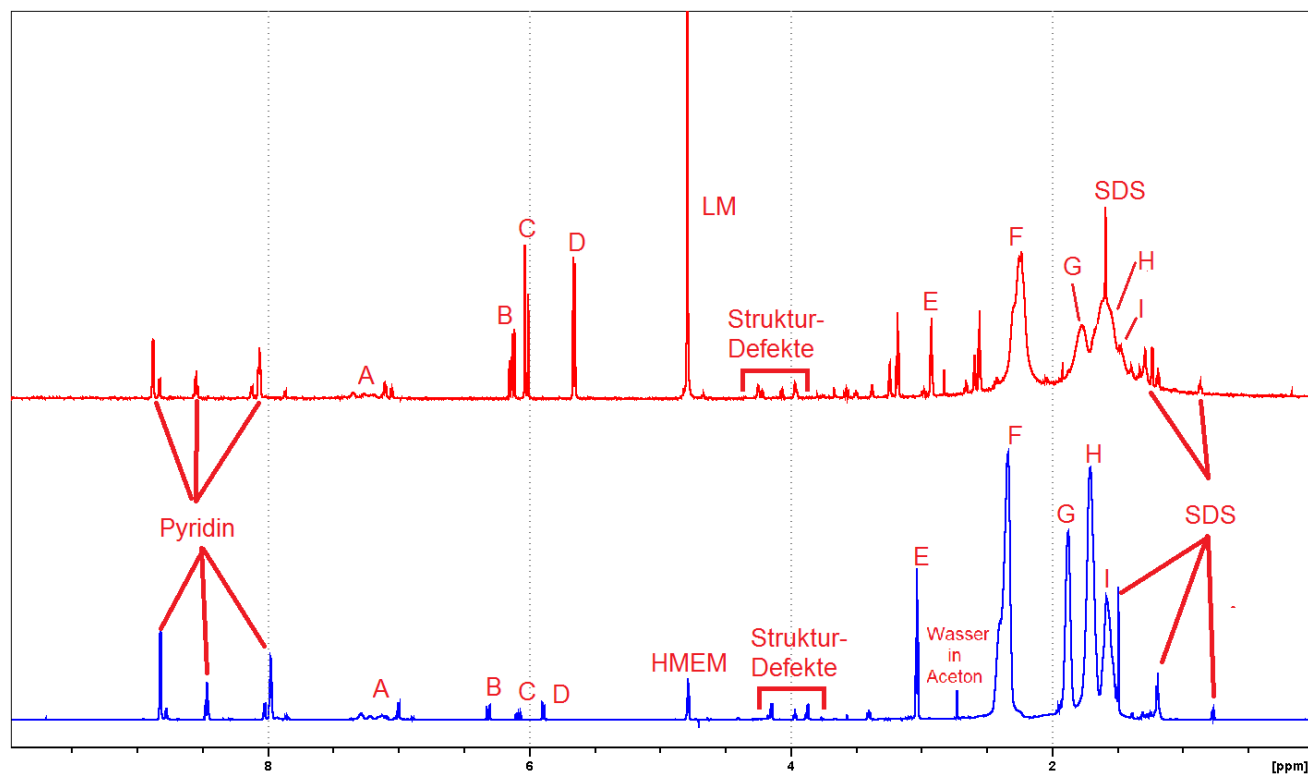
**Abbildung 6.18:** UV-Spektren weiterer durch photochemische Reduktion hergestellter Nanopartikel. Beide Probenserien sind identisch in der Zusammensetzung und wurden auf die gleiche Weise mit UV-Licht bestrahlt (Vergleiche Tabelle 4.3).

