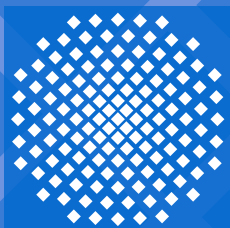




Universität Stuttgart

Institut für Technische Chemie (ITC)



**Bericht zum Forschungsstipendium
3396 der Max-Buchner-Stiftung**

**Photochemische Synthese von Nanoparti-
keln in kontinuierlichen Photoreaktoren**

Dr. Dirk Ziegenbalg
Arbeitsgruppenleiter „Photochemische Reaktionstechnik“

Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
Institut für Technische Chemie
Fachbereich Technische Chemie

1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Der Zugang zu metallischen Nanopartikeln ist Voraussetzung für die Verwendung in biomedizinischen, (photo-)katalytischen oder elektronische Anwendungen.^[1-3] Von besonderer Bedeutung ist dabei der Zugang zu Partikeln mit einer engen, einheitlichen Größenverteilung, da physikalische und chemische Eigenschaften von Nanopartikeln stark von der Größe und der Geometrie der Teilchen abhängen.^[4;5] Aus diesem Grund kommt dem Herstellungsprozess eine besondere Bedeutung zu, um eine einheitliche, enge Partikelgrößenverteilung sowie Form der Nanopartikel zu gewährleisten.

Im Rahmen des Max-Buchner-Forschungsstipendiums wurde die photochemische Synthese von Nanopartikeln hinsichtlich der reaktionstechnischen Steuerungsmöglichkeiten untersucht. Ziel war es, durch geeignete Wahl der Prozessführung in mikrostrukturierten Reaktoren eine verbesserte Reaktionskontrolle und damit eine bessere Steuerung der Partikelgröße und Form zu erzielen. Die Verwendung einer photochemischen Initiierung erlaubt es, auf eine aufwändige Temperaturkontrolle zur Steuerung der Keimbildung und des Keimwachstums zu verzichten. Des Weiteren kann der Ort der Bestrahlung in einem kontinuierlichen Reaktor festgelegt werden. Zu Beginn der Untersuchung war in der Literatur lediglich eine Handvoll Veröffentlichungen zur photochemischen Synthese von Nanopartikeln in einem kontinuierlichen Reaktor veröffentlicht.^[6;7]

Die photochemischen Synthese von Nanopartikeln kann generell über zwei unterschiedliche Verfahrensrouten realisiert werden:^[8] 1. der photolytischen Abscheidung und 2. der eigentlichen photochemischen Synthese mit direkter Photoreduktion sowie der photosensibilisierten Reduktion. Während mittels photolytischer Abscheidung hauptsächlich Nanopartikel auf Halbleitermaterialien hergestellt werden, können durch die direkte Photoreduktion freie Nanopartikel synthetisiert werden. Abbildung 1 illustriert die beiden möglichen Verfahrensrouten.

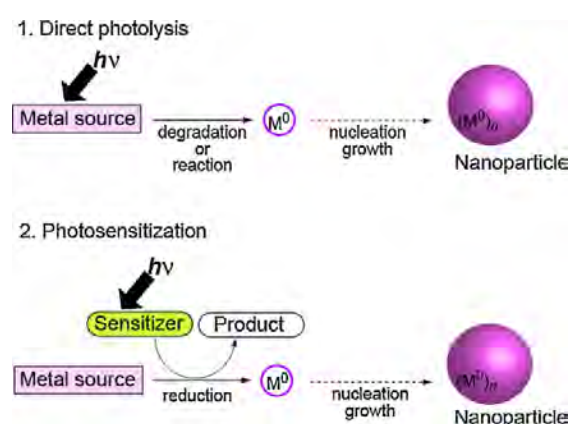


Abbildung 1: Systematische Darstellung der photochemischen Herstellung von Nanopartikeln.^[8]

