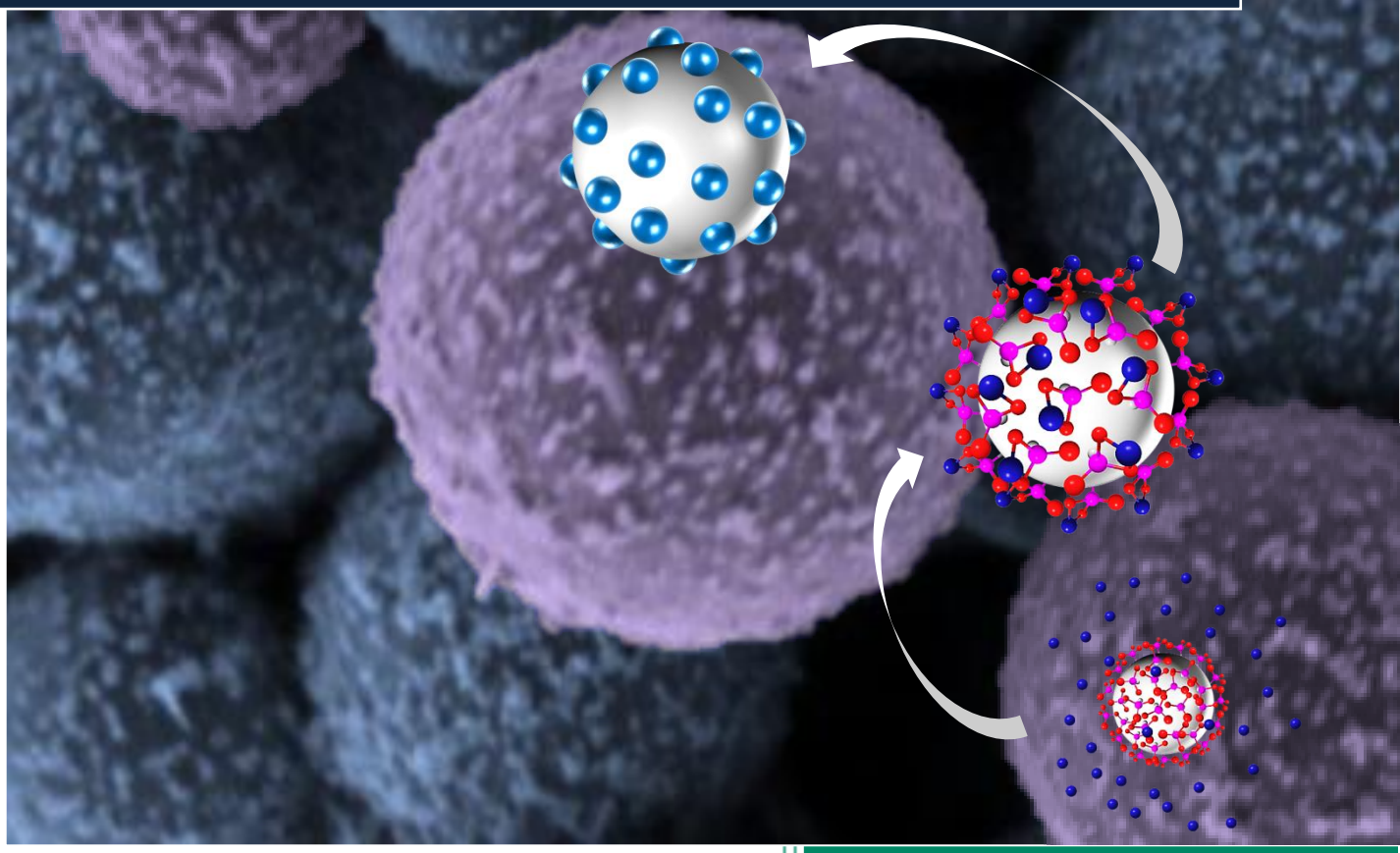
2013

Synthese von grenzflächenaktiven Monomeren zur Herstellung von funktionalen Metall-Chalkogenid/Polymer-Hybridnanopartikeln



Viktor Fischer

Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Das Bild auf der Titelseite zeigt eine eingefärbte, rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Eisen(III)-oxid auf der Oberfläche von funktionalisierten Polystyrolpartikeln. Das abgebildete Schema stellt den Mechanismuss der Oberflächenkristallisation auf funktionalisierten Polymerpartikeln dar.

Max Planck Institut für Polymerforschung

Synthese von grenzflächenaktiven Monomeren zur Herstellung von funktionalen Metall-Chalkogenid/Polymer- Hybridnanopartikeln

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Vorgelegt von

Viktor Fischer
Geboren in Alma-Ata

Mainz 2013

JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

Amtierender Dekan:
Erster Gutachter:
Zweiter Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2013

Inhaltsverzeichnis

MOTIVATION UND STRUKTUR DER DISSERTATION 11

1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN 15

1.1 Methoden zur Kolloidherstellung 15
1.1.1 Polymerisation in Heterophase 16
1.1.2 Emulsionspolymerisation 17
1.1.3 Miniemulsionspolymerisation 18

1.2 Grenzflächenaktive Verbindungen 22
1.2.1 Tenside und ihre Stabilisierung 22
1.2.2 Reaktive Tenside 27
1.2.3 Stabilisierung durch Kolloide 30

1.3 Grundlagen der Kristallisation 33
1.3.1 Nukleation 34
1.3.2 Homogene Nukleation 35
1.3.3 Heterogene Nukleation 37
1.3.4 Kristallwachstum 40
1.3.5 Alternative Kristallisationstheorie: Ein nicht klassisches Nukleationsszenario 42
1.3.6 Kristallisation mit Templaten und Additiven 44

1.4 Metalloxide 46
1.4.1 Ceroxide 46
1.4.2 Eisenoxid 47
1.4.3 Zinkoxid 54

1.5 Cadmiumsulfid 58

1.6 Analysemethoden 59
1.6.1 Das Zeta-Potential 59
1.6.2 Röntgenbeugung 60
1.6.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 63
1.6.4 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) 64

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 67

2.1 Herstellung von reaktiven Tensiden 68
2.1.1 Synthese des carboxylfunktionalisierten Surfmers 68
2.1.2 Synthese und CMC-Bestimmung der phophonat- und phosphatfunktionalisierten Surfmere 69
2.1.3 Zusammenfassung 72

2.2 Surfmerstabilisierte, oberflächenfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel 73

2.3 Surfmer und Miniemulsion: Synthese von Polystyrolnanopartikeln mit CO_2-schaltbarer Koagulation mittels surfmerstabilisierter Miniemulsionspolymerisation 75

2.3.1 Koagulation und Redispergierung von carboxylatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 77

2.3.2 Zusammenfassung 81

2.4 Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel: Kontrollierte Kristallisation auf oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln 82

2.4.1 Modellsysteme: Phosphonat-, phosphat- und sulfatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel 84

2.4.2 Kontrollierte Kristallisation von Metalloxiden auf der Oberfläche von funktionalisierten Polystyrolnanopartikeln: Allgemeine Durchführung und Bestimmung der Kristallphasen. 88

2.4.3 Nukleationsmechanismus der Metalloxide in Gegenwart oberflächenfunktionalisierter Polymerpartikel: Einfluss der Zutropfrate des Fällungsreagenz und die Rolle der funktionellen Gruppe 99

2.4.4 Modell der kolloidalen Stabilisierung 104

2.4.5 Immobilisierung von frühen Stadien der Nukleation 106

2.4.6 Physikalische und chemische Eigenschaften der Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel 111

2.4.7 Zusammenfassung 119

2.5 Metallchalkogenid/Polymer-Hybridnanopartikel: Lumineszente CdS/Polymer-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern 121

2.5.1 Phosphatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel mit Magnetitkern 121

2.5.2 Herstellung multifunktionaler Hybridpartikel: Nachweis der Oberflächenkristallisation von CdS 124

2.5.3 Magnetische und optische Eigenschaften der CdS-Hybridpartikel mit Magnetit-Kern 128

2.5.4 Zusammenfassung 130

3. EXPERIMENTELLER TEIL 133

3.1 Synthese von grenzflächenaktiven Monomeren 133

3.1.1 Synthese von *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure 133

3.1.2 Synthese von 11-Bromoundecylmethacrylat (1) 134

3.1.3 Synthese von 11-(Diethoxyphosphoryl)-undecylmethacrylat (2) 134

3.1.4 Synthese von 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphonsäure (RPO_3H_2) 135

3.1.5 Synthese von 11-Bromoundecyldiethylphosphat (4) 135

3.1.6 Synthese von 11-((Diethoxyphosphoryl)oxy)undecyl-methacrylat (5) 136

3.1.7 Synthese von 11-(Methacryloyloxy)undecylphosphorsäure (RPO_4H_2) 137

3.2 Synthese von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 138

3.2.1 Synthese von carboxylfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 138

3.2.2 Synthese von phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln . 139

3.2.3 Synthese von sulfatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 139

3.2.4 Synthese von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln mit Magnetitkern 139

3.3 Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln 141
3.3.1 Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln aus wässrigem Medium 141
3.3.2 Synthese von Zinkoxid/Polymer-Hybridnanopartikeln aus alkoholischer Lösung 142
3.3.3 Synthese von Eisen(III)-oxid/Polymer-Hybridnanopartikeln in 2-Propanol.....142
3.3.4 Bestimmung der Komplexierungseffizienz von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 142

3.4 Synthese von CdS/Polymer-Hybridnanopartikeln mit magnetischem Kern 143

3.5 Synthese von Metalloxidnanopartikeln und Durchführung von Mischungsexperimenten 144
3.5.1 Synthese von Magnetit-Nanopartikeln 144
3.5.2 Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln.....144
3.5.3 Synthese von ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikeln 144
3.5.4 Mischung von Metalloxid-Nanopartikeln mit phosphonatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 145

3.6 Photokatalytische, oxidative Zersetzung von Rhodamin B 146
3.6.1 Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B in Gegenwart von Cer(IV)-oxid-Hybridnanopartikeln.....146
3.6.2 Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B mit kommerziellem Cer(IV)-oxid 146
3.6.3 Kontrollversuche: Stabilität von Rhodamin B unter UV-Licht-Bestrahlung.....146

3.7 Koagulation und Redispergierung von carboxylfunktionalisierten Partikeln 147

3.8 Aufreinigung, Probenvorbereitung und Messmethoden.....149
3.8.1 Aufreinigung der Proben durch Chromatographie.....149
3.8.2 Reinigung der Partikeldispersionen über Zentrifugations-Dialyse oder Zentrifugations-Filtration 149
3.8.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) 150
3.8.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie).....150
3.8.5 Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (MALDI-TOF MS) 150
3.8.6 CMC-Bestimmung über isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) 151
3.8.7 Dynamische Lichtstreuung (DLS) 152
3.8.8 Bestimmung des Feststoffgehalts von Latexdispersionen 152
3.8.9 Bestimmung der Oberflächenladung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln 152
3.8.10 Messungen des Zeta-Potentials (ζ) von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln und Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln.....153
3.8.11 Messungen der spezifischen Oberfläche von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln und Metalloxid/Polymer-Hybridpartikeln.....153
3.8.12 Thermogravimetrische Analyse (TGA) 153
3.8.13 Röntgenbeugung (XRD) 154
3.8.14 Messung von Photolumineszenz-Emissions- und Anregungs-Spektren 154
3.8.15 Messung der Magnetisierung von Fe_3O_4-Hybridnanopartikeln.....154
3.8.16 Elektronenmikroskopie 155

4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 156

5. SUMMARY 159

6. ANHANG 161

6.1 Ölsäurestabilisierte Magnetitpartikel 161

6.2 TGA-Kurven 162

6.3 PXRD-Kurvenanpassung und berechnete Fehler 162

6.4 Materialien 164

7. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS UND SYMBOLE 165

Abkürzungen 165

Symbole 166

8. LITERATUR 167

DANKSAGUNG 175

LEBENSLAUF 177

VERÖFFENTLICHUNGEN 178

ERKLÄRUNG 181

Motivation und Struktur der Dissertation

Die Natur bietet zahlreiche Beispiele, in denen unterschiedliche Eigenschaften und Funktionalitäten kombiniert werden, um Hybridmaterialien mit einzigartigen Eigenschaften zu erzeugen. Beim Aufbau dieser Kompositmaterialien sind dabei häufig anorganische sowie organische Komponenten beteiligt. Das menschliche Skelett, welches aus Hydroxylapatit, Kollagen und Proteoglykanen sowie aus nicht kollagenbasierten Proteinen aufgebaut ist, veranschaulicht hervorragend, wie anorganische sowie organische Bestandteile zu einem Hybridmaterial vereint werden.[1] Auch bei den vermeintlich einfachen Lebensformen wie den Mikroorganismen lassen sich faszinierende Exemplare finden, die Hybridsysteme darstellen. So sind z.B. magnetotaktische Bakterien in der Lage, superparamagnetische Magnetit (Fe_3O_4)- oder Greigitkristalle (Fe_3S_4) im Zellinneren zu bilden, mit deren Hilfe sie sich entlang des magnetischen Felds der Erde ausrichten.[2] Solche Kreationen der Natur stellen die Inspiration von Erfindern und Wissenschaftlern dar und motivieren, die Kombination von verschiedenen anorganischen mit organischen Materialen zu untersuchen.

Bereits vor 500000 Jahren fertigten Urmenschen Speere, die aus einem langen Holzschaft bestanden, an dem eine Spitze aus Stein angebracht war.[3] In diesen Werkzeugen wurden die Vorteile des Holzes, wie die Elastizität und das geringe Gewicht, mit der Härte der Steinspitze kombiniert. Somit stellt der Speer eines der ersten von Menschen erschaffenen Hybridsysteme dar, der die Eigenschaften von organischen und anorganischen Komponenten vereint. Heutzutage sind Hybridmaterialien aus diversen industriellen Einsatzgebieten wie dem Leichtbau von Kraftfahrzeugen[4] und der Herstellung von Farben und Lacken[5] nicht wegzudenken.

In der Materialwissenschaft stellt die Synthese von Hybridmaterialien, insbesondere im nanometrischen Größenbereich, eine große Herausforderung dar. Die so genannten Hybridnanopartikel versprechen dabei eine Vielzahl an potentiellen Anwendungsmöglichkeiten bei der Umwandlung von Solarenergie,[6] Wirkstoffvermittlung, Krebstherapie[7] und Katalyse[8] sowie für bildgebende Verfahren.[9] Aufgrund der Vielfalt an unterschiedlichen Eigenschaften werden Metallchalkogenide, insbesondere Metalloxide, häufig als anorganische Komponente zur Herstellung von Hybridpartikeln eingesetzt. Neben halbleitenden Eigenschaften können Metallchalkogenide magnetisch oder lumineszent sein und können auch zur Katalyse von diversen organischen und photochemischen Reaktionen verwendet werden. Die Bildung von Polymerpartikeln, die mit anorganischen Materialien wie z.B. Metalloxiden modifiziert sind, ist besonders attraktiv, da die einfache Handhabung und Verarbeitung der Polymerpartikel mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der anorganischen Komponente in einem Hybridpartikel vereint werden.

Oberflächenfunktionalisierte Polymernanopartikel werden häufig als Trägerpartikel zur Herstellung von anorganisch-organischen Hybridpartikeln verwendet, da sie mit

einfachen, konventionellen Methoden wie der Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation hergestellt werden können.[10] Die Oberflächenfunktionalisierung wird dabei typischerweise durch die Zugabe eines Comonomers eingebracht und kann durch diese leicht variiert werden. Die Bildung von Hybridnanopartikeln, bei denen die anorganische Komponente auf der Oberfläche der Polymerpartikel fixiert ist, kann über vier unterschiedliche Herstellungsverfahren realisiert werden: Pickering-Emulsion, Heterokoagulation, Kupplung der anorganischen Partikel mit den Polymerpartikeln und Oberflächenkristallisation (Abbildung 1).[11]

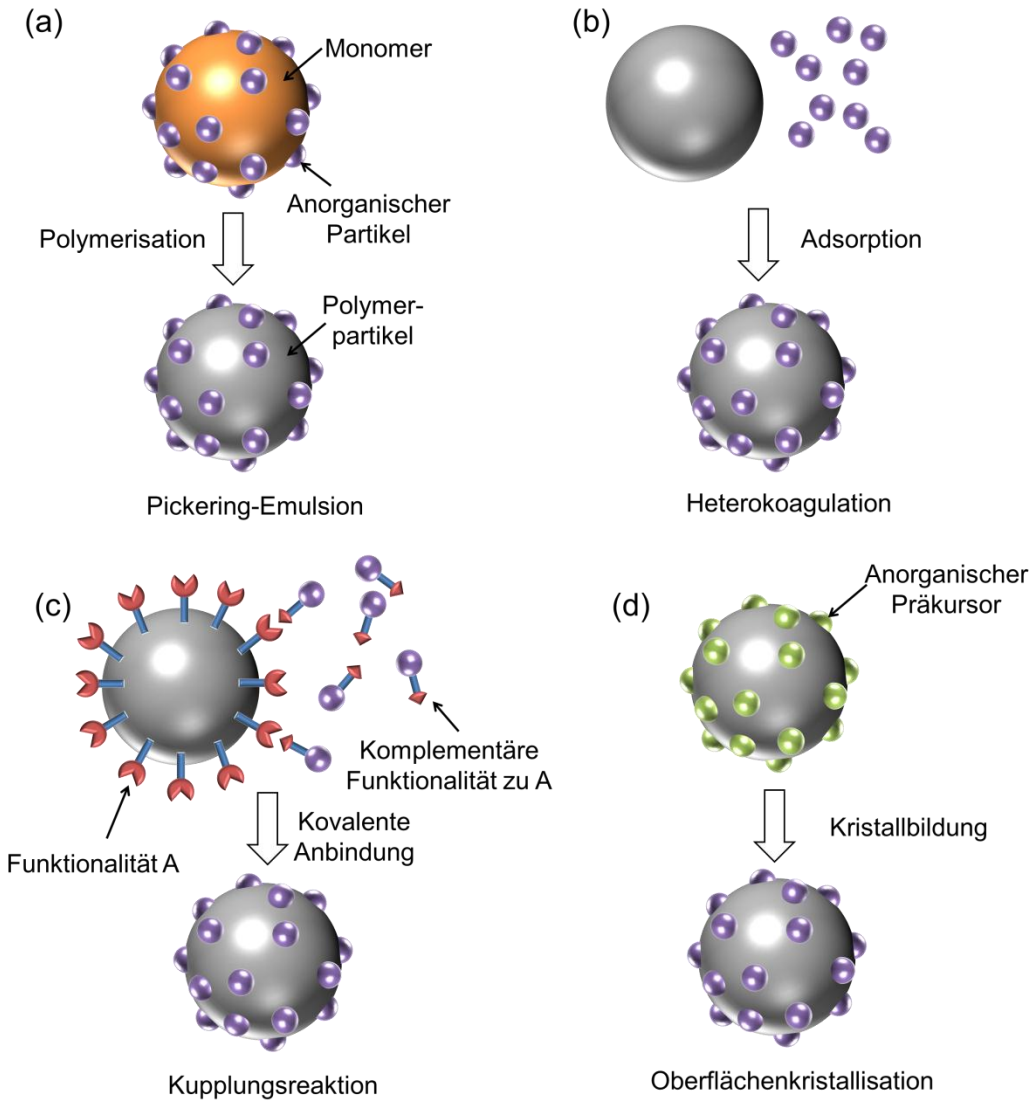


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Mechanismen, mit deren Hilfe Polymerpartikel an ihrer Oberfläche mit anorganischen Stoffen modifiziert werden können: (a) Pickering-Emulsion, (b) Heterokoagulation, (c) Kupplungsreaktion und (d) Oberflächenkristallisation.

Bei der Pickering-Emulsion (Abbildung 1a) stabilisieren anorganische Kolloide die Monomertröpfchen während der Emulsionspolymerisation und befinden sich am Ende des Polymerisationsprozesses auf der Oberfläche der Polymerpartikel. Trotz der einfachen Durchführung der Pickering-Emulsion birgt die Herstellung der stabilisierenden anorganischen Kolloide Schwierigkeiten. Die Kolloide müssen zum einen in einem nanometrischen Größenbereich hergestellt werden, damit sie sich zur Stabilisierung der

Emulsion eignen und zum anderen müssen die Kolloide so beschaffen sein, dass ihre Benetzbarkeit von Öl- und wässriger Phase eine Pickering-Emulsion ermöglichen. Diese Bedingungen bedeuten einen hohen Aufwand bei der Herstellung der anorganischen Kolloide, was die Anzahl der anorganischen Systeme limitiert.

Eine andere Möglichkeit anorganisch-organische Hybridpartikel zu erzeugen, ist die Heterokoagulation (Abbildung 1b) von anorganischen Kolloiden und Polymerpartikeln. Bei dieser Variante müssen sowohl die Oberfläche der Polymerpartikel als auch der anorganischen Partikel so funktionalisiert sein, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen beiden Kolloidsorten besteht und die Adsorption der anorganischen Partikel auf der Oberfläche der Polymerkolloide erfolgen kann.

Die Kupplung der anorganischen Kolloide mit den Polymerpartikeln stellt die dritte Möglichkeit der Hybridpartikelherstellung dar (Abbildung 1c). Diese Methode bietet zwar die größte Kontrolle der Eigenschaften der sowohl anorganischen als auch organischen Kolloide, da beide Komponenten separat hergestellt werden müssen, jedoch bringen diese Prozesse einen hohen synthetischen Aufwand mit sich. Die organischen und anorganischen Kolloide müssen dabei postsynthetisch an der Oberfläche funktionalisiert und anschließend mit einer Kupplungsreaktion kovalent miteinander verbunden werden. Diese Vorgänge beinhalten zahlreiche Synthese- und Reinigungsschritte.[12] Des Weiteren stellt der Nachweis der erfolgten Kupplungsreaktion eine Herausforderung für sich dar.

Die *In-situ*-Kristallisation (Abbildung 1d) der anorganischen Komponente auf der Oberfläche der Polymerpartikel ist eine elegante Variante, anorganisch-organische Hybridnanopartikel zu synthetisieren, da die Oberflächenkristallisation in erster Linie von der Beschaffenheit bzw. Funktionalisierung der Polymerpartikeloberfläche abhängt. Bei diesem Prozess ist die Funktionalisierung für die Komplexierung des anorganischen Präkursors verantwortlich und ermöglicht die Nukleation des anorganischen Materials auf der Polymerpartikeloberfläche. Bei einer geeigneten Oberflächenfunktionalisierung kann dabei eine große Vielfalt an anorganischen Materialien auf der Polymerpartikeloberfläche kristallisiert werden.[10] Die Anwesenheit eines Tensids, das nach einer Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation in der Partikeldispersion vorhanden ist, kann sich jedoch störend auf die Kristallbildung auf der Partikeloberfläche auswirken. Um diesen Nachteil zu umgehen, können grenzflächenaktive Monomere, sogenannte Surfmere, eingesetzt werden, um die Polymerpartikel gleichzeitig zu stabilisieren und zu funktionalisieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Polymerpartikelsystem zu entwickeln, das leicht aufgereinigt und vielfältig mit Metallchalkogeniden an der Partikeloberfläche mit der Methode der Oberflächenkristallisation modifiziert werden kann. Dabei soll der Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Nukleation der Metallchalkogenide auf der Oberfläche der Polymerpartikel untersucht werden. Außerdem soll analysiert werden, wie sich andere Faktoren, wie z.B. die Kinetik, mit der die Metalloxide gebildet werden, auf die Kristallisation der Metallchalkogenide auswirken. Weiterhin wird ein Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie die potentiellen Anwendungen der hergestellten Metallchalkogenid/Polymer-Hybridpartikel gegeben.

Als Ansatz zur Polymerpartikelherstellung wurde die surfmerstabilisierte Miniemulsionspolymerisation gewählt. Dazu wurden unterschiedliche Surfmere synthetisiert, die zur Funktionalisierung der Polymerpartikel verwendet wurden. Mit Hilfe der oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikel wurden im Anschluss Metallchalkogenid/Polymer-Hybridpartikel hergestellt und analysiert.

Die Dissertation ist wie folgt gegliedert. Zunächst werden im theoretischen Teil die Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. Dies beinhaltet einen Überblick über Surfmere sowie den allgemeinen Aufbau und die Funktion von Tensiden. Des Weiteren werden die Methoden zur Kolloidherstellung erläutert. Außerdem wird die Theorie der Kristallisation erörtert und erklärt, wie sich Fremdoberflächen auf die Nukleation von kristallinen Festkörpern auswirken. Weiterhin werden die eingesetzten Metallchalkogenide vorgestellt und die relevanten Analysemethoden beschrieben.

Im anschließenden Kapitel werden die Ergebnisse der Dissertation diskutiert. Dieser Teil ist dabei in fünf Abschnitte unterteilt. In den ersten zwei Abschnitten werden zunächst die synthetisierten Surfmere vorgestellt, sowie ihr Einsatz bei der surfmerstabilisierten Miniemulsionspolymerisation beschrieben. Im dritten Abschnitt wird gezeigt, wie Surfmere zur Herstellung von CO_2-schaltbaren Polymerpartikeln eingesetzt werden können. Der vierte Abschnitt stellt den Kern der Dissertation dar und präsentiert die Bildung von drei unterschiedlichen Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel. Dabei legt der Abschnitt den Grundstein zum Verständnis der Nukleation und Kristallisation auf oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln. Der fünfte Abschnitt basiert auf den Erkenntnissen des vorhergehenden Abschnitts und demonstriert die Synthese von multifunktionellen Cadmiumsulfid/Polymer-Hybridnanopartikeln mit superparamagnetischem Kern.

Im experimentellen Teil wird die Durchführung aller Versuche genau beschrieben. Abschließend wird eine Zusammenfassung aller Ergebnisse präsentiert und ein Ausblick für zukünftige potentielle Anwendungen und Experimente gegeben.

1. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. Das Kapitel ist dabei in einen Abschnitt über Kolloidchemie und einen Abschnitt über die Theorie der Kristallisation unterteilt. Des Weiteren werden die eingesetzten Metalloxidsysteme sowie Cadmiumsulfid beschrieben. Abschließend werden die relevanten Analysemethoden erklärt.

1.1 Methoden zur Kolloidherstellung

Für die Herstellung von Polymerkolloiden – sogenannten Latexpartikeln – haben sich seit einigen Jahren unterschiedliche Techniken der Heterophasenpolymerisation etabliert. Dazu zählen die Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation sowie die Suspensionspolymerisation.

Der Begriff Latex wurde ursprünglich als Bezeichnung für den Milchsaft (*Chylus*) von Pflanzen wie z.B. dem Kautschukbaum (*Hevea Brasiliensis*) verwendet, der bei Anschneiden des Pflanzengewebes als milchiges Sekret austritt. Im Jahr 1909 patentierte Friedrich (Fritz) Hofmann das Verfahren zur Herstellung von Synthesekautschuk (Methyl-Kautschuk) aus Methylbutadien.[13] Die Herstellung von Kunstlatex und die damit zusammenhängende Gummiherstellung gewann während des Ersten Weltkriegs in Deutschland stark an Bedeutung, da der Zugang zu natürlichen Latexvorkommen abgeschnitten war. Dies führte zum Meilenstein auf dem Gebiet der künstlichen Kautschuksynthese. Luther, Heuck und Duisburg entwickelten 1927 die erste erfolgreiche Heterophasenpolymerisation, die den Einsatz von zugleich einem Emulgator (Tensid) und einem Katalysator bei der Polymerisation von Butadien-Kohlenwasserstoffen vorsieht.[14, 15] Damit war die erste Emulsionspolymerisation geboren.

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Emulsionspolymerisation als eine leistungsfähige Methode mit einer hohen Bandbreite an Anwendungen erwiesen, die nicht nur bei der Gummiherstellung, sondern auch in Farben, Klebstoffen, Beschichtungen, Zement und in vielen Bereichen der Medizin, z.B. in der Diagnose oder beim Wirkstofftransport, Verwendung findet. Es ist viel Energie in die Erforschung der Emulsionspolymerisation investiert worden, wie sich auch in der großen Anzahl an Büchern[16-19] und wissenschaftlichen Artikeln[20-24] zeigt. Andere Techniken und Methoden der Kolloidherstellung - insbesondere die der Miniemulsionspolymerisation – gewinnen jedoch immer mehr an Bedeutung.

Das Verfahren der Miniemulsionspolymerisation, welches 1973[25] zum ersten Mal vorgestellt wurde, hat im Vergleich zu anderen Methoden der Kolloidherstellung den Vorteil, dass wasserlösliche Stoffe in Polymerpartikel eingebaut[26, 27] bzw. in Polymerkapseln eingeschlossen[28, 29] werden können. Dabei bleibt die anfängliche Zusammensetzung in Form von voneinander unabhängigen Nanoreaktoren während des Polymerisationsprozesses erhalten. Polymerkolloide im Nanometermaßstab können mit der Mi-

niemulsionspolymerisation leichter hergestellt werden als durch Emulsionspolymerisation und sind noch dazu zeitlich länger stabil. Weiterhin wird im Vergleich zur Mikroemulsion bei der Miniemulsion weit weniger Tensid für die Kolloidherstellung benötigt, was von großem Vorteil für spätere Anwendungen sein kann. Die Miniemulsionspolymerisation ermöglicht es, einheitliche Polymerpartikel herzustellen, bei denen sich die Parameter wie Teilchengröße sowie Oberflächenladung leicht variieren lassen und erzeugt somit ideale Modellsysteme für die Untersuchung von Kolloid-Theorien.

Obwohl die Tensidkonzentration bei der Miniemulsionspolymerisation gering ist, kann sich der Einsatz von Tensiden dennoch als Problem erweisen. Tenside weisen eine Mobilität zwischen den verschiedenen Grenzflächen eines Systems auf, was zu einer Destabilisierung[30, 31] der Dispersion und weiter zu Filmbildung[30, 32] (Akkumulation) führen kann. Zudem ist der Aspekt der Umweltverträglichkeit nicht außer Acht zu lassen, der mit dem Einsatz von Tensiden verknüpft ist. Diese geraten durch Abwasser in den Kreislauf der Natur und können toxisch wirken.[33, 34] Im Bereich der Detergenzien hat sich durch Einsatz von bioabbaubaren Tensiden das Umweltbild stark verbessert und die Schaumbildung in Flüssen, die in der Vergangenheit öffentliches Aufsehen erregte, konnte vermieden werden.[35]

In materialorientierten Anwendungen der Dispersionen ist der Einsatz von bioabbaubaren Tensiden nicht möglich, da dies zur Zersetzung der erzeugten Dispersion führen kann, wodurch sich deren Eigenschaften sowie Zusammensetzung ändern würden. In den letzten Jahren haben sich einige Forschungsgruppen damit beschäftigt, den Einsatz von Tensiden zu reduzieren oder gar zu vermeiden, um Kolloiddispersionen zu erzielen, die langzeitstabil sind. Die Funktionalisierung der Partikeloberfläche sollte bei der tensidfreien Kolloidherstellung auch nicht außer Acht gelassen werden, da sie oftmals über das Einsatzgebiet der Latexdispersion entscheidet. Häufig werden funktionalisierte, wasserlösliche Comonomere bei der Miniemulsionspolymerisation verwendet, die die Latexpartikel zusätzlich stabilisieren sollen. Der Einsatz von Comonomeren kann jedoch die Verwendung von Tensiden nicht vollständig ausschließen und birgt in sich das Problem der Bildung von wasserlöslichen Polymeren.[36-39] Um den Einsatz von Comonomeren zu vermeiden und die Tensidmobilität zu unterdrücken, wird seit einiger Zeit die Verwendung von reaktiven Tensiden bzw. grenzflächenaktiven Monomeren - sogenannten Surfmeren - untersucht.[30, 31, 33] Durch speziell entwickelte, grenzflächenaktive Monomere kann die Tensidmobilität durch den Einbau (Polymerisation) des reaktiven Tensids in den Partikel verhindert und die Partikeloberfläche gezielt funktionalisiert werden.

In dieser Doktorarbeit wurden oberflächenfunktionalisierte Polymerpartikel durch freie radikalische Miniemulsions- sowie Emulsionspolymerisation hergestellt. In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der beiden Emulsionsarten erklärt und es wird gezeigt, wie Stabilisierung erzeugt und die Polymerisation initiiert wird.

1.1.1 Polymerisation in Heterophase[40, 41]

Im Allgemeinen ist eine Emulsion ein System, das aus einer flüssigen, in Tröpfchen dispergierten Phase (disperse Phase) und einer anderen, nicht mischbaren flüssigen Phase (kontinuierliche Phase) besteht. Bei der direkten Emulsion ist die disperse Phase ein

organisches Medium (z.B. Öl) und die kontinuierliche Phase ein wässriges Medium. Diese Emulsionsart wird als Öl-in-Wasser-(O/W)-Emulsion bezeichnet. Im Fall der inversen Emulsion sind die Phasen entgegengesetzt zur direkten Emulsion, d.h. die disperse Phase ist wässrig und die kontinuierliche Phase ist organisch (Öl). Inverse Emulsionen werden auch als Wasser-in-Öl-(W/O-)Emulsionen bezeichnet.

Bildet ein polymerisierbares Monomer die Tröpfchen der dispersen Phase, kommt es, wenn die Polymerisationsbedingungen erfüllt werden, zur Polymerisation. Die (O/W)-Emulsionspolymerisation wird dabei in drei unterschiedliche Typen eingeteilt: Makroemulsion (oder auch nur Emulsion genannt), Miniemulsion und Mikroemulsion. Der Hauptunterschied liegt dabei in der Stabilisierungsart der dispergierten Tröpfchen.

Im Folgenden werden die Prozesse der direkten Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation erläutert.

1.1.2 Emulsionspolymerisation

Im Gegensatz zur Miniemulsionspolymerisation handelt es sich bei der klassischen Emulsionspolymerisation, die auch Makroemulsionspolymerisation genannt wird, um einen komplett diffusionsgesteuerten Prozess. Bei einer direkten Emulsionspolymerisation wird das Monomer durch die Zugabe eines Tensids in der wässrigen Phase kinetisch stabilisiert. Dabei bilden sich große Monomertröpfchen mit einer Größe von ca. 1 µm.[41] Das Tensid bildet oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration Kugelmizellen, in deren lipophobes Innere das Monomer durch Diffusion eindringt und solubilisiert wird. Leere Mizellen haben eine Größe von 3.5–5 nm und wachsen im gequollenen Zustand um etwa 1 nm an.[41, 42] Zur Initiierung der Polymerisation werden typischerweise wasserlösliche Initiatoren wie z.B. Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) eingesetzt.

In Abbildung 1.1 wird schematisch der Verlauf der Emulsionspolymerisation dargestellt.

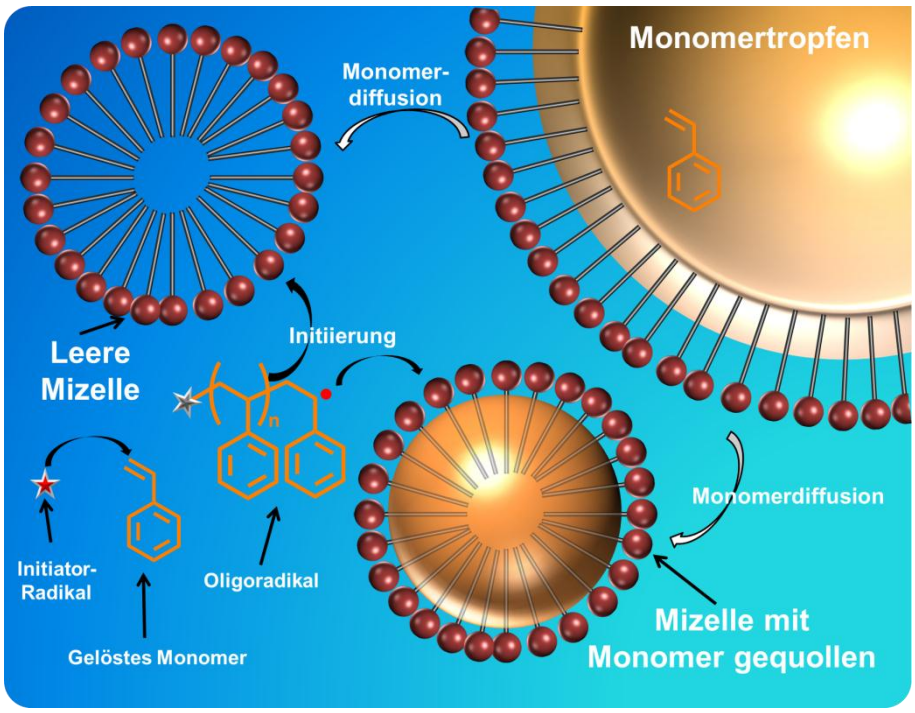


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation.[41]

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt in der wässrigen Phase, in der der Initiator zerfällt und mit dem Monomer reagiert, das in geringen Mengen gelöst ist. Dabei entsteht zunächst ein Monomerradikal, das mit anderen gelösten Monomeren reagiert. Das auf diese Weise entstandene Oligoradikal wird durch jede zugefügte Monomereinheit hydrophober. Aufgrund der zunehmenden Hydrophobie diffundieren die Oligoradikale in leere oder mit Monomer gequollene Mizellen, in denen die Partikelnukleation stattfindet. Die Partikelnukleation im Monomertröpfchen spielt nur eine untergeordnete Rolle, da die Mizellen in wesentlich höherer Anzahl (Faktor ≈ 10^6–10^7) vorhanden sind.[41] Das durch den Polymerisationsprozess verbrauchte Monomer wird durch Diffusion aus den Monomertröpfchen nachgeliefert, bis das gesamte Monomer verbraucht ist.

1.1.3 Miniemulsionspolymerisation

Bei der Miniemulsion handelt es sich um ein Heterophasensystem, das aus zwei nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen besteht und von El-Aasser, Ugelstad und Vanderho im Jahr 1973 veröffentlicht wurde.[25] Die disperse Phase ist dabei in Form von homogen verteilten Tröpfchen im Größenbereich von 50–500 nm in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Die Bildung der kleinen Tröpfchen ist mit einer starken Vergrößerung der Öl-Wasser-Grenzfläche verbunden. Deswegen werden große Scherkräfte benötigt, die durch Ultraschall-[43], Mikrofluidizer[44] oder Hochdruckhomogenisatoren[45] aufgebracht werden können, um diese Grenzfläche zu generieren.

Da Miniemulsionen thermodynamisch instabil sind, müssen sie kritisch stabilisiert werden, um eine Entmischung zu verhindern. Zur Stabilisierung werden ein Tensid sowie ein zusätzliches osmotisches Reagenz eingesetzt. Bei direkten Miniemulsionen werden als osmotische Reagenzien langkettige Alkane (z.B. *n*-Hexadecan) oder Alkohole (z.B. *n*-Hexadecan-1-ol) verwendet.[46, 47] Das osmotische Reagenz wird im Fall einer (O/W)-Miniemulsion oft als Ultrahydrophob bezeichnet, und stellt per Definition die Komponente dar, die am schlechtesten in der wässrigen Phase löslich ist. Im Vergleich zur Makroemulsion sind die gebildeten Tröpfchen in einer Zeitspanne von Tagen bis hin zu Monaten stabil.[19]

Es treten zwei Prozesse auf, die zur Phasenseparation einer nicht stabilisierten Miniemulsion führen. Zum einen kommt es zur Koaleszenz, unter der man die Kollision und das daraus resultierende Zusammenfließen von Tröpfchen aufgrund Brownscher Molekularbewegung versteht (Abbildung 1.2 Pfad I). Das Zusammenfließen führt zur Reduzierung des O/W-Kontaktwinkels und somit zur Verringerung der Grenzflächenspannung. Die Koaleszenz von Tröpfchen wird durch die Verwendung von Tensiden verhindert, die durch Ausbildung einer ionischen Doppelschicht oder/und sterischen Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 1.2.1) zu einer Abstoßung der Tröpfchen führen (Abbildung 1.2 Pfad II). Bezüglich der Koaleszenz bei Minemulsionspolymerisationen haben neueste Untersuchungen mit Hilfe der Zweifarben-Fluoreszenz-Kreuzkorrelations-Spektroskopie von Schaeffel *et al.*[48] gezeigt, dass die Koaleszenz bei der Miniemulsionspolymerisation von Styrol eine untergeordnete Rolle spielt.