#### 6.4.4 Erhöhte Ausbeute an Nanopartikeln



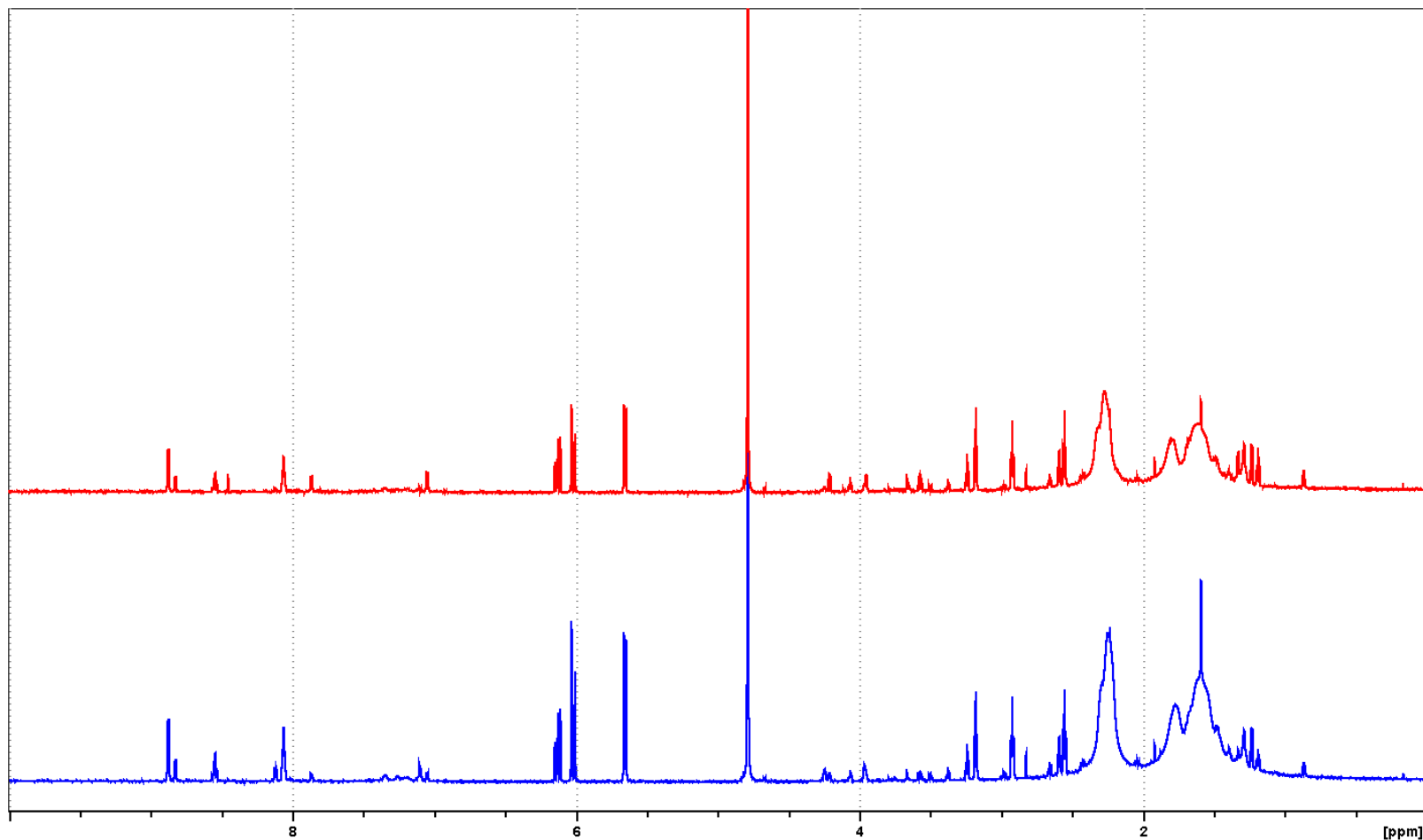
**Abbildung 6.19:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Proben 13 (grün, 1024 Scans), 15 (rot, 256 Scans) und 16 (blau, 4096 Scans). Alle Spektren wurden bei  $60^\circ$  mit einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Spektren der Proben 15 und 16 sind 50-fach vergrößert dargestellt.