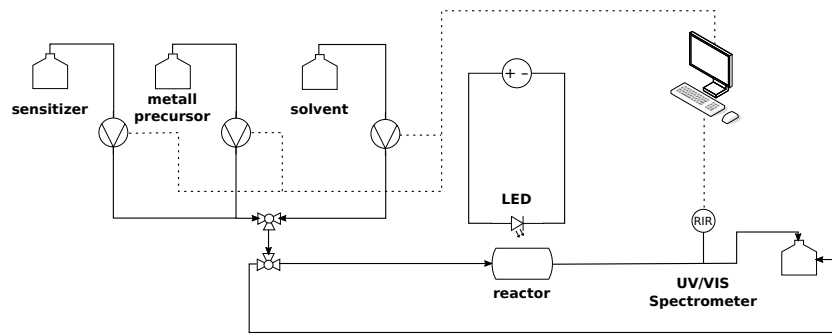


Abbildung 2: Fließbild der eingesetzten Anlage für die photochemische Synthese von Nanopartikeln.

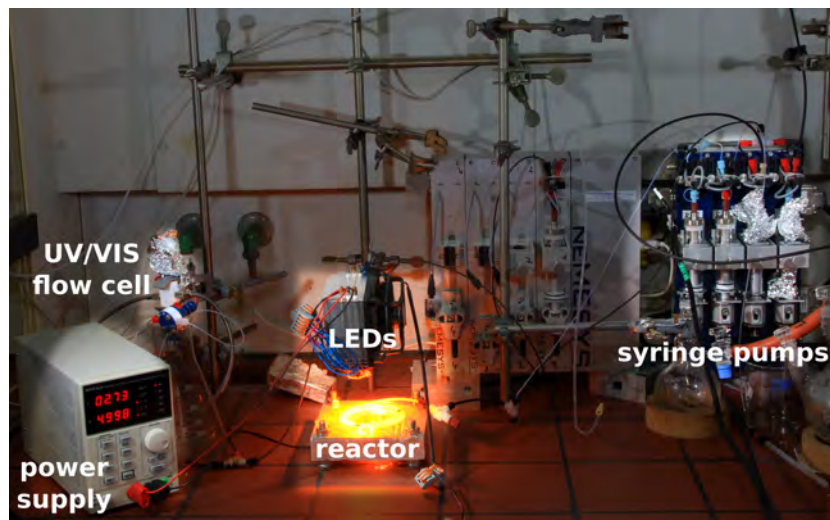


Abbildung 3: Versuchsaufbau für die photochemische Synthese von Nanopartikeln. Der eigentliche Photoreaktor ist orange illuminiert.

2 Lösungsweg

Für die Bearbeitung der Aufgabenstellung wurde die photosensibilisierte Synthese von Silber-Nanopartikeln ausgewählt. Als Photosensibilisator wurde primär Thioninacetat eingesetzt. Als Lichtquelle fanden sowohl ein Sonnensimulator (LOT-Quantum Design GmbH) als auch LEDs (OSRAM, Oslon SSL gelb) mit einem Emissionsmaximum bei etwa 600 nm Verwendung. Für die Versuche wurde der in Abbildung 2 dargestellte Aufbau genutzt. Als Reaktor wurde eine spiralförmig aufgewickelte FEP Kapillare eingesetzt. Abbildung 3 veranschaulicht den Versuchsaufbau sowie den eingesetzten Reaktor.

Mithilfe dieses Versuchsaufbaus war es möglich, die Synthese von Silber-Nanopartikeln anhand der Plasmonenresonanz zwischen 400 und 450 nm spektroskopische online zu verfolgen. Die eingesetzten Spritzenpumpen erlaubt es, automatisiert Betriebsbedingungen wie Volumenströme oder Konzentrationen zu verändern. Auf diese Weise konnte ohne größeren Aufwand ein Screening der Prozessbedingungen durchgeführt werden.