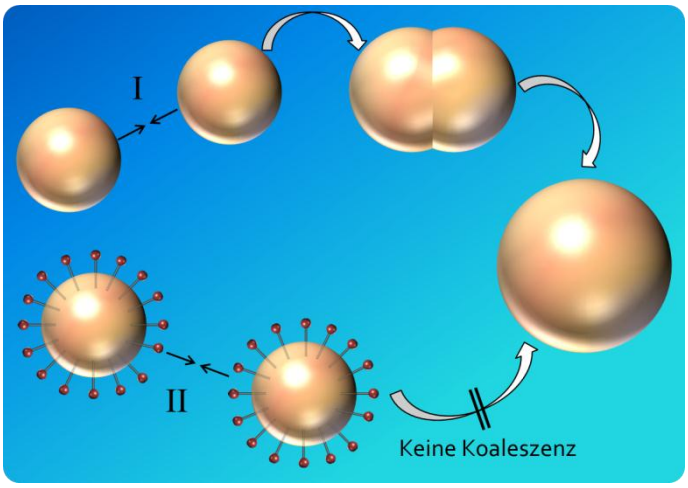


Abbildung 1.2. Schematische Darstellung des Koaleszenz-Verhaltens von Tröpfchen ohne Tensid (I) und mit Tensid (II).

Der zweite Prozess, der zur Destabilisierung einer Miniemulsion führt, ist die Ostwald-Reifung. Unter Ostwald-Reifung versteht man die Massendiffusion der dispersen Phase durch die kontinuierliche Phase. Dabei wachsen große Tröpfchen auf Kosten von kleinen (Abbildung 1.3 Pfad I). Die Triebkraft für die Diffusion ist der höhere Laplace-Druck p_L der kleineren Tröpfchen. Der Laplace-Druck beschreibt die Differenz zwischen Druck innerhalb und außerhalb der Tröpfchen und ist vom Tröpfchenradius r sowie der Grenzflächenspannung $\gamma_{O/W}$ abhängig:[49]

$$p_L = \frac{2\gamma_{O/W}}{r} \tag{1.1}$$

Aus Gleichung (1.1) wird ersichtlich, dass ein kleiner Tröpfchenradius, bedingt durch die stärkere Oberflächenkrümmung, zu einem hohen Laplace-Druck im Inneren der Tröpfchen führt. Dadurch wird die Diffusion der dispersen Phase von kleinen Tröpfchen zu großen Tröpfchen begünstigt. Das Wachstum der größeren Tröpfchen führt zur Vergrößerung des Tröpfchenradius, wodurch der Laplace-Druck verringert wird. Das Ausmaß der Ostwald-Reifung wird durch die Löslichkeit der Komponenten, der Tröpfchengröße und insbesondere der Polydispersität der Tröpfchen bestimmt. Um die Ostwaldreifung zu unterdrücken, wird bei der Miniemulsion, wie bereits zuvor erwähnt, ein osmotisches Reagenz eingesetzt (Abbildung 1.3 Pfad II). Dadurch wird ein dem Laplace-Druck entgegengesetzt wirkender Druck – der osmotische Druck Π – aufgebaut, der durch Gleichung (1.2) beschrieben werden kann:

$$\Pi = cRT \tag{1.2}$$

Der osmotische Druck hängt bei konstanter Temperatur T (mit R als idealer Gaskonstante) von der Konzentration c des osmotischen Reagenzes ab, wobei mindestens ein molares Verhältnis 1 : 250 von Ultrahydrophob zu Monomer benötigt wird.[49] Während der Homogenisierung stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem $p_L = \Pi$ gilt.

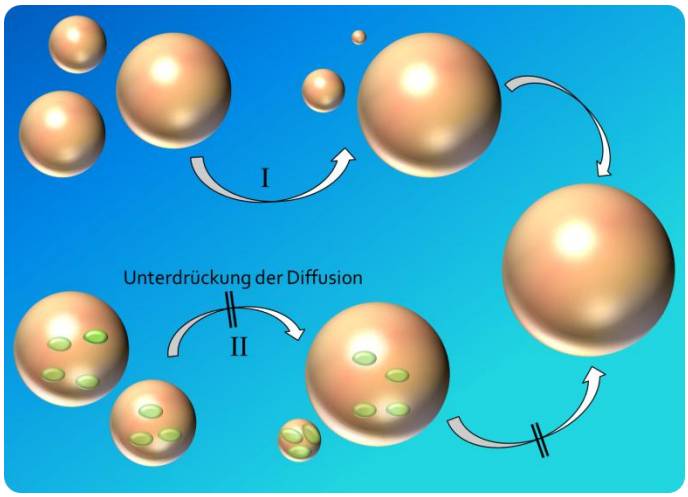


Abbildung 1.3. Schematische Darstellung der Ostwald-Reifung. Bei Verlauf (I) diffundiert Öl aus den kleineren Tröpfchen in das größere Tröpfchen, wobei große Tröpfchen zugunsten von kleinen wachsen. In Verlauf (II) findet aufgrund des osmotischen Reagenzes (grün) keine Diffusion statt.

Die direkte Miniemulsionspolymerisation stellt ein probates Mittel zur Synthese von Polymerkolloiden dar. Als disperse Phase werden häufig radikalisch polymerisierbare Monomere eingesetzt, die durch Zugabe eines Radikalstarters polymerisiert werden können. Aufgrund der kritischen Stabilisierung der Miniemulsion kommt es während des Polymerisationsprozess zu keiner Nettodiffusion zwischen den Monomertröpfchen, weshalb die hergestellten Partikel im Idealfall das Abbild der vorhergehenden Tröpfchen bezüglich Größe und Form darstellen.[47] Jedes Monomertröpfchen stellt während der Polymerisation einen individuellen Reaktionsort dar, weshalb auch von Nanoreaktorprinzip gesprochen wird. Dies ist ein grundlegender Unterschied zur Makroemulsionspolymerisation, bei der die Diffusion ein elementarer Prozess ist (vgl. Abschnitt 1.1.2).

Die Herstellung von Polymerkolloiden über direkte Miniemulsionspolymerisation wird in Abbildung 1.4 schematisch dargestellt und wird anhand der Polymerisation von Styrol mit 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59) als öllöslichem Initiator erläutert.

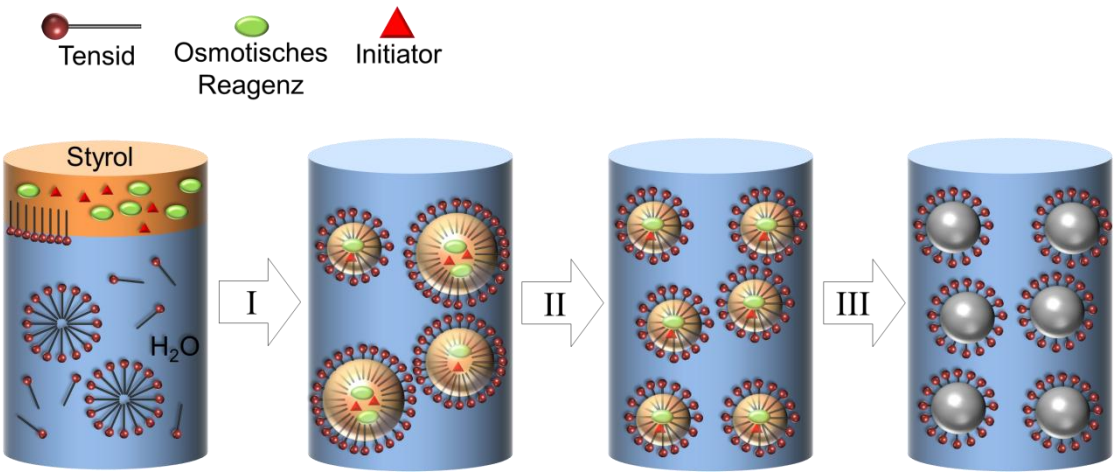


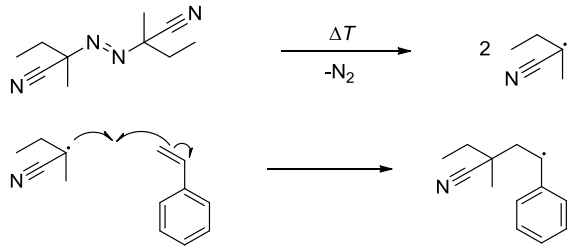
Abbildung 1.4. Schematische Darstellung einer direkten Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit dem Schritt der Präemulgierung (I), Homogenisierung mit Ultraschall (II) und dem Polymerisationsschritt (III).

Das Zweiphasensystem setzt sich zusammen aus der wässrigen Phase mit gelöstem Tensid und der dispersen Phase bestehend aus dem Monomer Styrol, dem Initiator V59 sowie einem Ultrahydrophob (z.B. Hexadecan). In Schritt (I) erfolgt die Voremulgierung,

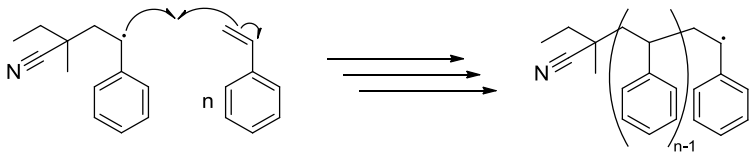
wobei eine Emulsion entsteht, bei der die Tröpfchen eine breite Größenverteilung aufweisen. Diese sogenannte Präemulsion wird in Schritt (II) mit Hilfe hoher Scherkräfte (z.B. Ultraschall) homogenisiert. Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Homogenisierung mittels Ultraschall erreicht. Bei der Homogenisierung mit Ultraschall werden durch Bildung und Zerfall von Kavitationsblasen die tensidstabilisierten Monomertröpfchen immer wieder gebrochen und neu geformt, bis nach kurzer Zeit ein System mit homogenen kleinen Tröpfchen mit einer engen Größenverteilung vorliegt. Nach dem Homogenisieren werden in Schritt (III) die Styroltröpfchen radikalisch polymerisiert. Dazu wird die homogenisierte Miniemulsion erhitzt.

Bei der Miniemulsionspolymerisation erfolgt die Partikelnukleation im Monomertröpfchen, wobei der öllösliche Initiator V59 zerfällt und Radikale entstehen, die die Polymerisation initiieren (Abbildung 1.5a). Da es sich bei V59 um einen symmetrisch aufgebauten Azo-Initiator handelt, entstehen bei thermisch induziertem Zerfall zwei gleiche Radikal-Moleküle unter Stickstoffabspaltung. Im Anschluss erfolgt das Kettenwachstum, bei dem das Monomer verbraucht wird (Abbildung 1.5b). Die Reaktion wird durch die Abbruchreaktion terminiert (Abbildung 1.5c). Dabei kann der Kettenabbruch über Rekombination, d.h. dem Zusammentreffen von zwei Polymerradikalen, oder durch Disproportionierung erfolgen.

(a) Initiatorzerfall und Initiierung



(b) Kettenwachstum



(c) Kettenabbruch

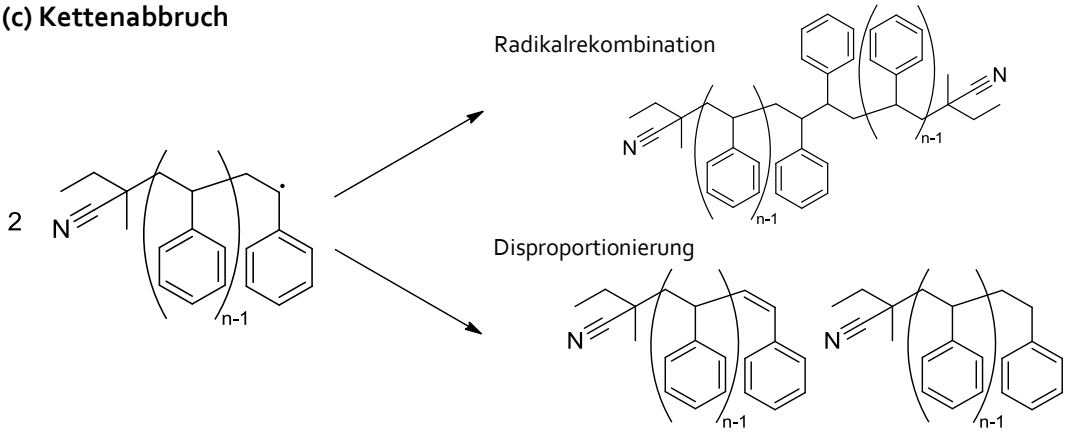


Abbildung 1.5. Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation von Styrol mit dem öllöslichen Initiator 2,2'-Azobis(2- methylbutyronitril) (V59; kommerzielle Bezeichnung) unterteilt in: Initiierung (a), Kettenwachstum (b) und Kettenabbruchreaktion (c).

1.2 Grenzflächenaktive Verbindungen

Dieser Abschnitt erläutert den strukturellen Aufbau von grenzflächenaktiven Molekülen. Außerdem wird ein Überblick über die Tensidklassifizierung bzw. die Art der Stabilisierung gegeben und das HLB-Konzept vorgestellt.

1.2.1 Tenside und ihre Stabilisierung

In einfachen Worten ausgedrückt sind Tenside (lat. *tensus* „gespannt“) Moleküle, die sich an der Grenzfläche von zwei nicht miteinander mischbaren Phasen anordnen und Adsorptionsschichten bilden. Dadurch wird die Grenzflächenspannung reduziert. In der Volumenphase kommt es zur Bildung von Mizell-Kolloiden oder lyotropen Mesophasen.* Die Eigenschaft, sich in zwei Medien von unterschiedlicher Polarität aufhalten zu können, wird als Amphiphilie (altgriechisch *amphi* „zweifach“ und *philos* „Freund“) bezeichnet. Die Bedeutung von Tensiden wird klar, wenn man die Verkaufszahlen und Umsatzmengen pro Jahr betrachtet. Im Jahr 2008 wurden allein in Deutschland 630 Kilotonnen an Wasch-, Pflege- und Reinigungsmitteln mit einem Marktwert von 4.16 Mrd. Euro verbraucht.[51]

Der schematische Aufbau eines Tensids ist in Abbildung 1.6a dargestellt und zeigt die zuvor angesprochene Amphiphilie. Das Tensid besteht dabei aus einer lipophilen (griechisch: *lípos* „Fett“) Schwanzgruppe und einer hydrophilen (griechisch: *hýdor* „Wasser“) Kopfgruppe. Der lipophile Schwanz besteht meistens aus langen Alkylketten (C_{10}–C_{20}), deren Löslichkeit in organischen Medien auf Dispersionswechselwirkungen durch induzierte Dipole sowie der Erhöhung der Entropie beruht. Im Gegensatz dazu besteht der hydrophile Kopf aus ionischen oder nichtionischen – jedoch polaren – Gruppen. Die Solvatisierung der Kopfgruppe erfolgt durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken und ionenähnlichen Doppelschichten (Keesom-Wechselwirkungen†) sowie durch Erhöhung der Entropie.[52] Die unterschiedliche Art der Solvatisierung der jeweiligen Gruppen des Tensids, die aus den verschieden wirkenden Kräften resultiert, bedingt ein unterschiedliches Verhältnis von lipophilem Schwanz zu hydrophilem Kopf. Die starken Polaritätsunterschiede der Kopf- und Schwanzgruppe ermöglichen die Anlagerung der Tenside an Grenzflächen.

Als „klassische“ Tenside sind Alkaliseifen bekannt, die durch Hydrolyse von Fetten mit Natron- bzw. Kalilaugen hergestellt werden und als entsprechende Alkali-Fettsäuresalze vorliegen. Alkaliseifen wurden bis in die 30er Jahre des 20sten Jahrhunderts verwendet.[41] In der heutigen Zeit ist eine große Zahl synthetisch hergestellter Tenside bekannt, die in anionische (Aniotenside), kationische (Katiotenside), amphotere

---

* Lyotrope Flüssigkristalle stellen den vierten Zustand von Materie dar und vereinen die Eigenschaften von kristallinen Festkörpern und normalen Flüssigkeiten und werden deshalb auch als Mesophasen bezeichnet.[50]

† Keesom-Kräfte werden auch als Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bezeichnet, die innerhalb eines Moleküls (intramolekular) oder zwischen Molekülen (intermolekular) auftreten, die einen permanenten elektrischen Dipol aufweisen. Die Stärke der Wechselwirkung ist dabei vom Abstand und der relativen Orientierung des Dipols abhängig.

oder zwitterionische (Amphotenside) und nichtionische (Niotenside) Tenside unterteilt werden und in Abbildung 1.6b dargestellt sind.

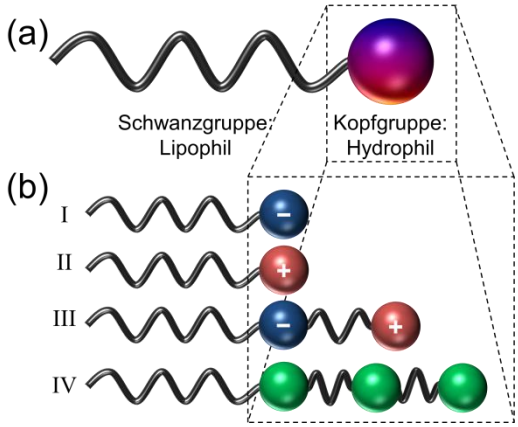


Abbildung 1.6. (a) Schematischer Aufbau eines Tensids. (b) Klassifizierung der Tenside in (I) anionisch, (II) kationisch, (III) zwitterionisch und (IV) nichtionisch.

Alkylbenzylsulfonate gehören nach der Seife (Natriumsalze von Fettsäuren) zu den wichtigsten Aniotensiden. Neben Sulfonaten und Caboxylaten sind sulfat- und phosphatfunktionalisierte Tenside von großer Bedeutung. Im Allgemeinen werden Aniotenside häufig als Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt. Bei Katiotensiden ist der lipophile Schwanz mit einer positiv geladenen stickstoffhaltigen Gruppe verbunden. Neben Ammonium und Pyridinderivaten stellen Tenside, die sich von quartären Ammoniumsalzen ableiten, die wichtigste Gruppe der kationischen Tenside dar und werden häufig als „Quats“ oder „QAV“ bezeichnet.[53] Katiotenside werden als Weichspüler und Konditionierer verwendet und in der Lebensmittelindustrie aufgrund ihrer desinfizierenden (bioziden) Wirkung als Reinigungsmittel eingesetzt.[49] Amphotere Tenside, deren wichtigste Vertreter Betaine sind, besitzen sowohl eine negativ als auch eine positiv geladene Gruppe. Die Kopfgruppe von Tensiden auf Betainbasis besteht aus einem quartären Amin und einer Carboxylfunktion. Anders als bei Zwitterionen wie z.B. Aminosäuren kann die Ladung nicht durch Protonenwanderung ausgeglichen werden. Die stabilisierende Wirkung von Amphotensiden ist weitestgehend unabhängig vom pH-Wert oder dem Härtegrad des Wassers (Calciumgehalt) und sie lassen sich gut mit anderen Tensiden kombinieren. Aufgrund ihrer geringen Toxizität und guter Hautverträglichkeit werden sie häufig in Shampoos und Geschirrspülmitteln eingesetzt.[53] Niotenside bilden in wässriger Lösung keine Ionen und sind in einem weiten pH-Bereich einsetzbar. Häufig werden Poly- bzw. Oligoethylenoxide sowie Polyole wie Glycerin als hydrophile Kopfgruppen verwendet. Neben Polyethern und Polyolen sind zuckerbasierte nichtionische Tenside (Alkylpolyglycoside) von großer Bedeutung und werden im Lebensmittel-, Kosmetik- und Pharmaziebereich eingesetzt.[49] Die Löslichkeit von Niotensiden, die auf Polyethylenoxiden basieren, ist stark temperaturabhängig. Bei Erhöhung der Temperatur werden die Ethylenoxidgruppen aufgrund der höheren thermischen Energie und der daraus resultierenden höheren Molekülbeweglichkeit schlechter hydratisiert. Ab einer bestimmten Temperatur wird das Tensid unlöslich und eine Trübung der Lösung tritt auf (Trübungspunkt „*cloud point*“).[54] Aufgrund ihrer guten Wasch- und Entfettungswirkung bei niedrigen Temperaturen sowie der niedrigen kritischen Mizellbildungskonzentration

(CMC, ***c**ritical **m**icelle **c**oncentration*) werden solche Tenside in Waschmitteln eingesetzt.[53]

Im Vergleich zu wasserlöslichen Stoffen müssen bei Tensiden die lipophilen Gruppen durch hydrophobe Solvatisierung in Lösung gebracht werden. Dies stellt aus energetischer Sicht einen „ungünstigen" Fall dar, weshalb die Tensidmoleküle Aggregate bilden. Die kritische Mizellbildungskonzentration ist ein Maß dafür, wie viel Tensid benötigt wird, um die Aggregationsbildung (Mizellenbildung) einzuleiten. Dabei tritt die Mizellenbildung, d.h. Aggregation im Volumen erst ein, wenn die Tensidkonzentration so hoch ist, dass alle vorhandenen Grenzflächen (z.B. Wasser-Luft Grenzfläche) vollständig mit Tensid angereichert (belegt) sind. Steigt die Konzentration an Tensid weiter an, so bilden sich in der Volumenphase Mizellen (sphärische Aggregate). Neben sphärischen Mizellen können sich, abhängig vom Packungsparameter, Zylindermizellen, Stäbchenmizellen, Vesikel, flexible Doppelschichten, planare Doppelschichtstrukturen und inverse Mizellen bilden.[41, 54] Welche Mizellstruktur gebildet wird, hängt nicht nur von der Geometrie des Tensids ab, sondern auch vom Molekulargewicht der Alkylkette, der Dissoziation des Gegenions sowie den physikochemischen Faktoren wie Tensidkonzentration, Elektrolytkonzentration, Temperatur, Art des Lösemittels und Druck.[41, 54]

Die Konzentrationserhöhung bewirkt z.B. zuerst die Bildung von Kugelmizellen, die sich bei weiterer Erhöhung zu Stäbchenmizellen umordnen. Eine weitere Konzentrationserhöhung führt dann zur Aggregation der Stäbchenmizellen zu hexagonal gepackten Stäbchenmizellen oder flüssigkristallinen Schichten, wodurch die Viskosität der Lösung stark zunimmt. Weitere Konzentrationserhöhung führt zur Bildung von Doppelschichten, wobei die Viskosität wieder abnimmt, da die Schichten durch einen Wasserfilm getrennt und somit frei gegen einander verschiebbar sind.

Die CMC kann durch zahlreiche Methoden ermittelt werden, da sich diverse physikalische Parameter der Lösung bei der Aggregatsbildung ändern. Eine Unstetigkeit, d.h. eine sprunghafte Änderung eines physikalischen Parameters, zeigt dabei die Bildung von Aggregaten (Abbildung 1.7a). Häufig verwendete Methoden zur Bestimmung der CMC sind Messungen der Äquivalentleitfähigkeit,[55, 56] Oberflächenspannung,[57] Dichte,[58] Lichtstreuung[59] sowie die Messung des osmotischen Drucks.[60] Neben den zuvor genannten Methoden ist es auch möglich, über substanzsparende Verfahren wie Fluoreszenzmessung[61, 62] oder isotherme Titrationskalorimetrie[63, 64] (ITC) die CMC zu ermitteln.

Bei der Bestimmung der CMC mittels ITC wird nur eine geringe Menge an Tensidlösung benötigt, weshalb der Analyt in sehr geringen Mengen eingesetzt werden kann. Dazu wird eine Tensidlösung bekannter Konzentration (typischerweise 0.1 M) zu Wasser in definierten Aliquoten titriert. Das Wasser in der Messzelle sollte dieselbe chemische Umgebung haben wie die Tensid-Lösung, d.h. der pH-Wert und die Ionenstärke (Salzgehalt) sollten gleich sein. Die Änderung des Wärmeflusses wird gegen eine Referenzzelle (meistens reines Wasser) gemessen. Die gemessene Gesamtenthalpie $\Delta H_{\text{ges.}}$ setzt sich dabei aus der Verdünnungsenthalpie $\Delta H_{\text{ver.}}$ und der Mizell-Auflösungsenthalpie $\Delta H_{\text{dem.}}$ zusammen, wie in Abbildung 1.7(b) dargestellt wird.[64, 65] Durch das Zutitrieren der Tensidlösung kommt es zur Verdünnung der Mizellen, wodurch Wärme generiert wird (exotherm). Dieser Effekt nimmt aufgrund des kleiner werdenden Konzentrations-

gradienten zwischen Titrator (Tensidlösung) und Titrand (Messzelle) ab (Abbildung 1.7b, Kreis; rot). Parallel dazu werden die im Titrator vorhandenen Mizellen bei der Titration aufgelöst, solange die Konzentration in der Messzelle unterhalb der CMC liegt (Abbildung 1.7b, Raute; schwarz). Der endotherme Prozess der Demizellierung nimmt mit zunehmender Tensidkonzentration in der Messzelle ab, bis schließlich bei Erreichen der CMC $\Delta H_{\text{dem.}}$ den Wert Null annimmt. Die Gesamtenthalpie $\Delta H_{\text{ges.}}$ (Abbildung 1.7b, Dreieck; blau) ist somit die Summe aus Verdünnungs- ($\Delta H_{\text{ver.}}$) und Demizellierungsenthalpie ($\Delta H_{\text{dem.}}$), die ein lokales Minimum bei der CMC aufweist.

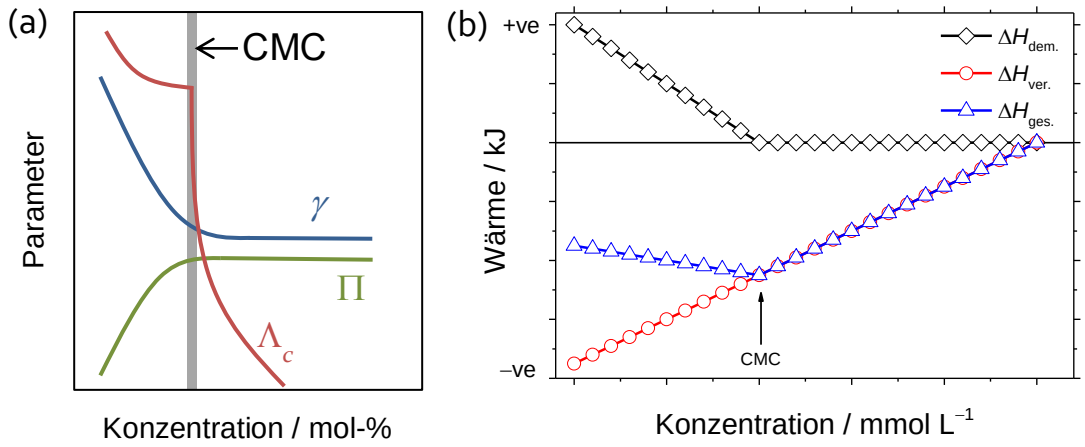


Abbildung 1.7. (a) Qualitativer Verlauf physikalisch-chemischer Parameter (Oberflächenspannung γ, osmotischer Druck Π und Äquivalenzleitfähigkeit Λ_c) in Abhängigkeit der Tensidkonzentration.[41] (b) Qualitativer Verlauf der Demizellierungsenthalpie $\Delta H_{\text{dem.}}$ (Raute; schwarz), Verdünnungsenthalpie $\Delta H_{\text{ver.}}$(Kreis; rot) und der gemessenen Gesamtenthalpie $\Delta H_{\text{ges.}}$(Dreieck; blau) in Abhängigkeit der Tensidkonzentration.

Das zuvor angesprochene Verhältnis von lipophiler Schwanzgruppe zu hydrophiler Kopfgruppe ist wichtig, da es eine Aussage darüber trifft, welches Tensid gewählt werden muss, um ein bestimmtes Zweiphasensystem zu stabilisieren. Dazu wurde von Wilder D. Bancroft eine Faustregel aufgestellt, die besagt, dass Tenside, die überwiegend hydrophil sind, eine Öl–in–Wasser–Emulsion (O/W–Emulsion) und Tenside, die vorwiegend lipophil sind, eine Wasser–in–Öl–Emulsion (W/O–Emulsion) stabilisieren.[66] Mit der Quantifizierung dieses Verhältnisses befasste sich Griffin und stellte im Jahr 1954 die empirisch gefundene Formel zur Berechnung des HLB-Werts (***h**ydrophilic-**l**ipophilic-**b**alance*) vor, die das Verhältnis der molaren Masse der hydrophilen Kopfgruppe (M_{h}) zur molaren Masse des ganzen Tensids (M) darstellt:[67]

$$\text{HLB} = 20\left(\frac{M_{\text{h}}}{M}\right) \tag{1.3}$$

Der Faktor 20 wurde dabei willkürlich gewählt und ist als Normierungsfaktor anzusehen. Mithilfe des HLB-Wertes kann festgestellt werden, für welche Anwendung ein Tensid geeignet ist (siehe Tabelle 1.1).

Die Ermittlung des HLB-Wertes nach Griffin beschränkt sich jedoch nur auf nichtionische Tenside oder genauer auf Tenside mit (Poly)-Ethylenoxid als Kopfgruppe. Eine Formel zur Ermittlung des HLB-Wertes die auch ionische Tenside einschließt, hat Davies im Jahr 1957 aufgestellt:[68]

$$\text{HLB} = 7 + \sum |H_{\text{h}}| - \sum |H_{\text{l}}| \tag{1.4}$$

Tabelle 1.1. HLB-Werte nach Griffin für unterschiedliche Anwendungen.

Anwendung	HLB-Wert
Entschäumer	0 – 3
(W/O)-Emulsion	3 – 8
Netzmittel	7 – 9
(O/W)-Emulsion	8 – 18
Waschmittel	11 – 15
Lösungsvermittler	12 – 18

Dabei stellt H_h die Zahlenwerte (empirischen Ursprungs) der hydrophilen Gruppen und H_l die der lipophilen Gruppen dar, wobei hydrophile Gruppen einen positiven und lipophile einen negativen Zahlenwert aufweisen. Damit hat nach Davies Natriumdodecylsulfat (SDS) einen HLB-Wert von 40.[68, 69] Vergleicht man den Wert mit dem maximalen HLB-Wert von 20 (nach Griffin), stellt man fest, dass der Wert 2 Mal so hoch ist. Dies heißt jedoch nicht, dass die Hydrophilie 200% höher ist, sondern verdeutlicht vielmehr die Bedeutung des Ionisationsprozesses für die Wasserlöslichkeit. Ein berechneter HLB-Wert erklärt nicht, ob bzw. wieso ein Tensid für ein bestimmtes Zweiphasengemisch geeignet ist und soll somit nur als eine erste Näherung angesehen werden. Ob ein ausgewähltes Tensid ein Zweiphasengemisch emulgieren kann oder nicht, muss dennoch experimentell überprüft werden.

Außerdem kann für ionische Tenside das Stabilisierungspotential von Dispersionen anhand der DLVO-Theorie eingeteilt werden, deren Name sich aus den Anfangsbuchstaben der Entwickler **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey und **O**verbeek ableitet.[70]

1.2.2 Reaktive Tenside

Obwohl Tenside, wie in Abschnitt (1.2.1) erwähnt, von großer Wichtigkeit für die Industrie und jeden modernen Haushalt sind, gibt es dennoch Bereiche, in denen Tenside bei der Anwendung stören. Die Tatsache, dass ein diffusionsgesteuerter Austausch von Tensiden zwischen einzelnen Kolloidpartikeln stattfindet, ermöglicht die Koagulation von Partikeln durch Störung des Austauschgleichgewichts durch z.B. starke Scherkräfte (heftiges Rühren oder Ultraschall) oder Gefriertrocknung.[31] Ein frühes Ausflocken unter starker Rührung ist z.B. im Bereich der Verarbeitung und Produktion von Bautenfarben unerwünscht.[71] Außerdem können polymere Kolloiddispersionen in Klebstoffen oder Anstrichfarben verfilmen, wodurch es durch Verdampfung der kontinuierlichen Phase (meist Wasser) zu einer Anreicherung von Tensiden kommt. Das Tensid reichert sich dabei an der Grenzfläche zur Luft an, was ein evtl. nötiges Wiederbestreichen stark erschwert.[72]

Um die Nachteile, die der Einsatz von Tensiden mit sich bringt, zu umgehen, wurden Systeme untersucht und entwickelt, die die Verwendung von Tensiden vermeiden. Dabei haben sich verschiedene Vorgehensweisen etabliert. Alle entwickelten Methoden sehen vor, dass das Tensid bzw. die stabilisierend wirkenden Gruppen kovalent an die Polymerkolloide gebunden sind. Zum einen kann das Tensid *in situ* erzeugt werden, indem geladene Initiatormoleküle (Kaliumperoxodisulfat, KPS) verwendet werden,[73] zum anderen können Ladungen durch den Einsatz von Comonomeren in einem mehrstufigen Emulsionsprozess an die sich bildenden Polymerpartikel angeknüpft werden.[74] Die Verwendung von Comonomeren kann zu einer Bildung von wasserlöslichen Hetero- bzw. Homopolymeren des Comonomers führen.[36-39] Außerdem kann dabei eine „haarige“ Oberflächenfunktionalisierung der Polymerpartikel durch eine nicht definierte Anzahl an polymerisierten Comonomeren entstehen.[38, 75] Die Kontrolle über die Partikelgröße geht bei einem tensidfreien Ansatz von Comonomeren verloren, weshalb meistens eine geringe Menge an Tensid verwendet wird.

Um die Verwendung von Tensiden ganz auszuschließen haben sich drei Klassen von reaktiven Tensiden etabliert. Eine Klasse stellen die Transurfs (abgeleitet aus den engl. Wörtern für Kettenübertragungsreagenz „*chain **trans**fer agent*“ und Oberflächenaktiver Stoff „***surf**actant*“) dar, die als Emulsionsstabilisator dienen und eine funktionelle Gruppe für die Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT-Polymerisation) besitzen. Als stabilisierende, hydrophile Gruppen sind dabei anionische Carboxylgruppen[76, 77], kationische quartäre Ammoniumsalze[78] sowie Polyethylenoxid (PEO)[79] weit verbreitet. Die carboxylfunktionalisierten Transurfs wurden als entsprechende Natriumsalze bei der Emulsionspolymerisation von *n*-Butylmethacrylat mit Styrol[76] und Methylmethacrylat[77] eingesetzt. Das PEO-funktionalisierte Transurf wurde für die Synthese von Polystyrol in Miniemulsion verwendet. Neben den Transurfs spielen Inisurfs (abgeleitet aus den engl. Wörtern ***ini**tiator* und ***surf**actant*) eine wichtige Rolle bei der tensidfreien Emulsions- bzw. Miniemulsionspolymerisation. Das Inisurf wirkt dabei gleichzeitig als Polymerisationsinitiator und Tensid. Es gibt im Grunde zwei Richtungen der Inisurf-Entwicklung: Zum einen Inisurf-Moleküle auf Basis von Azo-[80-82] und Peroxoverbindungen,[83-85] die als Initiator für die radikalische Polymerisation dienen und zum anderen Inisurfs, die an ihrem hydropho-

ben Schwanz bromterminiert und Initiator für die ***A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization* (ATRP) sind.[86-89] Neben den zuvor erwähnten weit verbreiteten Arten von Inisurf-Molekülen haben Mingotaud *et al.*[90] eine Studie über Inisurfs für die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) präsentiert. Dabei wurden rutheniumfunktionalisierte Katalysatormoleküle eingesetzt, die Mizellen bilden, wobei die katalytisch aktive Gruppe in die kontinuierliche Phase zeigt. Als letzte bewährte und attraktive Klasse von reaktiven Tensiden sind die Surfmere (abgeleitet aus den engl. Wörtern ***surf**actant* und *mono**mer***) vorzustellen, die eine polymerisierbare Einheit aufweisen und somit die Eigenschaften von Monomeren und Tensiden vereinen.

Im Jahr 1956 haben Bistline *et al.*[91] die Synthese von polymerisierbaren α-Sulfopalmitin- und Sulfostearinsäureestern publiziert. Im Gegensatz zu später entwickelten Surfmerverbindungen war bei diesen Verbindungen die polymerisierbare extra Einheit nahe der Kopfgruppe des Tensids gebunden (Abbildung 1.8). Während die Monomere stark oberflächenaktive Eigenschaften aufwiesen, zeigten die Polymere nur einen kleinen Einfluss auf die Oberflächenspannung von Wasser. Dies lässt sich durch die Ausbildung eines hydrophoben polymeren Rückgrats erklären, dass die Anordnung der hydrophilen Sulfonsäure-Gruppe an der Luft–Wasser–Grenzfläche erschwert (sterisch gehindert). Bei der Polymerisation der Allylfettsäureester wurden Oligomere mit bis zu zehn Wiederholungseinheiten erhalten. Der geringe Polymerisationsgrad kann durch die Stabilität (mesomeriestabilisiert) des Allylradikals erklärt werden.[92] Aufgrund der geringen Reaktivität des Allylradikals ist das Surfmer gut geeignet für die Emulsionspolymerisation, da die Tensidmobilität lange erhalten bleibt. Im Gegensatz zu Allylsystemen stellten Greene *et al.*[93] 1970 carboxylbasierte Surfmere (Ölsäure) mit einer Acryl-Gruppe als polymerisierbare Einheit vor. Da die polymerisierbare Einheit durch eine Additionsreaktion an die Doppelbindung der Ölsäure angebracht wird, befindet sie sich in der Mitte des hydrophoben Schwanzes. Die Surfmere wurden für die nachträgliche Funktionalisierung von Latexpartikel verwendet. Chen *et al.*[94] haben 1985 ein Surfmer mit einer endständigen, polymerisierbaren Gruppe vorgestellt (Abbildung 1.8 III[a]). Bei der Studie wird die CMC des Surmfers untersucht sowie die Möglichkeit, Styrolpartikel mit Hilfe des Surfmers in einer Emulsionspolymerisation herzustellen. Dabei wird zwar der Umsatz von Styrol, jedoch nicht der des Surfmers berücksichtigt. Die Undecenylgruppe des Surfmers weist eine schlechte radikalische Polymerisierbarkeit auf.[95, 96] Deshalb kann das Surfmer, das 1987 von Tsaur *et al.*[97] entwickelt wurde, als erstes Surfmer mit endständiger, radikalisch polymerisierbarer Gruppe am lipophilen Schwanz angesehen werden. Die polymerisierbare Gruppe stellt dabei Styrol dar, das in ortho-Position mit dem Surfmer verbunden ist (Abbildung 1.8 III[b]). Somit sind die drei Grundtypen – polymerisierbare Einheit an bzw. in der Nähe der hydrophilen Kopfgruppe,[91, 98-100] mittig[93, 98] und am Ende des lipophilen Schwanzes[97, 98, 101-104] – von radikalisch polymerisierbaren Surfmeren vorgestellt. Als hydrophile Kopfgruppen sind im Prinzip alle ionischen (Caboxylate, Sulfate, Sulfonate, Phosphate, Phosphonate, quartäre Ammoniumsalze) sowie nichtionischen Gruppen (Ethylenoxide und Zuckerderivate wie z.B. Saccharide) einsetzbar, die auch bei der Herstellung von herkömmlichen Tensiden verwendet werden. Als radikalisch polymerisierbare Gruppen werden dabei meistens Styryl-, Vinyl-, Allyl-, Acryloyl-, Methacryloyl- und Maleatgruppen verwenden.