## Einfluss der Belichtungsdauer bei photochemischer Reduktion

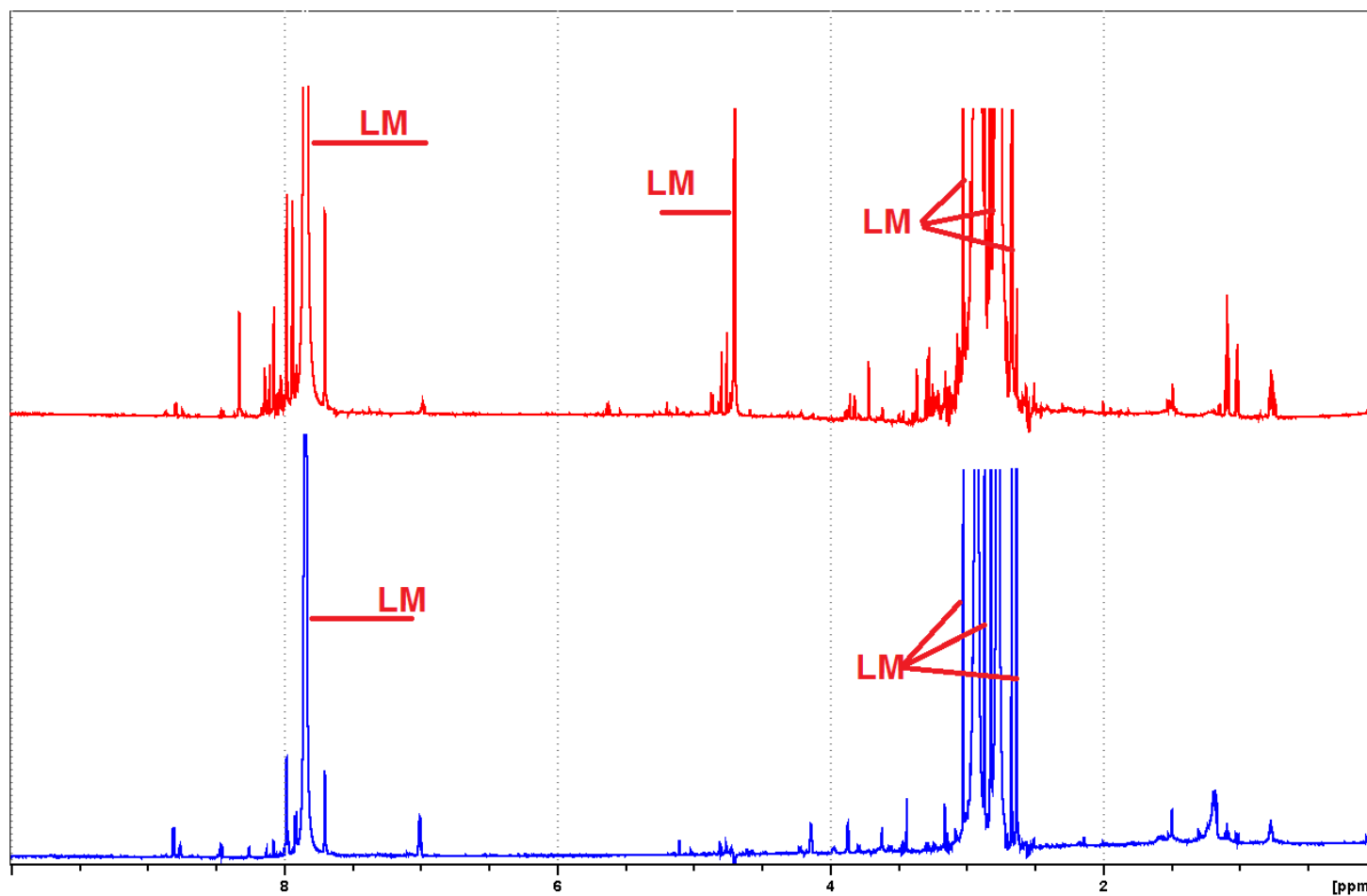


**Abbildung 6.20:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der ursprünglichen SPB (unten, blau, identisch mit dem Spektrum in Abbildung 6.6) mit dem Produkt der Bestrahlung mit UV-Licht (1 Minute) ohne Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  (oben, rot). Beide Spektren wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die Zuordnung der einzelnen Signale des Spektrums der ursprünglichen SPB ist in Tabelle 4.2 zu finden.





**Abbildung 6.21:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bestrahlten Proben ohne Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ . Bestrahlungsdauer: 1 Minute (unten, blau) und 5 Minuten (oben, rot). Beide Spektren wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen.



**Abbildung 6.22:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bestrahlten Proben mit Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ . Bestrahlungsdauer: 1 Minute (unten, blau) und 5 Minuten (oben, rot). Beide Spektren wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  mit einem 700 MHz-Spektrometer aufgenommen. Die mit LM bezeichneten Signale stammen von DMF, welches zur Abtrennung des verbliebenen Polymers von Silber eingesetzt wurde.