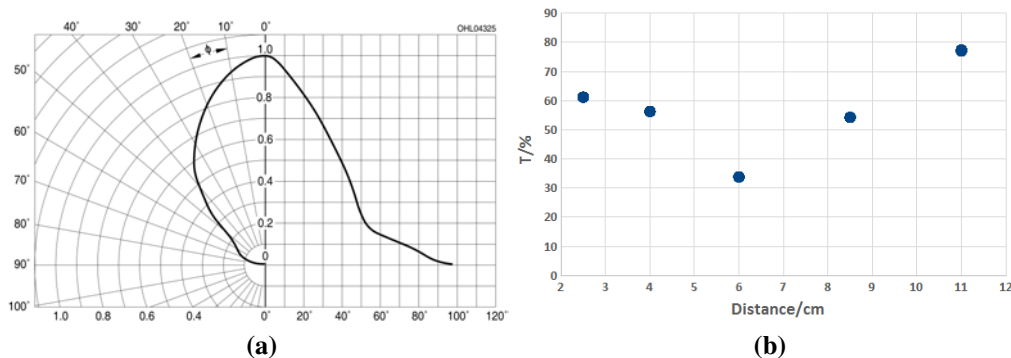


Abbildung 4: (a) Abstrahlungscharakteristik der eingesetzten LEDs (OSRAM, Oslon SSL gelb). (b) Abhängigkeit der durch die Nanopartikel hervorgerufene Plasmonenresonanz vom Abstand der LEDs.

3 Ergebnisse

Erste Ergebnisse zeigten, dass es bei Verwendung einer Xenon-Bogenlampen und eines NaNO_2 -Flüssigkeitsfilters möglich ist, Nanopartikel zu erzeugen. Dies konnte anhand der zunehmenden Plasmonenresonanz im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm verifiziert werden. Wie erwartet nimmt die Transmission mit zunehmender Leistung der Xenon-Bogenlampen zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine größere Anzahl an Silber-Nanopartikeln gebildet wird, wodurch das eingestrahlt Licht verstärkt absorbiert wird. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum der Plasmonenresonanz hin zu kürzeren Wellenlängen. Diese Ergebnisse bestätigen zunächst die Annahme, dass durch geeignete Steuerung der Bestrahlungsstärke die Partikelgröße beeinflusst werden kann.

Für eine verbesserte reaktionstechnische Steuerung ist die Verwendung einer Xenon-Bogenlampe ungeeignet, da die Strahlungsintensität nicht stufenlos in einem weiten Bereich variiert werden kann. Aus diesem Grund wurde diese Lichtquelle gegen LEDs ausgetauscht. Hierfür wurden LEDs gewählt, die möglichst nah am Absorptionsmaximum des Photosensibilisators Thionin emittierten. LEDs unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich des Emissionsspektrums von einer Xenon-Bogenlampen, sondern auch hinsichtlich der Abstrahlungscharakteristik. Wie Abbildung 4a entnommen werden kann, emittieren LEDs hauptsächlich senkrecht zur Einbaurichtung, wodurch eine gleichmäßige Bestrahlung des eingesetzten spiralförmigen Reaktors nicht zwingend gegeben ist. Abbildung 4b zeigt, dass bei einem Abstand der LEDs zum Reaktor von 6 cm ein Optimum der Bestrahlung erreicht wird, wodurch eine minimale Transmission und somit eine maximale Anzahl an Nanopartikeln zu beobachten ist. Neben der Information über den optimalen Abstand der LEDs zum Reaktor kann aus diesen Resultaten abgeleitet werden, dass der verfügbare Photonenstrom in der Tat die Reaktionskinetik beeinflusst.