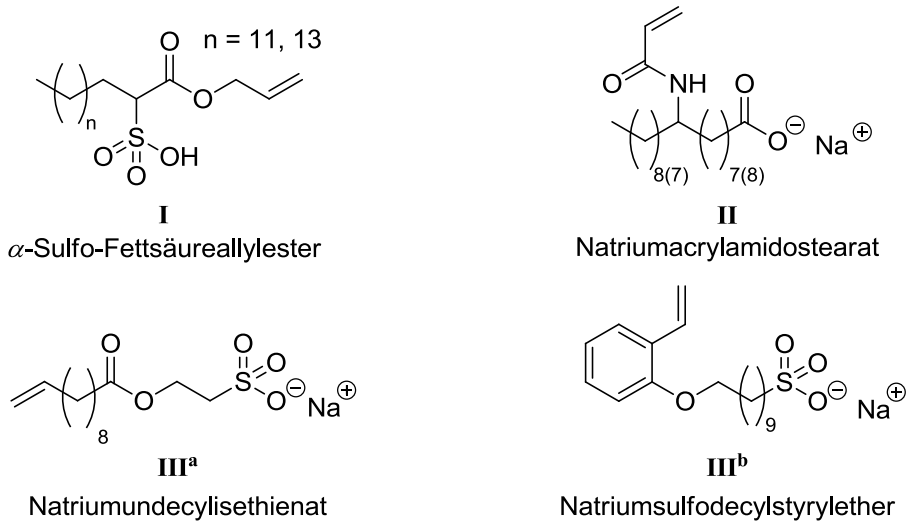


Abbildung 1.8. Strukturformeln der Surfmere, die von (I) Bistline *et al.*,[91] (II) Greene *et al.*,[93] (III[a]) Chen *et al.*[94] und (III[b]) Tsaur *et al.*[97] hergestellt wurden.

Neueste Studien von Sauer *et al.*[105, 106] und Yang *et al.*[107] zeigen eine neue Generation multifunktioneller Surfmere, die mehrere Funktionalitäten in einem einzigen Molekül vereinen (Abbildung 1.9). Von Sauer *et al.*[105] wurde ein Fluoro-PET-Surfmer (Abbildung 1.9 (I)) – ein phosphonatfunktionalisiertes Surfmer mit Methacyloylamid als polymerisierbarer Gruppe und einer fluoreszierenden Naphthalimid-Einheit nahe der hydrophilen Kopfgruppe – hergestellt und zur Herstellung von Polystyrolnanopartikeln verwendet. Dabei wurde die Copolymerisation des Surfmers mit Styrol mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), untersucht. Durch Vergleich der Chromatogramme, die mit unterschiedlichen Detektoren erhalten wurden, konnte eine erfolgreiche Copolymerisation im Polymerpartikel nachgewiesen werden.

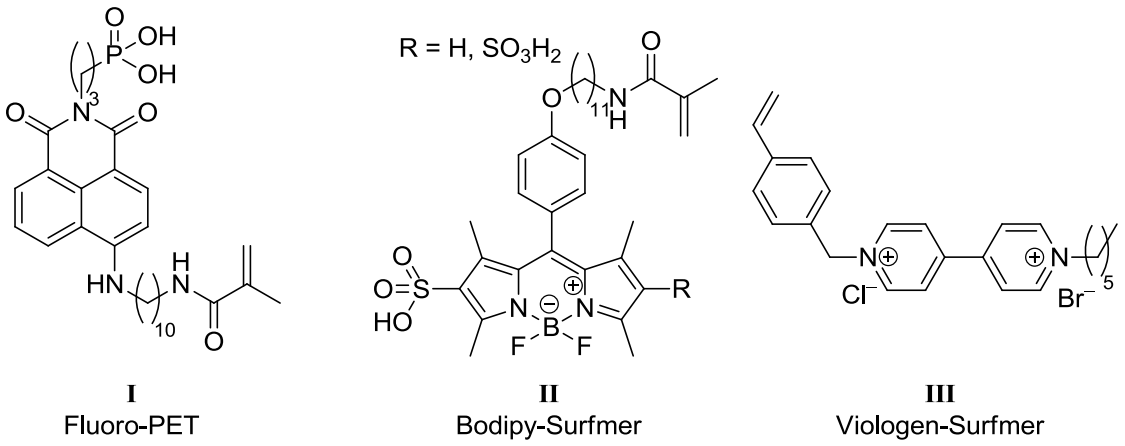


Abbildung 1.9. Strukturformeln der Surfmere, die von (I) Sauer *et al.*,[105] (II) Sauer *et al.*[106] und (III) Yang *et al.*[107] hergestellt wurden.

In einer anderen Arbeit haben Sauer *et al.*[106] die Synthese von einem Bodipy*-Surfmer (Abbildung 1.9 (II)) vorgestellt, das in 2- bzw. 2- und 6-Position sulfoniert ist. Das Surfmer wurde in einer Eintopfsynthese von fluoreszierenden Polystyrolnanopartikeln verwendet. Yang *et al.*[107] haben die Herstellung von einem bikationischen Viologen-

* Die Abkürzung Bodipy steht für **Bo**ron**dipy**rromethen, wobei der fluorierte Kern (ohne Methylgruppen) als 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacen bezeichnet wird.[108]

Surfmer gezeigt, das zur Dispersionspolymerisation von Styrol in einem Methanol/Wasser-Gemisch eingesetzt wurde. Dabei wurden monodisperse Kern-Schale-Mikropartikel erhalten, die für die Erzeugung von antibakteriellen Beschichtungen verwendet wurden. Untersuchungen zeigten, dass die moderate Reaktivität sowie Hydrophilie des Surfmers zu einer Koagulation von Co-Oligomeren und somit für die Ausbildung der Kern-Schale-Struktur verantwortlich sind.

Alle zuvor vorgestellten Surfmere sind zur Stabilisierung von direkten Systemen (Emulsionen oder Miniemulsionen) bzw. zur Erzeugung von Mizellen in Wasser geeignet. Dabei wurden die Surfmere in Ab- oder Anwesenheit eines Comonomers frei radikalisch polymerisiert. An dieser Stelle sollen Surfmere vorgestellt werden, die auch für inverse Systeme geeignet sind. Rosenbauer *et al.*[109] haben für die Synthese von Polyurethankapseln in inverser Miniemulsion aus 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI) und Hexamethylendiamin, ein kommerziell erwerbliches Tensid, Lubrizol U (Polyisobutylensuccinimidopentamin), zur Stabilisierung eingesetzt. Untersuchungen der Kapselzusammensetzung zeigten, dass Lubrizol U in die Kapselhülle eingebaut war. Dies kann durch eine Additionsreaktion des freien Amins mit der Isocyanat-Gruppe des TDIs und somit der Bildung einer Urea(Harnstoff)-Bindung erklärt werden. Damit kann Lubrizol U als Surfmer angesehen werden, welches als Stabilisator und Monomer bei einer Polyadditionsreaktion in inverser Miniemulsion fungiert.

1.2.3 Stabilisierung durch Kolloide

Eine Vielzahl an wissenschaftlichen Studien beschäftigt sich mit der Stabilisierung von Emulsionen durch niedermolekulare sowie polymere Tenside (Emulgatoren). Neben herkömmlichen Tensiden können auch Feststoffkolloide Emulsionen stabilisieren, indem sie durch Ausbildung einer gepackten Kolloidschicht (Abbildung 1.10) an der Grenzfläche zweier nicht miteinander mischbarer Phasen die Koaleszenz von gebildeten Töpfchen verhindern. Dieses Verhalten wurde von Pickering im Jahr 1907 zum ersten Mal beschrieben.[110] Dabei wurde eine Paraffin-Wasser-Emulsion durch den Zusatz von basischen Kupfer-, Eisen- und anderen Metallsulfaten stabilisiert. Emulsionen, die den gleichen Stabilisierungsmechanismus haben, werden in der Literatur deshalb als Pickering-Emulsionen bezeichnet. Neben den von Pickering verwendeten Sulfaten können Eisenoxid, Siliciumdioxide sowie Tonmineralien und kristalline organische Verbindungen wie z.B. Glycerinstearat als Stabilisierungsmittel wirken.[41]

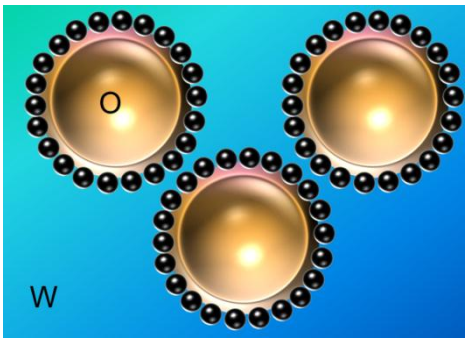


Abbildung 1.10. Schematische Darstellung der Stabilisierung eines Öltropfens durch Feststoffkolloide in wässriger Phase.

Um eine Pickering-Emulsion zu erhalten, müssen die Feststoffkolloide klein sein. Außerdem müssen sie in der Lage sein, dicht zu packen sowie von beiden Medien (kontinuierlicher und disperser Phase) benetzt zu werden.[111, 112] Laut Finkle *et al.*,[113] der die Regeln von Bancroft (siehe Abschnitt 1.2.1) für Tenside (Stabilisierung von Phasen) aufgriff und auf Feststoffkolloide übertrug, wird dabei die Phase stabilisiert, die das Feststoffpartikel schlechter benetzt. Wird also das Feststoffkolloid von der wässrigen Phase besser benetzt als von der Öl-Phase, ist der Kontaktwinkel $\theta < 90°$ (Abbildung 1.11 I) und es wird bevorzugt eine Öl-in-Wasser–Emulsion gebildet. Ist die Benetzung des Feststoffpartikels durch Öl besser als durch Wasser ($\theta > 90°$), wird eine Wasser-in-Öl-Emulsion erhalten (Abbildung 1.11 III). Bei einem Kontaktwinkel von $\theta = 90°$ ist das Kolloid von Öl- und wässriger Phase gleich benetzbar (Abbildung 1.11 II) und kann somit beide Emulsionsarten (O/W und W/O) stabilisieren.

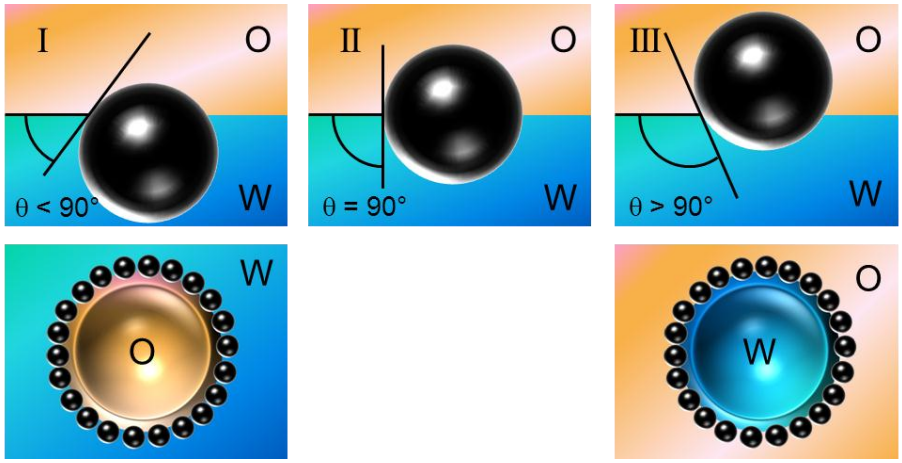


Abbildung 1.11. Einfluss der Benetzbarkeit auf die Pickering-Emulsion. Für die Kontaktwinkel $\theta < 90°$ werden O/W-Emulsionen für $\theta = 90°$ O/W- oder W/O- Emulsionen und für $\theta > 90°$ W/O-Emulsionen erhalten.

Der Unterschied zwischen Emulgatoren und stabilisierenden Feststoffkolloiden besteht nach Binks und Clint darin, dass die Feststoffkolloide zwar grenzflächenaffin sind, jedoch weder in der Lage sind, die Grenzflächenspannung von Wasser zu reduzieren, noch in hohen Konzentrationen Mizellen auszubilden.[114] Im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden, die einem dynamischen Gleichgewicht von Adsorption und Desorption unterliegen, adsorbieren Feststoffkolloide nahezu irreversibel an der Phasengrenzfläche und können nur durch die Aufwendung von hoher Energie, die der Adsorptionsenergie der Feststoffpartikel entspricht, desorbiert werden. Die Adsorptionsenergie ΔE der Feststoffkolloide an einer Phasengrenzfläche mit definierter Grenzflächenspannung γ steht in einem direkten Zusammenhang zur Benetzbarkeit der Feststoffe und somit auch zum Kontaktwinkel θ sowie zum Kolloidradius r:

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma (1 - \cos(\theta))^2 \tag{1.5}$$

Dadurch sind Pickering-Emulsionen schwer zu destabilisieren. Außerdem sind sie besonders beständig gegen Ionenzusätze und pH-Änderungen. Als ungewollter Nebeneffekt wurde die Pickering-Emulsion bei der sekundären Erdölförderung und der Extraktion von Bitumen aus Ölsanden beobachtet.[41, 115]

Neueste Studien zeigen, dass die Pickering-Emulsion zur Herstellung multifunktionaler Systeme eingesetzt werden kann. Haase *et al.*[116] haben die Herstellung von Poly-

styrolnanocontainern, die 8-Hydroxychinolin enthalten, vorgestellt, die durch nanometrische Siliciumdioxid-Kolloide stabilisiert und für den Einsatz in wasserbasierten Antikorrosionsbeschichtungen geeignet sind. In der Arbeit von Mougin *et al.*[117] wird die Herstellung von Hybridkapseln aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) und 2-(Dimethylmaleinimido)-*N*-ethylacrylamid durch ATRP präsentiert. Dazu wurde durch 2-Bromoisobuttersäure modifiziertes Ferritin* als Makroinitiator verwendet. Dadurch wurden thermoresponsive Protein-Polymer-Konjugate erzeugt, die bei 32 °C eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) aufweisen und aggregieren. Die Protein-Polymer-Konjugate zeigten außerdem eine pickeringartige Stabilisierung für O/W-Emulsionen und sind damit geeignet für potentielle biomedizinische Anwendungen.

* Bei Ferritinen (lat. *ferrum* , „Eisen“) handelt es sich um 8 nm große, mit Eisenhydroxid-Oxid gefüllte, scheibenförmige Proteinkomplexe, die aus 24 gleichen Proteinuntereinheiten aufgebaut sind und in Tieren, Pflanzen sowie Bakterien vorkommen, in welchen sie als Eisenspeicher dienen.[118]

1.3 Grundlagen der Kristallisation[119]

Die Kristallisation eines Stoffes aus wässriger Lösung kann als Fällungsreaktion verstanden werden, der ein Lösungsgleichgewicht zu Grunde liegt. Das allgemeine Lösungsgleichgewicht kann dabei mit Gleichung (1.6) ausgedrückt werden:

$$A_nB_m \rightleftharpoons nA^{m+}(aq) + mB^{n-}(aq) \tag{1.6}$$

Dabei setzt sich der Stoff A_nB_m aus den Komponenten (Ionen) A und B zusammen, die mit der Stöchiometrie n und m zu seiner Zusammensetzung beitragen. Für das Lösungsgleichgewicht kann eine temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante K_L formuliert werden:

$$K_L = \frac{(a_{A^{m+}})^n (a_{B^{n-}})^m}{a_{A_nB_m}} \tag{1.7}$$

Hierbei steht $a_{i^\pm}$ für die Aktivität der Ionensart i, d.h. für die Aktivität der Komponenten A und B. Die Aktivität eines Stoffes a_i ist definiert als $a_i = f_i \cdot x_i$, wobei f_i den Aktivitätskoeffizienten und x_i den Molenbruch ($c_i/c_{ges.}$) der Komponente i darstellen. Für ideal verdünnte Lösungen ist dabei $f_i = 1$.[120] Die Aktivität eines Festkörpers $a_{A_nB_m}$ hat per Definition den Wert 1. Für den Gleichgewichtszustand kann also aus Gleichung (1.7) das Löslichkeitsprodukt ($L_{A_nB_m}$) formuliert werden:

$$L_{A_nB_m} = (a_{A^{m+}})^n_{eq} (a_{B^{n-}})^m_{eq} \tag{1.8}$$

Die freie Reaktionsenthalpie (Lösungsenthalpie) ΔG wird auch als Gibbs'sche freie Energie bezeichnet und kann als eine Funktion der Temperatur T sowie des natürlichen Logarithmus des Quotienten aus dem Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt formuliert werden:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\text{IAP}}{L_{A_nB_m}} = RT \ln \left(\frac{(a_{A^{m+}})^n (a_{B^{n-}})^m}{(a_{A^{m+}})^n_{eq} (a_{B^{n-}})^m_{eq}} \right) \tag{1.9}$$

Während das Löslichkeitsprodukt den Gleichgewichtszustand widerspiegelt, entspricht das IAP der aktuellen Ionenaktivität in Lösung. Die Konstante R entspricht dabei der idealen Gaskonstante.[121] Der Quotient aus IAP und $L_{A_nB_m}$ wird auch als Sättigungsgrad der Lösung S bezeichnet, wodurch Gleichung (1.9) vereinfacht werden kann:

$$\Delta G = RT \ln S \tag{1.10}$$

Anhand des Sättigungsgrades lässt sich bestimmen, ob eine Lösung übersättigt ($S > 1$; $\Delta G > 0$), untersättigt ($S < 1$; $\Delta G < 0$) oder im chemischen Gleichgewicht (gesättigt, $S = 1$; $\Delta G = 0$) ist.

Im Allgemeinen, wie in Abbildung 1.12 dargestellt wird, besteht die Bildung von Kristallen aus einer übersättigten Lösung aus drei Schritten: Der Nukleation (I), dem Kristallwachstum (II) und der Ostwald-Reifung (III).

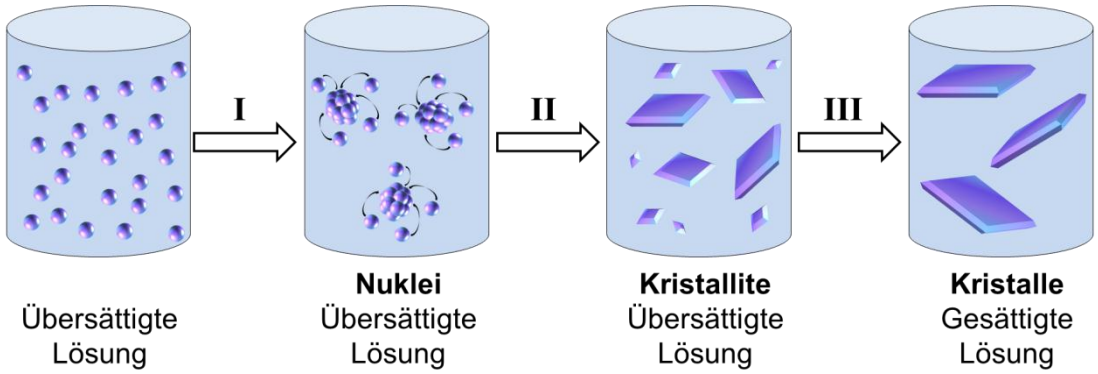


Abbildung 1.12. Schematische Darstellung der Schritte in einem Kristallisationsprozess.

Im Folgenden werden die Schritte näher erläutert:

I. Unter Nukleation versteht man die Bildung von Nukleationskeimen, sogenannten Nuklei, an denen spontanes Kristallwachstum stattfinden kann. Es konnte nachgewiesen werden, dass metastabile Phasen wie z.B. amorphe (flüssig-kondensierte) Phasen als erste Nukleationsprodukte auftreten können.[122-126] Dabei kann die Nukleation ersten Grades (primäre Nukleation) oder zweiten Grades (sekundäre Nukleation) sein. Die primäre Nukleation kann spontan homogen ablaufen oder durch einen Fremdkörper (z.B. Gefäßwand) heterogen induziert werden. Häufig ist die Nukleation, die zur Keimbildung führt, heterogener Natur.[127] Die sekundäre Nukleation erfolgt in Anwesenheit bereits gebildeter Kristalle bzw. durch Zugabe von Impfkristallen. Oft kann die sekundäre Kristallisation in einem System, das mechanisch gerührt wird, beobachtet werden. Dabei stoßen gebildete Kristallite zusammen und generieren an der Kontaktstelle einen energetisch günstigen Ort zur Nukleation (Kontakt-Nukleation).[119]

II. Das Kristallwachstum beschreibt den Vorgang, bei dem sich die Komponenten (die die Elementarzelle eines Kristalls bilden) an einen gebildeten Nukleus anlagern. Aufgrund der Abscheidung der Komponenten herrscht an der Kristalloberfläche die Aktivität $(a_i)_{eq}$ bzw. Konzentration $(c_i)_{eq}$ der gesättigten Lösung, während im „Inneren“ der Lösung die Konzentration c_i der übersättigten Lösung gegeben ist. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient, wodurch es zur Diffusion der Komponenten zur Kristalloberfläche kommt (d.h. diffusionskontrollierter Prozess).[128]

III. Die Ostwald-Reifung ist ein Prozess, bei dem sich kleinere (leichter lösliche) Kristalle zugunsten von großen (schlechter löslichen) auflösen, wodurch diese wiederum wachsen. Dieses Phänomen kann durch Verminderung des Kontaktwinkels zwischen Lösemittel und Kristall erklärt werden (Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Lösemittel wird kleiner).

1.3.1 Nukleation

Der Zustand der Übersättigung einer Lösung allein reicht nicht aus, um ein System zur Kristallisation zu bewegen. Bevor sich Kristalle bilden können, muss eine bestimmte Anzahl an Kristallembryos – sogenannte Kristallnuklei – vorhanden sein, die als Kristallisationszentren fungieren. Die Nukleation an sich kann spontan erfolgen oder künstlich durch einen Fremdkörper oder einen Impfkristall induziert werden.

Young[129] und Berkeley[130] haben gezeigt, dass die Nukleation durch mechanische Einflüsse wie Erschütterung, Reibung, Rührung oder hohem Druck eingeleitet werden kann.

In unterkühlten Flüssigkeiten kann Kavitation die Nukleation eines Systems begünstigen. Im Jahr 1966 haben Hunt und Jackson demonstriert, dass Nukleation eher auftritt, wenn eine Kavität kollabiert, als wenn sie sich ausdehnt.[131] Durch das Zusammenbrechen einer Kavität können hohe Drücke generiert werden, die zu einer Erniedrigung der Kristallisationstemperatur führen, wodurch es zur Nukleation kommt. Das im Laboralltag beliebte Kratzen an der Gefäßwand, um die Kristallisation eines Stoffes zu bewirken, kann ebenfalls auf einen Kavitationseffekt zurückgeführt werden.

In Abbildung 1.13 wird die Gliederung der Nukleation in primäre und sekundäre Nukleation dargestellt. Unter primärer Nukleation versteht man die Nukleation, bei der keine Kristalle des zu kristallisierenden Stoffes enthalten sind. Die Bildung von Kristallen in unmittelbarer Nachbarschaft von bereits vorhandenen oder zugefügten Kristallen desselben Stoffsystems wird als sekundäre Nukleation bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten wird für das Verständnis der Herstellung von Hybridnanopartikeln durch kontrollierte Oberflächenkristallisation die primäre Nukleation erklärt. Außerdem wird das Kristallwachstum angesprochen und ein kürzlich entdecktes Modell zur Nukleation erörtert, das ein alternatives Nukleationsszenario präsentiert.

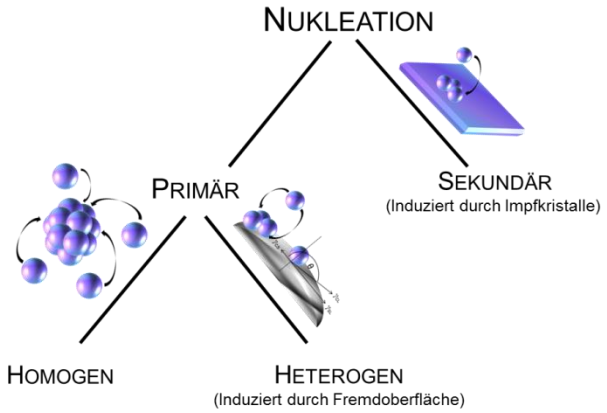


Abbildung 1.13. Gliederung der Nukleation in primäre (homogene und heterogene) und sekundäre Nukleation.[119]

1.3.2 Homogene Nukleation

Ein Nukleus entsteht durch Wechselwirkungen von Ionen (oder Molekülen), die einen Cluster von kritischer Größe bilden. Die dazu benötigte Teilchenzahl erstreckt sich von zehn bis zu mehreren tausend.[119] Die Entstehung eines Nukleus kann als eine Aneinanderreihung von bimolekularen Additionsreaktionen (Abbildung 1.14a) verstanden werden:

$$\begin{aligned} A + A &\rightleftharpoons A_2 \\ A_2 + A &\rightleftharpoons A_3 \\ &\vdots \\ A_{n-1} + A &\rightleftharpoons A_n \text{ (Nukleationscluster)} \\ A_n + A &\rightleftharpoons A_{n+1} \text{ (Nukleus)} \end{aligned} \tag{1.11}$$

Die Bildung eines stabilen Nukleus (A_{n+1}) erfordert dabei das Überwinden einer Energiebarriere. Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_j setzt sich aus der freien Enthalpie des Festkörpers ΔG_{Fest} (mit unendlicher Ausdehnung d.h. der Radius $r \to \infty$), die der Energiedifferenz zwischen Festkörper und gelösten Partikeln entspricht, und der freien Oberflächen-Enthalpie ΔG_{Ober}, die die Arbeit widerspiegelt, die verrichtet werden muss, um eine Oberfläche zu bilden, zusammen. Mit der Annahme, dass sphärische Nuklei mit dem Radius r gebildet werden, kann ΔG_j mit Gleichung (1.12) beschrieben werden:[127]

$$\Delta G_j = \Delta G_{Fest} + \Delta G_{Ober} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \tag{1.12}$$

Dabei entspricht γ der Grenzflächenspannung* zwischen der sich bildenden Kristalloberfläche und dem umgebenden Medium (übersättigte Lösung). ΔG_v entspricht der Energiedifferenz zwischen der festen Phase und der Lösung pro Volumeneinheit.

Da ΔG_v negativ ist, sind die Terme für ΔG_{Fest} und ΔG_{Ober} von entgegengesetztem Vorzeichen. Abbildung 1.14 zeigt den Verlauf der freien Reaktionsenthalpie ΔG_j mit zunehmendem Radius des Nukleationsclusters (schwarze Kurve). Der Beitrag der Oberfläche ΔG_{Ober} wird dabei als rote und der Beitrag der Ausbildung eines Volumens ΔG_{Vol} als blaue Kurve dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass ΔG_j ansteigt, ein Maximum ΔG_j^* (im Folgenden als kritische Nukleationsenthalpie bezeichnet) beim kritischen Nukleationsradius r^* erreicht und danach wieder abfällt. Daraus lässt sich schließen, dass zuerst Energie aufgebracht werden muss, d.h. die Energiebarriere ΔG_j^* muss überwunden werden, um eine Oberfläche zu generieren, während die Kristallisation im Volumen anschließend einen Energiegewinn mit sich bringt. Der gebildete Nukleus hat dabei dieselbe Struktur wie der Kristall.

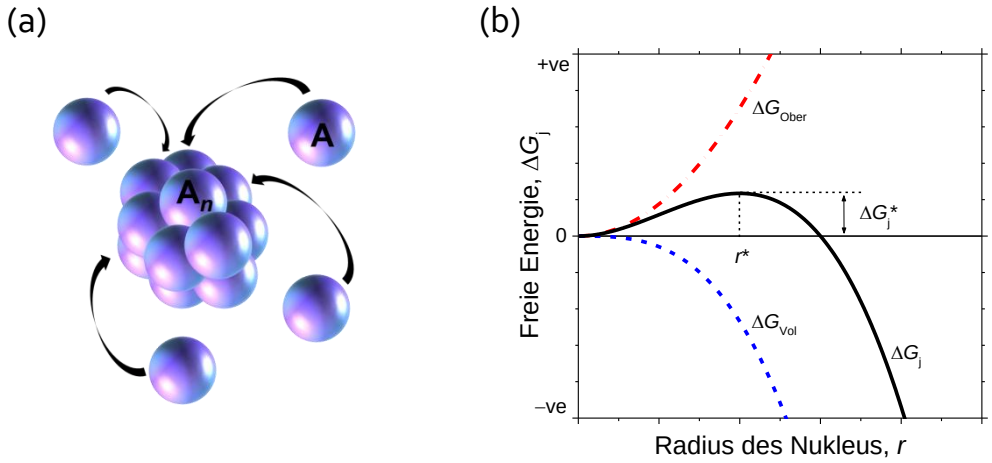


Abbildung 1.14. (a) Schematische Darstellung eines Nukleationsclusters A_n aus den Komponenten A. (b) Änderung der freien Reaktionsenthalpie bei Bildung eines Nukleus als Funktion des Radius r.[127]

Für die Änderung der freien Reaktionsenthalpie kann Gleichung (1.13) formuliert werden:

$$\frac{d\Delta G_j}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v - 8\pi r \gamma = 0 \tag{1.13}$$

* Der Ausdruck „Grenzflächenspannung“ wird in der Literatur häufig auch als „Oberflächenenergie“ bezeichnet.[119]

Daraus ergibt sich für den kritischen Nukleationsradius r^* Gleichung (1.14):

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \tag{1.14}$$

Der Radius r^* entspricht dabei der minimalen Größe eines stabilen Nukleationsclusters. Cluster, die kleiner sind als r^*, lösen sich wieder auf, da dies die einzige Möglichkeit ist, die freie Energie des Systems zu reduzieren. Cluster, die größer als r^* sind, wachsen weiter.

Durch Substitution von Gleichung (1.14) in Gleichung (1.12) wird ein Ausdruck für die Aktivierungsenergie ΔG_j^* (kritische Nukleationsenthalpie) erhalten:

$$\Delta G_j^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma(r^*)^2}{3} \tag{1.15}$$

In Anbetracht von Gleichung (1.10) kann für ΔG_v (für übersättigte Lösungen negativ) folgende Gleichung in Abhängigkeit des Sättigungsgrades S geschrieben werden (Gleichung (1.16)), wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist und v dem molekularen Volumen eines Nukleus entspricht:

$$|\Delta G_v| = \frac{k_B T \ln S}{v} \tag{1.16}$$

Die Boltzmann-Konstante k_B steht in Beziehung (1.17) zu R, wobei N_A der Avogadro-Konstante entspricht:

$$k_B = \frac{R}{N_A} \tag{1.17}$$

Unter Betrachtung von Gleichung (1.15) und (1.16) lässt sich ΔG_j^* in Abhängigkeit der Sättigung ausdrücken:

$$\Delta G_j^* = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T \ln S)^2} \tag{1.18}$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks für ΔG_j^* in die Arrhenius-Gleichung ($J = A\exp[-\Delta G_j^*/k_B T]$) wird ein Ausdruck für die Nukleationsrate J erhalten:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \tag{1.19}$$

Die Nukleationsrate ist ein Maß für die Anzahl der Nuklei, die pro Zeit- und Volumeneinheit gebildet werden, wobei der präexponentielle Faktor A die Effizienz der Partikelkollisionen darstellt.

Zuletzt sollte die Ostwald'sche Phasenregel in Betracht gezogen werden, die besagt, dass bei einer sehr schnell abkühlenden Lösung anorganischer Salze die thermodynamisch instabilste (d.h. am besten lösliche) Modifikation des Salzes begünstigt ausfällt. Dabei wird von einer kinetischen Kontrolle der Fällungsreaktion gesprochen.[127]

1.3.3 Heterogene Nukleation

Die Nukleationsrate einer Lösung kann bedeutend durch die Anwesenheit von „Verschmutzungen" beeinflusst werden. Dabei kann sich die Verunreinigung entweder inhibierend oder beschleunigend auf die Nukleation auswirken. Eine allgemeine Regel für

das Verhalten der Verunreinigung kann nicht aufgestellt werden, so dass jeder Fall im Speziellen betrachtet werden muss.[132, 133]

In vielen Fällen von spontaner, homogener Nukleation wurde nach sorgfältigen Untersuchungen festgestellt, dass die Nukleation auf irgendeine Weise induziert wurde. Tatsächlich wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass homogene Nukleation kein häufig auftretender Prozess ist.[134] Zum Beispiel kann Staub in der Umgebung die Nukleation eines übersättigten Systems einleiten. Auch wenn durch Filtration einer Lösung ein Großteil der Verunreinigungen entfernt werden kann, ist es dennoch nahezu unmöglich, eine Lösung herzustellen, die komplett frei von Nukleationskeimen ist, die eine Nukleation des Systems einleiten können.

Die Anwesenheit eines Fremdkörpers oder genauer gesagt die Anwesenheit einer Fremdoberfläche kann die Aktivierungsenergie für die Nukleation einer übersättigten Lösung herabsetzen. Für die freie Reaktionsenthalpie gilt dabei Gleichung (1.20):

$$(\Delta G_j)_{\text{het}} = \phi\,(\Delta G_j)_{\text{homo}} \tag{1.20}$$

Dabei kann der Faktor ϕ einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen.

Aus Gleichung (1.19) geht hervor, dass die Grenzflächenspannung γ eine wichtige Größe für den Nukleationsprozesses ist. In Abbildung 1.15 werden die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen zwischen den drei Phasen (Kristall, Fremdoberfläche und Lösung) dargestellt mit: γ_{CS} (Grenzflächenspannung zwischen Fremdoberfläche S und dem Kristallnukleus C); γ_{CL} (zwischen Kristall C und Lösung L) und γ_{SL} (zwischen Fremdoberfläche S und Kristallnukleus C).

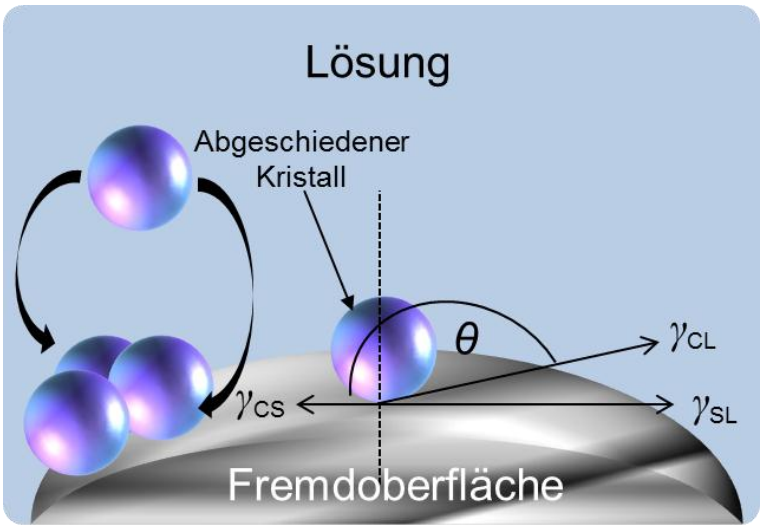


Abbildung 1.15. Grenzflächenspannungen und Vektoren zwischen drei Phasen (Kristall, Fremdoberfläche und Lösung).[119]

Für den Kontaktwinkel θ, der dem Benetzungswinkel zwischen dem abgeschiedenen Kristall und der Fremdoberfläche entspricht, kann dabei folgender Zusammenhang formuliert werden:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{CS}}{\gamma_{CL}} \tag{1.21}$$

Der Faktor ϕ kann nach Volmer als eine Funktion des Kontaktwinkels $f(\theta)$ beschrieben werden:[135]

$$\phi = f(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos(\theta) + \frac{1}{4}\cos^3(\theta) \tag{1.22}$$

Für den Fall von kompletter Nichtbenetzung, d.h. Nukleus und Fremdoberfläche weisen keinerlei Affinität zueinander auf, ist der Kontaktwinkel $\theta = 180°$ ($\cos(\theta) = -1$) und somit $\phi = 1$. Damit entspricht die freie Reaktionsenthalpie der der homogenen Nukleation, d.h. die Nuklei werden in Lösung gebildet:

$$(\Delta G_j)_{\text{het}} = (\Delta G_j)_{\text{homo}} \tag{1.23}$$

Bei einer vollständigen Benetzung, d.h. $\theta = 0°$ ($\cos(\theta) = 1$) und $\phi = 0$, wird die freie Reaktionsenthalpie gleich Null (Gleichung (1.24). Das bedeutet, dass keine Nuklei gebildet werden müssen. Dies tritt bei einer Kristallisation aus übersättigter Lösung auf, die durch Impfkristalle induziert worden ist:

$$(\Delta G_j)_{\text{het}} = 0 \tag{1.24}$$

Für den Fall $0 < \theta < 180°$ ist die freie Reaktionsenthalpie der heterogenen Nukleation kleiner als für die entsprechende homogene Nukleation (Gleichung (1.25)). Das bedeutet, dass die Oberfläche des Fremdkörpers die Nukleationsenergie veringert, wodurch die Nukleation begünstigt stattfindet:

$$(\Delta G_j)_{\text{het}} < (\Delta G_j)_{\text{homo}} \tag{1.25}$$

In Abbildung 1.16a wird der Verlauf der freien Reaktionsenthalpie für homo- und heterogene Nukleation mit zunehmendem Radius des Nukleationskeims dargestellt. Die kritische Nukleationsenthalpie (Aktivierungsenergie) für heterogene Nukleation $(\Delta G_j^*)_{\text{het}}$ ist dabei niedriger als die für homogene Nukleation $(\Delta G_j^*)_{\text{homo}}$. Es muss beachtet werden, dass ein Fremdkörper bzw. eine Fremdoberfläche zwar die Aktivierungsenergie herabsetzt, jedoch nicht die Größe des kritischen Nukleationsclusters beeinflusst. Dies kann anhand der ersten Ableitung von ΔG (eingefügt in Abbildung 1.16a) erkannt werden, die zeigt, dass sowohl $d(\Delta G_j)_{\text{homo}}/dr$ als auch $d(\Delta G_j)_{\text{hetero}}/dr$ denselben Nulldurchgang, d.h. den gleichen kritischen Nukleationsradius r^* haben.