## 6.5 Phasendiagramm des Systems Silber-Schwefel

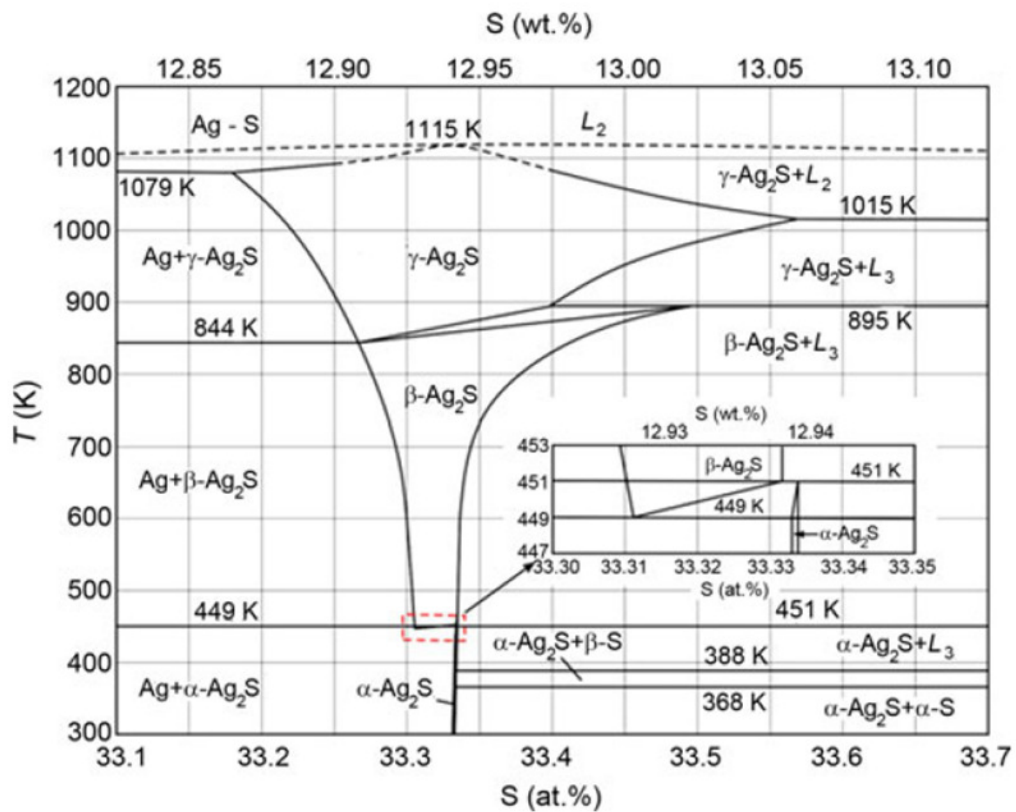


Abbildung 6.23: Phasendiagramm des Systems Silber-Schwefel (150)

## 7 Literatur

1. DIN CEN ISO/TS 80004-1:2016-04, *Nanotechnologien – Fachwörterverzeichnis Teil 1: Kernbegriffe (ISO/TS 80004-1:2015), Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-1:2015*, DOI 10.31030/2308372.
2. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews* **105**, 1025–1102, DOI 10.1021/cr030063a (2005).
3. J. A. Barreto u. a., *Advanced Materials* **23**, H18–H40, DOI 10.1002/adma.201100140 (2011).
4. A. Besinis, T. D. Peralta, C. J. Tredwin, R. D. Handy, *ACS Nano* **9**, 2255–2289, DOI 10.1021/nm505015e (2015).
5. J. L. West, N. J. Halas, *Annual Review of Biomedical Engineering* **5**, 285–292, DOI 10.1146/annurev.bioeng.5.011303.120723 (2003).
6. G. Yang, C. Zhu, D. Du, J. Zhu, Y. Lin, *Nanoscale* **7**, 14217–14231, DOI 10.1039/c5nr03398e (2015).
7. M. U. Niemann u. a., *Journal of Nanomaterials* **2008**, 1–9, DOI 10.1155/2008/950967 (2008).
8. X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia, *Journal of Nanomaterials* **2013**, 1–7, DOI 10.1155/2013/736375 (2013).
9. J. Sloan u. a., *Chemical Communications*, 699–700, DOI 10.1039/a901572h (1999).
10. A. Fukuoka u. a., *Journal of the American Chemical Society* **123**, 3373–3374, DOI 10.1021/ja004067y (2001).
11. S. Bhattacharrya, S. K. Saha, D. Chakravorty, *Applied Physics Letters* **76**, 3896–3898, DOI 10.1063/1.126813 (2000).
12. M. Zhang u. a., *Polymer* **48**, 1989–1997, DOI 10.1016/j.polymer.2007.01.069 (2007).
13. M. Andersson, J. S. Pedersen, A. E. C. Palmqvist, *Langmuir* **21**, 11387–11396, DOI 10.1021/la050937j (2005).
14. A. Ezhova, Diss., Universität Paderborn, 2015.
15. X. Guo, A. Weiss, M. Ballauff, *Macromolecules* **32**, 6043–6046, DOI 10.1021/ma990609o (1999).
16. S. Huang, X. Yu, Y. Dong, L. Li, X. Guo, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **415**, 22–30, DOI 10.1016/j.colsurfa.2012.09.004 (2012).
17. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62–69, DOI 10.1016/0021-9797(68)90272-5 (1968).
18. *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture I* (Springer, 13. Jan. 2004), 284 S.