Dieser Interpretation folgend, wurde zusätzlich zur Variation des extern verfügbaren Photonenstroms der absorbierte Photonenstrom variiert. Dies konnte durch Veränderung der Konzentration des Photosensibilisatoren erreicht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Es zeigte sich, dass durch eine Vergrößerung der Konzentra-

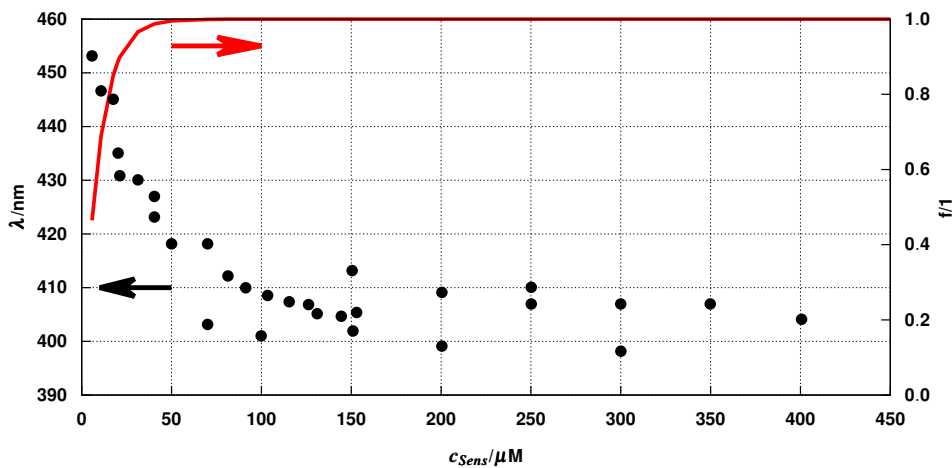


Abbildung 5: Abhängigkeit des Absorptionsmaximums der Silber-Nanopartikel von der Konzentration des Sensibilisators. Die sekundäre Y-Achse stellt den Zusammenhang zum Absorptionsgrad f dar.

tion des Photosensibilisatoren, was gleichbedeutend mit einer Steigerung des absorbierten Photonenstroms ist, das Absorptionsmaximum der Silber-Nanopartikel verschoben werden kann. Die beobachtete Abnahme der Wellenlänge des Absorptionsmaximum lässt sich dabei so interpretieren, dass die Teilchengröße verringert wurde. Diese Ergebnisse können als Beleg für die Tragfähigkeit des eingangs ausgeführten Konzeptes zur reaktionstechnischen Beeinflussung der Keimbildung gewertet werden. Durch eine Steigerung des absorbierten Photonenstroms wird die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Keime vergrößert. Ausgehend von einer vorgegebenen Konzentration an Silber, können diese Keime nur bis zu einer bestimmten Größe heranwachsen. Eine Steigerung des absorbierten Photonenstroms bewirkt demnach eine Verkleinerung der Partikelgröße.

Neben der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Silber-Nanopartikel ist auch ein Blick auf den Umsatz der Silber-Kationen interessant. Der mittels Titration nach Volhard bestimmte Umsatz des Metall-Precursors in Abhängigkeit von der Konzentration des Photosensibilisatoren ist in Abbildung 6a dargestellt. Es ist zunächst auffällig, dass ein maximaler Umsatz von lediglich etwa 80 % erreicht wird. Dies ist auf die nicht vollständig zu verhindernde Abscheidung von metallischem Silber in Form eines Silberspiegels an den Wänden der Reaktorkapillaren zurückzuführen. Prinzipiell würde sich die Verwendung einer erhöhten Konzentration des eingesetzten Stabilisator Polyvinylpyrrolidon (PVP) anbieten, um das Absetzen zu verhindern. Problematisch in diesem Zusammenhang ist allerdings, dass eine zu hohe Konzentrationen an PVP zu einer verstärkten Bildung von Aggregaten des Polymer führt, in welche die Nanopartikel eingelagert werden. Abbildung 6b veranschaulicht dies. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass der Umsatz des Metall-Precursors sich in erster Näherung als Funktion des Absorptionsgrades beschreiben lässt. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen zur Abhängigkeit des Absorptionsmaximums hat dies zur Konsequenz, dass für die Synthese von großen Nanopartikeln mit langwelligen Absorptionsmaxima auch die Bestrahlungszeit entsprechend verlängert werden muss, um hohe Umsätze zu erzielen. Für kleinere Nanopartikel ist die untersuchte Reaktionszeit ausreichend.