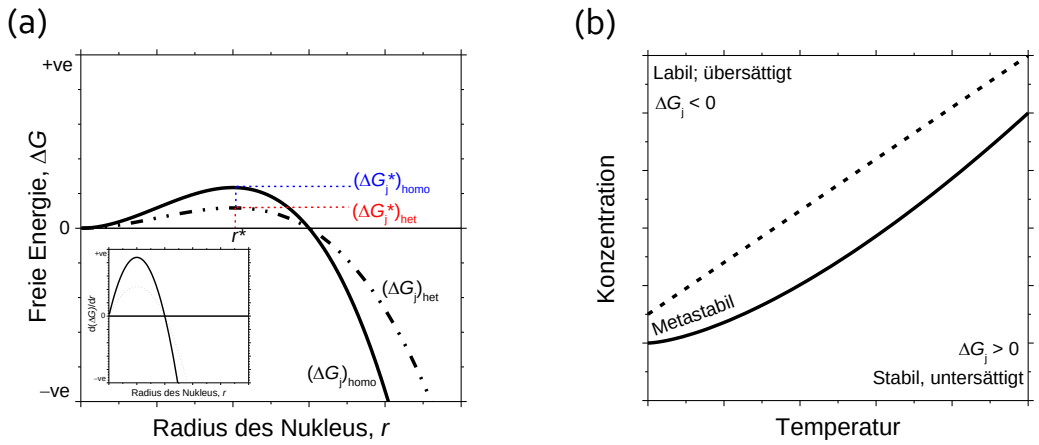


Abbildung 1.16. (a) Verlauf der freien Reaktionsenthalpie für die homogene (durchgehende schwarze Kurve) und heterogene (gestrichelte, schwarze Kurve) Nukleation. Die kritische Nukleationsenthalpie $(\Delta G_j^*)_{\text{het}}$ für heterogene Nukleation ist in rot und die für homogene Nukleation $(\Delta G_j^*)_{\text{homo}}$ in blau dargestellt). Das eingefügte Diagramm zeigt den Verlauf der ersten Ableitung von $(\Delta G_j)_{\text{homo}}$ und $(\Delta G_j)_{\text{het}}$. (b) Löslichkeitsdiagramm in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur.[119]

Zuletzt soll Abbildung 1.16b betrachtet werden, die ein Löslichkeitsdiagramm in Abhängigkeit der Konzentration und Temperatur darstellt. Die durchgehende Kurve stellt dabei die Sättigungsgrenze dar, d.h. die maximale Konzentration eines Stoffes bei der entsprechenden Temperatur. Im Bereich unterhalb der Sättigungsgrenze befindet sich die Lösung eines Stoffes in einem thermodynamisch stabilen Zustand und ist untersättigt. Für die Nukleationsenthalpie gilt dabei $\Delta G_j > 0$, entsprechend gilt für die Lösungsenthalpie $\Delta G < 0$, was bedeutet, dass eine spontane Nukleation nicht stattfinden kann. Der Bereich oberhalb der Sättigungsgrenze stellt einen thermodynamisch instabilen Zustand einer Lösung dar, in dem spontane Nukleation stattfinden kann ($\Delta G_j < 0$). Der metastabile Bereich befindet sich zwischen der Sättigungsgrenze und der gestrichelten Kurve. Im metastabilen Bereich ist die spontane Nukleation unwahrscheinlich, da nur eine geringe Übersättigung vorliegt (d.h. ΔG_j^* ist sehr groß), jedoch kann in diesem Bereich eine heterogene Nukleation durch das Einbringen einer Fremdoberfläche oder Energie stattfinden (z.B. Reibungsenergie durch Kratzen an der Gefäßwand). Durch Zugabe von Impfkristallen kann die Kristallisation eines Stoffes auch eingeleitet werden.

1.3.4 Kristallwachstum

Das Wachstum von Kristallen ist ein komplizierter Vorgang, für den zahlreiche unterschiedliche Theorien entwickelt wurden, die erklären, wie ein Kristall gebildet wird. Dabei können die Theorien in die Gruppe der grenzflächenenergiebasierten Theorien und in die der Diffusionstheorien gegliedert werden.

Die Theorien der Grenzflächenenergie beruhen auf dem Prinzip, dass die endgültige Form, die ein Kristall annimmt, eine Minimierung seiner Grenzflächenenergie zur Folge hat. Das bedeutet, der Kristall nimmt die Form mit der minimalen Grenzflächenenergie an.

Die Diffusionstheorien beschreiben die kontinuierliche Ablagerung von Material auf einer Kristalloberfläche mit einer Rate, die proportional zur Differenz (dem Konzentrationsgradient) der lokalen Konzentration am Ablagerungspunkt und der Konzentration der restlichen Teilchen in Lösung ist.[136] Volmer postulierte, dass das kristallbildende Material auf der Kristalloberfläche Schicht für Schicht (engl. *layer-by-layer*) angelagert wird. Dabei adsorbieren die kristallbildenden Einheiten auf der Oberfläche des Kristallgitters, auf der sie sich frei bewegen können. Es besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Teilchen, die Schichten erzeugen und den Teilchen in Lösung. Die Teilchen werden an den aktiven Stellen, d.h. Stellen, an denen die Anziehungskräfte maximal sind, fixiert. Dabei muss sich zuerst ein Oberflächen-Nukleus bilden, bevor der Kristall weiter wachsen kann. Die Sachverhalte können thermodynamisch analog zu denen in Abschnitt 1.3.2 erklärt werden.

Zuerst muss eine kritische Partikelgröße und eine kritische freie Reaktionsenthalpie ΔGj^* erreicht werden, bevor das Wachstum an der Kristalloberfläche stattfinden kann. Dabei wird der Oberflächen-Nukleus als ein flacher Zylinder ($r >> h$) mit dem Radius r und der Höhe h beschrieben:

$$\Delta G_j = v\Delta G_v + a\gamma = \pi r^2 h \Delta G_v + 2\pi r h \gamma \tag{1.26}$$

Hierbei beschreibt a die Fläche eines Nukleus und v sein Volumen. Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 1.3.2 durchgeführten Überlegungen kann für den kritischen Nukleationsradius Gleichung (1.27) formuliert werden:

$$r^* = \frac{-\gamma}{\Delta G_v} \tag{1.27}$$

Für die freie Reaktionsenthalpie bei Radius r^* gilt in Folge:

$$\Delta G_j{}^* = -\frac{\pi h \gamma^2}{\Delta G_v} \tag{1.28}$$

Durch Substitution von Gleichung (1.16) in Gleichung (1.28) wird ein Ausdruck für ΔGj^* in Abhängigkeit des Sättigungsgrades S erhalten (Gleichung (1.29)).

$$\Delta G_j{}^* = \frac{\pi h \gamma^2 v}{k_B T \ln S} \tag{1.29}$$

Die zweidimensionale Nukleation benötigt bei gleichen Reaktionsbedingungen einen geringeren Sättigungsgrad als die dreidimensionale (siehe dazu Abschnitt 1.3.2), was durch einen Vergleich der Gleichungen (1.18) und (1.29) festgestellt werden kann.

Zuletzt sollte beachtet werden, dass eine Kristallisation sowohl unter thermodynamischer als auch kinetischer Reaktionskontrolle ablaufen kann. Dabei zeigt Abbildung 1.17 den energetischen Verlauf der Kristallisation unter thermodynamischen und kinetischen Bedingungen. Ob das System einem Ein-Schritt-Mechanismus (Pfad A) oder einem sequentiellen Verlauf (Pfad B) folgt, hängt von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG der Nukleation (j), Kristallwachstum (g) und der Phasentransformation (t) ab. Daraus lässt sich schließen, dass durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen wie z.B. durch Variation der Temperatur oder des Sättigungsgrades einer Lösung thermodynamisch weniger stabile Phasen – wie z.B. einem metastabilen amorphen Zustand – gebildet werden können.

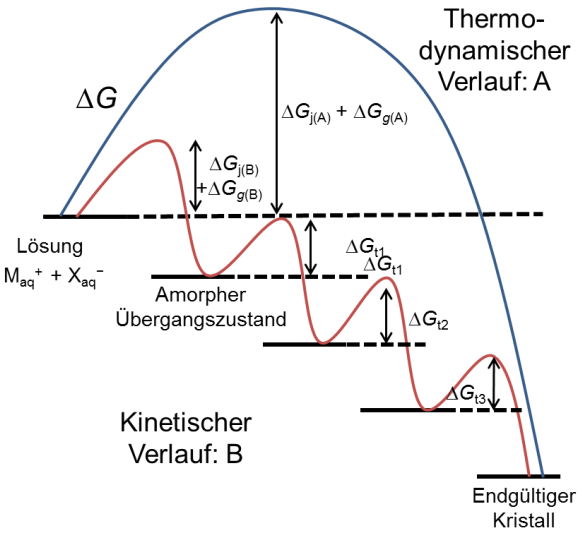


Abbildung 1.17. Kinetischer und thermodynamischer Verlauf einer Fällungsreaktion.[137]

1.3.5 Alternative Kristallisationstheorie: Ein nicht klassisches Nukleationsszenario

Die klassische Kristallisationstheorie stellt einen stark simplifizierten Verlauf der Realität dar und bietet ein vereinfachtes Verständnis der Bildung von Kristallen. Die homogene Nukleation z.B. geht von der Abwesenheit von Fremdoberflächen bzw. einer kompletten Aversion des Nukleationskeim zu einer vorhanden Oberfläche (Abschnitt 1.3.3) aus, was in der Regel ein unrealistisches Szenario darstellt. Neuste Studien haben gezeigt, dass ein alternativer Prozess zur klassischen Nukleation existiert.

Im Jahr 2008 hat die Arbeitsgruppe um Cölfen, die sich unter anderem mit der Kristallisation von Calciumcarbonat aus wässriger Lösung befasst, mit Hilfe von potentiometrischen Messungen mit einer calciumselektiven Elektrode gezeigt, dass eine Diskrepanz zwischen der gemessenen und eingesetzten Calcium-Ionen-Konzentration $c[Ca^{2+}]$ auftritt, obwohl das System Calciumcarbonat untersättigt ist.[138] In einer untersättigten Calciumcarbonat-Lösung dürften eigentlich keine Nuklei bzw. kein ausgefallenes Calciumcarbonat vorhanden sein und die gemessene Calciumkonzentration müsste der eingesetzten entsprechen. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Bildung von stabilen Pränukleationscluster postuliert, die bereits vor Erreichen der Sättigungsgrenze vorhanden sind, was in klarem Widerspruch zur klassischen Nukleationstheorie steht. In ihrer Studie der Kristallisation von Calciumcarbonat fanden Cölfen *et al.*[138] langlebige Pränukleationscluster mittels analytischer Ultrazentrifugation mit einem Durchmesser von 2 nm und einer Clustergröße von 70 Einheiten (Ca^{2+} und CO_3^{2-}). Die Existenz der Pränukleationscluster wurde von Pouget *et al.*[139] bestätigt, die diese mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie visualisiert haben.

In Abbildung 1.18 wird der Pfad des klassischen sowie alternativen Verlaufs einer Kristallisation dargestellt. Beim klassischen Verlauf beginnt die Nukleation in Lösung durch das Überwinden der freien Aktivierungsenthalpie ΔG_j^*, die ihren Ursprung im Kontakt zwischen Nukleus und seiner Umgebung hat.

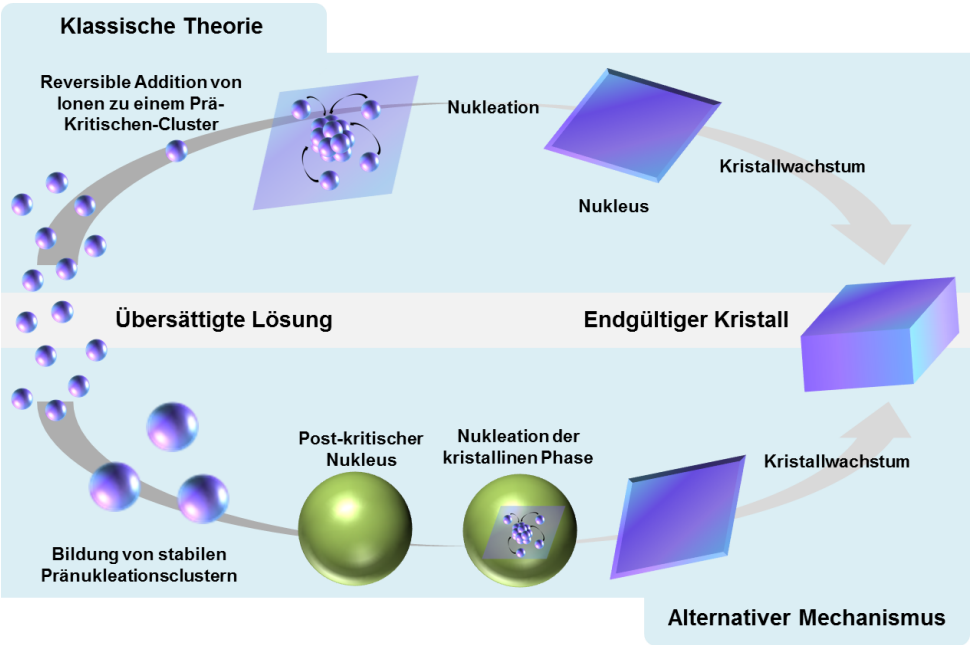


Abbildung 1.18. Klassischer (oben) und alternativer (unten) Mechanismus des Kristallisationsprozesses.[140]

Die klassische Theorie geht dabei davon aus, dass der Nukleationscluster Molekül für Molekül wächst (vgl. Abbildung 1.14a in Abschnitt 1.3.2). Durch die Zunahme der Clustergröße nimmt die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie (ΔG_j) zu, bis das Maximum der kritischen Clustergröße ΔG_j* erreicht ist. Dabei sind Cluster, die oberhalb der kritischen Clustergröße liegen, stabil, während sie sich unterhalb der kritischen Größe wieder auflösen (vgl. Abbildung 1.14b in Abschnitt 1.3.2).

Beim alternativen Nukleationsprozess hingegen bilden sich bereits in der untersättigten Lösung Pränucleationscluster, die – wenn die Sättigung ansteigt – aufgrund von Kollision und anschließender Koaleszenz zu einem post-kritischen Nukleus aggregieren, in dem dann die Nukleation der kristallinen Phase stattfindet.[140, 141] Dabei setzt die Bildung von Pränukleationsclustern voraus, dass diese in einem energetischen Minimum liegen.[138] Dies steht im Kontrast zur klassischen Theorie, die besagt, dass der gebildete Nukleus die gleiche Struktur und Form sowie Grenzflächenspannung zum Lösemittel hat wie der Kristall.

Eine Zeitlang waren die Struktur und der Grund der Bildung von Pränukleationsclustern unklar. Im Fall von Calciumcarbonat handelt es sich um ein Polymorph, das in sechs unterschiedlichen Kristallstrukturen vorkommen kann. Dabei ist amorphes Calciumcarbonat (ACC) ein Polymorph, das häufig als erstes nach der Nukleation gebildet wird.[124] ACC hat keine Fern-Ordnung, jedoch häufig eine Nah-Ordnung, die oft die Kristallstruktur nach der Phasentransformation festlegt.[142] Dies legt die Vermutung nahe, dass Pränukleationscluster ebenfalls amorph sind.[138] Es wurde vermutet, dass Verunreinigungen, die experimentell nahezu nicht ausgeschlossen werden können, diese amorphen Cluster stabilisieren, wodurch das energetische Minimum, in dem sie liegen müssen, begründet werden könnte. So schrieben im Jahr 2008 Meldrum und Sear in einem Ausblick in der Zeitschrift *Science*, dass Cölfen *et al.* einen Mechanismus für die Nukleation in einem realen System gefunden haben.[140]

Neuere Studien von Gebauer und Gale *et al.*,[143, 144] die auf Computersimulationen (unterstützt durch experimentelle Daten) beruhen, zeigen, dass Pränukleationscluster sich wie flüssige ionische Polymere verhalten, die abwechselnd aus Calcium- und Carbonationen aufgebaut sind und eine dynamische Topologie (Ketten, Ringe oder ein verzweigter Aufbau) aufweisen. Dabei verringern Unterbrechungen des Wassers in der Solvathülle die Aktivierungsbarriere für die Nukleation, wodurch sich bevorzugt amorphe Phasen bilden.

Mittlerweile wurde die Bildung von Pränukleationsclustern für andere Materialien außer Calciumcarbonat gefunden. So spielen stabile Pränukleastionscluster bei der Kristallisation von Calciumphosphat eine wichtige Rolle.[145] Neben anorganischen Stoffen wurde auch bei Aminosäuren die Bildung von Pränukleationsclustern berichtet, die über Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) nachgewiesen wurden.[146]

1.3.6 Kristallisation mit Templaten und Additiven

In der Natur entstehen Hybridmaterialien aus einer Kombination von weichen (engl. *soft*) organischen sowie harten (engl. *hard*) anorganischen Komponenten. Dabei werden Materialien mit einzigartigen Formen und herausragenden mechanischen Eigenschaften erzeugt, die als Unterstützung (menschliches Skelett), Werkzeug (Zähne) und Schutz (z.B. Eierschalen) dienen. Der Bildungsprozess der Materialien unterliegt dabei einer hochgradigen Kontrolle über Struktur, Größe, Morphologie und Anordnung von Kristalliten.[147-149] Die weichen biogenen Makromoleküle wirken dabei als Nukleationsmatrix oder Templat für die Kristallisation, können jedoch auch einen inhibierenden Effekt aufweisen, um die Bildung von ungewollten Materialien (z.B. Nierenstein) zu unterdrücken.[150, 151]

In der Materialwissenschaft lassen sich die Polymere, die zur Kontrolle der Kristallisation eingesetzt werden, in die Gruppe der Additive[152] und Template einteilen, wobei sich die Template in harte Template (engl. *hard template*), z.B. Polymerpartikel, und weiche Template (engl. *soft template*), wie z.B. Mizellen, unterteilen lassen. [10] Polymerpartikel können jedoch auch als Additive zur Steuerung der Kristallmorphologie verwendet werden, wie von Muñoz-Espí *et al.*[153] für die Kristallisation von Zinkoxid gezeigt wurde.

Additive stellen ein effektives und günstiges Mittel dar, um die Kristallmorphologie zu steuern und die Bildung einer bestimmten Kristallphase zu kontrollieren. Oft adsorbieren dabei die Polymere spezifisch an bestimmten Kristallflächen, wodurch die Morphologie beeinflusst wird. Für das System Calciumoxalat konnte die Adsorption von Oligo-Glutaminsäure auf der (100)-Kristallfläche beobachtet werden, wodurch die Anlagerung von kristallinem Material nur noch an der (101)-Fläche erfolgen konnte.[154] Dadurch wurden prismatische Kristalle mit einer ausgeprägten (100)-Fläche erhalten (Abbildung 1.19). Durch den Einsatz der Oligo-Glutaminsäure-Additive konnte die Bildung der metastabilen Calciumoxalat-Dihydrat-Phase gesteuert und über lange Zeit stabilisiert werden, d.h. es erfolgt keine Transformation in die thermodynamisch stabile Calciumoxalat-Monohydrat-Phase. Die Stabilisierung der Kristallphase erfolgt dabei aufgrund des Einbaus der Additive in die Kristallstruktur, der sogenannten Mesokristall-Bildung. Die Mesokristall-Bildung wird von Cölfen und Antonietti im Review: „Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment" erörtert.[155]

Ein gutes Beispiel für die Verwendung der „*soft template*" Methode stellt die Arbeit von Hajir *et al.*[156] dar, bei der Hafnium- und Zirkoniumoxid-Nanokapseln durch kontrollierte Initiierung des Sol-Gel-Prozesses an der Phasengrenzfläche einer inversen Miniemulsion erhalten wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden oberflächenfunktionalisierte Polymerpartikel zur kontrollierten Kristallisation von Metalloxiden auf deren Oberfläche eingesetzt, wobei Hybridpartikel mit einzigartigen Eigenschaften erzeugt werden konnten. Der „*hard template*"-Ansatz sowie die unterschiedlichen literaturbekannten Polymerpartikelsysteme, die zur Herstellung von Hybridpartikeln relevant sind, werden in Abschnitt 2.4.1 ausführlich diskutiert.

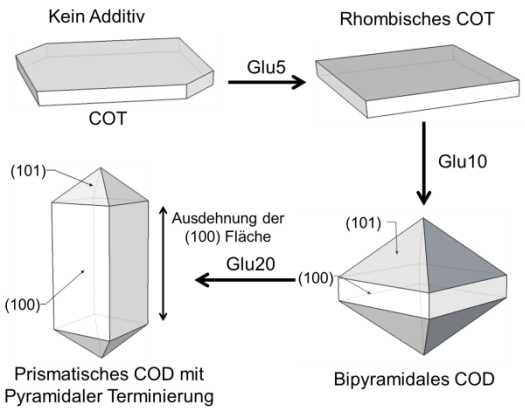


Abbildung 1.19. Schematische Darstellung des Einflusses von Oligo-Glutaminsäure (mit 5, 10 und 20 Glutaminsäure-Einheiten) auf das Wachstum und die Kristallphase von Calciumoxalat. COT: Calciumoxalat-Trihydrat, COD: Calciumoxalat-Dihydrat. Modifiziert nach Referenz [154]

1.4 Metalloxide

Während dieser Doktorarbeit wurden Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel durch kontrollierte *In-situ*-Kristallisation hergestellt. Um die Vielseitigkeit der Partikelsysteme zu demonstrieren, wurden Cer-, Eisen- und Zinkoxid/Polymer-Hybridnanopartikel synthetisiert. Die Bildung der zuvor erwähnten Metalloxide aus wässriger Lösung kann als Fällungsreaktion der Metallsalze als Hydroxide verstanden werden. Dabei erfolgt anschließend der Phasenübergang zum Metalloxid durch Wasserabspaltung.

1.4.1 Ceroxide

Ceroxid kommt in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen vor, dem Cer(III)-oxid (Ce_2O_3) und dem Cer(IV)-oxid. Cer(III)-oxid wird typischerweise bei hohen Temperaturen durch Reduktion von CeO_2 mit Wasserstoffdampf erzeugt und ist bei Herstellungstemperaturen von über 1400 °C an Luft stabil.[157] Bei Fällung aus wässriger Lösung entsteht unter Verwendung eines Cer(III)-Präkursors auch das Cer(IV)-oxid.

Wenn ein Cer(III)-Präkursor (z.B. $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) in Lösung gebracht und mit Base versetzt wird, bildet sich zunächst das Cer(III)-hydroxid, das im direkten Anschluss unter Anwesenheit von Sauerstoff zu Cer(IV)-oxid oxidiert wird. Dabei kann folgende Bruttoreaktionsgleichung (1.30) formuliert werden:[158]

$$4Ce(OH)_3 + O_2 \rightleftharpoons 4CeO_2 + 6H_2O \tag{1.30}$$

Pickering *et al.*[159] postulieren einen Mechanismus (Gleichung (1.31)), bei dem bei hohen pH-Werten Cer(III) in wässriger Lösung zu Cer(IV) oxidiert wird und anschließend eine hydratisierte Cer(IV)-Hydroxid-Spezies $[Ce(OH)_x(H_2O)_y]^{(4-x)+}$ entsteht:[160]

$$Ce^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Ce(OH)]^{3+} + H^+ + e^- \tag{1.31}$$

Im Anschluss findet ein Phasenübergang statt, bei dem hydratisiertes Cer(IV)-oxid entsteht:

$$[Ce(OH)_x(H_2O)_y]^{(4-x)+} + H_2O \rightleftharpoons CeO_2{\cdot}nH_2O + H_3O^+ \tag{1.32}$$

Die Anzahl der Hydratwassermoleküle ist $n \leq 2$ und nimmt mit der Zeit ab. Bei der nasschemischen Herstellung von Cer(IV)-oxid ist die Bildung von amorphen Phasen sowie von hydratisierten Cer(IV)-oxid Spezies nicht auszuschließen.[159, 160]

Cer(IV)-oxid kristallisiert in der Fluorit-Struktur (Abbildung 1.20); dabei sind die Cer(IV)-Ionen kubisch flächenzentriert angeordnet und werden von acht Sauerstoff-Ionen koordiniert. Die Morphologie von Cer(IV)-oxid kann viele Formen annehmen. Sie ist sphärisch im Anfangsstadium des Kristallwachstums und kann dann prismatisch oder kuboktaedrisch werden, bis unabhängig von der anfänglichen Morphologie eine kubische Morphologie entsteht. Die Oberfläche von Cer(IV)-oxidkristallen ist dabei OH-terminiert und kann mit anderen funktionellen Gruppen wie z.B. von Stabilisierungsreagenzien kondensieren bzw. im deprotonierten Zustand elektrostatisch wechselwirken, wie von Demir *et al.*[161] gezeigt wurde.

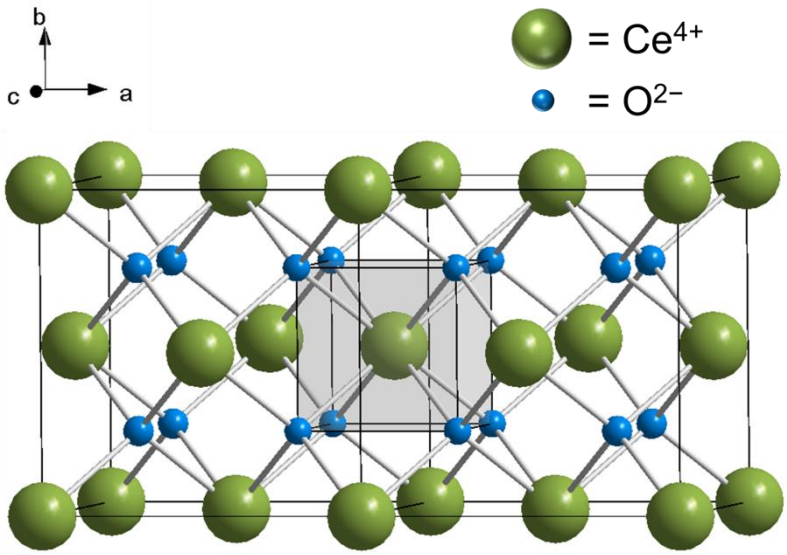


Abbildung 1.20. Zwei Elementarzellen von Cer(IV)-oxid. Grauer Würfel: das Cer(IV)-Ion wird kubisch (in der Flächenmitte der Elementarzellen) von acht Sauerstoff-Ionen koordiniert.

Ceroxide werden als Schleif- und Poliermittel eingesetzt. Dabei werden sie vor allem in der Halbleitertechnik zum chemisch-mechanischen Polieren von Siliciumdioxid verwendet.[162] Außerdem wird Ceroxid als Katalystor für verschiedene Reaktionen verwendet wie z.B. der photokatalytischen Spaltung von Wasser,[163] zur Carboxylierung von Methanol[164] und zur photokatalytischen Oxidation von Farbstoffen.[165] Die wohl bekannteste Anwendung von Ceroxid ist der Einsatz in Katalysatoren von Kraftfahrzeugen. Dabei dient Cer(IV)-oxid in einer kohlenmonoxid-haltigen Atmosphäre als Oxidationsmittel zur Oxidation von CO zu CO_2. In einer sauerstoffreichen Atmosphäre hingegen wird Cer(III)-oxid wieder zu CeO_2 oxidiert (Katalysator-Rückbildung).

1.4.2 Eisenoxid

Es existieren sechzehn unterschiedliche Eisenoxide/-hydroxide, die in verschiedenen Kristallsystemen und Stöchiometrien vorliegen. Das Eisen liegt in diesen Verbindungen in zwei unterschiedlichen Oxidationszuständen vor: als Eisen(II) (Fe^{2+}) und als Eisen(III) (Fe^{3+}). Neben reinen Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-oxid/hydroxid-Phasen gibt es Misch-Oxide/Hydroxide, die beide Oxidationszustände enthalten. Innerhalb dieser Arbeit wurden die Phasen Fe_3O_4 (Magnetit) sowie α-Fe_2O_3 (Hämatit) via kontrollierter Kristallisation auf der Oberfläche von funktionalisierten Polystyrolpartikeln erhalten. Im Folgenden wird die Bildung der zuvor erwähnten Eisenoxidphasen erläutert.

Lösungen von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen zeigen ein amphoteres Verhalten. Wird ein Eisensalz in Lösung gebracht, so bildet sich ein Hexaquo-Komplex, der sauer reagiert. Für die Eisen(II)- und die Eisen(III)-salze gelten die Gleichungen (1.33)-(1.35):[166]

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{+} + H_3O^{+} \qquad K = 10^{-7} \qquad (1.33)$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^{+} \qquad K = 10^{-3} \qquad (1.34)$$

$$[Fe(H_2O)_6OH]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^{+} \qquad K = 10^{-6} \qquad (1.35)$$

Wenn die die Eisenlösungen mit Base versetzt werden, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Aquo-hydroxo-Komplexe, bis letztendlich das entsprechende Eisenhydroxid (II oder III) ausfällt.

Wird z.B. Eisen(II)-sulfat gelöst und mit NaOH-Lösung umgesetzt, entsteht bei einer ausreichenden Basenkonzentration Eisen(II)-hydroxid (Gleichung (1.36)), das im Anschluss ausfällt. Dabei bildet sich bei einer Erhöhung der OH^--Konzentration ein Hexahydroxoferrat(II)-Komplex (Gleichung (1.37)), der wiederum löslich ist. Falls eine konzentrierte Ammoniaklösung zur Fällung verwendet wird, entsteht unter Sauerstoffausschluss ein löslicher Hexamin-Komplex $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$:[128, 166]

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 \tag{1.36}$$

$$Fe(OH)_2 + 4OH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)_6]^{4-} \tag{1.37}$$

In Gegenwart von Sauerstoff oxidiert Eisen(II) leicht zu Eisen(III), sodass sich aus Eisen(II)- das Eisen(III)-hydroxid bildet:[128]

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3 \tag{1.38}$$

Die Struktur des „Eisen(III)-hydroxid“ ist in Wirklichkeit komplexer als die Summenformel $Fe(OH)_3$ vermuten lässt und ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Jedoch wurde über die Kondensation von $Fe(OH)_3$ gezeigt, dass Eisen(III)-hydroxid in einer Schichtstruktur vorliegt und aus kugelförmigen Teilchen aus ecken- und kantenverknüpften FeL_6–Oktaedern (L = H_2O, OH^-, O^{2-}) aufgebaut wird.[167] Dabei werden die Sauerstoffatome von einem, zwei, vier oder sechs Eisen-Ionen koordiniert (Abbildung 1.21). Aufgrund der undefinierten Struktur wird der gelartige Niederschlag von Eisen(III)-hydroxid oft als hydratisiertes Eisen(III)-oxid $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ geschrieben, aus dem durch Wasserabspaltung über die Zeit Eisen(III)-oxid gebildet wird.

Erfolgt eine schnelle Zugabe der Base zu einer Eisen(II)-Salzlösung, entstehen Misch-Hydroxide. Anschließend erfolgt unter Wasserabspaltung die Bildung von Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$), einem Misch-Oxid aus Eisen(II)- und Eisen(III)-oxid, das in der Mineralogie als Magnetit bezeichnet wird.[168] Für die Bildung von Magnetit (Fe_3O_4) kann folgende Bruttoreaktionsgleichung (1.39) formuliert werden:

$$6Fe^{2+} + O_2 + 12OH^- \rightarrow 2Fe_3O_4 + 6H_2O \tag{1.39}$$

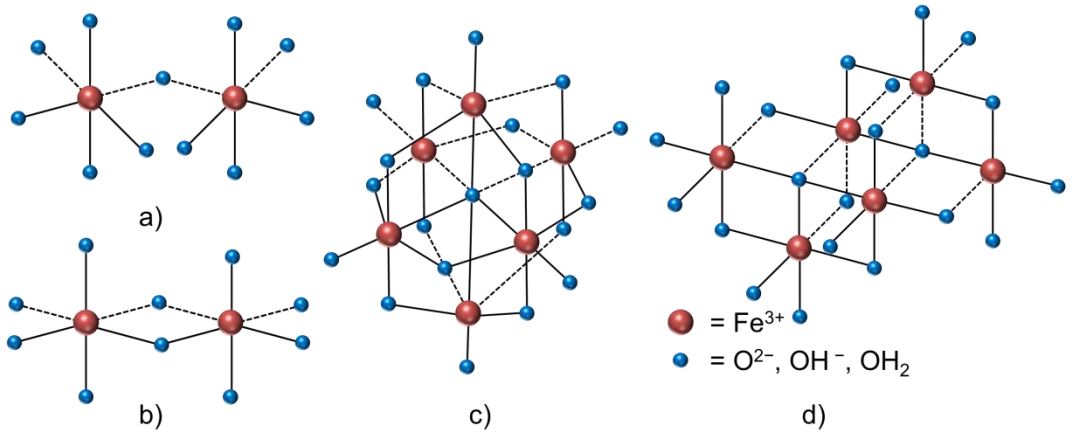


Abbildung 1.21. Mögliche Strukturen von Eisen(III)-hydroxid mit unterschiedlich koordinierten Sauerstoffionen.[167]

Magnetit kristallisiert in einer inversen Spinell-Struktur ($A(BB)O_4$), die den Aufbau $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ aufweist. Die A-Plätze sind dabei von tetraedrisch koordinierten Fe^{3+}-Ionen besetzt. Auf den B-Plätzen befinden sich statistisch verteilte Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen, die oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert werden (Abbildung 1.22). Auf den Oktaederplätzen findet ein schneller Elektronenaustausch zwischen Eisen(II) und Eisen(III)-Ionen statt, aufgrund dessen Magnetit ein guter elektrischer Leiter ist.[166] Außerdem ist Magnetit ferromagnetisch und beständig gegen schwache Säuren sowie Basen und wird daher für Elektroden verwendet.[166, 167]

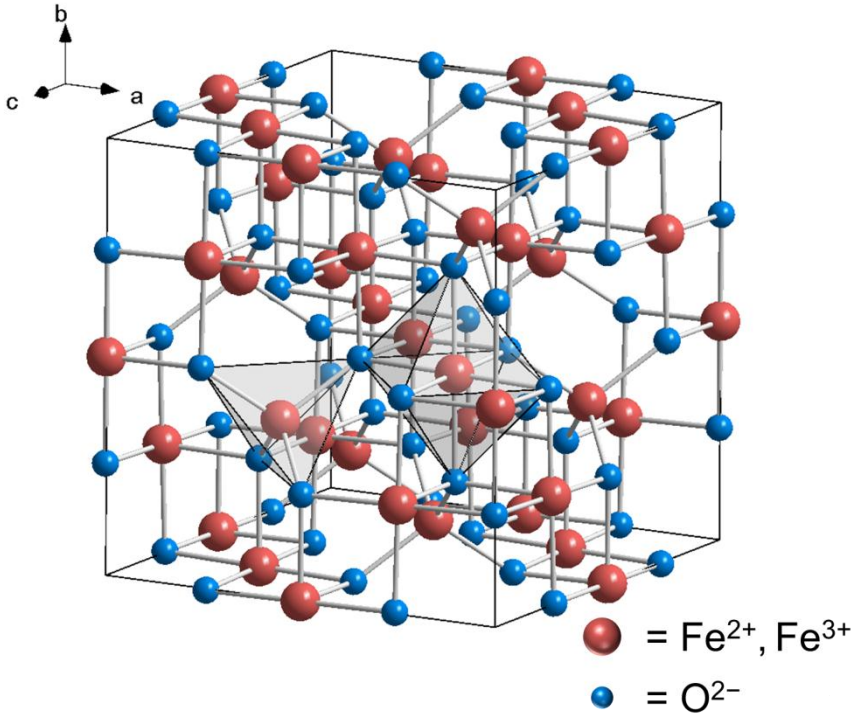


Abbildung 1.22. Elementarzelle von Magnetit (Fe_3O_4) mit tetraedrisch koordinierten A-Plätzen (Fe^{3+}) und oktaedrisch koordinierten B-Plätzen (statistisch verteilt: Fe^{2+} und Fe^{3+}).

Bei der ausschließlichen Verwendung von Eisen(III)-Salzen entsteht bei Basenzugabe Fe_2O_3, das wie zuvor beschrieben über einen Sol-Gel-artigen Prozess unter Kondensation von „Eisen(III)-hydroxid“ und anschließender Wasserabspaltung gebildet wird. Des Weiteren kann kristallines Eisen(III)-oxid auch in alkoholischer Lösung hergestellt werden. Ozin *et al.*[169] stellen eine autokatalysierte Synthese von Eisen(III)-oxid-Nanopartikeln aus alkoholischer Lösung in Gegenwart einer katalytischen Menge an Wasser vor. Der Kristallbildungsprozess von Metalloxiden in alkoholischer Lösung ist Sol-Gel-artig, wie von Niederberger 2007 berichtet wurde.[170] Im Allgemeinen kann die Netzwerkbildung in alkoholischer Lösung als Polykondensation von Metallhydroxid-Spezies (Gleichung (1.40)) oder von Metallhydroxid-Spezies mit Metallalkoholaten (Gleichung (1.41)) verstanden werden:

$$\text{M-OH} + \text{HO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + H_2O \tag{1.40}$$

$$\text{M-OR} + \text{HO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{ROH} \tag{1.41}$$

Bei der Verwendung von Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat erfolgt die Nukleation über die Kondensation der $[Fe(H_2O)_5OH)]^{2+}$-Spezies (vgl. Gleichung (1.34)).[169]

Eisen(III)-oxid kristallisiert in verschiedenen Modifikationen, von denen hier das α-Fe_2O_3 sowie das metastabile γ-Fe_2O_3, vorgestellt werden. Bei γ-Fe_2O_3 handelt es sich um Maghemit, das wie Magnetit ebenfalls ferrimagnetisch ist. Es kristallisiert in einer Defektspinellstruktur, die der Struktur von Magnetit (Abbildung 1.22). ähnelt. Anstatt Fe^{2+}-Ionen befinden sich statistisch verteilte Leerstellen auf den Oktaeder-Plätzen (B-Plätzen).[166] Neben Magnetit wird γ-Eisen(III)-oxid als Magnetpigmente in Ton- und Videobändern verwendet. Das als Hämatit bekannte α-Fe_2O_3 ist antiferrimagnetisch und kristallisiert in einem trigonalen Kristallgitter (Korund-Typ), dessen Elementarzelle in Abbildung 1.23 dargestellt ist. Die Eisen(III)-Ionen sind im Kristallgitter oktaedrisch von O^{2-} koordiniert.

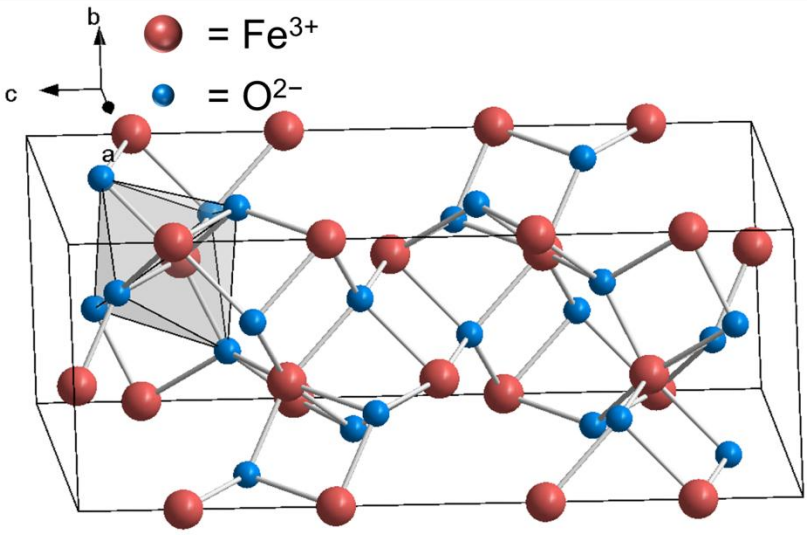


Abbildung 1.23. Elementarzelle von Hämatit (α-Fe_2O_3) mit oktaedrisch koordiniertem Fe^{3+}.

Als Beispiel für die Bildung von reinem Hämatit aus alkoholischer Lösung kann die Arbeit von Ozin *et al.*[169] aufgeführt werden, die die Kristallisation von α-Fe_2O_3 aus 2-Propanol als Lösemittel berichtet. Hämatit ist ein beliebter Schmuckstein und wird in der Schmuckindustrie als Feinpolitur von metallischen Oberflächen eingesetzt. Weiterhin wird Magnetit als Farbpigment in der Bau- und Lebensmittelindustrie verwendet.