19. C. Biver, R. Hariharan, J. Mays, W. B. Russel, *Macromolecules* **30**, 1787–1792, DOI 10.1021/ma9610065 (1997).
20. L. Leemans, R. Fayt, P. Teyssie, N. C. D. Jaeger, *Macromolecules* **24**, 5922–5925, DOI 10.1021/ma00022a005 (1991).
21. H. Müller, W. Leube, K. Tauer, S. Förster, M. Antonietti, *Macromolecules* **30**, 2288–2293, DOI 10.1021/ma9615516 (1997).
22. O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **31**, 592–601, DOI 10.1021/ma970660x (1998).
23. O. Prucker, J. Rühe, *Macromolecules* **31**, 602–613, DOI 10.1021/ma970661p (1998).
24. O. Prucker, M. Schimmel, G. Tovar, W. Knoll, J. Rühe, *Advanced Materials* **10**, 1073–1077, DOI 10.1002/(sici)1521-4095(199810)10:14<1073::aid-adma1073>3.0.co;2-d (1998).
25. G. F. Belder, G. ten Brinke, G. Hadziioannou, *Langmuir* **13**, 4102–4105, DOI 10.1021/la960379w (1997).
26. R. Hariharan, C. Biver, J. Mays, W. B. Russel, *Macromolecules* **31**, 7506–7513, DOI 10.1021/ma971818g (1998).
27. I. Astafieva, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **26**, 7339–7352, DOI 10.1021/ma00078a034 (1993).
28. X. Wang u. a., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 3564–3569, DOI 10.1021/ie101764s (2011).
29. G. Xuhong, *Synthesis and Study of the Colloidal Polyelectrolyte Brushes prepared by Photo-emulsion Polymerization* (Logos Verlag Berlin, 2001).
30. X. Guo, M. Ballauff, *Langmuir* **16**, 8719–8726, DOI 10.1021/la000319x (2000).
31. X. Guo, M. Ballauff, *Physical Review E* **64**, DOI 10.1103/physreve.64.051406 (2001).
32. Y. Tran, P. Auroy, L.-T. Lee, *Macromolecules* **32**, 8952–8964, DOI 10.1021/ma990443r (1999).
33. O. V. Borisov, T. M. Birshtein, E. B. Zhulina, *Journal de Physique II* **1**, 521–526, DOI 10.1051/jp2:1991186 (1991).
34. M. P. Zach, K. H. Ng, R. M. Penner, *Science* **290**, 2120–2123, DOI 10.1126/science.290.5499.2120 (2000).
35. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chemical Communications*, 617–618, DOI 10.1039/b100521i (2001).
36. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Accounts of Chemical Research* **32**, 435–445, DOI 10.1021/ar9700365 (1999).
37. M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **147**, 145–181, DOI 10.1098/rstl.1857.0011 (1857).
38. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55, DOI 10.1039/df9511100055 (1951).
39. C. R. Martin, *Science* **266**, 1961–1966, DOI 10.1126/science.266.5193.1961 (1994).