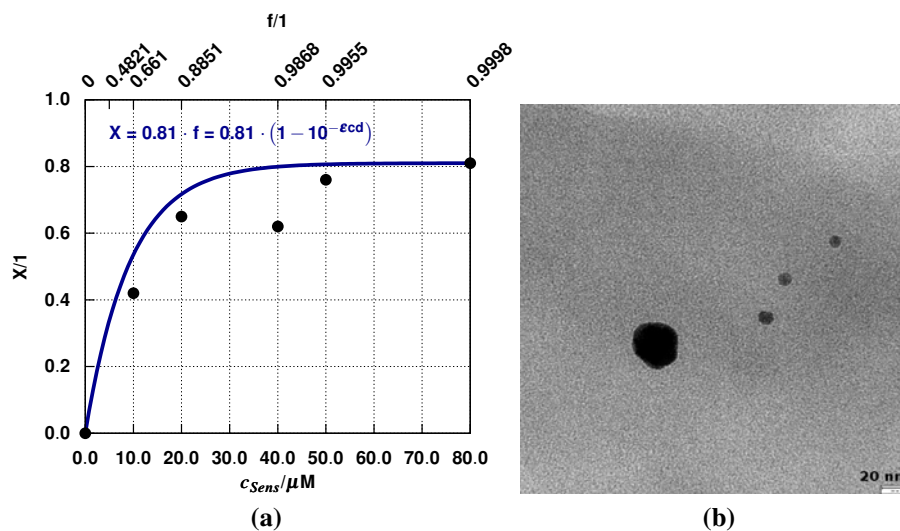


Abbildung 6: (a) Abhängigkeit des Umsatzes der Silber-Kationen von der Konzentration des Photosensibilisatoren sowie dem Absorptionsgrad f . (b) PVP-Aggregat bei Verwendung einer Konzentration von $3000 \mu\text{M}$ PVP. Silber-Nanopartikel würden sich in der Aufnahme als weiße Punkte darstellen.

4 Perspektiven

Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine sinnvolle reaktionstechnische Steuerung, insbesondere durch Steuerung des absorbierten Photonenstroms, ein entscheidender Eingriff in die physikalischen Eigenschaften der entstehenden Silber-Nanopartikel möglich ist. In zukünftigen Arbeiten soll deshalb die Möglichkeit der lokalen Steuerung des absorbierten Photonenstroms intensiver untersucht werden. Hierfür bietet es sich etwa an, nicht den ganzen Reaktor, sondern nur einen kleinen Teil zu bestrahlen. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass die Reaktion nur in diesem definierten Volumen induziert wird, wodurch die Anzahl der erzeugten Keime genau definiert werden kann. Des Weiteren sollen zweistufige Verfahren zum sequenziellen Aufbau größerer Nanopartikel untersucht werden.

5 Literatur

- [1] ANKER, J. N.; et al.: *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 442–453, DOI: 10.1038/nmat2162.
- [2] WATANABE, K.; et al.: *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4301–4320.
- [3] GRZELCZAK, M.; LIZ-MARZAN, L. M.: *Langmuir*, **2013**, 29, 4652–4663, DOI: 10.1021/la4001544.
- [4] MURPHY, C. J.; et al.: *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13857–13870, DOI: 10.1021/jp0516846.
- [5] JAIN, P. K.; HUANG, X.; EL-SAYED, I. H.: *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41 (12), 1578–1586, DOI: 10.1021/ar7002804.
- [6] SILVESTRINI, S.; CAROFIGLIO, T.; MAGGINI, M.: *Chem. Commun.*, **2013**, 49 (1), 84–86, DOI: 10.1039/C2CC35652J.
- [7] HAFERMANN, L.; KNAUER, A.; KÖHLER, J.: Photochemical micro continuous-flow synthesis of gold nanoparticles, *Jahrestreffen Reaktionstechnik*, **2013**.
- [8] SAKAMOTO, M.; FUJISTUKA, M.; MAJIMA, T.: *J. Photoch. Photobio. C.*, **2009**, 10, 33–56, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002.