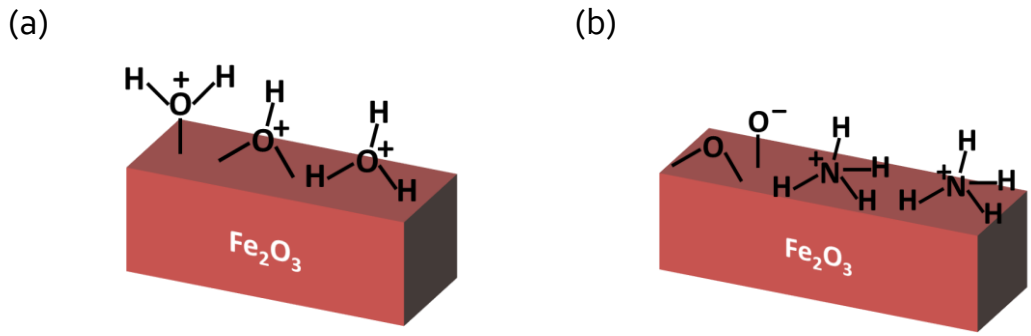


Abbildung 1.24.Schematische Darstellung der Oberflächen-Terminierung von Eisenoxid bei Bildung im sauren (a) und basischen (b) Milieu.

Die Oberfläche von Eisenoxid ist bei der Bildung im sauren Milieu durch protonierte Hydroxylgruppen oder Sauerstoffgruppen sowie adsorbierten Hydroxoniumionen terminiert (Abbildung 1.24a). Bei der Fällung von Eisenoxid mit Ammoniak hingegen ist die

Eisenoxidoberfläche durch deprotonierte OH-Gruppen, Sauerstoff sowie einem kleinen Überschuss an stark adsorbierten Ammoniumionen terminiert (Abbildung 1.24b).[169]

1.4.2.1 Magnetismus[171]

Wie bereits zuvor erwähnt wurde, haben Magnetit und Maghemit ferrimagnetische Eigenschaften. Außerdem können beide Stoffe bei einer Teilchengröße kleiner als 20–30 nm superparamagnetisches Verhalten aufweisen. In diesem Teilabschnitt sollen die relevanten Formen des Magnetismus kurz erläutert werden.

Der Ursprung des magnetischen Verhaltens eines Stoffes beruht auf dem Magnetismus der Atome. Dabei resultiert der Atommagnetismus aus der Translation der Elektronen um den Atomkern sowie deren Rotation um ihre eigene Achse (Spinnbewegung). Beide Formen der Elektronenbewegung beinhalten einen Stromtransport, woraus ein magnetisches Dipolmoment m resultiert.

Ein homogenes Magnetfeld wird durch die magnetische Flussdichte B beschrieben und ergibt sich aus der Magnetfeldstärke H:[171]

$$B = \mu_r \mu_0 H \tag{1.42}$$

Dabei wird μ_r als Permeabilitätszahl bezeichnet und gibt das Verhältnis der magnetischen Flussdichte im Inneren eines Stoffes und der magnetischen Flussdichte im Vakuum (B_0) wieder. Die magnetische Feldkonstante μ_0 ($4\pi \cdot 10^{-7}$ N A^{-2}) entspricht der Permeabilität des Vakuums. Zur Charakterisierung des magnetischen Zustandes einer Materie wird häufig die Magnetisierung M herangezogen, die die Dichte der magnetischen Dipolmomente m eines Stoffes mit dem Volumen V widerspiegelt:

$$M = \frac{\sum m}{V} \tag{1.43}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (1.43) kann für die magnetische Flussdichte Gleichung (1.44) geschrieben werden:

$$B = \mu_0 (H + M) \tag{1.44}$$

Für einen magnetisch homogenen Stoff kann ein Zusammenhang zwischen seiner magnetischen Suszeptibilität χ und seiner Magnetisierung formuliert werden (Gleichung (1.45)), wobei oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur, χ in der Regel abnimmt:[172]

$$M = \chi H \tag{1.45}$$

Für die magnetische Flussdichte ergibt sich somit Gleichung (1.46):

$$B = \mu_0 (1 + \chi) H \tag{1.46}$$

Aus dem Vergleich von Gleichung (1.46) mit Gleichung (1.42) wird ersichtlich, dass der Ausdruck $1 + \chi$ der Permeabilitätszahl μ_r entspricht:

$$\mu_r = 1 + \chi \tag{1.47}$$

Dabei werden Stoffe je nach Betrag und Vorzeichen von χ bezüglich ihres magnetischen Verhaltens in verschiedene Gruppen eingeteilt: Diamagnetisch ($\chi < 0$; $|\chi| \ll 1$), ferromagnetisch ($\chi > 0$; $|\chi| \gg 1$) und paramagnetisch ($\chi > 0$; $|\chi| \ll 1$).

Diamagnetismus

Der Diamagnetismus tritt auf, wenn die magnetische Suszeptibilität negativ und im Betrag wesentlich kleiner als eins ist. Dabei sind die induzierten magnetischen Momente und somit die Magnetisierung entgegengesetzt zum angelegten magnetischen Feld orientiert. Die Magnetisierung M ist unabhängig von der Magnetfeldstärke H oder der Temperatur T, was bei anderen Formen des Magnetismus nicht der Fall ist.

Ferromagnetismus

Die magnetische Suszeptibilität ist bei ferromagnetischen Stoffen positiv und sehr viel größer als eins. Die Magnetisierung M liegt dabei parallel zur angelegten Feldstärke H und erreicht bereits bei kleinen Feldstärken die Sättigungsmagnetisierung M_s. Der Ferromagnetismus beruht auf dem Orientierungseffekt von großen Domänen an atomaren magnetischen Momenten, den sogenannten Weiss'schen Bereichen. Dabei sind alle magnetischen Momente in den Domänen parallel angeordnet. Bei der Anlegung eines äußeren Magnetfelds richten sich die Weiss'schen Bereiche nahezu zeitgleich in Feldrichtung aus.

In Abbildung 1.25 wird die Magnetisierung als Funktion der magnetischen Feldstärke qualitativ für einen Stoff in einem unmagnetischen Zustand dargestellt. Wird bei einer anfänglich unmagnetischen Probe das äußere Magnetfeld erhöht (schwarze Kurve), so nimmt die Magnetisierung zu, bis der Grenzwert der Sättigungsmagnetisierung M_s erreicht ist (asymptotischer Verlauf der Kurve). Dabei sind alle magnetischen Dipole in Richtung des äußeren Magnetfelds ausgerichtet. Wird das Magnetfeld abgeschaltet, verbleibt aufgrund irreversiebler Anteile des Magnetisierungsprozesses eine remanente Magnetisierung M_r (Remanenz). Bei einer Umkehrung des Magnetfelds wird ein Punkt H_c erreicht, bei dem die Magnetisierung den Wert Null hat. Dieser Punkt wird als Koerzitivfeldstärke bezeichnet und gibt die Breite der Hysteresekennlinie an, d.h. die benötigte Feldstärke zur Aufhebung der Restmagnetisierung.

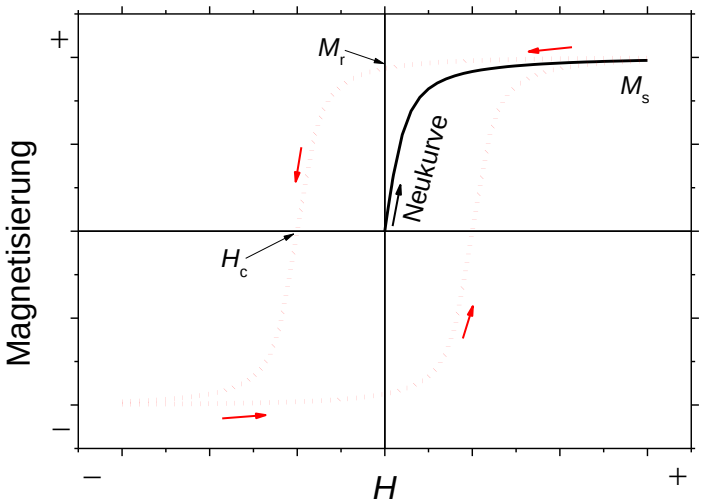


Abbildung 1.25. Qualitative Darstellung der Magnetisierung als Funktion der magnetischen Feldstärke.

Die Sättigungsmagnetisierung ist temperaturabhängig und nimmt bei Temperaturerhöhung ab, bis sie bei Erreichen der Curie-Temperatur T_C verschwindet. Bei T_C ist

die thermische Energie so groß, dass die Ausrichtung der magnetischen Momente aufgehoben wird. Oberhalb T_C verhält sich ein Stoff wie ein Paramagnet.[172]

Superparamagnetismus

Superparamagnetismus beruht auf der Gegenwart von ungesättigten magnetischen Spins in einem Stoff und hängt stark vom Volumen und der Temperatur ab, wobei die magnetische Suszeptibilität positiv und reziprok proportional zur Temperatur ist. Dabei sind die Einzelmomente der Atome in alle Richtungen ausgerichtet, was einer Gesamtmagnetisierung mit dem Wert Null entspricht. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfelds richten sich die Spins parallel aus. Die Magnetisierung folgt dabei einem asymptotischen Verlauf, bis die Sättigungsmagnetisierung M_s erreicht ist (Abbildung 1.26). Im Gegensatz zu ferromagnetischen Stoffen zeigen Superparamagneten keine Hysterese und somit auch keine Remanenz oder Koerzitivfeldstärke.

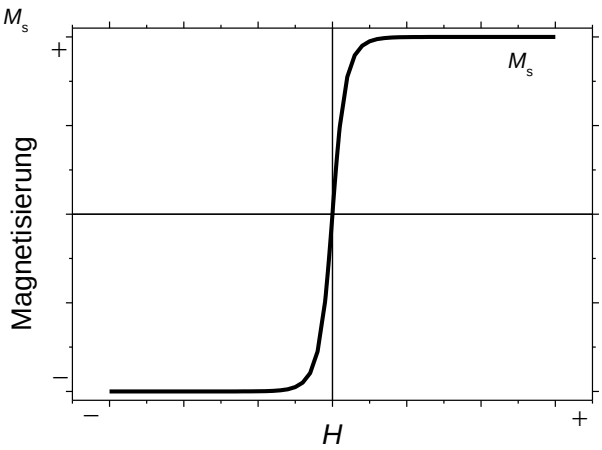


Abbildung 1.26. Qualitative Darstellung der Magnetisierung eines Superparamagneten als Funktion der magnetischen Feldstärke.

Der Verlauf der Magnetisierung für einen Superparamagneten wird durch Gleichung (1.48) beschrieben:

$$M = NmB_J(x) \tag{1.48}$$

Die Magnetisierung ist dabei abhängig von der Teilchenzahl pro Volumeneinheit N. $B_J(x)$ stellt die Brillouin-Funktion (1.49) dar, die aus der quantenmechanischen Beschreibung eines Paramagneten unter Berücksichtigung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J hervorgeht:[173]

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J}\coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \tag{1.49}$$

Dabei nähert sich die Funktion den Grenzwerten +1 (für $x \to +\infty$) und –1 (für $x \to -\infty$). Die Brillouin-Funktion gibt eine Aussage über die Größe der superparamagnetischen Momente. Zur Beschreibung eines Paramagneten kann für x der Parameter ξ eingeführt werden, der das Verhältnis der Zeeman-Energie des magnetischen Moments und der thermischen Energie ($k_B T$) darstellt:

$$\xi = \frac{mB}{k_B T} = \frac{g\mu_B JB}{k_B T} \tag{1.50}$$

Dabei entspricht B dem Betrag des äußeren, angelegten Magnetfelds, g dem Landé-Faktor und μ_B dem Bohr'schen Magneton. Der Landé-Faktor wird auch als gyromagnetischer Faktor bezeichnet und entspricht dem Verhältnis des gemessenen magnetischen Moments zum magnetischen Moment, das gemäß der klassischen Physik bei dem vorliegenden Drehimpuls theoretisch zu erwarten wäre. Das Bohr'sche Magneton entspricht dem absoluten Betrag des magnetischen Moments, das durch den Bahndrehimpuls eines Elektrons mit der Drehimpulsquantenzahl $l = 1$ erzeugt wird. Es wird in der Atomphysik als Einheit für magnetische Momente verwendet.

Für $mB \gg k_B T$ strebt die Brillouin-Funktion gegen den Wert 1. Somit ergibt sich für die Sättigungsmagnetisierung Gleichung (1.51):

$$M_s = Ng\mu_B J \tag{1.51}$$

Wie bereits zuvor erwähnt wurde, weisen ferro- bzw. ferrimagnetische Stoffe Weiss'sche Bereiche auf, die aus vielen magnetischen Domänen aufgebaut sind. Wird eine bestimmt Größe unterschritten, besteht ein Partikel nur noch aus einer einzelnen Domäne. Dabei werden kleine Teilchen bei Erreichen einer kritischen Größe superparamagnetisch. Das heißt, dass die thermische Energie $k_B T$ ausreicht, um die Richtung eines magnetischen Moments einer Domäne zu ändern. Somit ist $k_B T$ größer als die Energie der magnetischen Anisotropie E_A (Gleichung (1.52)), die der Energie zur Auslenkung des magnetischen Moments aus der sogenannten „leichten" Richtung (Richtung niedrigster Magnetisierungsarbeit) entspricht:

$$E_A = KV \tag{1.52}$$

K stellt die Anisotropiekonstante und V das Volumen eines Körpers für einen Eindomänenpartikel dar. Der kritische Radius r_c, der für superparamagnetisches Verhalten erforderlich ist, kann dabei durch Gleichung (1.53) berechnet werden:

$$r_c = \left(\frac{6k_B T}{K}\right)^{1/3} \tag{1.53}$$

Dabei zeigen Partikel, deren Radius kleiner als r_c ist, bis zu einer Temperatur T_B (der sogenannten Blocking-Temperatur) ein ferromagnetisches Verhalten.[167] Unterhalb von T_B sind die Fluktuationen der magnetischen Spins aufgrund zu geringer thermischer Energie gehindert. Wird T_B überschritten, reicht die thermische Energie wieder aus, um E_A zu kompensieren und der Partikel verhält sich superparamagnetisch.

1.4.3 Zinkoxid

Die wichtigsten Zinkverbindungen enthalten Zink in der Oxidationsstufe +II. Dabei reagieren die löslichen Zinksalze aufgrund der Reaktivität des Hexaaquakomplexes schwach sauer in wässriger Lösung:[166]

$$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_5OH]^+ + H_3O^+ \qquad pK_s = 9.8 \tag{1.54}$$

Zinkhydroxid kommt in sechs Modifikationen vor und fällt aus, wenn Zn^{2+}-haltige Lösungen mit Base (z.B. NaOH, KOH) versetzt werden. Das gebildete $Zn(OH)_2$ ist amphoter und löst sich in Säuren unter Bildung des Hexaquo-Komplexes (Rückreaktion Gleichung (1.54)) sowie konzentrierten Basen, wobei ein Tetrahydroxozinkatkomplex entsteht:[167]

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-} \tag{1.55}$$

Die Bildung von Zinkoxid ($c_{Zn^{2+}} \geq 10^{-3}$ mol L^{-1}) erfolgt in einem pH-Bereich zwischen 8 und 12 durch Wasserabspaltung von $Zn(OH)_2$ (Gleichung (1.56)) bzw. über eine Sol-Gel-artige Polykondensation von Zinkhydroxid in alkoholischer Lösung (vgl. Eisenoxid; Abschnitt 1.4.2):

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \tag{1.56}$$

Für die Herstellung von ZnO in Alkoholen wird typischerweise Zinkacetat oder Zinkacetylacetonat als Zn^{2+}-Präkursor verwendet (wegen hoher Löslichkeit in Alkoholen).[169, 174] Zinkoxid (Zinkit) kristallisiert in einem hexagonalen Kristallsystem (Wurtzit-Typ) mit tetraedrisch koordinierten Zn^{2+}-Ionen (Abbildung 1.27).[167]

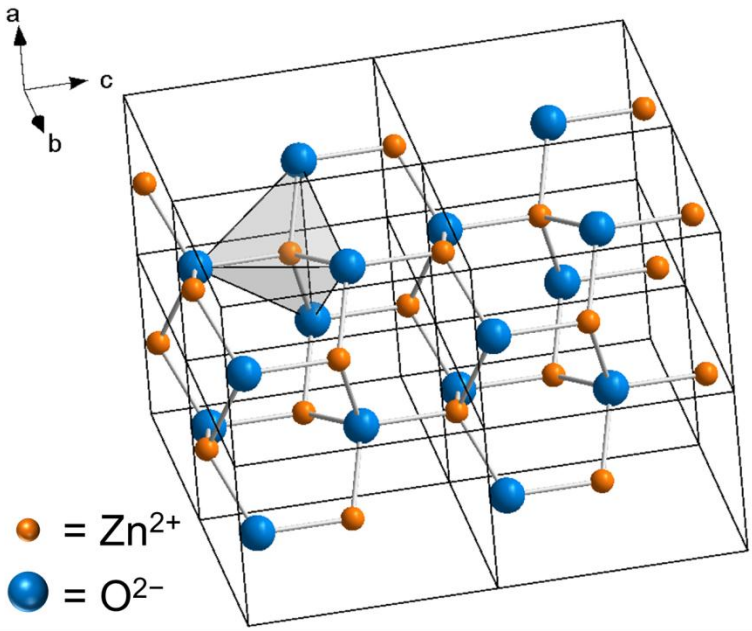


Abbildung 1.27. Hexagonale Kristallstruktur (acht Elementarzellen) von ZnO (Zinkit) mit tetraedrisch koordinierten Zn^{2+}-Ionen.

Die Oberfläche von Zinkoxid ist ähnlich wie bei Cer(IV)-oxid durch deprotonierte OH-Gruppen terminiert und beinhaltet stark adsorbierte Kationen des Fällungsreagenz (z.B. K^+ bei der Verwendung von KOH als Base).[169]

Zinkoxid zeigt thermochromes Verhalten und ändert seine Farbe reversibel von weiß nach gelb bei Temperaturen oberhalb von 425 °C. Es wird in Anstrichfarben (Zinkweiß), in der Keramikindustrie (Emaille) und als Zusatzstoff für Gummi eingesetzt.[166] In der Medizin findet Zinkoxid in Pudern und Salben aufgrund seiner antiseptischen Wirkung Verwendung.[175] Des Weiteren ist ZnO ein direkter Halbleiter und weist eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich auf. Es kann durch ein kontrolliertes eindimensionales Wachstum auf Oberflächen (z.B. Silicium-Wafer) oder zur Herstellung von dichtest-gepackten geordneten Oberflächenstrukturen (z.B. Nanosäulen und Nanofasern) verwendet werden.[176-178] Dadurch ist es bestens geeignet für optoelektronische Anwendungen, wie z.B. Lochleiter für organische Solarzellen oder LEDs.[179-181]

1.4.3.1 *Elektronische Eigenschaften und Bändermodell*

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits angesprochen wurde, handelt es sich bei ZnO um einen direkten II-IV-Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.2 – 3.44 eV.[182, 183] In diesem Teilabschnitt soll zunächst die elektronische Bandstruktur von Zinkoxid erklärt werden, um anschließend auf die optischen Eigenschaften des Halbleiters einzugehen.

Die Struktur eines Halbleiters kann durch ein einfaches Energiebändermodel erklärt werden (Abbildung 1.28a). In einem Halbleiter ist dabei das Leitungsband (LB) leer und das Valenzband (VB) mit Elektronen voll besetzt. Zwischen Leitungs- und Valenzband befindet sich die sogenannte verbotene Zone, die eine Energiebarriere E_g (dabei gilt: $E_g = E_L - E_V$) darstellt. Durch die Zufuhr von Energie (thermisch oder durch optische Anregung) können Elektronen aus dem Valenzband angeregt werden und dadurch ins Leitungsband gelangen. Im Leitungsband erfolgt dabei eine Elektronenleitung. Aufgrund des Fehlens von Elektronen entstehen im Valenzband positiv geladene Stellen, sogenannte Löcher, die in entgegengesetzte Richtung wandern (Löcherleitung).[166] Die Leitung im VB wird auch als Leitung von „positiven Teilchen“ beschrieben, die als Defektelektronen bezeichnet werden. Im Gegensatz zu Metallen nimmt bei Halbleitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, da die Anzahl der Ladungsträger im Leitungsband die Verminderung der Leitfähigkeit durch die wachsenden Gitterschwingungen kompensiert.

Das in Abbildung 1.28a dargestellte Bändermodel bietet ein einfaches Verständnis der elektronischen Übergänge in einem Halbleiter, jedoch ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger eine Funktion des Ortes und somit abhängig von der Wellenvektorzahl $\vec{k}$ im reziproken Gitter. In Abbildung 1.28b wird das reale Bändermodel von ZnO dargestellt.

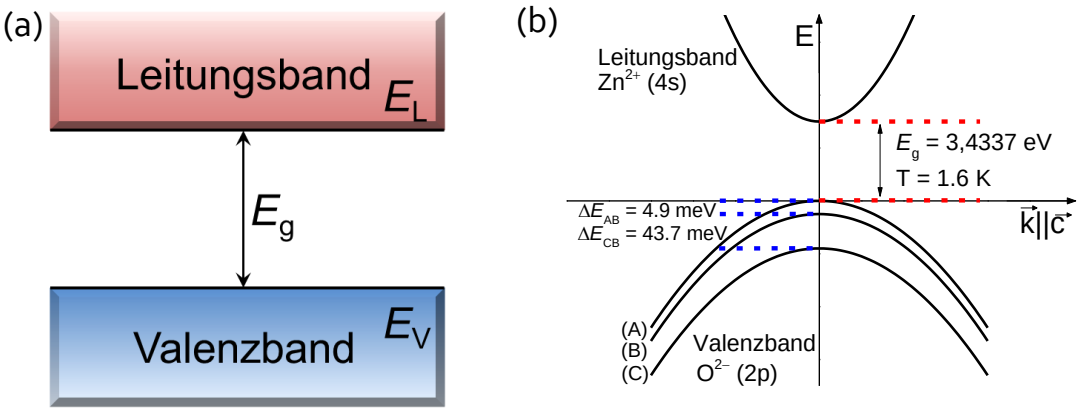


Abbildung 1.28. (a) Vereinfachtes Bändermodell eines Halbleiters, das Leitungsband und Valenzband darstellt. (b) Elektronische Bandstruktur von ZnO, das die Dispersionsrelation *E*(k) von Leitungsband und Valenzbändern um den Γ-Punkt (mit k = 0) darstellt.[184]

Das oberste Valenzband entsteht aus den besetzten 2p-Orbitalen von O^{2-} und das tiefste Leitungsband aus den unbesetzten 4s-Orbitalen von Zn^{2+}. Dabei spaltet sich das VB aufgrund des hexagonalen Kristallfelds und der Spin-Bahn-Wechselwirkung in drei Untervalenzbänder (Subbänder) auf, die als A-, B- und C-Bänder bezeichnet werden. Verglichen mit anderen II-IV-Halbleitern, wie z.B. dem im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CdS, beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung lediglich 4.9 meV (ΔE_{AB}) und ist damit deutlich

kleiner als die Kristallfeldaufspaltung von 48.6 meV (ΔE_{AC}). Aufgrund dessen sind die optisch induzierten Übergänge von A- und B-Valenzbändern ins Leitungsband nur bei der Polarisation von $E \perp c$ (mit c: polare hexagonale Achse) erlaubt. Der Übergang vom C-VB ins LB hingegen ist nur für $E \parallel c$ erlaubt.

Durch optische Anregung mit einer Energie im Bereich von E_g können Exzitonen - sogenannte gebundene Elektronen-Loch-Paare - mit einem Elektron im LB und einem Loch im A-,B- oder C-VB generiert werden. Aufgrund der Rekombination eines Exzitons kommt es zur Emission eines Photons. Für die hergestellten Zinkoxid-Hybridpartikel, die in Abschnitt 2.4.6.3 vorgestellt werden, liegt die Wellenlänge der Emission im UV-Bereich bei 389 nm (3.19 eV). Bei dem System Zinkoxid kann auch eine Emission im sichtbaren Bereich beobachtet werden, die aufgrund diverser Ursachen wie z.B. intrinsischer und extrinsischer Defekte zustande kommt. Die Gründe für die Emission im sichtbaren Bereich werden ausführlich in Abschnitt 2.4.6.3 diskutiert. An dieser Stelle soll kurz die ebenfalls in Abschnitt 2.4.6.3 angesprochene Emission im sichtbaren Bereich aufgrund einer Sauerstoffsperrschicht erörtert werden.

Die Sauerstoffsperrschicht kommt durch Adsorption von O_2 auf der ZnO-Oberfläche zustande. Der adsorbierte Sauerstoff wirkt als Elektronenakzeptor für Elektronen aus dem Leitungsband (Abbildung 1.29). Dabei entsteht eine negativ geladene Schicht (*depletion layer*) mit geringer Leitfähigkeit. Aus energetischer Sicht liegt die O_2-Sperrschicht unterhalb E_L des Leitungsbands, wobei es durch Rekombination der Elektronen aus der O_2-Sperrschicht und den Löchern des Valenzbands zur Emission im sichtbaren Bereich kommt.

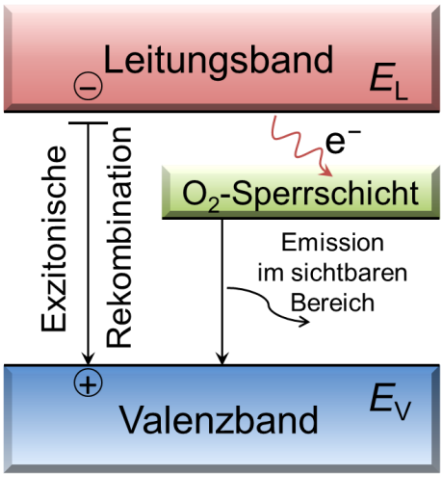


Abbildung 1.29. Schematische Darstellung der möglichen Prozesse nach optischer Anregung von ZnO.[185]

1.5 Cadmiumsulfid

Bei Cadmiumsulfid handelt es sich um einen II–IV-Eigenhalbleiter mit einer direkten Bandlücke von 2.6 eV.[167] Die Energie der Bandlücke ist dabei von der Kristallgröße, -anisotropie und den gegebenenfalls vorhandenen Kristalldefekten abhängig.[186, 187]

Es existieren zwei Modifikationen von Cadmiumsulfid, bei denen CdS in einem hexagonalen Kristallsystem (Wurzit-Typ) als Greenockit oder in einer kubischen Zinkblende-Struktur als Hawleyit kristallisiert.[167] Bei dem in Abschnitt 2.5.1 vorgestellten Verfahren wurde CdS in der Greenockit-Modifikation erhalten, die in Abbildung 1.30 dargestellt ist. Die Cd^{2+}-Ionen sind dabei tetraedrisch von S^{2-} koordiniert.

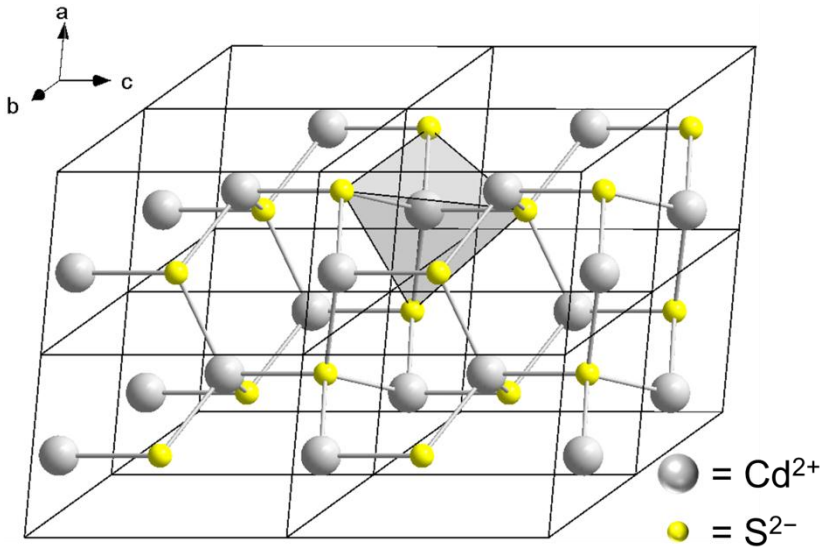


Abbildung 1.30. Hexagonale Kristallstruktur (acht Elementarzellen) von CdS (Greenockit) mit tetraedrisch koordinierten Cd^{2+}-Ionen.

Cadmiumsulfid wird typischerweise durch das Einleiten von H_2S-Gas in eine schwach-saure oder alkalische, wässrige Lösung von Cadmiumsalzen hergestellt.[128, 167] Es kann jedoch auch direkt mit Natriumsulfid gefällt werden:[188]

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons CdS \tag{1.57}$$

Bei dieser Dissertation wurde Cadmiumsulfid in Ethanol unter Verwendung von Natriumsulfid-Nonahydrat als Fällungsreagenz hergestellt. Dabei wurde Cadmiumacetat-Dihydrat als CdS-Präkursor eingesetzt.

Aufgrund der Möglichkeit, die Bandlücke über die Kristallgröße steuern zu können, wird CdS zur Synthese von Quantenpunkten verwendet, die dann als „Lichtfänger“ in quantenpunkt-basierten Solarzellen eingesetzt werden.[189-191] Weiterhin wird CdS (oft in Verbindung mit CdSe und ZnS) zur Herstellung von CdSe/CdS- bzw. CdSe/CdS/ZnS-Quantenpunkten verwendet, die zur Bildgebung und Detektion von Bakterien oder Krebszellen eingesetzt werden.[192, 193]

Neben der Anwendung als Bildgebungsmaterial und Halbleiter findet CdS bei photokatalytischen Reaktionen wie z.B. der photokatalytischen Oxidation von Farbstoffen[194, 195] oder photokatalytischen Wasserstoffherstellung[196, 197] Verwendung.

1.6 Analysemethoden

In diesem Abschnitt werden die relevanten Analysemethoden beschrieben, mit denen die hergestellten Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel analysiert wurden.

1.6.1 Das Zeta-Potential

Geladene Oberflächen entstehen entweder durch die Interaktion von geladenen Teilchen mit der Oberfläche wie z.B. der Adsorption von Ionen auf einer metallischen Oberfläche oder der Dissoziierung von Oberflächenfunktionen, wie z.B. bei OH-terminierten Metalloxid-Oberflächen. Dabei wird ein geladenes Partikel in einer Elektrolytlösung von Ionen mit entgegengesetzter Ladung umgeben, wodurch eine elektrische Doppelschicht entsteht. Es gibt verschiedene Theorien für die Erklärung des Aufbaus der Doppelschicht. Helmholtz schlug ein Modell vor, das aus einer geladenen Oberfläche und fest adsorbierten, hydratisierten Gegenionen bestand, was einen linearen Abfall des elektrischen Potentials zur Folge hat. Gouy und Chapman hingegen postulierten ein Modell, das die thermische Bewegung von Gegenionen und Lösemittelmolekülen berücksichtigt. Diese bedingt, dass sich eine diffuse Schicht bildet, die ausgedehnter als eine Monolage ist. Aufgrund der thermischen Energie sind die Gegenionen nicht fest an die Oberfläche gebunden und somit in der Lage, sich entgegen dem elektrischen Potential zu bewegen. Dies führt zu einer exponentiellen Abnahme des Potentials.

Die Stern-Theorie kombiniert die zuvor erwähnten Modelle und berücksichtigt sowohl fest adsorbierte Ionen an der geladenen Oberfläche als auch diffuse Ionen in größerer Entfernung zur Oberfläche.[198] In Abbildung 1.31 ist schematisch das Stern-Modell für eine positiv geladene Oberfläche dargestellt.

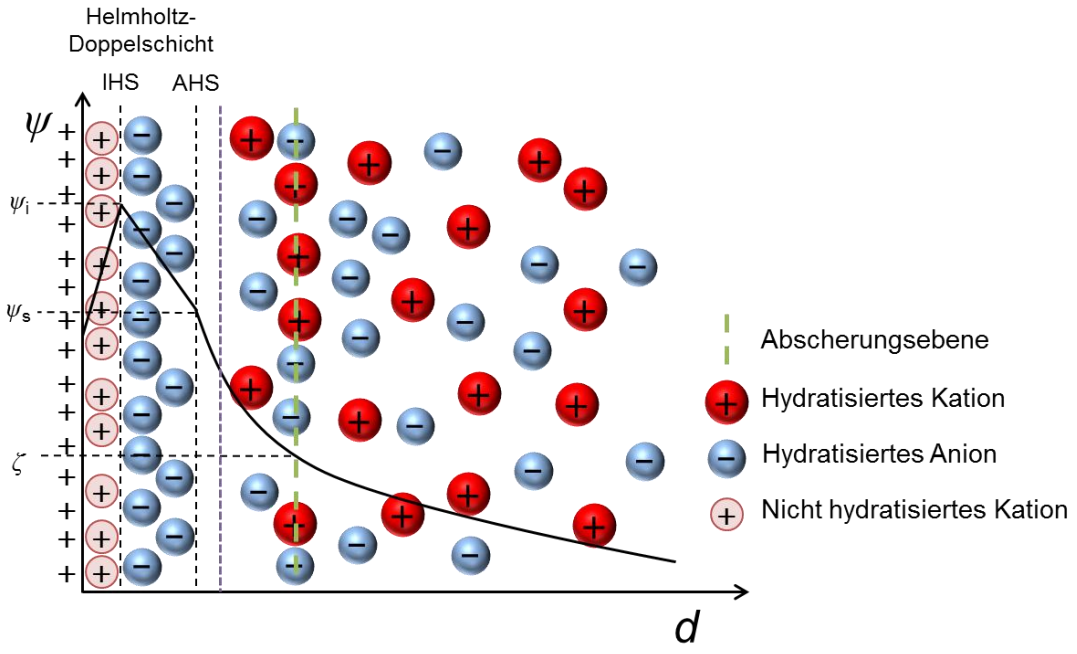


Abbildung 1.31. Schematische Darstellung des Verlaufs des elektrostatischen Potentials in Abhängigkeit des Abstands.

Die Stern-Schicht kann dabei entweder als eine einzige Schicht von hydratisierten Ionen beschrieben oder, wie in Abbildung 1.31 gezeigt, in eine innere (IHS) und äußere Helmholtzschicht (AHS) unterteilt werden. Die IHS besteht aus orientierten Wassermolekülen und gleichartig zur Oberfläche geladenen Ionen, die stark an die Oberfläche gebunden sind, während die AHS aus hydratisierten Gegenionen besteht. Dabei verläuft das elektrostatische Potential ψ mit zunehmendem Abstand zu Oberfläche linear, bis es ein Maximum bei ψ_i (IHS) erreicht und fällt in der AHS linear ab, bis das Stern-Potential ψ_s erreicht ist. Anschließend nimmt das Potential in der diffusen Schicht exponentiell ab, in der die Verteilung der Ionen durch ein Gleichgewicht aus elektrostatischen Wechselwirkungen und zufälliger thermischer Bewegung bestimmt wird.[52, 199]

Ein geladenes Partikel bewegt sich in Lösung zusammen mit seiner festen inneren Ionenschicht und einem Teil der diffusen Ionenschicht. Der Teil der diffusen Schicht, der sich mit dem Partikel bewegt, ist durch eine imaginäre Abscherungsebene begrenzt und trennt die Ionen, die zum Partikel gehören, von denen in Lösung. Das elektrokinetische Potential an der Abscherungsebene wird als Zeta-Potential (ζ) bezeichnet.

Die exponentielle Abnahme im Stern-Modell kann mathematisch durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben werden.[52] Wenn man den Beitrag der Stern-Schicht vernachlässigt, kann durch Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung ein Ausdruck für das Potential ψ in Abhängigkeit vom Abstand d erhalten werden:

$$\psi(d) = \psi_s \exp(-\kappa d) \tag{1.58}$$

Dabei ist κ ein Faktor, der alle Konstanten beinhaltet, die zum Potential beitragen (c: Elektrolytkonzentration, e: Elementarladung, ε: Dielektrizitätskonstante, ε_0: Dielektrizitätskonstante im Vakuum, k_B: Boltzmann-Konstante und T: Temperatur):

$$\kappa = \left(\frac{2ce^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}\right)^{-1/2} \tag{1.59}$$

Häufig wird statt κ die Debye-Länge λ_d (mit $\kappa = 1/\lambda_d$) geschrieben, die die Dicke der Doppelschicht widerspiegelt.

Anhand Gleichung (1.59) lässt sich erkennen, dass das gemessene Potential an der Abscherungsebene von der Konzentration c des Elektrolyten abhängt. Eine Erhöhung der Konzentration führt zu einer Komprimierung der Kurve, wodurch ein geringeres Potential gemessen wird, das nicht das Stern-Potential repräsentiert. Deswegen ist es wichtig, alle Proben bei der gleichen Elektrolytkonzentration zu messen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

1.6.2 Röntgenbeugung[200]

Die Röntgenbeugung (engl. ***X-ray diffraction***, XRD) stellt eine der wichtigsten Analysemethoden zur Strukturaufklärung von kristallinen Materialien dar. Dabei wird die Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Kristallstrukturen untersucht.

Im Allgemeinen tritt Beugung auf, wenn der Netzabstand d des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge λ des eingestrahlten Lichts liegt, was für Röntgenstrahlen und dem Abstand von Atomen im Kristallgitter der Fall ist. Dabei stellen Kristalle ein dreidimensionales Beugungsgitter dar. Trifft nun Röntgenstrahlung in einem

Einfallswinkel θ auf ein Kristallgitter, so werden sie an dem Kristallgitter gebeugt (Abbildung 1.32).

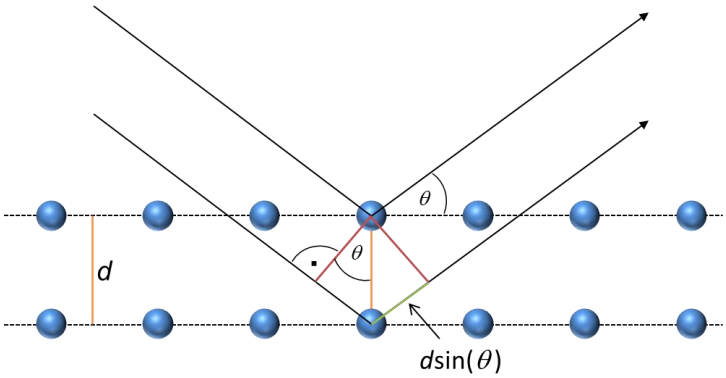


Abbildung 1.32. Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion.

Entspricht der Wegunterschied ($2d\sin(\theta)$) der gebeugten Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Wellenlange ($n\lambda$) und der Einfallswinkel dem Ausfallswinkel, sind die Bragg-Bedingungen (1.60) erfüllt und es kommt zu konstruktiver Interferenz. Ein Detektor (Szintillationszähler) detektiert die reflektierte Strahlung. Dabei wird der Winkel θ, bei dem die Strahlen reflektiert werden, als Bragg-Winkel bezeichnet.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1.60}$$

Mit Hilfe der Bragg-Gleichung (1.60) kann bei bekannter eingestrahlter Wellenlänge λ der Netzgitterabstand d berechnet werden:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \tag{1.61}$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Cu-K_α-Strahler mit einer Wellenlänge von 1.54 Å verwendet. Neben Kupfer werden auch Wolfram und Molybdän zur Erzeugung von Röntgenstrahlung eingesetzt.