40. C. R. Martin, *Chemistry of Materials* **8**, 1739–1746, DOI 10.1021/cm960166s (1996).
41. S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C. R. C. Wang, *Langmuir* **15**, 701–709, DOI 10.1021/la980929l (1999).
42. K. R. Brown, M. J. Natan, *Langmuir* **14**, 726–728, DOI 10.1021/la970982u (1998).
43. C. Murphy, N. Jana, *Advanced Materials* **14**, 80–82, DOI 10.1002/1521-4095(20020104)14:1<80::aid-adma80>3.0.co;2-# (2002).
44. L. J. Sherry u. a., *Nano Letters* **5**, 2034–2038, DOI 10.1021/nl0515753 (2005).
45. T. K. Sau, C. J. Murphy, *Philosophical Magazine* **87**, 2143–2158, DOI 10.1080/14786430601110356 (2007).
46. B. J. Wiley u. a., *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15666–15675, DOI 10.1021/jp0608628 (2006).
47. M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, T. Sakata, H. Mori, M. Nakamoto, *Chemistry of Materials* **17**, 5391–5393, DOI 10.1021/cm0515000 (2005).
48. J. Xie, J. Y. Lee, D. I. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10226–10232, DOI 10.1021/jp0719715 (2007).
49. N. Zhao u. a., *Langmuir* **24**, 991–998, DOI 10.1021/la702848x (2008).
50. T.-K. Huang u. a., *Langmuir* **23**, 5722–5726, DOI 10.1021/la063316e (2007).
51. M. Pelton, J. Aizpurua, G. Bryant, *Laser & Photonics Review* **2**, 136–159, DOI 10.1002/lpor.200810003 (2008).
52. D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino, W. E. Moerner, *Nano Letters* **4**, 957–961, DOI 10.1021/nl049951r (2004).
53. N. Chekurov u. a., *Journal of Micromechanics and Microengineering* **20**, 085009, DOI 10.1088/0960-1317/20/8/085009 (2010).
54. R. Zamiri, A. Zakaria, A. R. Sadrolhosseini, H. A. Ahangar, G. P. C. Drummen, *Science of Advanced Materials* **5**, 748–757, DOI 10.1166/sam.2013.1513 (2013).
55. T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *Journal of Materials Science* **39**, 5143–5146, DOI 10.1023/b:jmsc.0000039199.56155.f9 (2004).
56. T. M. Tolaymat u. a., *Science of The Total Environment* **408**, 999–1006, DOI 10.1016/j.scitotenv.2009.11.003 (2010).
57. X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, *Annual Review of Physical Chemistry* **60**, 167–192, DOI 10.1146/annurev.physchem.040808.090434 (2009).
58. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 4065–4067, DOI 10.1021/jp0107964 (2001).
59. W. Niu, L. Zhang, G. Xu, *Nanoscale* **5**, 3172, DOI 10.1039/c3nr00219e (2013).
60. W. Niu u. a., *Crystal Growth & Design* **8**, 4440–4444, DOI 10.1021/cg8002433 (2008).
61. W. Niu, L. Zhang, G. Xu, *ACS Nano* **4**, 1987–1996, DOI 10.1021/nm100093y (2010).
62. D. Kushnikovskiy, Diss., Universität Paderborn, 2018.

63. L. Qi, Y. Gao, J. Ma, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **157**, 285–294, DOI 10.1016/S0927-7757(99)00053-9 (1999).
64. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 6024–6036, DOI 10.1021/ja974025i (1998).
65. M. Andersson, V. Alfredsson, P. Kjellin, A. E. C. Palmqvist, *Nano Letters* **2**, 1403–1407, DOI 10.1021/nl0256412 (2002).
66. N. Toshima, T. Takahashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **65**, 400–409, DOI 10.1246/bcsj.65.400 (1992).
67. S.-H. Yu, H. Cölfen, Y. Mastai, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4**, 291–298, DOI 10.1166/jnn.2004.030 (2004).
68. K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir* **11**, 3285–3287, DOI 10.1021/la00009a002 (1995).
69. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668–677, DOI 10.1021/jp026731y (2003).
70. G. Mie, *Annalen der Physik* **330**, 377–445, DOI 10.1002/andp.19083300302 (1908).
71. V. Myroshnychenko u. a., *Chemical Society Reviews* **37**, 1792, DOI 10.1039/b711486a (2008).
72. L. M. Liz-Marzán, *Materials Today* **7**, 26–31, DOI 10.1016/S1369-7021(04)00080-x (2004).
73. C. S. S. R. Kumar, Hrsg., *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Seite 1-60 (Springer Berlin Heidelberg, 19. Feb. 2013), 600 S.
74. D. D. Evanoff, G. Chumanov, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 13957–13962, DOI 10.1021/jp0475640 (2004).
75. E. A. Coronado, E. R. Encina, F. D. Stefani, *Nanoscale* **3**, 4042, DOI 10.1039/c1nr10788g (2011).
76. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chemistry of Materials* **15**, 1957–1962, DOI 10.1021/cm020732l (2003).
77. R. Gans, *Annalen der Physik* **342**, 881–900, DOI 10.1002/andp.19123420503 (1912).
78. C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, *Nature Biotechnology* **23**, 741–745, DOI 10.1038/nbt1100 (2005).
79. J. P. Camden u. a., *Journal of the American Chemical Society* **130**, 12616–12617, DOI 10.1021/ja8051427 (2008).
80. S. Nie, *Science* **275**, 1102–1106, DOI 10.1126/science.275.5303.1102 (1997).
81. S. Schlücker, *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 4756–4795, DOI 10.1002/anie.201205748 (2014).
82. S.-L. Chen, P. Dong, G.-H. Yang, *Journal of Colloid and Interface Science* **189**, 268–272, DOI 10.1006/jcis.1997.4809 (1997).
83. K. Nozawa u. a., *Langmuir* **21**, 1516–1523, DOI 10.1021/la048569r (2005).
84. J. M. Kim u. a., *Ceramics International* **35**, 1015–1019, DOI 10.1016/j.ceramint.2008.04.011 (2009).

85. L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **12**, 4329–4335, DOI 10.1021/la9601871 (1996).
86. Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Nano Letters* **2**, 785–788, DOI 10.1021/nl025598i (2002).
87. Y. Kobayashi u. a., *Journal of Colloid and Interface Science* **283**, 392–396, DOI 10.1016/j.jcis.2004.08.184 (2005).
88. I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Chemistry of Materials* **18**, 2465–2467, DOI 10.1021/cm060293g (2006).
89. Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Letters* **2**, 183–186, DOI 10.1021/nl015681q (2002).
90. I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, *Materials Research Bulletin* **43**, 3416–3424, DOI 10.1016/j.materresbull.2008.02.002 (2008).
91. I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, K. Honda, N. Suzuki, *Dyes and Pigments* **76**, 754–759, DOI 10.1016/j.dyepig.2007.01.020 (2008).
92. T. Furusawa, K. Honda, E. Ukaji, M. Sato, N. Suzuki, *Materials Research Bulletin* **43**, 946–957, DOI 10.1016/j.materresbull.2007.04.031 (2008).
93. T. Furusawa u. a., *Journal of Chemical Engineering of Japan* **47**, 900–907, DOI 10.1252/jcej.14we164 (2014).
94. M. B. Jr., *Science* **281**, 2013–2016, DOI 10.1126/science.281.5385.2013 (1998).
95. C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **19**, 6693–6700, DOI 10.1021/la0347859 (2003).
96. U. Kreibitz, L. Genzel, *Surface Science* **156**, 678–700, DOI 10.1016/0039-6028(85)90239-0 (1985).
97. I. Farbman, O. Levi, S. Efrima, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 6477–6485, DOI 10.1063/1.462888 (1992).
98. S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **10**, 3427–3430, DOI 10.1021/la00022a011 (1994).
99. R. H. Doremus, *The Journal of Chemical Physics* **40**, 2389–2396, DOI 10.1063/1.1725519 (1964).
100. R. Schiller, C. K. Weiss, J. Geserick, N. Hüsing, K. Landfester, *Chemistry of Materials* **21**, 5088–5098, DOI 10.1021/cm901858v (2009).
101. A. Schmid, S. Fujii, S. P. Armes, *Langmuir* **22**, 4923–4927, DOI 10.1021/la060308p (2006).
102. M. Chen, S. Zhou, L. Wu, S. Xie, Y. Chen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **206**, 1896–1902, DOI 10.1002/macp.200500200 (2005).
103. F. Caruso, H. Möhwald, *Langmuir* **15**, 8276–8281, DOI 10.1021/la990426v (1999).
104. F. Caruso, *Science* **282**, 1111–1114, DOI 10.1126/science.282.5391.1111 (1998).
105. L. Li, J. Ding, J. Xue, *Chemistry of Materials* **21**, 3629–3637, DOI 10.1021/cm900874u (2009).
106. H. Zou, S. Wu, Q. Ran, J. Shen, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11623–11629, DOI 10.1021/jp800557k (2008).