Ist das Kristallsystem (z.B. kubisch) bekannt, kann mit Hilfe der Millerschen Indizes (h,k,l), die die Lage einer Schar von parallelen Netzebenen im reziproken Gitter angeben, die Gitterkonstante a berechnet werden wie beispielhaft für ein kubisches Kristallsystem in Gleichung (1.62)-(1.63) dargestellt:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{1.62}$$

$$a = d_{hkl}\left(h^2 + k^2 + l^2\right)^{-1/2} \tag{1.63}$$

In der Laborpraxis stellt das Debye-Scherrer-Verfahren eines der wichtigsten Verfahren zur Kristallanalyse dar, da es einfach durchzuführen ist und lediglich eine ausreichende Menge an kristallinem Pulver (auch Pulver-Röntgenbeugung genannt; engl. ***p**owder **X**-**r**ay **d**iffraction*; PXRD) voraussetzt. Dabei wird für ein ideales Pulver die Annahme getroffen, dass es aus einer Vielzahl von isotrop angeordneten Kristalliten besteht, von denen immer eine gewisse Anzahl die *Bragg*-Bedingungen erfüllt. In Abbildung 1.33 wird als Beispiel ein Pulver-Diffraktogramm von Magnetitnanopartikeln dargestellt, die präparativ aus wässriger Lösung mit einem Eisen(II)-Präkursor und konzentriertem Ammoniak als Fällungsreagenz hergestellt wurden.

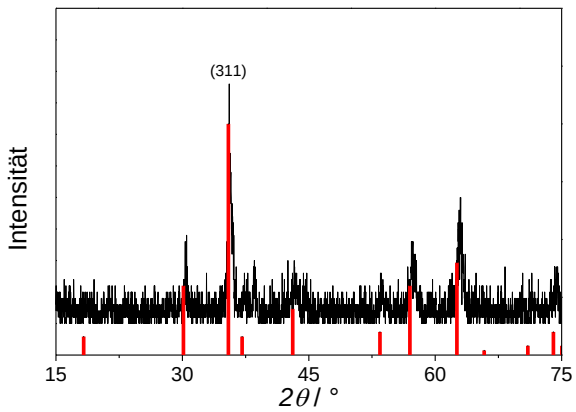


Abbildung 1.33. PXRD-Diffraktogramm von reinen Magnetitnanopartikeln; erhalten aus wässriger Lösung mit einem Eisen(II)-Präkursor und konzentrierter Ammoniaklösung als Fällungsreagenz. Das starke Hintergrundrauschen und das geringe Signal-Rausch-Verhältnis sind ein Resultat der Röntgenfluoreszenz und Röntgenabsorption von Magnetit.[201] Die vertikalen Linien (rot) indizieren die Position und die Relative Intensität von Fe_3O_4 (Magnetit, JCPDS Nr. 19-0629) aus der JCPDS-Datenbank. Die (311)-Gitterebene ist im Diagramm markiert.

Anhand der Röntgenbeugung kann nicht nur der Netzebenenabstand, sondern auch die durchschnittliche Kristallitgröße bzw. genauer gesagt die durchschnittliche Größe der kohärent streuenden Ebenen ermittelt werden. Die Kristalliten-Größe L_{hkl} kann dabei durch Anwenden der Scherrer-Gleichung (1.64) mit der Annahme, dass Signal-Verbreiterung ausschließlich auf die Größe der Kristallite zurückzuführen ist, berechnet werden:

$$L_{\mathrm{hkl}} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \tag{1.64}$$

Dabei entspricht K dem Formfaktor (wird als 0.9 angenommen), λ der Wellenlänge des gestreuten Lichts ($\lambda_{\mathrm{CuK\alpha}}$) und $\beta_{1/2}$ der Halbwertsbreite des Reflexes. Die Halbwertsbreite ist die Peak-Breite bei halber Peak-Höhe und wird im Bogenmaß gemessen. Die zuvor angesprochene Signal-Verbreiterung kann auch durch das experimentelle Setup und die Probenvorbereitung zustande kommen. Des Weiteren kann eine Signal-Verbreiterung auf Gitterspannungen und Kristalldefekte zurückgeführt werden.

In Abbildung 1.34 wird das normierte Signal der (311)-Gitterebene (vgl. Abbildung 1.33) sowie die Anpassungsfunktion (Cauchy-Lorentz-Verteilung) dargestellt, mit deren Hilfe die Halbwertsbreite $\beta_{1/2}$ bestimmt werden kann.

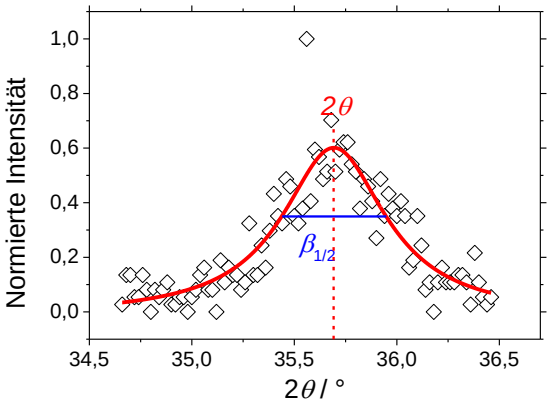


Abbildung 1.34. Normiertes Signal der (311)–Gitterebene, Halbwertsbreite $\beta_{1/2}$ (blau) und Cauchy-Lorentz-Kurvenanpassung (rote Kurve).

1.6.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Methode zur Charakterisierung von Nanostrukturen. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie werden bei der Elektronenmikroskopie beschleunigte Elektronen (als Strahlungsquelle) zur Bildgebung eingesetzt. Die Wellenlänge λ_e der Elektronen ist durch die de-Broglie-Beziehung (1.65) gegeben, wobei das Plancksche Wirkungsquantum h und der Impuls p_e ($m_e \cdot v_e$) in die Gleichung einfließen.[120] Der Impuls der Elektronen ist auf ihre Masse m_e und die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen zurückzuführen:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{(2m_e E_{kin})^{-1/2}} = \frac{h}{(2m_e eU)^{-1/2}} \tag{1.65}$$

Dabei ist die Wellenlänge reziprok proportional zur Quadratwurzel der Beschleunigungsspannung U. Das bedeutet: je höher die Beschleunigungsspannung, desto geringer die Wellenlänge. Da Elektronen eine kleinere Wellenlänge haben als sichtbares Licht, können wesentlich kleinere Objekte als bei einem optischen Mikroskop aufgelöst werden. Der maximale Abstand zwischen zwei Punkten d, der aufgelöst werden kann, wird durch die Abbé-Formel (1.66) festgelegt.[202] Dabei entspricht NA der numerischen Apertur:

$$d = \frac{\lambda_e}{2NA} \tag{1.66}$$

Dabei beschreibt die numerische Apertur das Vermögen eines optischen Elements, Licht zu fokussieren.

Aufgrund der hohen Auflösung ist die Rasterelektronenmikroskopie dafür geeignet, die Oberfläche von Nanostrukturen (z.B. Polymer- und Hybridnanopartikel) zu untersuchen. Dabei wird der Elektronenstrahl auf der Oberfläche der Probe fokussiert und rastert diese Pixel für Pixel ab. Der Kontrast eines REM-Bilds kommt durch die Anzahl an Elektronen zustande, die durch den Detektor nach jedem Rasterprozess eines Bildpixels aufgenommen werden. Dadurch entsteht ein zweidimensionales Bild, das die Elektronendichteverteilung widerspiegelt.

In Abbildung 1.35 werden schematisch die verschiedenen Prozesse dargestellt, die beim Auftreffen der Elektronen des Primärstrahls ablaufen. Es können Sekundärelektronen (SE) emittiert werden, die durch Auftreffen des Primärstrahls aus einer Elektronenschale herausgelöst werden und eine Energie von ≤ 50 eV haben[203]. Aufgrund ihrer geringen Energie können Sekundärelektronen die Probe in einem geringen Abstand vom Ort ihres Entstehens verlassen (vgl. Abbildung 1.35a) und werden für die Bildgebung verwendet. Dadurch entsteht ein Bild mit hoher Lateraler- und Tiefen-Auflösung. Die dreidimensionale Erscheinung von z.B. sphärischen Partikeln kommt dadurch zustande, dass die Probe an den Seiten dünner ist, weswegen dort mehr Sekundärelektronen austreten und detektiert werden können.

Rückstreuelektronen (RE) entstehen durch elastische Streuung des Primärstahls mit Atomen der Probe. Die Ablenkung des Primärstrahls am Atomkern ist umso stärker, je höher die positive Ladung ist, wodurch mit zunehmender Ordnungszahl mehr Elektronen gestreut werden. Außerdem ist die Intensität der Streuung vom Material (amorph,

kristallin, Anordnung der kristallinen Domänen) abhängig, weshalb Rückstreuelektronen verwendet werden, um einen Materialkontrast zu erzeugen.

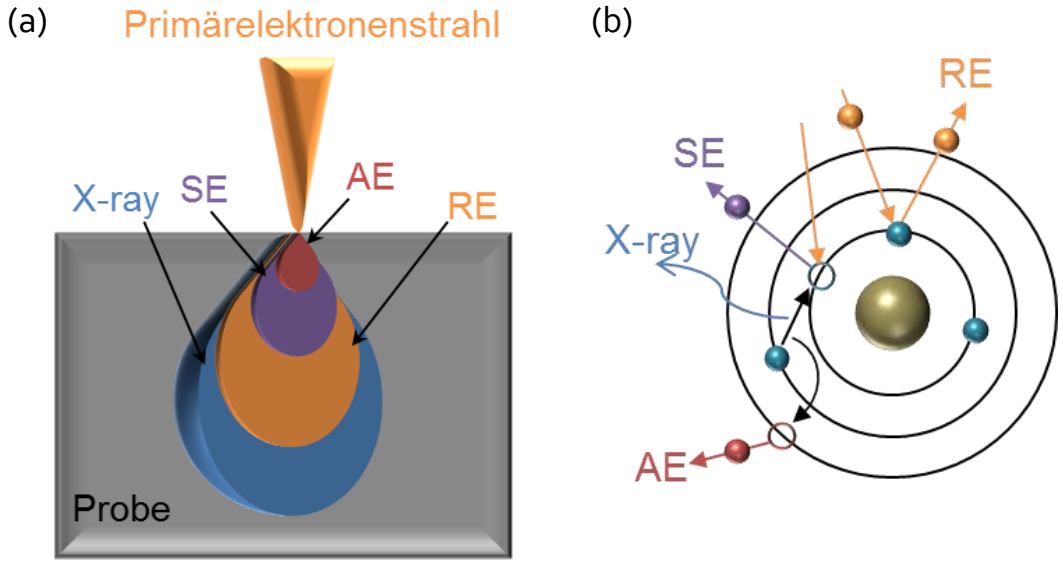


Abbildung 1.35. Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls und der Probenoberfläche. (a) Eindringtiefe und laterale Ausdehnung der unterschiedlichen Vorgänge, die aus (b) der Wechselwirkung der Primärelektronen mit Elektronen der Oberflächenatome resultieren.

Neben Sekundär- und Rückstreuelektronen entstehen bei der Interaktion des Primärstrahls mit der Probe Augerelektronen (AE) und Röntgenstrahlung (X-ray). Augerelektronen können mit dem „inneren Photoeffekt“ erklärt werden. Der „innere Photoeffekt“ beschreibt die strahlungslose Emission eines Elektrons aus einer inneren Elektronenschale, die durch einen Übergang zwischen inneren Schalen eines Atoms zustande kommt. Dies stellt einen alternativen Prozess zur Röntgenemission dar. Die Zahl der emittierten Elektronen ist elementspezifisch und hängt von der Ordnungszahl ab. Dabei nimmt mit zunehmender Ordnungszahl die Anzahl der emittierten Augerelektronen ab. Die Emission von Röntgenstrahlung kommt durch das Zurückfallen eines Elektrons aus einer höheren Elektronenschale in ein Elektronen-Loch in einer inneren Elektronenschale zustande, wobei das Elektronen-Loch durch den Primärelektronenstrahl erzeugt wird. Die emittierte Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element und wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. ***e****nergy* ***d****ispersive* ***X****-ray spectroscopy*; EDX) verwendet.

1.6.4 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

Im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop werden bei der Transmissionselektronenmikroskopie transmittierte Elektronen des Primärelektronenstrahls zur Bildgebung verwendet, was eine dünn aufgetragene Probe voraussetzt. Dazu werden elektrostatische oder magnetische Linsen verwendet, um den Elektronenstrahl zu fokussieren. Durch Interaktion des Primärelektronenstrahls mit der Probe werden die Elektronen unterschiedlich stark abgelenkt. Dabei können Elektronen mit starker Ablenkung mit Hilfe einer Objektivblende, die sich unterhalb der Probe befindet, ausgeblendet werden. Elemente mit einer hohen Ordnungszahl (z.B. Gold) besitzen eine hohe Elektronendichte, weshalb bei diesen Elementen viele Elektronen abgelenkt werden und sie in der Hell-

feldabbildung aufgrund des Streuprozesses dunkel erscheinen. Die Anzahl der transmittierten Elektronen hängt mit der Elektronendichte der Probe zusammen, wodurch der Kontrast zustande kommt.

Das Transmissionselektronenmikroskop bietet jedoch auch die Möglichkeit, stark gestreute Elektronen zu detektieren und für den Bildgebungsprozess zu nutzen, was als Dunkelfeldmikroskopie bezeichnet wird. Dabei erscheinen Bereiche der Probe, die eine starke Streuung des Primärstrahls verursachen, positiv (hell) kontrastiert d.h. dunkel im Hellfeld. Liegt eine kristalline Probe vor, kommt es zur Streuung des Primärstrahls an kohärent streuenden Ebenen des Kristalls. Wenn die Bragg-Bedingung erfüllt werden (siehe Abschnitt Röntgenbeugung 1.6.2), kommt es zur konstruktiven Interferenz, wodurch ein besonders starker Positiv-Kontrast erzeugt wird. Neben Hell- und Dunkelfeldmikroskopie kann die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) erfolgen, die eine Kombination aus Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie ist. Dabei wird der Primärelektronenstrahl auf die Probe fokussiert und rastert diese zeilenweise ab. Zur Bildgebung werden die durch die Probe transmittierten Primärelektronen verwendet, deren Strom synchron zur Position des Elektronenstrahles gemessen wird.

Die Transmissionselektronenmikroskopie kann außer zur Bildgebung auch zur elementspezifischen Analyse eingesetzt werden. Mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ist es möglich, gezielt einzelne Elemente zu detektieren. Diese Methode macht sich die inelastische Streuung der Elektronen des Primärstrahls mit den Elektronen in der Atomhülle der Probe zunutze. Dabei wird ein Teil der Energie des Primärelektrons auf ein Elektron in der Atomhülle übertragen, wodurch dieses aus der Atomhülle austritt (vgl. Abschnitt 1.6.3, Abbildung 1.35). Der Energieverlust des Primärelektrons ist elementspezifisch und kann detektiert werden. Dazu werden die inelastisch gestreuten Elektronen im Magnetfeld eines Energieverlustspektrometers bezüglich ihres Energieverlusts aufgetrennt, wodurch das Spektrum eine elementspezifische Ionisationskante liefert (qualitative Analyse). Dabei hängt die Ortsauflösung von dem Durchmesser des eingestrahlten Primärelektronstrahls ab. Neben EELS kann auch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Elementanalyse im TEM verwendet werden (siehe dazu Abschnitt 1.6.3).

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie kann außerdem die Aufklärung von kristallinen Strukturen durchgeführt werden. Dazu wird die Elektronenbeugung (EB) verwendet, die dem gleichen Prinzip folgt wie die Röntgenbeugung (Abschnitt 1.6.2). Während die Röntgenbeugung Auskunft über den makroskopischen Zustand der Probe gibt, können bei der Elektronenbeugung kleinere Bereiche untersucht werden. Die Hauptunterschiede zwischen Röntgen- und Elektronenbeugung sind die Wellenlänge der Strahlung sowie die unterschiedlichen Beugungswinkel (EB: 0–2°; XRD: 0–180°).

2. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Dissertation präsentiert und diskutiert. Zunächst werden in Abschnitt 2.1 die synthetisierten carboxyl-, phosphonsäure-, und phosphorsäurefunktionalisierten Surfmere vorgestellt.

Anschließend wird in Abschnitt 2.2 die allgemeine Verwendung der Surfmere bei der Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln beschrieben. Die Surfmere wirken dabei als Comonomere und Stabilisatorn zugleich.

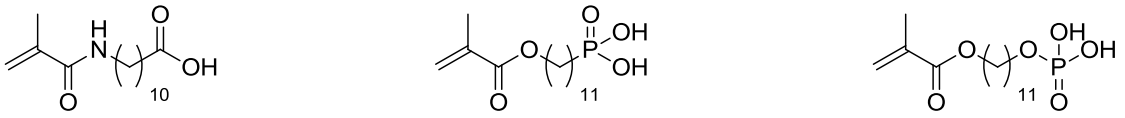
Im Anschluss wird in Abschnitt 2.3 demonstriert, wie CO_2-schaltbare carboxylatfunktionalisierte Polystyrolpartikel unter Zuhilfenahme des in Abschnitt 2.1 präsentierten COOH-Surfmer erzeugt werden können. Es wird gezeigt, wie die hergestellten Polystyrolpartikel durch das Einleiten von CO_2 koaguliert und mit Hilfe von Ultraschall redispergiert werden können.

Danach wird in Abschnitt 2.4 die Bildung von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel erläutert. Dafür werden CeO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4 und ZnO auf der Oberfläche der phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel kristallisiert. Dabei wird die Nukleation der Metalloxide auf der Partikeloberfläche untersucht und das grundlegende Verständnis für die Entstehung und Stabilität der Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel geschaffen.

Abschließend wird in Abschnitt 2.5 die Oberflächenkristallisation auf das System Cadmiumsulfid erweitert und demonstriert, wie multifunktionale CdS/Polymer-Hybridnanopartikel mit superparamagnetischem Kern gebildet werden können.

2.1 Herstellung von reaktiven Tensiden

Es wurden drei unterschiedliche reaktive Tenside, sogenannte Surfmere, synthetisiert, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Die Vorteile des Einsatzes von Surfmeren wurde bereits in Abschnitt 1.2.2 diskutiert. Bei den Surfmeren handelt es sich um *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure, 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphonsäure und 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphorsäure, die im Folgenden auch als RCOOH, RPO_3H_2 und RPO_4H_2 bezeichnet werden. Alle hergestellten Surfmere sind für die radikalische Polymerisation geeignet. Die polymerisierbare Gruppe stellt dabei die Methacrylfunktion dar. In den nachfolgenden Abschnitten wird die Herstellung der Surfmere erläutert.



RCOOH
N-Methacyloyl-
11-aminoundecansäure

RPO_3H_2
11-(Methacryloyloxy)-
undecylphosphonsäure

RPO_4H_2
11-(Methacryloyloxy)-
undecylphosphorsäure

Abbildung 2.1. Strukturformel der hergestellten Surfmere. **RCOOH**: *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure; **RPO_3H_2**: 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphonsäure; **RPO_4H_2**: 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphorsäure.

2.1.1 Synthese des carboxylfunktionalisierten Surfmers

In diesem Abschnitt wird die Synthese des carboxylfunktionalisierten Surfmers beschrieben.

Carboxylfunktionalisierte Verbindungen kommen häufig in der Natur vor. Zu den wichtigsten Vertretern gehören die Aminosäuren. Weitere wichtige Verbindungen stellen die Essigsäure und die Milchsäure dar, die bei der Essig- bzw. Milchsäuregärung entstehen.[204, 205] Die Milchsäure hat eine große Bedeutung in der Industrie und wird zur Synthese von Polylactiden eingesetzt.[206] Langkettige Alkylcarboxylate, die aus der Hydrolyse von Fetten gewonnen werden, werden in der Waschmittelindustrie für die Produktion von Kern- und Schmierseifen sowie Waschmitteln benutzt.[53]

In der Materialwissenschaft spielen carboxylfunktionalisierte Verbindungen eine große Rolle und werden zur Herstellung von oberflächenfunktionalisierten anorganischen,[207] Polymer-[75] und Hybridnanopartikeln[208] verwendet. Bei der radikalischen Miniemulsionspolymerisation werden vor allem Acryl- und Methacrylsäure zur Synthese von oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln eingesetzt.[209]

Im Folgenden wird die Herstellung von *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure als carboxylfunktionalisiertes Surfmer erläutert.[154] Dabei handelt es sich um ein Surfmer mit einem hydrophoben C_{10}-Abstandhalter, einem sogenannten „*Spacer*“ zwischen der Carboxylfunktion und der polymerisierbaren Einheit, die die Methacrylgruppe darstellt. Zur Synthese des Surfmers wurde die 11-Aminoundecansäure in einer Schotten-Baumann-Reaktion mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt (Abbildung 2.2). Dazu wurde die 11-Aminoundecansäure mit Hilfe von 2.1 Äquivalenten KOH in Wasser solubilisiert und das Methacrylsäurechlorid zugetropft. Das KOH dient gleichzeitig zur Neutralisation des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs. Das gebildete HCl würde sonst

das endständige Amin protonieren und dadurch ein quartäres Amin erzeugen, welches nicht mehr als Nukleophil reagieren kann.[92]

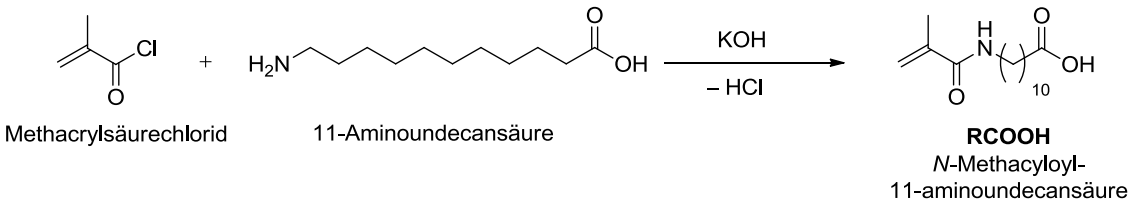


Abbildung 2.2. Syntheseschema von *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure (RCOOH).

Das carboxylfunktionalisierte Surfmer wurde anschließend, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, zur Herstellung von CO_2-schaltbaren Polystyrolnanopartikeln eingesetzt.

2.1.2 Synthese und CMC-Bestimmung der phophonat- und phosphat-funktionalisierten Surfmere

In diesem Abschnitt wird die Synthese von phosphonsäure- bzw. phosphorsäure-funktionalisierten Surfmeren beschrieben und die Bestimmung ihrer kritischen Mizellbildungskonzentration erläutert.

Phosphonate und Phosphate sind in der Natur omnipräsent. Phosphate findet man, um einige Beispiele zu nennen, in der Zellmembran (Phospholipide), als körpereigene Energieträger (Adenosintriphosphat; ATP)[210] sowie in der Zusammensetzung des Knochen- und Zahnmaterials (Hydroxylapatit und Fluoroapatit)[211] wieder. Phosphonate kommen hauptsächlich in Pflanzen[212] und der Zellmembran von Mikroorganismen[213] vor.

Organophosphonate/-phosphate finden Verwendung bei der Herstellung von Pestiziden[214, 215], Insektiziden[216, 217] und Düngemitteln.[218] Weiterhin werden sie als Flammenschutzmittel[219, 220] sowie in Waschmitteln[53] und Anti-Kalk-Mitteln (z.B. Kalkfiltern) eingesetzt.

Die Stoffklasse der Organophosphonate, genauer gesagt der Organobisphosphonate, spielt in der Medizin und Pharmazie eine große Rolle. Sie werden überwiegend als Therapeutikum (Aldendronsäure- und Ibandronsäure-Derivate) bei Osteoporose-Erkrankungen, Brustkrebs und Knochenmarkmetastasen eingesetzt.[221, 222]

Auch in den Materialwissenschaften stellen organische Phosphonate und Phosphate eine wichtige Stoffklasse dar. Hier werden sie als Haftgruppen für metallische Oberflächen wie Zirkonium, Aluminium und Titan verwendet, um antikorrosive Beschichtungen[223] herzustellen und um Oberflächen wie z.B. von Prothesen (typischerweise Titan) biokompatibel zu machen.[224] Des Weiteren wurden phosphonatbasierte Monomere[225] (Vinylphosphonsäure; Vinylbenzylphosphonsäure) und Surfmere (Methacrylamidoundecylphosphonsäure) zur Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln eingesetzt, die für die Bildung von Calciumphosphat/Hydroxylapatit auf der Partikeloberfläche (biomimetische Kristallisation) verwendet wurden.[105]

Sowohl Phosphonat- als auch Phosphatgruppen scheinen geeignet für die Kristallisation von Metalloxiden auf entsprechend funktionalisierten Polymerpartikeln zu sein.

Daher wurden phosphonat- und phosphatfunktionalisierte Surfmere synthetisiert, um eine definierte Oberflächenfunktionalisierung von Polystyrolpartikeln zu erhalten.

Als phosphonsäurehaltiges Surfmer wurde 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphonsäure (RPO_3H_2; Verbindung **3**) und als phosphorsäurehaltiges Surfmer 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphorsäure (RPO_4H_2; Verbindung **6**) hergestellt, die im Syntheseschema dargestellt sind (Abbildung 2.3). Beide Surfmere sind vergleichbar aufgebaut und bestehen aus einer Methacrylgruppe als polymerisierbare Einheit, die über einen hydrophoben, aliphatischen C_{11}-Abstandhalter mit der hydrophilen Kopfgruppe verbunden ist. Wie in Abbildung 2.3a ersichtlich ist, stellt die Synthese der Surfmere trotzt des ähnlichen Aufbaus einen unterschiedlichen synthetischen Aufwand dar.

Zur Herstellung des phosphonsäurefunktionalisierten Surfmers RPO_3H_2 wurde im ersten Schritt über die literaturbekannte Schotten-Baumann-Reaktion 11-Bromoundecan-1-ol mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt.[226, 227] Das Säurechlorid wurde dabei bei 0 °C zugetropft, um die entstehende Reaktionswärme abzuführen und anschließend bei 25 °C gerührt. Zur Neutralisation des entstehenden Chlorwasserstoffs (HCl) wurde ein Überschuss an Triethylamin verwendet. Die erhaltene Verbindung **1** (11-Bromoundecylmethacrylat) wurde mit Triethylphosphit bei 140 °C in einer Michaelis-Arbuzov-Reaktion umgesetzt.[221, 228] Dabei wurde Verbindung **2** (11-(Diethoxyphosphoryl)undecylmethacrylat) als klares, viskoses Öl erzeugt. Bei der Umsetzung mit Triethylphosphit ist besonders darauf zu achten, dass sauerstofffrei (Schutzgas) gearbeitet wird, da bei hohen Temperaturen eine sauerstoffinduzierte Polymerisation stattfinden kann.[229] Verbindung **3** (11-(Methacryloyloxy)undecylphosphonsäure) wurde im Anschluss durch Entschützung von Verbindung **2** mit einem Überschuss von Trimethylsilylbromid (TMSBr) und Methanol hergestellt.[230, 231] Dazu wurde Verbindung **2** für 12 h in CH_2Cl_2 mit einem achtfachen Überschuss an TMSBr gerührt. Im Anschluss wurde das erhaltene Silan der Verbindung **2** *in situ* mit Methanol umgesetzt, um die TMS-Gruppe abzuspalten.

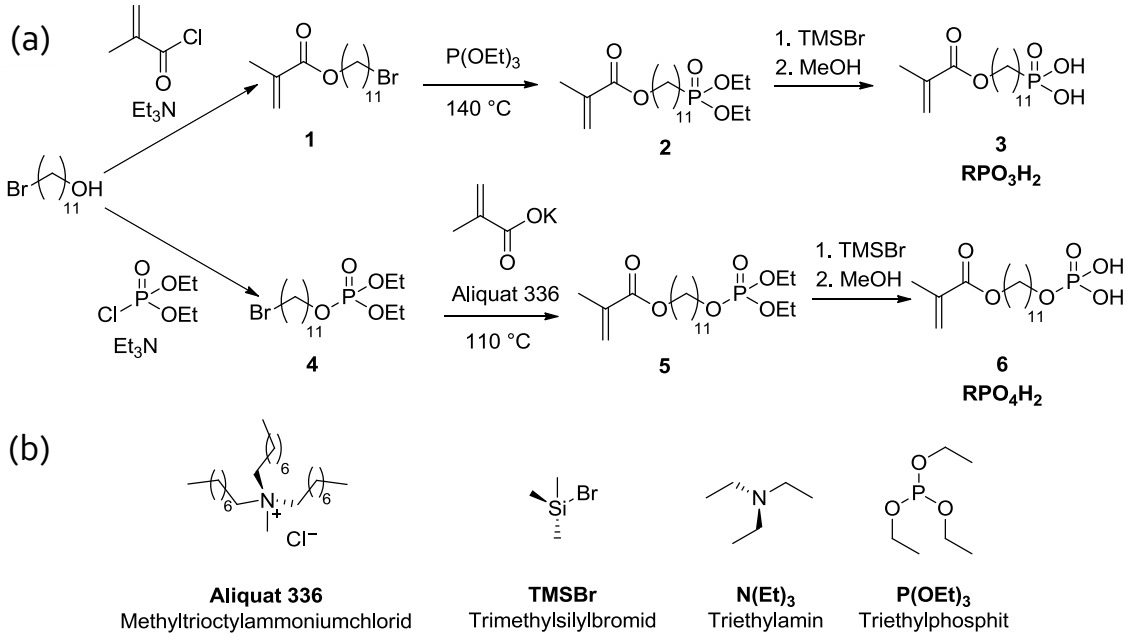


Abbildung 2.3. (a) Syntheseschema der phophonat- (RPO_3H_2) und phosphatfunktionalisierten (RPO_4H_2) Surfmere. (b) Strukturformeln der verwendeten Reagenzien.

Im Gegensatz zu RPO_3H_2 wurde bei dem phosphatfunktionalisierten Surfmer RPO_4H_2 zunächst die Phosphorsäure-Gruppe am C_{11}-Abstandhalter angebracht. Dazu wurden in einer Schotten-Baumann-artigen Reaktion Diethylchlorophosphat und 11-Bromoundecan-1-ol mit Triethylamin als HCl-Fänger umgesetzt. Dabei wurde ermittelt, dass die Reaktionszeit eine wichtige Rolle für die vollständige Funktionalisierung mit dem Phosphorsäureester spielt. Ab einer Reaktionszeit von 48 h konnte eine vollständige Umsetzung von 11-Bromoundecan-1-ol mit Diethylchlorophosphat beobachtet werden. Der erhaltene Phosphorsäureester **4** (11-Bromoundecyldiethylphosphat) wurde anschließend mit Kaliummethacrylat mit Hilfe des Phasentransferkatalysators Aliquat 336 bei 110 °C in Acetonitril als Lösemittel umgesetzt. Dabei wurde das geschützte Surfmer **5** (11-((Diethoxyphosphoryl)oxy)-undecylmethacrylat) erhalten. Bei Aliquat 336 – Handelsname der Firma Henkel[232] – handelt es sich um ein Gemisch aus quartären Ammoniumsalzen, dessen Hauptbestandteil Methyltrioctylammoniumchlorid (siehe Abbildung 2.3b) ist und das als Phasentransferkatalysator eingesetzt werden kann.[233] Um eine Polymerisation des Kaliummethacrylats bzw. der Methacrylgruppe zu verhindern, wurde Hydrochinonmonomethylether als Radikalfänger eingesetzt. In manchen Fällen waren zwei säulenchromatographische Aufreinigungsschritte des Produktes **5** notwendig, um das Aliquat 336 komplett zu entfernen. Das geschützte Surfmer **5** wurde analog zu Verbindung **2** entschützt. Anstatt eines Überschusses an TMSBr wurden in diesem Fall lediglich zwei Äquivalente, (bzw. äquimolar bzgl. Ethylschutzgruppen) für die Entschützung verwendet, da sonst die Phosphorsäuregruppe vom Surfmer abgespaltet werden kann. Die Abspaltung der Phosphorsäureguppe wurde außerdem durch die Zugabe einer geringen Menge an Ethylacetat gewährleistet, das einen gegebenenfalls vorhandenen Überschuss an TMSBr abfangen kann. Kurzkettige Ester reagieren mit TMSBr vor langkettigen Estern, da sie weniger sterisch gehindert sind.

Die hergestellten phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Surfmere wurden auf ihre grenzflächenaktiven Eigenschaften untersucht und ihre kritische Mizellbildungskonzentration über isotherme Titrationskalorimetrie bestimmt (Abbildung 2.4). Dazu wurde eine 0.1 M Lösung der Surfmere mit 1.5 Äquivalent NaOH (bzgl. OH-Gruppen) umgesetzt, um *in situ* das Natriumsalz der Surfmere herzustellen. Im Anschluss wurde ein Aliquot der Lösung zu Wasser (wichtig: Wasser muss den gleichen Gehalt an NaOH haben) in Schritten von 5 µL titriert und die Änderung des Wärmeflusses gegen die Referenzzelle gemessen. Jedem Titrationsschritt folgte eine Pause von 300 s, damit sich der Gleichgewichtszustand des Lösungsprozesses einstellen konnte.

In Abbildung 2.4a werden die Rohdaten dargestellt, die nach der ITC erhalten wurden. Dabei handelt es sich um eine Auftragung der Leistungen gegen die Titrationszeit. Jedes Signal („*Peak*“) entspricht einem Titrationsschritt, d.h. jedem lokalen Maximum kann eine Konzentration zugeordnet werden. Durch Integration der jeweiligen Signale kann die entsprechende Wärme berechnet werden, die gegen die Konzentration aufgetragen werden kann (Abbildung 2.4b).

Aus beiden Diagrammen in Abbildung 2.4 lässt sich aufgrund der gemessenen „negativen“ Leistung bzw. ermittelten Wärme erkennen, dass es sich bei dem Lösungsvorgang um einen exothermen Prozess handelt. Anhand der globalen Maxima der absoluten Werte lässt sich erkennen, dass das phosphatfunktionalisierte Surfmer (–39.6 µW) stär-

kere Wechselwirkungen aufgrund Demizellierung und Verdünnung zeigt als das phosphonatfunktionalisierte Surfmer (–21.5 µW).

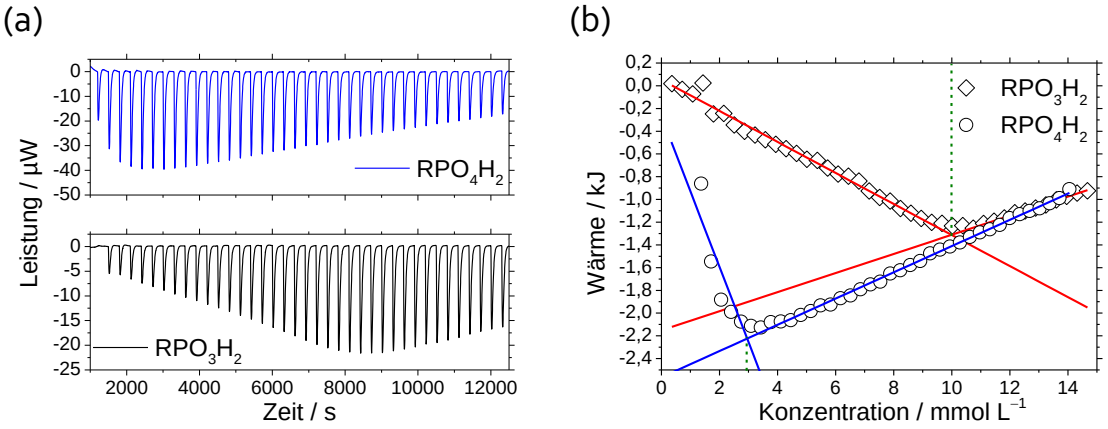


Abbildung 2.4. Bestimmung der CMC der Surfmere RPO_3H_2 und RPO_4H_2 über isotherme Titrationskalorimetrie. (a) Diagramm Leistung gegen Titrationszeit (oben: blaue Kurve – RPO_4H_2; unten: schwarze Kurve – RPO_3H_2). Die Messungen wurden von G. Baier durchgeführt. (b) Diagramm Wärme gegen Surfmer-Konzentration (Kreis: RPO_4H_2; Raute: RPO_3H_2; rote und blaue Linien stellen Regressionsgeraden der jeweiligen linearen Bereiche dar; grüne gestrichelte zeigen die ermittelten CMC-Werte).

In Abbildung 2.4b ist die freigesetzte Wärme in Abhängigkeit der Surfmer-Konzentration dargestellt. In der Abbildung lässt sich der im Theorieteil 1.2.1 beschriebene Kurvenverlauf erkennen, der aus der mizellaren Auflösungsenthalpie und der Verdünnungsenthalpie resultiert. Die CMC wurde, wie in Abschnitt 3.8.6 beschrieben, berechnet und wird durch die Minima, die durch vertikale, gestrichelte Linien gekennzeichnet sind, repräsentiert.

Für RPO_4H_2 wurde eine CMC von 2.95 mmol L^{-1} und für RPO_3H_2 eine CMC von 9.99 mmol L^{-1} ermittelt. Diese Werte liegen somit im Bereich der CMC von SDS (CMC: 8.2 mmol L^{-1}) und können deshalb in gleichen Mengenverhältnissen wie SDS eingesetzt werden. (typischerweise werden 70 mg SDS zur Stabilisierung von 6 g Styrol in 24 mL Wasser verwendet).[38]

Die hergestellten Surfmere wurden anschließend, wie im folgenden Abschnitt 2.3, 2.4 und 2.5 beschrieben wird, zur Herstellung von phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln verwendet.

2.1.3 Zusammenfassung

Es wurden erfolgreich carboxyl-, phosphonat- und phosphatfunktionalisierte Surfmere synthetisiert. Die Herstellung des carboxylfunktionalisierten Surfmers wurde über eine Einstufen-Reaktion realisiert. Die Bildung der phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Surfmere erfolgte in jeweils drei Reaktionsstufen. Die kritische Mizellbildungskonzentration der RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Surfmere wurde mittels ITC ermittelt. Dabei wiesen die Surfmere eine mit SDS vergleichbare CMC von 9.99 mmol L^{-1} (RPO_3H_2) und 2.95 mmol L^{-1} (RPO_4H_2) auf.

2.2 Surfmerstabilisierte, oberflächenfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel

In diesem Abschnitt wird die allgemeine Synthese von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln mit Hilfe von grenzflächenaktiven Monomeren (Surfmeren) erläutert. Außerdem wird erklärt, welche Vorteile der Einsatz Surfmeren mit sich bringt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden oberflächenfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel über surfmerstabilisierte Miniemulsionspolymerisation hergestellt (Abbildung 2.5). Dazu wurde das Surfmer mit Natronlauge umgesetzt, um das wasserlösliche Natriumsalz des Surfmers zu erzeugen. Dabei bildet sich *in situ* das Natriumcarboxylat oder das Dinatriumphosphonat bzw. –phosphat. Anschließend wurde die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit Wasser verdünnt, um die kontinuierliche Phase herzustellen. Für die Erzeugung der dispersen Phase wurde das Monomer Styrol mit dem öllöslichen Initiator V59 und Hexadecan als osmotischem Reagenz gemischt. Beide Phasen wurden vereint, voremulgiert und mit Hilfe von Ultraschall homogenisiert (Abbildung 2.5(I)). Im Anschluss erfolgte die Polymerisation, die durch Temperaturerhöhung eingeleitet wurde (Abbildung 2.5(II)).