107. P. . Th. Zemb, Hrsg., *Neutron, X-Rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY, 11. Nov. 2002), 541 S.
108. B. J. Berne, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics* (Dover Publications Inc., 14. Aug. 2000), 384 S.
109. B. Chu, *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice* (DOVER PUBN INC, 11. Mai 2007), 343 S.
110. W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* (Springer Berlin Heidelberg, 13. Aug. 2007).
111. I. Teraoka, *Polymer Solutions* (John Wiley & Sons, 24. März 2004), 360 S.
112. R. H. C. Michael Rubinstein, *Polymer Physics* (Oxford University Press, 1. Juni 2003), 456 S.
113. T. D. K. Kamide, *Physical Chemistry of Polymer Solutions: Theoretical Background* (ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY, 11. Okt. 2000), 676 S.
114. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668–677, DOI 10.1021/jp026731y (2003).
115. M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, Hrsg., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (IUPAC, 2009), DOI 10.1351/goldbook.
116. T. Owen, *Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy : A Primer* (Hewlett-Packard, 1996).
117. E. Ruska, *The early development of electron lenses and electron microscopy* (Hirzel, 1980).
118. B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (Springer, 2009).
119. D. B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging* (John Wiley & Sons, 18. Juni 2002), 384 S.
120. D. McMullan, *Scanning* **17**, 175–185, DOI 10.1002/sca.4950170309 (2006).
121. J. I. Goldstein u. a., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists* (Springer, 1981).
122. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, 2nd Enlarged Edition* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 1993).
123. N. E. Jacobsen, *NMR Data Interpretation Explained* (Wiley John + Sons, 9. Dez. 2016), 629 S.
124. S. B. Stefan Berger, *200 and More NMR Experiments* (Wiley VCH Verlag GmbH, 11. Mai 2004).
125. B. K. H. Jeremy K. M. Sanders, *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists* (OXFORD UNIV PR, 11. März 1993), 328 S.
126. M. H. Levitt, *Spin Dynamics* (Wiley John Sons, 7. März 2008), 744 S.
127. J. Kroll, *Food / Nahrung* **36**, 100–100, DOI 10.1002/food.19920360119 (1992).
128. <https://www.hoenle.de/hoenle.de/pdfs/produktbroschueren/de/uv-strahler-uvaspot.pdf>.
129. W. Keil, *Polystyrolmikrogele*, B.Sc-Arbeit, Universität Paderborn, 2015.

130. G. Moad, D. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization* (Elsevier, 2005).
131. A. Ezhova, K. Huber, *Macromolecules* **49**, 7460–7468, DOI 10.1021/acs.macromol.6b01286 (2016).
132. J. F. Rabek, *Polymer Photodegradation* (Springer Netherlands, 30. Nov. 1994), 684 S.
133. B. G. Ershov, A. Henglein, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 10663–10666, DOI 10.1021/jp981906i (1998).
134. W. R. J. Pukies, A. Henglein, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **72**, 842–847, DOI <https://doi.org/10.1002/bbpc.19680720715> (1968).
135. M. Mostafavi, M. Delcourt, N. Keghouche, G. Picq, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **40**, 445–450, DOI 10.1016/1359-0197(92)90208-w (1992).
136. A. Henglein, T. Linnert, P. Mulvaney, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **94**, 1449–1457, DOI 10.1002/bbpc.199000058 (1990).
137. K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrall, *Journal of Materials Science* **39**, 4459–4463, DOI 10.1023/b:jmsc.0000034138.80116.50 (2004).
138. A. Henglein, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **81**, 556–561, DOI 10.1002/bbpc.19770810604 (Juni 1977).
139. P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 7729–7744, DOI 10.1021/jp0209289 (2002).
140. X. Chen u. a., *Green Chemistry* **12**, 414, DOI 10.1039/b921696k (2010).
141. S. Sarina, E. R. Waclawik, H. Zhu, *Green Chemistry* **15**, 1814, DOI 10.1039/c3gc40450a (2013).
142. R. Wang u. a., *Applied Surface Science* **227**, 312–317, DOI 10.1016/j.apsusc.2003.12.012 (2004).
143. D. Haarer, H. W. Spiess, Hrsg., *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper* (Steinkopff, 1995), DOI 10.1007/978-3-642-57871-7.
144. M. Rubinstein, *Polymer Physics* (OUP Oxford, 26. Juni 2003), 456 S.
145. R. Chen, N. T. Nuhfer, L. Moussa, H. R. Morris, P. M. Whitmore, *Nanotechnology* **19**, 455604, DOI 10.1088/0957-4484/19/45/455604 (2008).
146. K. Kourtidis, A. Kelesis, M. Petrakakis, *Atmospheric Environment* **42**, 7476–7482, DOI 10.1016/j.atmosenv.2008.05.066 (2008).
147. S. Sadovnikov, A. Gusev, A. Rempel, *Superlattices and Microstructures* **83**, 35–47, DOI 10.1016/j.spmi.2015.03.024 (2015).
148. M. D. McMahon, R. Lopez, H. M. Meyer, L. C. Feldman, R. F. Haglund, *Applied Physics B* **80**, 915–921, DOI 10.1007/s00340-005-1793-6 (Apr. 2005).
149. G. Jander, K.-F. Jahr, *Maßanalyse (German Edition)* (De Gruyter, 2002).
150. R. C. Sharma, Y. A. Chang, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7**, 263–269, DOI 10.1007/bf02869003 (1986).