Von Sauer *et al.*[105] wurde bereits demonstriert, dass durch eine surfmerstabilisierte Miniemulsionspolymerisation Polymerpartikel mit einer definierten Oberflächenfunktionalisierung hergestellt werden können. In Abbildung 2.5(I) wird der Vorteil der Surfmere gegenüber herkömmlichen Tensiden deutlich. Das Surfmer wirkt bei der Miniemulsionspolymerisation zugleich als Stabilisator und Comonomer und ist nach dem Homogenisieren an der (O/W)-Tröpfchengrenzfläche angeordnet. Dabei zeigt die polymerisierbare Methacryleinheit ins Innere der Ölphase, woraus eine wohldefinierte Funktionalisierung der Oberfläche resultiert. Außerdem ist nahezu kein gelöstes Surfmer in der kontinuierlichen Phase vorhanden, das zur Bildung einer „haarigen“ Oberflächenstruktur führen würde, wie es bei der Verwendung von Acrylsäure als Comonomer beobachtet wurde.[38, 75]

Die Möglichkeit, dass die Kopfgruppenfunktion im Inneren der Partikel verdeckt vorliegt, wie es beim Gebrauch von konventionellen Comonomeren bekannt ist,[234] wird durch den Einsatz von methacrylfunktionalisierten Surfmeren unterdrückt. Dabei wird die Methacrylgruppe erst nach einem 90%igen Umsatz von Styrol polymerisiert.[34] Dadurch bleibt das Surfmer bis zum Ende der Reaktion mobil und stabilisiert die Tröpfchen über die gesamte Reaktionsdauer.

Surfmerstabilisierte Polymernanopartikel können einfach durch Zentrifugations-Dialyse bzw. Zentrifugations-Filtration aufgereinigt werden, da die Surfmere kovalent an das Polymerpartikel gebunden sind. Aufgrund dessen erfolgt keine Destabilisierung der Dispersion durch die Entfernung des Tensids, die bei konventionell hergestellten Miniemusionspartikeln beobachtet werden kann.

Die Anwendungen der oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel werden in den Abschnitten 2.3, 2.4 und 2.5 beschrieben.

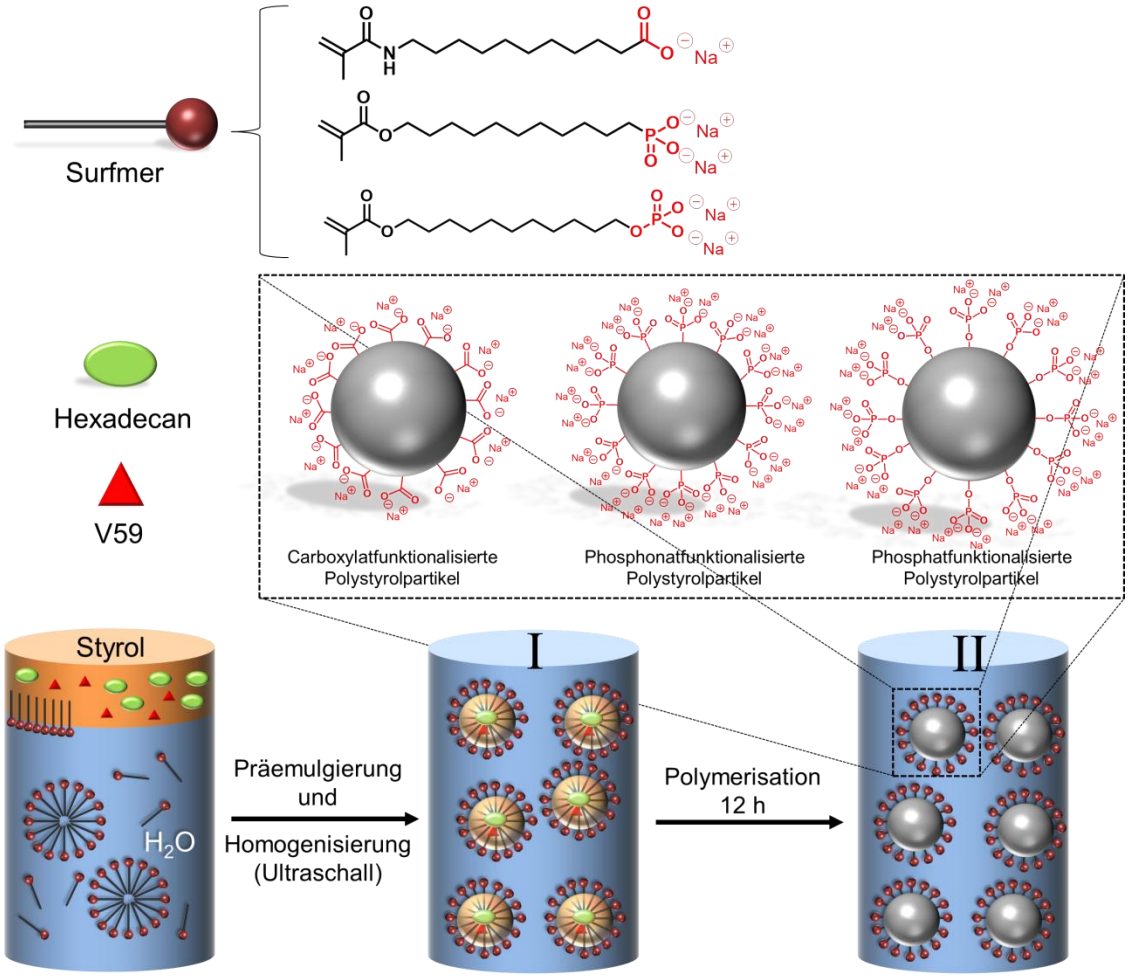


Abbildung 2.5. Schema der Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln mit dem Natriumsalz der Surfmere RCOOH, RPO_3H_2 und RPO_4H_2. Die koninuierliche Phase besteht aus Wasser mit dem gelösten Natriumsalz der Surfmere. Die disperse Phase besteht aus dem Monomer Sytrol und dem Initiator 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59) sowie Hexadecan als Ultrahydrophob.

2.3 Surfmer und Miniemulsion: Synthese von Polystyrolnanopartikeln mit CO_2-schaltbarer Koagulation mittels surfmerstabilisierter Miniemulsionspolymerisation

Dieser Abschnitt stellt ein gutes Beispiel für die Vorteile von reaktiven Tensiden (Surfmeren) gegenüber konventionellen Tensiden dar und zeigt, wie das carboxylfunktionalisierte Surfmer *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure (RCOOH) zur Synthese von CO_2-schaltbaren Polymerpartikeln eingesetzt werden kann.[235]

Die Miniemulsionspolymerisation stellt eine vielseitige Methode zur Herstellung von Polymerkolloiden im nanometrischen Größenbereich dar, die in zahlreichen Bereichen Verwendung findet. Die Polymernanopartikel werden als Wirkstoffvermittler eingesetzt und für Beschichtungen sowie bei Biomineralisation und der Hybridpartikelsynthese benutzt.[236, 237] Abgesehen von der häufig eingesetzten freien radikalischen Polymerisation wurde auch die kontrollierte radikalische Polymerisation auf das Verfahren der Miniemulsion übertragen.[238]

Trotz aller Vorzüge der Miniemulsionspolymerisation stellt die Aufreinigung der mit dieser Methode hergestellten Kolloide ein Problem dar und dauert häufig Tage. Eine gängige Methode der Aufreinigung ist die konventionelle Dialyse, bei der die Partikel oftmals verdünnt und weniger stabil werden und die viel Zeit in Anspruch nimmt. Die Herstellung eines Kolloidsystems mit der Möglichkeit, die Koagulation und das Redispergieren zu steuern, würde die Partikelausbeute erhöhen und sogar erlauben, die Partikel in Pulverform zu lagern und zu einem Zeitpunkt zu redispergieren, an dem sie benötigt werden. Dadurch können Energie und Transportkosten gespart werden, da das Wasser am Bestimmungort zugegeben werden kann.

Ein Koagulationsmechanismus, der auf dem Einleiten von CO_2 beruht, ist geeignet, um die Reinigungsschritte zu vermeiden, die bei anderen Koagulationsverfahren wie z.B: der Zugabe von Salzen nötig sind. Systeme, die CO_2-schaltbar sind, wurden kürzlich bei der Emulsionspolymerisation unter Verwendung von tertiären Aminen untersucht. Die Gruppe von Zhu *et al.*[239] zeigte die Herstellung von Amidin-funktionalisierten Styrolderivaten, die in einem Massenanteil von 1.6–5.3 Gew.% mit Styrol in einer Emulsionspolymerisation copolymerisiert wurden. Die so erhaltenen Kolloide konnten durch Zugabe von NaOH destabilisiert und durch einleiten von CO_2 wieder redispergiert werden. Des Weiteren wurde von der Arbeitsgruppe um Zhu eine Vierstufen-Synthese von polymerisierbarem (*N*-Amidino)-dodecylacrylamid vorgestellt, mit deren Hilfe CO_2-sensitive Partikel erzeugt wurden.[240] Die Gruppe von Cunningham *et al.*[241, 242] berichtete die Herstellung von CO_2-schaltbaren Partikeln mittels Emulsionspolymerisation unter Verwendung des kommerziellen Monomers (*N*,*N*-Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) und des Initiators 2,2'-Azobis-(2-(2-imidazolin-2-yl)propan). Die Koagulation konnte dabei unter Erwärmung und Zuführung von Argon eingeleitet werden. In einem anderen Ansatz konnte unter Einsatz von Tensiden wie z.B. langkettige, mit *N*,*N*-Dimethylacetamidiniumbicarbonaten funktionalisierte Alkyle die Partikelkoagulation unter Einleitung von CO_2 gestartet werden.[243, 244] Zhao *et al.*[245] haben gezeigt, dass durch die Ver-

wendung von *N,N*-Dimethylalkylaminen als Tensid bzw. als Lösemittel eine CO_2-gesteuerte Koagulation von Partikeln bzw. eine CO_2-induzierte Polaritätsumkehr eines flüssigen Öl-Kerns von Polymerkapseln erzeugt werden kann. Die Möglichkeit, eine Polaritätsumkehr von tertiären Aminen durch das Einleiten von CO_2 zu steuern, sowie CO_2-schaltbare Polymere unter Verwendung von Monomeren wie z.B. DMAEMA herzustellen, wurde von einigen Arbeitsgruppen untersucht.[246-248]

Alle zuvor vorgestellten Arbeiten befassen sich mit der Herstellung von CO_2-schaltbaren Kolloiden unter Verwendung von tertiären Aminen, die z.B. als Monomer, Polymer, Initiator, Tensid oder disperse Phase bei der Emulsionspolymerisation eingesetzt wurden. Die Publikation von Zhao *et al.*[245] stellt eine Ausnahme dar, da die CO_2-responsiven Kolloide über die Miniemulsionspolymerisation hergestellt wurden. Die Studien basieren dabei auf der Grundidee, dass die Carbonat-Spezies des tertiären Amins die hydrophile, stabilisierende Spezies und das freie Amin die hydrophobe (koagulierte) Spezies darstellen. Im Gegensatz dazu können carboxylierte Spezies unter Einleitung von Kohlendioxid koaguliert werden. Moore und Lefevre haben in einem Patent im Jahr 1986 gezeigt, wie carboxylfunktionalisierte Tenside (z.B. Natriumoleat) bei der Emulsionspolymerisation von Butadien/Styrol eingesetzt werden können, um Polymerkolloide zu erzeugen, die mit Hilfe von CO_2 koaguliert werden können.[249]

Die hier vorgestellte Arbeit präsentiert erstmals die Herstellung von COOH-funktionalisierten Polymernanopartikeln mittels Miniemulsionspolymerisation unter Verwendung eines reaktiven Tensids, eines sogenannten Surfmers. Die erhaltenen Kolloide konnten durch das Einleiten von CO_2 koaguliert und mit Hilfe von Ultraschall wieder redispergiert werden. Im Gegensatz zum Patent von Moore und Lefevre wurden neben der Zugabe von CO_2 keine hohen Scherkräfte zur Koagulation des Systems benötigt, was einen signifikanten Unterschied darstellt.[249] Üblicherweise sind Partikel, die über die Miniemulsionspolymerisation erhalten werden, mit kommerziell erwerblichen Tensiden stabilisiert. Diese können anionisch (z.B. mit Natriumdodecylsulfat; SDS), kationisch (z.B. mit quartären Ammoniumsalzen wie Cetylammoniumchlorid, CTMACl) oder sterisch (z.B. mit polyethylenoxidfunktionalisierten Tensiden wie Lutensol AT50) stabilisiert werden. Sterisch stabilisierende Tenside sowie Tenside auf Basis von quartären Ammoniumsalzen werden nicht von der pH-Änderung betroffen, die aus der Einleitung von CO_2 und somit dessen Lösung in Wasser resultiert. Tenside, die Sulfate enthalten (wie SDS), können ebenfalls nicht durch Lösen von CO_2 in Wasser protoniert werden, da Sulfate sehr schwache, korrespondierende Basen sind bzw. die Alkyl-Schwefelsäure eine starke Säure (analog HSO_4^-; $pKs_2 = 1.99$) ist. Die Verwendung von grenzflächenaktiven Monomeren stellt somit eine Alternative gegenüber dem Einsatz von herkömmlichen Tensiden dar und wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Polymernanopartikeln eingesetzt.[105, 106, 154, 250]

Die zuvor erwähnten Partikelsysteme, die auf tertiären Aminen basieren, sind nur unter CO_2-Atmosphäre stabil, was die Handhabung und Verarbeitung verkompliziert, da die Partikeldispersionen unter normaler Atmosphäre instabil werden. Carboxylbasierte Systeme hingegen benötigen keine besondere Gasatmosphäre und können unter normalen Umgebungsbedingungen verarbeitet werden.

2.3.1 Koagulation und Redispergierung von carboxylatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

In der hier vorgestellten Arbeit wird die Herstellung von carboxylatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln gezeigt, die mit dem Surfmer *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure sowohl stabilisiert als auch funktionalisiert wurden (vgl. Abbildung 2.5). Die Polystyrolpartikel wurden, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, über die Miniemulsionspolymerisation hergestellt.

Die erhaltene Dispersion wurde durch Zentrifugations-Filtration (vgl. Abschnitt 3.8.2) mit einer 100 kDa-Filtermembran aufgereinigt, um eventuell gebildetes wasserlösliches Polymer oder unpolymerisiertes Surfmer zu entfernen. Um den Fortschritt der Aufreinigung zu überprüfen, wurde die Partikeldispersion von und nach der Zentrifugations-Filtration mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit H_2O-Signalunterdrückung untersucht (Abbildung 2.6). Dabei können nur wasserlösliche Substanzen detektiert werden, da Feststoffe aufgrund der kurzen T_2-Relaxationszeiten ein breites NMR-Signal aufweisen. Der Feststoff führt außerdem zu einer Inhomogenität des Magnetfelds und somit zu einer starken Peak-Verbreiterung.

Anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums der unaufgereinigten Dispersion (Abbildung 2.6a) kann aufgrund der breiten Signale zwischen 7.25–7.75 ppm, die den aromatischen Protonen der Phenylgruppe entsprechen, erkannt werden, dass wasserlösliches Polymer (Polystyrol) gebildet wurde. Des Weiteren können die Signale bei 5.74 ppm und 5.33 ppm eindeutig den trans- bzw. cis-Protonen der Methacryldoppelbindung des Surfmers zugeordnet werden und indizieren, dass nach der Polymerisation nicht polymerisiertes Surfmer vorliegt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der aufgereinigten Latexdispersion (Abbildung 2.6b) zeigt, dass nach drei Zentrifugations-Filtrationsschritten von nur 10 min die Dispersion gereinigt und die wasserlöslichen Nebenprodukte sowie nicht polymerisiertes Surfmer entfernt werden konnte.

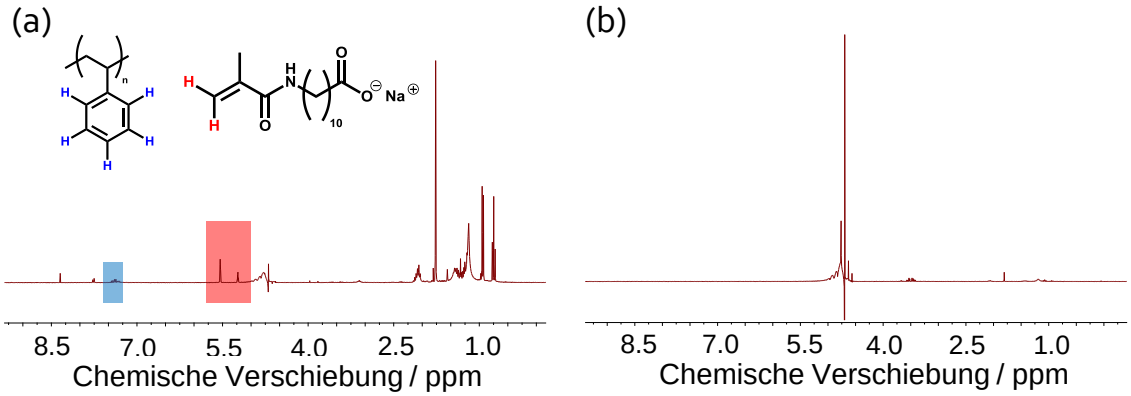


Abbildung 2.6. ^{1}H-NMR-Spektren der carboxylatfunktionalisierten Latexdispersion mit H_2O-Signalunterdrückung. (a) Spektrum der nicht aufgereinigten Partikeldispersionen. Die Signale der aromatischen Protonen sind blau markiert. Die Signale der cis/trans-Protonen der Methacrylgruppe des Surfmers sind rot markiert. (b) Spektren der Latexdispersion nach drei Zentrifugations-Filtrationen. Das Signal bei 4.67 ppm stellt das Restsignal von H_2O dar, dass nach der Signalunterdrückung gemessen werden konnte.

Nach der Dialyse wurde die Dispersion mit Natronlauge versetzt um die Deprotonierung aller COOH-Gruppen zu gewährleisten. Anschließend wurde die Partikeldispersion

mit dynamischer Lichtstreuung analysiert und der Feststoffgehalt sowie die Oberflächenladung bestimmt. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 19.5 Gew.% mit einer Oberflächenladung von 1.2 Gruppen pro nm^2 und einem Partikeldurchmesser von 106 nm (±21%).

In einem ersten Ansatz wurde die Dispersion auf 0.1 Gew.% an Feststoffgehalt verdünnt und die Koagulation durch Einleiten von CO_2 initiiert. Der pH-Wert änderte sich dabei von anfänglich 8.9 zu 4.1, als die Koagulation einsetzte. Dabei werden die Carboxylat-Gruppen von der *in situ* gebildeten Kohlensäure protoniert, wenn CO_2 eingeleitet wird (Abbildung 2.7) und die Partikel koagulieren aufgrund fehlender elektrostatischer Stabilisierung. Zur Redispergierung wurde die koagulierte Dispersion für 10 s mit Ultraschall behandelt. Der Redispergierungsprozess führte zu einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 57–62 °C.

Typischerweise wird Ultraschall benutzt, um Lösungen zu entgasen. Durch die Verwendung von Ultraschall kommt es aufgrund des Entstehens/Kollabierens von Kavitationsblasen zur Erzeugung hoher lokaler Wärme (auch beschrieben in Abschnitt 1.1.3).[251, 252] Der „Entgasungseffekt" begünstigt dabei die Zersetzung der gelösten Kohlensäure und verschiebt dadurch das chemische Gleichgewicht (2.1) zugunsten von CO_2 und H_2O und ermöglicht eine Homogenisierung in Sekunden.

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2\uparrow + H_2O \tag{2.1}$$

Zusätzlich begünstigt die durch den Ultraschall induzierte Temperaturerhöhung den Entgasungsprozess, da die Löslichkeit von CO_2 herabgesetzt wird.[166]

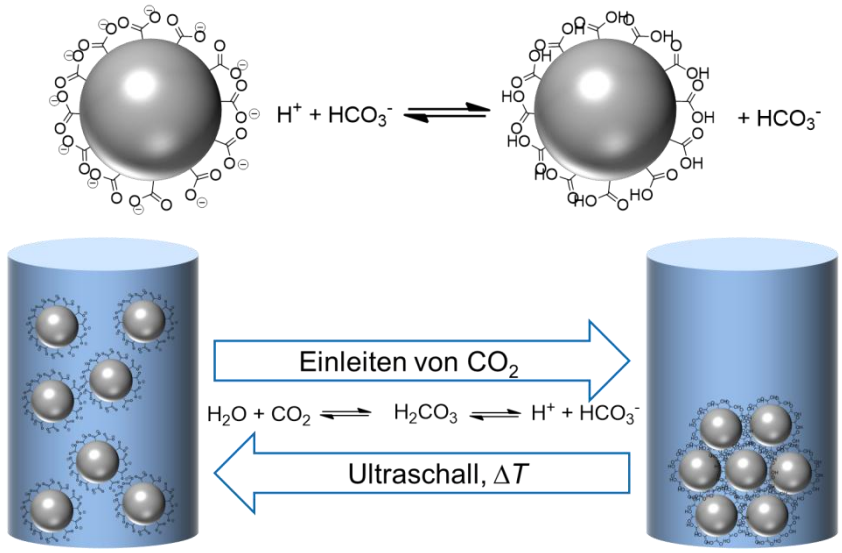


Abbildung 2.7. Schema der Koagulation und Redispergierung von COOH-funktionalisierten Polystyrolnanopartikeln.

Die Koagulation/Redispergierung wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. In Abbildung 2.8a wird der Partikeldurchmesser nach jedem Koagulations- und Redispergierungsschritt dargestellt. Die Partikelgrößen sowie deren Größenverteilung, die durch die Fehlerbalken in Abbildung 2.8a repräsentiert werden, sind nach den jeweiligen Redispergierungsvorgängen vergleichbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Koagulations- und Redispergierungsprozesse reversibel sind. Nach dem Redispergieren kann eine Partikelgröße von 106 nm gemessen werden, die der initialen Partikelgröße

entspricht. Nach dem Einleiten von CO_2 kann eine Zunahme der Partikelgröße auf ca. 1.5 µm beobachtet werden, die eine große Standardabweichung aufweist. Dies lässt sich durch die Aggregation der Polystyrolpartikel und somit der Koagulation der Dispersion erklären.

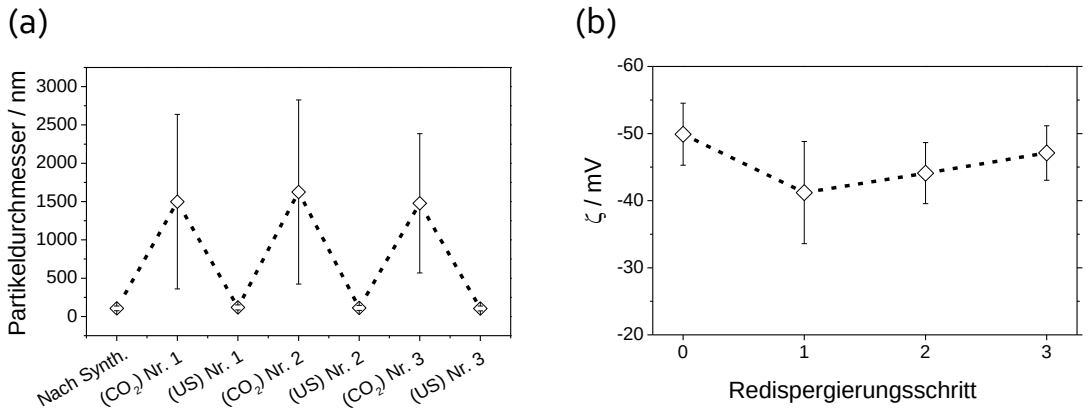


Abbildung 2.8. (a) Durchschnittlicher Partikeldurchmesser für drei Wiederholungen der Koagulation (CO_2) und Redispergierung mittels Ultraschall (US); die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung. (b) Zetapotential der Latexpartikel vor und nach der Redispergierung.

Des Weiteren wurde das Zetapotential nach jedem Redispergierungsschritt gemessen (Abbildung 2.8b). Das Zetapotential bleibt nach jedem Redispergierungsvorgang nahezu konstant. Die kleinen Änderungen im Zetapotential korrelieren mit der Anzahl an deprotonierten COOH-Gruppen und können über die gemessenen pH-Werte erklärt werden. Dabei konnte der anfängliche pH von 8.9 nicht erreicht werden. Die pH-Werte nach dem Redispergieren betrugen 7.9 (erstes Redisp.), 8.1 (zweites Redisp.) und 8.3 (drittes Redisp.). Das Lösungsgleichgewicht von CO_2 wird bei einem durchschnittlichen pH-Wert von 8.1 erreicht.

Die Aufnahmen der Polystyrolnanopartikel im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 2.9) vor der Koagulation und nach dem Redispergieren zeigen, dass nach der Redispergierung keine Filmbildung vorliegt und sich weder Partikelgröße noch Morphologie ändern.

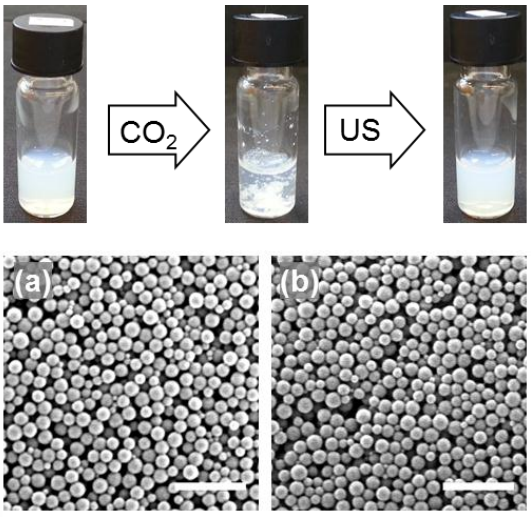


Abbildung 2.9. Lichtbilder der Latexdispersion vor (links) und nach (Mitte) der Koagulation mit CO_2 sowie nach der Redispergierung (rechts). (a) Elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) der Polystyrolnanopartikel vor der Koagulation mit CO_2. (b) REM-Aufnahmen nach dem Redispergieren. Größenbalken entsprechen 500 nm.

Die Lichtbilder dokumentieren den Zustand der Dispersion vor der Koagulation, nach der Koagulation sowie nach dem Redispergieren.

Zur Herstellung von Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt wurde CO_2 für 45 min in die ursprüngliche, dialysierte Latexdispersion eingeleitet und das gelartige Koagulum isoliert und vakuumgetrocknet (Abbildung 2.10a). Anschließend wurde die gewünschte Menge an Partikeln eingewogen, mit Wasser gemischt und der pH-Wert mit Ammoniak auf 9.0 eingestellt. Zur Redispergierung wurde das Gemisch im Ultraschallbad für 15 min geschallt und die Kinetik der Redispergierung mit Hilfe von DLS untersucht. Dazu wurden Aliquote nach bestimmten Zeitintervallen entnommen. In Abbildung 2.10b wird die normierte Größenverteilung bei den entsprechenden Zeitenintervallen dargestellt. Anhand des Diagramms kann erkannt werden, dass nach 10 min eine vollständige Redispergierung der Partikel erfolgt ist. Mit der Verwendung von Ammoniak konnten Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 30 Gew.% erzeugt werden.

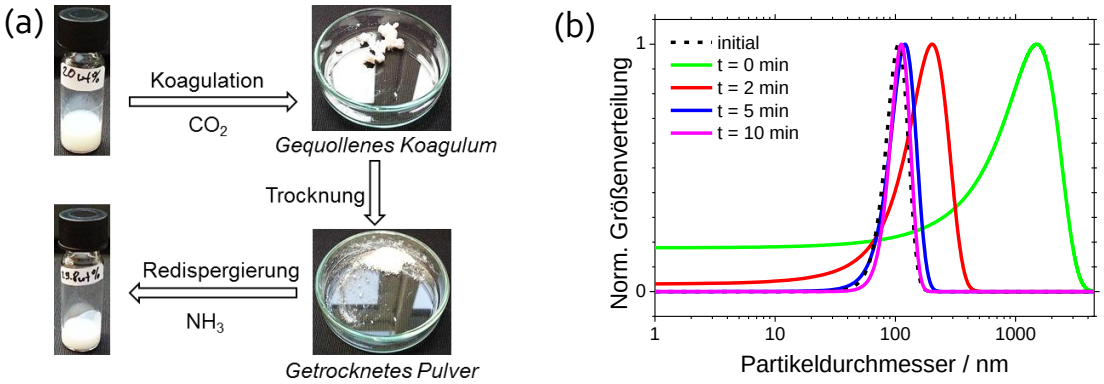


Abbildung 2.10. (a) Fotographische Dokumentierung der Schritte: Koagulation, Isolation, Trocknung, und Redispergierung. (b) Kinetik der Redispergierung zur Herstellung von Dispersionen mit 30 Gew.% Feststoffgehalt.

Durch Zugabe von Ammoniak werden die Carboxylgruppen der Partikel deprotoniert und somit das Carboxylat erzeugt, welches zur Stabilisierung beiträgt:

$$R\text{–}COOH + OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons R\text{-}COO^- + NH_4^+ + H_2O \tag{2.2}$$

Die gebildeten Ammonium-Ionen können in Gegenwart von Hydrogencarbonat und Wärme gemäß Gleichung (2.3) zersetzt werden:

$$NH_4^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons NH_3\uparrow + H_2CO_3 \tag{2.3}$$

Die gebildete Kohlensäure kann dann wiederum gemäß Gleichung (2.1) zerfallen. Die redispergierten Proben wurden mittels Zentrifugations-Filtration (2 × 10 min) gereinigt und im REM untersucht (Abbildung 2.11).

Nach der Koagulation sind die Partikel aggregiert und es lässt sich eine Verfilmung erkennen (Abbildung 2.11a). Unmittelbar nach dem Redispergieren weisen die Polystyrolpartikel keine Filmbildung auf (Abbildung 2.11b). Die Gegenwart von Ammoniak scheint zumindest optisch keinen Einfluss auf die Morphologie oder Filmbildung zu haben, wie aus dem Vergleich von Abbildung 2.11b mit Abbildung 2.11 (c, d) hervorgeht.

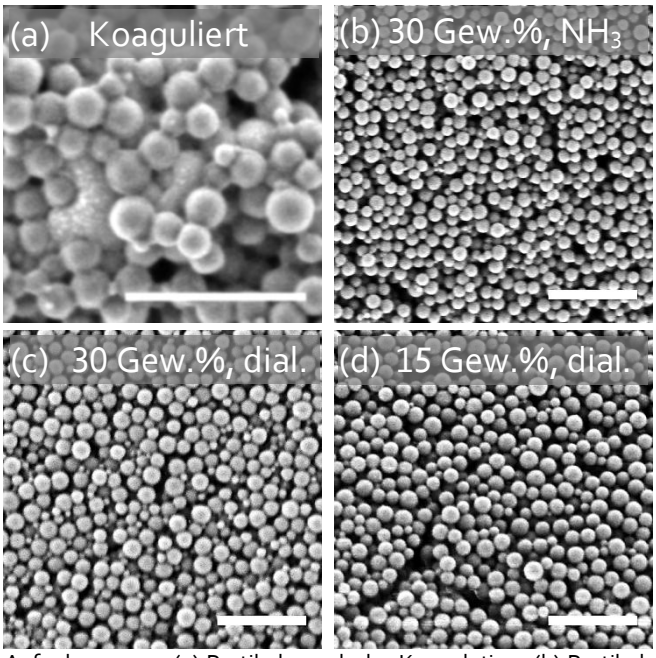


Abbildung 2.11. REM-Aufnahmen von (a) Partikeln nach der Koagulation, (b) Partikeln unmittelbar nach dem Redispergieren (ungewaschen) und (c, d) redispergierten Partikeln nach dem Aufreinigen über Zentrifugations-Filtration (c: 30 Gew.% Feststoffgehalt; d: 15 Gew.% Feststoffgehalt). Größenbalken entsprechen 500 nm.

2.3.2 Zusammenfassung

Es konnte erfolgreich demonstriert werden, wie carboxylfunktionalisierte Surfmere zur Synthese von CO_2-schaltbaren Polystyrolnanopartikeln eingesetzt werden können. Weiterhin wurde gezeigt, wie surfmerstabilisierte Dispersionen mit Hilfe der Zentrifugations-Filtration in drei Reinigungsschritten von 10 min aufbereitet werden können. Dabei konnten Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 100 nm hergestellt und die Koagulation der Dispersion durch Einleiten von CO_2 gesteuert werden. Der Prozess der Koagulation erwies sich als reversibel und die Partikel konnten durch Zugabe von Ammoniak redispergiert werden, wobei der Fortschritt der Redispergierung über DLS- und Zetapotential-Messungen nachverfolgt wurde.

2.4 Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel: Kontrollierte Kristallisation auf oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln

Die kontrollierte Herstellung von Hybridnanopartikeln mit einer definierten Struktur und Funktionalität stellt heutzutage eine große Herausforderung im Bereich der Materialwissenschaften dar, da sie eine hohe Bandbreite an unterschiedlichen Anwendungen haben und Verwendung in der Medizin,[253, 254] Katalyse[255] und in Beschichtungen[169] finden, sowie zur molekularen Markierung[256] und als Kontrastmittel bei Bildgebungsprozessen[9] eingesetzt werden.

Hybridpartikel, die eine anorganische Komponente enthalten, können grundsätzlich in anorganisch-anorganische und organisch-anorganische Hybridpartikel unterteilt werden. Zur Herstellung anorganisch-anorganischer Hybridpartikel wird Silika (Siliciumoxid; SiO_2) häufig als Kern/Templat- oder Trägerpartikel[257, 258] sowie als Schalenmaterial[259, 260] eingesetzt. Bei organisch-anorganischen Hybridpartikeln dient das Polymer häufig als Trägerpartikel[261], Hülle[262] oder als Matrix,[263] in die die anorganische Komponente eingebettet ist. Des Weiteren können Polymere oder Tenside als Strukturvermittler eingesetzt werden.[264-266] Die Verwendung von Polymeren zur Hybridpartikel-Herstellung beinhaltet den Vorteil der leichten Prozessierbarkeit sowie der Möglichkeit. das Polymer nach der Synthese durch Auflösung oder Kalzinierung entfernen zu können.[267, 268]

Hybridmaterialien, bei denen Nanopartikel als Träger fungieren, können auf zwei unterschiedliche Arten synthetisiert werden. Dabei werden die Polymerpartikel mit z.B. optischaktiven Materialien wie Quantenpunkten (CdS, PdS, oder CdSe) häufig durch *Ex-situ*-Verfahren wie der Kupplung von funktionalisierten anorganischen Partikeln[12, 269, 270] oder einem Schicht-für-Schicht-Abscheidungsprozess (engl. *layer-by-layer*)[271-274] hergestellt. Dabei handelt es sich um etablierte Verfahren, die jedoch großen synthetischen Aufwand erfordern und zeitintensiv in der Vorbereitung sind.

Die kontrollierte Abscheidung bzw. Kristallisation auf der Oberfläche von Trägerpartikeln stellt eine andere Möglichkeit der Hybridpartikelsynthese dar. Dabei fungiert die spezifische Anordnung von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Polymerpartikeln als Nukleationszentren und ermöglicht die *In-situ*-Bildung/Kristallisation von anorganischen Materialien auf der Partikeloberfläche. Die oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln werden häufig über Emulsions- und Miniemulsionspolymerisationsverfahren hergestellt. Die *In-situ*-Kristallisation von Calciumphosphat und Hydroxylapatit wurde von Tamai *et al.*[275] sowie Ethirajan *et al.*[276, 277] berichtet. Dabei wurden carboxylfunktionalisierte Polystyrolpartikel verwendet, die über eine Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit Acrylsäure als Comonomer hergestellt wurden. Die Miniemulsionen wurden mit Natriumdodecylsulfat (SDS) oder Lutensol AT50 (Ethylenoxid-basiertes Tensid) stabilisiert. Weiterhin wurden über Miniemulsionspolymerisation phosphonatfunktionalisierte Polystyrolpartikel hergestellt und zur Abscheidung von Hydroxylapatit eingesetzt.[224, 225] Des Weiteren stellten Schachschal *et al.* [278] die Kristal-

lisation von Hydroxylapatit auf acetylacetonatfunktionalisierten Poylstyrolpartikeln vor, die mittels tensidfreier Emulsionspolymerisation von Polystyrol und Acetoxyethylmethacrylat mit KPS als Initiator hergestellt wurden. Neben Biomineralien wie Calciumphosphat und Hydroxylapatit wurde auch die Bildung von Edelmetallen auf der Oberfläche von Polystyrolpartikeln von der Arbeitsgruppe um Ballauff berichtet.[279-281] Dabei wurden Polystyrolpartikel verwendet, die mit Hilfe von aufgepfropften Polyelektrolyt-Kammpolymeren stabilisiert wurden. Die Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridpartikeln wurde von Stamm *et al.* vorgestellt. Dazu wurden die bereits zuvor erwähnten acetylacetonatfunktionalisierten Polystyrolpartikel eingesetzt. Neben Zinkoxid[282] konnten auch Titanoxid(IV)-oxid,[283] Thallium(III)-oxid[284] sowie Indium(III)-hydroxid[285] abgeschieden werden. Außerdem wurde Titan(IV)-oxid auf der Oberfläche der Polyelektrolyt- (Polystyrolsulfonsäure-) funktionalisierten Polymerpartikeln (Ballauff *et al.*) gebildet.[286, 287]

Oberflächenfunktionalisierte Polymerpartikel, die über Miniemulsion hergestellt wurden, müssen aufwendig aufgereinigt werden, da sonst das Tensid die Kristallisation verhindert (Lutensol AT50) oder die Partikelstabilisierung entfällt (SDS). Außerdem kann die Bildung von „haarigen“ Oberflächenstrukturen zu einer nicht definierten Oberfläche führen, die die Untersuchung des Kristallisationsmechanismus erschwert.

Bei den polyelektrolytbasierten Partikelsystemen sowie den acetylacetonatfunktionalisierten Partikelsystemen liegen prozessbedingt „haarige“ Oberflächenstrukturen vor. Bei den acetylacetonatfunktionalisierten Partikeln kommt hinzu, dass sowohl Sulfat- als auch Acetylacetonatgruppen auf der Partikeloberfläche vorliegen, da die Emulsionspolymerisation mit KPS induziert wurde, was die Untersuchung des Kristallisationsprozesses zusätzlich erschwert. So postulieren Stamm *et al.*,[282] dass die Nukleation von ZnO auf der Oberfläche der acetylacetonatfunktionalisierten Partikel stattfindet. Die Möglichkeit der Heterokoagulation von ZnO- und Polymerpartikeln, wie sie von Armes *et al.*[288, 289] für Silka- und Polymerpartikel beobachtet wurde, wird jedoch außer Acht gelassen. Weiterhin sollte angemerkt werden, dass die Bildung von Metalloxid/Polymer-Hybridpartikeln bisher nur aus alkoholischer Lösung berichtet wurde, was die Anzahl der möglichen Metalloxide stark limitiert. Wasserbasierte Systeme würden die Bandbreite der Metalloxid-Kristallisation erweitern und den Herstellungsprozess erleichtern.

Dieser Abschnitt liefert grundlegende Erkenntnisse zur Kristallisation von Metalloxiden auf oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln.[250] Dazu wurden zunächst phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel synthetisiert, die als Trägerpartikel bzw. Nukleationszentrum für die Kristallisation von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche eingesetzt wurden. Um die Vielseitigkeit der hergestellten Polymerpartikel zu demonstrieren, wurde CeO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4 und ZnO auf der Oberfläche der Polymerpartikel aus wässrigem und alkoholischem Medium kristallisiert, wobei die entsprechenden Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel erhalten wurden. Dabei wurde der Nukleationsmechanismus sowie der Einfluss des Lösemittels untersucht. Außerdem wird gezeigt, welche Kristallphasen gebildet werden können. Weiterhin wird ein Modell vorgestellt, das die kolloidale Stabilität der synthetisierten Hybridnanopartikel erklärt. Des Weiteren werden die physikochemischen Eigenschaften der synthetisierten Hybridpartikelsysteme analysiert.

2.4.1 Modellsysteme: Phosphonat-, phosphat- und sulfatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel

Für die Kristallisation von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche wurden drei Arten von unterschiedlichen oberflächenflächenfunktionalisierten Partikeln als Modellsysteme synthetisiert, um den Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Kristallbildung zu untersuchen. Dazu wurden phosphonat-, phosphat- und sulfatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel hergestellt. In diesem Abschnitt wird die Darstellung sowie die Charakterisierung der oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikel beschrieben.

Die phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel wurden über die Miniemulsionspolymerisation, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, mit Hexadecan als osmotischem Reagenz und V59 als öllöslichem Initiator hergestellt. Zur Stabilisierung der Miniemulsionen sowie als reaktives Comonomer wurden die jeweiligen Surfmere RPO_3H_2 und RPO_4H_2 (siehe Abschnitt 2.1.2) eingesetzt.

Die Latexdispersionen wurden nach der Synthese über einen Faltenfilter filtriert, um ein evtl. gebildetes Koagulum zu eliminieren. Anschließend wurden die Partikeldispersionen mittels Zentrifugations-Dialyse bzw. Zentrifgations-Filtration aufgereinigt, um gebildete wasserlösliche Polymere zu entfernen, da sich diese negativ (störend) auf die anschließend durchgeführten Kristallisationsexperimente von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche, auswirken könnten. Die Partikeldispersionen wurden vor und nach der Aufreinigung auf ihre Reinheit mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit H_2O-Signalunterdrückung untersucht. Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits erwähnt wurde, können dabei nur wasserlösliche Substanzen aufgrund der kurzen T_2-Relaxationszeiten der Polymerpartikel detektiert werden.

Anhand der ^{1}H-NMR-Spektren mit H_2O-Signalunterdrückung in Abbildung 2.12, lässt sich erkennen, dass während der Partikelsynthese sowohl bei den phosphonat-(a) als auch den phosphatstabilisierten (b) Partikelsystemen neben den Polymerpartikeln wasserlösliche Polymere gebildet wurden. Die Signale im Bereich von 8.5–7.0 ppm und 4.0–0.5 ppm können dabei den wasserlöslichen Polymeren zugeordnet werden. Unpolymerisiertes Surfmer kann in den ^{1}H-NMR-Spektren nicht detektiert werden, da die Signale der cis/trans-Protonen der Methacryldoppelbindung nicht auftreten (RPO_3H_2: 6.00 ppm und 5.53 ppm; RPO_4H_2: 5.93 ppm und 5.46 ppm). Die ^{1}H-NMR-Spektren nach der Zentrifugations-Dialyse zeigen, dass die wasserlöslichen Polymere erfolgreich aus den Partikeldispersionen entfernt wurden (Abbildung 2.12c,d).

Bei der Stoffklasse der Organophosphate, insbesondere bei den Pestiziden und Insektiziden, ist bekannt, dass sie in Gegenwart von Wasser hydrolysiert werden können.[290, 291] Um die Präsenz von Phosphatgruppen auf der Oberfläche von phosphatfunktionalisierten Partikeln zu verifizieren, wurden Hydrolyse-Experimente mit der RPO_4H_2-Latexdispersion durchgeführt. Dazu wurden Aliquote der gereinigten Partikeldispersion bei unterschiedlichen pH-Werten (3, 7 und 12) für 48 h inkubiert. Im Anschluss wurden die Dispersionen gewaschen (Zentrifugations-Filtration), um die zugegebene Säure bzw. Base sowie evtl. hydrolysiertes Phosphat zu entfernen, und mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie (Elektronenenergieverlustspektroskopie,

EELS engl.: *electron energy loss spectroscopy*) auf die Gegenwart von Phosphor auf der Partikeloberfläche untersucht.

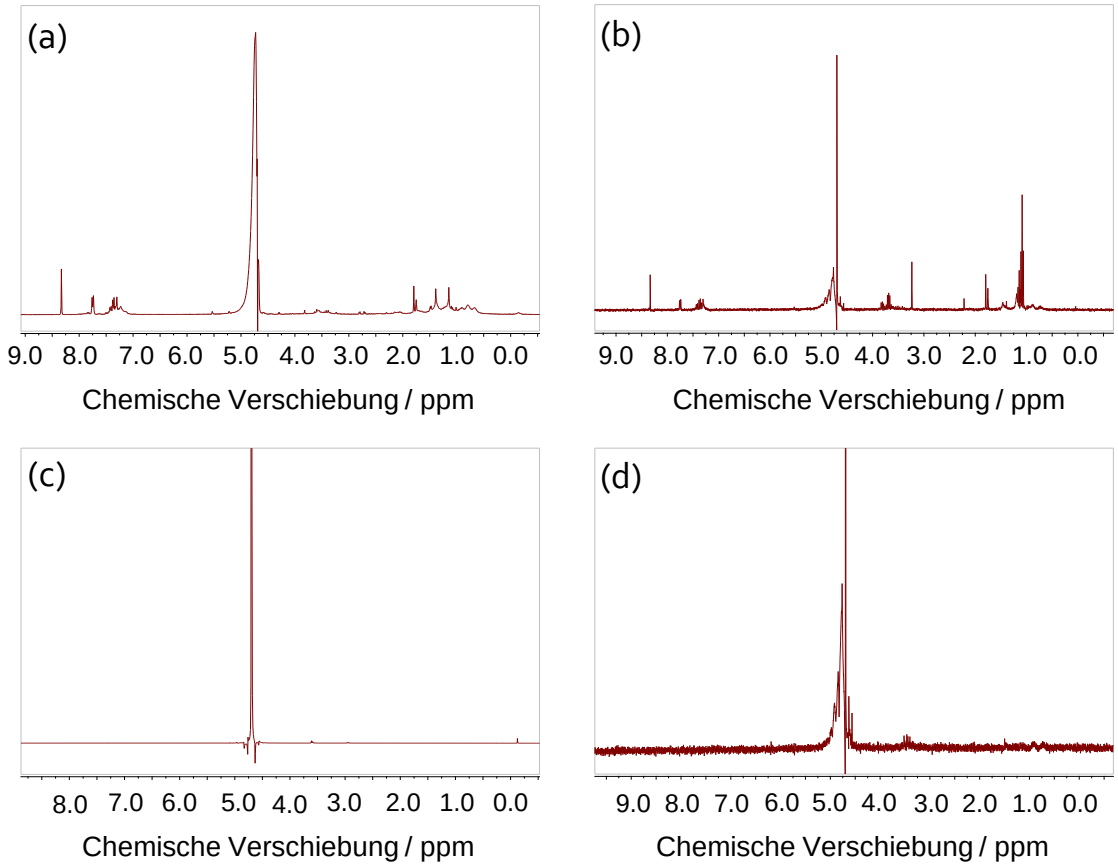


Abbildung 2.12. ^{1}H-NMR-Spektren der Latexdispersion mit H_2O-Signalunterdrückung. (a) und (b) zeigen Spektren der nicht aufgereinigten RPO_3H_2 (a) und RPO_4H_2 (b) funktionalisierten Partikeldispersionen. (c) und (d) zeigen Spektren der Latexdispersionen nach der Zentrifugations-Dialyse; (c) RPO_3H_2 und (d) RPO_4H_2. Das Signal bei 4.67 ppm stellt das Restsignal von H_2O dar, das nach der Signalunterdrückung gemessen werden konnte.

Die EELS-Phosphoranalyse in Abbildung 2.13 zeigt, dass bei allen pH-Bedingungen phosphorhaltige Gruppen auf der Partikeloberfläche vorhanden sind. Dabei spiegelt die Intensität des Blau-Wertes die Dichte der phosphorhaltigen Gruppen wider. Die zunehmende Intensität am Rand der Partikel ist ein Indiz dafür, dass die Phosphatgruppen auf der Oberfläche und nicht im Partikelinneren lokalisiert sind, da sich die Phosphorkonzentration auf Grund der Oberflächenkrümmung der Partikel an ihrem Rand konzentriert und damit zu einer höheren Blau-Intensität bei der EELS-Analyse im TEM führt. Bei einer homogenen Phosphor-Verteilung im Partikel wäre das gesamte Partikel blau gefärbt. Dieses Experiment schließt zwar eine Hydrolyse der Phosphatgruppen nicht aus, jedoch zeigt es, dass bei allen pH-Wert Phosphatgruppen vorhanden sind, die für die Kristallisation von Metalloxiden auf der Oberfläche benötigt werden.

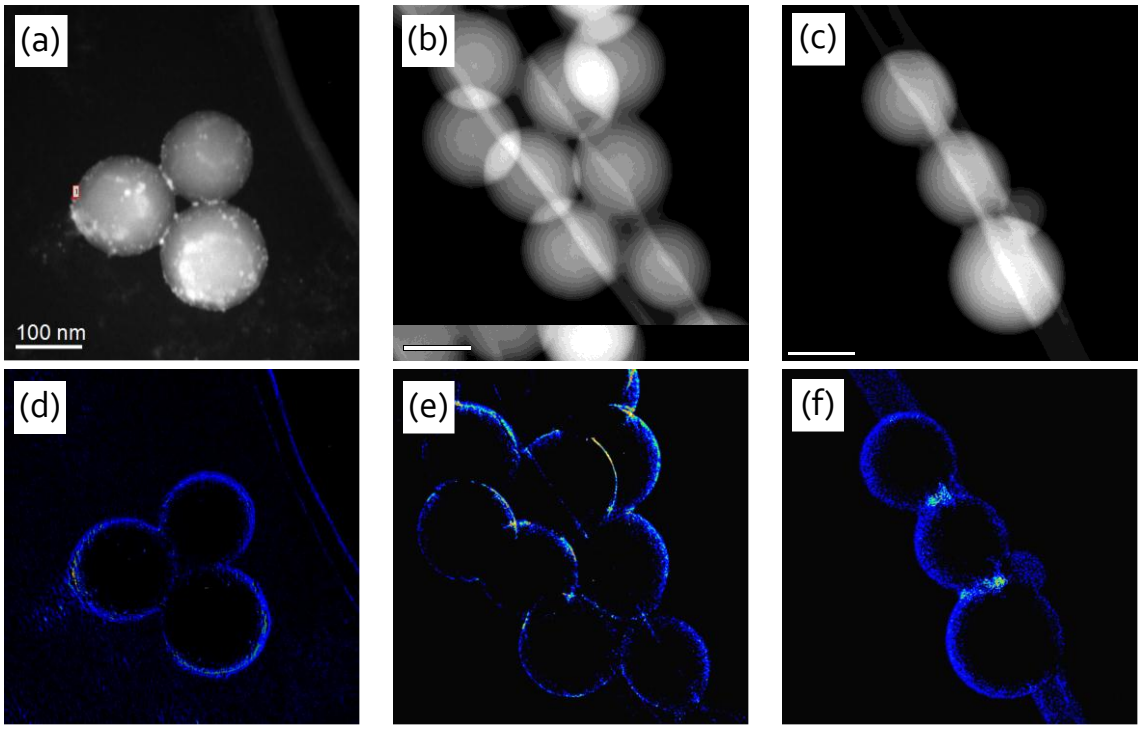


Abbildung 2.13. Dunkelfeld- (Detektion: unelastisch gestreute Elektronen) TEM-Aufnahmen (obere Zeile) und Phosphoranalyse (untere Zeile; phosphorhaltige Bereiche wurden zur besseren Darstellung blau eingefärbt) von phosphatfunktionalisierten Partikeln bei pH 3 (a, d), pH 7 (b, e) und pH 12 (c, f).

Im Gegensatz zu den phophonat- und phosphatfunktionalisierten Partikeln wurden die sulfatfunktionalisierten Partikel (im Folgenden als RSO_4H abgekürzt) über einen modifizierten tensidfreien Miniemulsionspolymerisationsprozess mit Kaliumperoxodisulfat (KPS) als wasserlöslichem Initiator hergestellt. Abbildung 2.14 zeigt das Konzept der KPS induzierten, tensidfreien Miniemulsionspolymerisation.

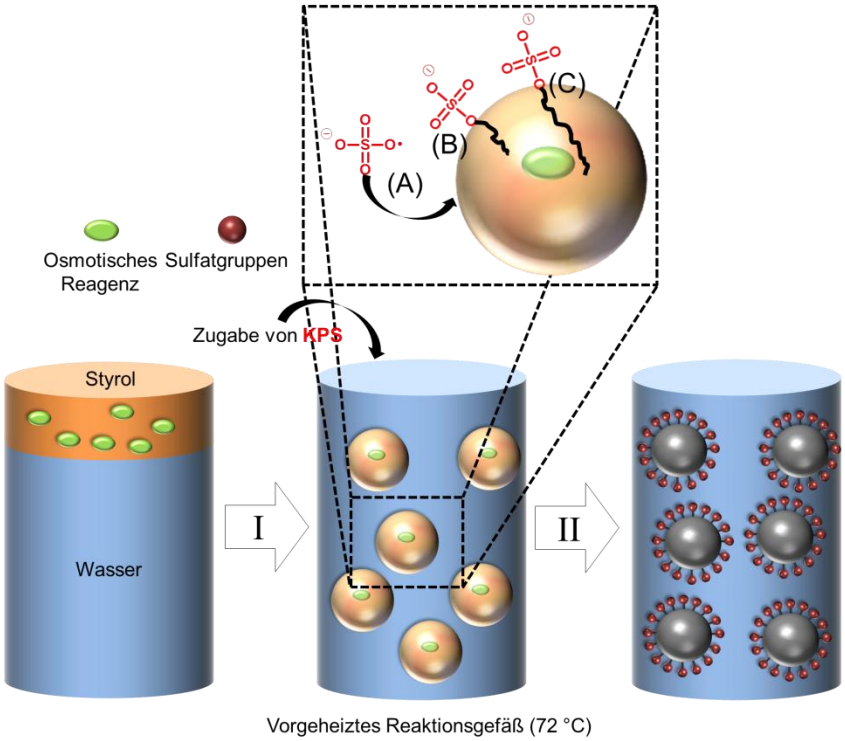


Abbildung 2.14. Schema der modifizierten, tensidfreien Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit KPS als wasserlöslichem Initiator. Die stabilisierende Spezies wird dabei *in situ* erzeugt.

Als disperse Phase wurde Styrol mit einer kleinen Menge Hexadecan vorgelegt und mit der kontinuierlichen Phase (Wasser) gemischt. Das Gemisch wurde, da kein Tensid zugeben wurde, ohne Voremulgierung mit Hilfe von Ultraschall homogenisiert (I). Anschließend wurde die Dispersion unverzüglich in ein auf 72 °C vorgeheiztes Gefäß gegeben und instantan mit KPS versetzt. Dabei zerfällt das KPS und bildet Radikale. Diese diffundieren zur Tröpfchengrenzfläche (A), wo sie die Polymerisation von Styrol induzieren (B). Mit fortschreitender Polymerisationszeit bildet sich eine grenzflächenaktive, sulfatfunktionalisierte Polystyrolspezies (C), die zur Stabilisierung der Tröpfchen beiträgt. Am Ende der Polymerisation (II) wurden sulfatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel erhalten, die analog zu den RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsystemen aufgereinigt wurden.

Die hergestellten phosphonat-, phosphat- und sulfatfunktionalisierten Nanopartikel wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Außerdem wurde der Feststoffgehalt (über Gefriertrocknung) sowie die Oberflächenladung mit Hilfe eines Partikelladungsdetektors (potentiometrische Titration der Partikeldispersion mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid; PCD engl. *particle charge detector*) bestimmt. Die charakteristischen Daten der Partikel sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Eine ausführliche Erklärung zur Berechnung der Oberflächenladung und funktionellen Gruppen pro Partikel bzw. Partikelfläche befindet sich im experimentellen Teil in Abschnitt 3.8.9.

Tabelle 2.1. Charakterisierung der oberflächenfunktionalisierten Partikel: Feststoffgehalt, Partikelgröße, Ladungsdichte ($L\rho$) bei unterschiedlichen pH-Werten, Anzahl der funktionellen Gruppen (FG) pro Quadratnanometer und pro Partikel.

	Feststoffgehalt	Partikelgröße	$L\rho$ (pH 7.4)	$L\rho$ (pH 10.0)	Anzahl FG	Anzahl FG
	Gew.%	nm	Ladungen nm^{-2}	Ladungen nm^{-2}	FG nm^{-2}	FG $Part.^{-1}$
RPO_3H_2	12.6	143 ± 17	0.18 ± 0.02	0.63 ± 0.07	0.31	$2.01 \cdot 10^4$
RPO_4H_2	16.4	198 ± 14	0.26 ± 0.02	0.82 ± 0.06	0.41	$5.03 \cdot 10^4$
RSO_4H	14.8	390 ± 57	0.73 ± 0.11	0.79 ± 0.11	0.76[a)]	$3.75 \cdot 10^5$

a) Mittelwert aus $L\rho$ bei pH 7.4 und $L\rho$ bei pH 10.

In Abbildung 2.15 werden die REM-Aufnahmen der phosphonat-, phosphat- und sulfatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel gezeigt. Alle Partikelsysteme zeigen eine sphärische Morphologie und eine geringe Polydispersität. Die über REM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößen sind identisch mit den gemessenen DLS-Daten (Tabelle 2.1). Die DLS-Messungen spiegeln die Partikelgrößenverteilungen wider, die in den REM-Aufnahmen beobachtet werden und zeigen eine geringe Abweichung der Partikelgröße (σ) von 11.8% (RPO_3H_2), 7.1% (RPO_4H_2) und 14.6% (RSO_4H). Eine Betrachtung der Partikelgröße zeigt, dass die RPO_3H_2- und die RPO_4H_2-Partikelsysteme in einem vergleichbaren Größenbereich liegen, während die RSO_4H-Partikel um den Faktor 2–2.7 größer sind. Die abweichende Größe ist auf den Herstellungsprozess der sulfatfunktionalisierten Partikel zurückzuführen. Wie bereits in Abbildung 2.14 gezeigt wurde, sind die Monomertröpfchen ohne Tensid stabilisiert worden. Die stabilisierende Spezies bildet sich erst, wenn das KPS zerfallen ist und eine gewisse Polymerisationszeit vergangen ist. Bis die stabilisierende Spezies gebildet wird, kann in der Dispersion die Koaleszenz von Monomertröpfchen aufgrund der fehlenden elektrostatischen Stabilisierung stattfinden,

wodurch die Tröpfchen- und spätere Partikelgröße am Anfang des Polymerisationsprozesses zunimmt.

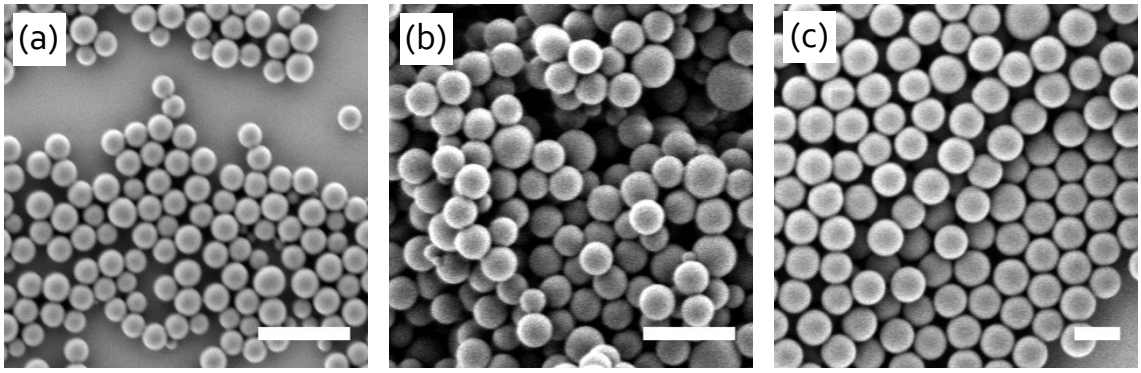


Abbildung 2.15. REM Aufnahmen der RPO_3H_2-(a), RPO_4H_2-(b) und RSO_4H_2-funktionalisierten (c) Polystyrolnanopartikel. Größenbalken entsprichen 500 nm.

Die ermittelte Ladungsdichte ($L\rho$) der RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsysteme ist vergleichbar. Es fällt auf, dass für beide Partikelsysteme $L\rho$ bei pH 7.4 kleiner ist als bei pH 10.0. Dies lässt sich durch den Grad der Deprotonierung der Phosphonat- bzw. der Phosphatgruppen erklären. Eine komplette Deprotonierung der Gruppen kann aufgrund der pKa-Werte nur bei basischen pH-Werten gewährleistet werden (pK_{s1} = 2.00, pK_{s2} = 6.59 für Phosphonsäure und,[167] und pK_{s1} = 2.16, pK_{s2} = 7.21, pK_{s3} = 12.23 für Phosphorsäure).[292] Der pK_{s1}-Wert der Phosphorsäure darf nicht in Betracht gezogen werden, da die Phosphorsäurefunktion über die am meisten azide OH-Gruppe mit dem Surfmer verestert ist. Das RSO_4H-Partikelsystem zeigt keine pH-Abhängigkeit der $L\rho$-Werte, weil das Sulfat-Ion eine sehr schwache Base ist und bei den untersuchten pH-Werten komplett deprotoniert vorliegt. Um die Anzahl der funktionellen Gruppen (FG) pro Partikeloberfläche zu ermitteln, muss für die phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Partikel der $L\rho$-Wert bei pH 10.0 halbiert werden, da eine funktionelle Gruppe zwei Ladungen des Titrators (PolyDADMAC) kompensiert. Während die $L\rho$-Werte der drei Partikelsysteme vergleichbar sind, unterscheidet sich die Anzahl der FG pro Partikeloberfläche um den Faktor von ca. 2 zwischen den RPO_3H_2- bzw. den RPO_4H_2-Partikeln und den RSO_4H-Partikeln.

Die Rolle der funktionellen Gruppen für die Bildung von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche wird in Abschnitt 2.4.3 erläutert.

2.4.2 Kontrollierte Kristallisation von Metalloxiden auf der Oberfläche von funktionalisierten Polystyrolnanopartikeln: Allgemeine Durchführung und Bestimmung der Kristallphasen.

In diesem Abschnitt wird die Durchführung sowie der Mechanismus der Kristallisation von Metalloxiden (MO) – CeO_2, Fe_3O_4 (Magnetit), Fe_2O_3 und ZnO (Zinkit) – auf phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln beschrieben. Die phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel werden im Folgenden als RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsysteme bezeichnet. Es wurde ein allgemeines Standardverfahren zur Abscheidung von Metalloxiden auf oberflächenfunktionalisierten Partikeln entwickelt. Die Kristallisation erfolgte abhängig vom Metalloxid in wässrigem oder alko-

holischem Medium unter Verwendung eines Metalloxid-Präkursors und eines Fällungsreagenz (einer Base). Das Fällungsreagenz initiiert die Bildung des Metallhydroxids. Dabei erfolgt unter Wasserabspaltung eine Phasentransformation, wobei das Metalloxid gebildet wird (vgl. Abschnitt 1.4). Die verwendeten Lösemittel sowie der Metalloxid-Präkursor und die Fällungsreagenzien sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2. Metalloxid-Präkursor, Lösemittel und Fällungsreagenzien, die zur Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln verwendet wurden.

	CeO_2	Fe_2O_3	Fe_3O_4 [a)]	ZnO [b)]
MO Präkursor	$Ce(NO_3)_3$ 6 H_2O	$FeCl_3$ 6 H_2O	$Fe(SO_4)_2$ 7 H_2O [c)]	$Zn(OAc^-)_2$ 2 H_2O
Lösemittel	H_2O	H_2O / 2-Propanol	H_2O	MeOH
Fällungsreagenz	NaOH (0.1 M in H_2O)	NH_4OH [d)] / H_2O [e)]	NH_4OH [d)] (1 mL)	KOH (0.1 M in MeOH)

a) Statt eines Magnetrührers muss ein Thermoschüttler (500 U min^{-1}) zur homogenen Durchmischung verwendet werden. **b)** Die Bildung von Zinkoxid konnte in wässrigem Medium nicht erreicht werden. **c)** Frische Zubereitung der Präkursorlösung ist zwingend erforderlich, da das Eisen (II) schnell in Eisen (III) umgewandelt wird, was anhand einer Farbänderung der Lösung und evtl. Niederschlagsbildung erkannt werden kann. **d)** Konzentrierte Ammoniaklösung (28%). **e)** Bei der Herstellung von Fe_2O_3 Hybridpartikeln in Isopropanol wurde Wasser zur Eisen(III)-oxid-Bildung zugegeben (vgl. Abschnitt 1.4.2)

In Abbildung 2.16 wird der Prozess der Kristallisation schematisch dargestellt. Die Metalloxid-Bildung auf der Partikeloberfläche besteht dabei aus zwei Schritten. In Schritt (I) wird der Metalloxid-Präkursor zur Latexpartikeldispersion in der Einsatzmenge von 5 mmol MO-Präkursor zu 1 g Polymer (5 mmol g^{-1}) zugegeben.

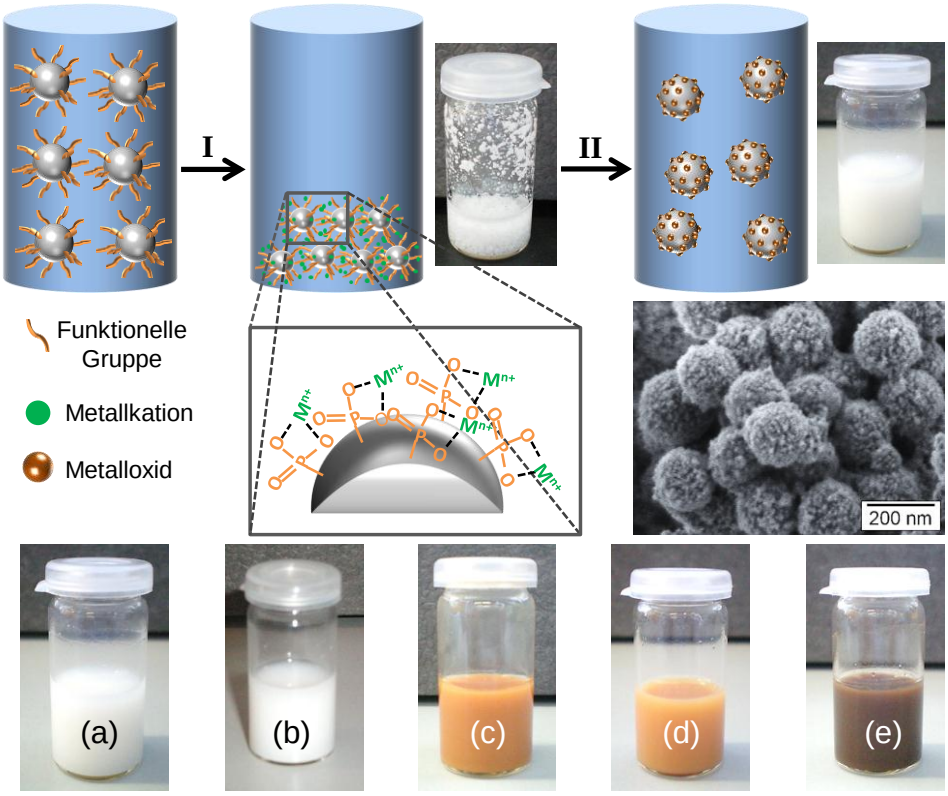


Abbildung 2.16. Schematische Darstellung des Mechanismus der Metalloxidbildung auf der Oberfläche von phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrol-Partikeln mit den Schritten der Komplexierung (I) und Zugabe des Fällungsreagenz (II). Die untere Zeile zeigt die erhaltenen, kolloidal stabilen Hybridpartikeldispersionen: (a) CeO_2 in H_2O, (b) ZnO in MeOH, (c) Fe_2O_3 in H_2O, (d) Fe_2O_3 in 2-Propanol, and (e) Fe_3O_4 in H_2O. Die REM-Aufnahme zeigt als Beispiel Cer(IV)-oxid auf der Oberfläche von phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln.

Dabei werden die Metallkationen von den funktionellen Gruppen komplexiert (immobilisiert),[277] wodurch die Latexdispersion aufgrund ausbleibender elektrostatischer Stabilisierung kollabiert. Hierbei muss beachtet werden, dass auch andere Anziehungskräfte wie z.B. elektrostatische Anziehung und Van-der-Waals-Kräfte zu einer Adsorption von Metallkationen auf der Partikeloberfläche führen können. Nach der Präkursorzugabe wird die kollabierte Dispersion für eine bestimmte Komplexierungszeit gerührt, um eine vollständige Komplexierung sowie eine homogene Verteilung der Metallkationen auf den einzelnen Polymerpartikeln zu erhalten. Die Effizienz der Ionenkomplexierung wurde mit Hilfe optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt, indem die Dispersionen nach der Präkursorzugabe und Komplexierung zentrifugiert wurden und der Überstand gemessen wurde. Die Komplexierungseffizienz (*KE*) ist dabei für jeden Metalloxidpräkursor ≥ 99.9% (Tabelle 2.3 rechte Spalte).

Im zweiten Schritt (II) erfolgt dann die Zugabe des Fällungsreagenz über eine Spritzenpumpe mit einer kontrollierten Zutropfrate (Details: Experimenteller Teil; Abschnitt 3.3). Dabei dienen die immobilisierten/komplexierten Metallkationen auf der Partikeloberfläche als Nukleationszentren und ermöglichen dadurch die Bildung der Metalloxide auf der Oberfläche der phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel (beispielhaft in der REM-Aufnahme in Abbildung 2.16 dargestellt). Nach der vollständigen Zugabe des Fällungsreagenz wurde die Dispersion für 24 h gerührt, um die vollständige Bildung der Metalloxide und das Einstellen eines thermodynamischen Gleichgewichts zu ermöglichen. Anschließend wurden die Metalloxid/Polymer-Hybridpartikeldispersionen durch Zentrifugation aufgereinigt. Die hergestellten Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel waren nach der Synthese kolloidal stabil (Lichtbilder a–e in Abbildung 2.16).

Tabelle 2.3. Zeta-Potential (ζ), spezifische Oberfläche (S_m) (bestimmt über BET-Messungen), durchschnittliche Kristallitgröße (L_{av}), Metalloxidgehalt (c_{MO}) und Komplexierungseffizienz (*KE*) der Metalloxidhybridpartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden.

Lösemittel	Metalloxid	Surfmer	ζ [mV]	S_m [$m^2\,g^{-1}$]	L_{av} [a)] [nm]	c_{MO} [b)] [wt.%]	*KE* [e)] [mol%]
H_2O	Reine Partikel	RPO_3H_2	−55 ± 8	21	–	–	–
		RPO_4H_2	−57 ± 6	19	–	–	–
	CeO_2	RPO_3H_2	25 ± 3	48	3.3 ± 0.1	33.5	99.91
		RPO_4H_2	27 ± 6	47	3.0 ± 0.1	34.2	99.91
	Fe_2O_3 [d)]	RPO_3H_2	−41 ± 5	42	1.5 ± 0.1 [c)]	28.3	99.96
		RPO_4H_2	−38 ± 4	45	1.2 ± 0.1 [c)]	25.0	99.96
	Fe_3O_4	RPO_3H_2	−46 ± 5	45	10.1 ± 0.3	29.9	99.96
		RPO_4H_2	−49 ± 4	46	10.0 ± 0.4	23.9	99.95
MeOH	ZnO	RPO_3H_2	−13 ± 5	84	11.0 ± 0.5	37.3	99.93
		RPO_4H_2	−16 ± 8	72	9.7 ± 0.2	30.4	99.94
2-Propanol	Fe_2O_3 [d)]	RPO_3H_2	38 ± 7	72	2.3 ± 0.3 [c)]	22.7	99.96
		RPO_4H_2	40 ± 6	67	2.1 ± 0.1 [c)]	23.7	99.96

a) Die durchschnittliche Kristallitgröße wurde als Mittelwert von zwei PXRD-Reflexen ermittelt; sofern nichts anderes erwähnt wird. Die Kurvenanpassungen und fehlerbehafteten Größen sind im Anhang 6.3 zu finden. **b)** Der Metalloxidgehalt wurde über den Gewichtsverlust eines getrockneten Aliquots der Hybridpartikeldispersionen bei einer TGA-Messung in N_2-Atmosphäre bestimmt. **c)** Die Kristallitgröße wurde in TEM-Aufnahmen gemessen; der Fehler entspricht dabei der Standardabweichung der Größe der gemessenen Ebenen. **d)** Das Eisenoxid, das mit einem Eisen(III)-Präkursor hergestellt wurde, konnte nach der Kalzinierung als α-Fe_2O_3 (Hämatit) charakterisiert werden. **e)** Die Komplexierungseffizienz wurde über ICP-OES-Messungen bestimmt (Details siehe Abschnitt 3.3.4).

Aufgrund der erfolgreichen Oberflächenkristallisation lässt sich schlussfolgern, dass die funktionellen Gruppen pro Partikeloberfläche (0.31 FG nm^{-2} für RPO_3H_2- und 0.41 FG nm^{-2} für RPO_4H_2-Polysytrolpartikel) ausreichend für eine Immobilisierung von der Metalloxidionen sind.

Die in Schritt (I) (Abbildung 2.16) erwähnte Einsatzmenge von 5 mmol g^{-1} Metalloxidpräkursor zu Latexpartikeln wurde nach der Berechnung für eine Monolage an kristallinen Metalloxidpartikeln auf der Oberfläche der Polymerpartikel abgeschätzt. Die kristalline Monolage stellt dabei das Minimum der benötigten Stoffmenge an Metalloxidpräkursor dar. Für die Berechnung müssen folgende Annahmen getroffen werden:

a) Die Polymerpartikel (PP) sind monodispers und von perfekter sphärischer Form.

b) Die Oberfläche der Polymerpartikel ist glatt und weist keine Unebenheiten auf.

c) Die funktionellen Gruppen sind homogen und zu einer gleichen Anzahl auf den Polymerpartikeln verteilt.

d) Die gebildeten Metalloxidkristalle (MO) sind monodispers und von perfekter sphärischer Form.

e) Die Metalloxidkristalle sind wesentlich kleiner als die Polymerpartikel ($r_{PP} \gg r_{MO}$).

f) Die Oberfläche der Polymerpartikel wird mit Metalloxidkristallen bedeckt, bevor die vorhandenen Kristalle wachsen oder eine zweite Kristallschicht sich zu bilden beginnt. Dies impliziert, dass die Partikeloberfläche aus thermodynamischer Sicht ein besseres Nukleationzentrum darstellt als die gebildeten Metalloxidkristalle und folglich auch keine Nukleation in Lösung (d.h. die Bildung von losen/separaten Metalloxidkristallen) stattfindet.

g) Die gebildeten Metalloxidkristalle lagern sich in dichtest möglicher Packung auf der Oberfläche der Polymerpartikel an. Aufgrund von Annahme e) ist dabei das nicht abgedeckte Volumen, das durch eine dichteste Kugelpackung zustande kommt (Ausschlussvolumen), vernachlässigbar.

h) Der gesamte eingesetzte Metalloxidpräkursor fällt als Metalloxid aus.

Die getroffenen Annahmen sowie die relevanten Größen zur Berechnung der Bedeckung eines Polymerpartikels (PP) mit Metalloxidkristallen (MO) werden in Abbildung 2.17 veranschaulicht.

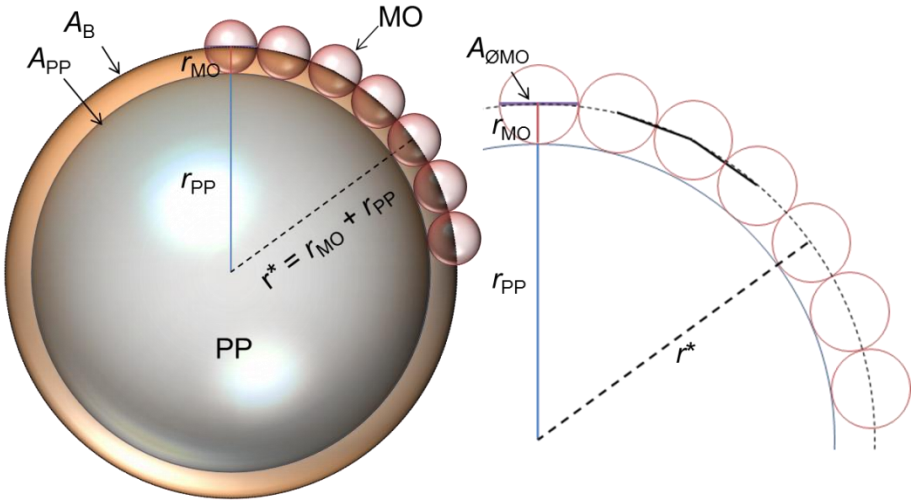


Abbildung 2.17. Schematische Darstellung der Anordnung von Metalloxidkristallen (MO) die auf der Oberfläche der Polymerpartikel (PP). A_{PP} bezeichnet dabei die Oberfläche der Polymerpartikel und A_B Bedeckungsoberfläche. $A_{ØMO}$ entspricht der Querschnittsfläche durch den Mittelpunkt der MO, r_{PP} ist der Radius der Polymerpartikel und r_{MO} der Radius der Metalloxidkristalle

Die Anzahl der Polymerpartikel N_{PP} in einer Dispersion ist durch den Quotienten aus der Masse an Polymer m_{ges} und der Masse eines Partikels m_{PP} gegeben:

$$N_{PP} = \frac{m_{ges}}{m_{PP}} \tag{2.4}$$

Dabei kann die Masse eines Polymerpartikels mit dem Radius r_{PP}, über sein Volumen V_P und seine Dichte ρ_{PP} berechnet werden (Gleichung (2.5)). Als Dichte ρ_{PP} wird annäherungsweise die Dichte von Polystyrol $1.045 \cdot 10^6$ g m^{-3} angenommen:

$$m_{PP} = \rho_{PP} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r_{PP}^3 \tag{2.5}$$

Die Oberfläche eines Polymerpartikels A_{PP} ist dabei durch Gleichung (2.6) gegeben:

$$A_{PP} = 4\pi r_{PP}^2 \tag{2.6}$$

Für eine komplette Bedeckung der Partikeloberfläche mit Metalloxidkristallen mit einem Radius r_{MO} sollte die Bedeckungsfläche der MO-Kristalle $A_{ØMO}$, die der Querschnittsfläche der Metalloxidkristalle durch ihren Mittelpunkt entspricht, gleich der Partikeloberfläche A_{PP} sein. Da die MO-Kristalle dreidimensional sind, können sie sich der Oberfläche der Polymerpartikel nur bis zu ihrem Radius r_{MO} annähern, weshalb die abzudeckende Oberfläche A_B größer ausfällt und durch Gleichung (2.7) beschrieben werden kann:

$$A_B = 4\pi(r_{PP} + r_{MO})^2 \tag{2.7}$$

Wie in Abbildung 2.17 ersichtlich wird, ist A_B kleiner als die Oberfläche, die tatsächlich von den MO-Kristallen ($\sum A_{ØMO}$) abgedeckt werden muss. Deshalb ist Annahme (e) wichtig, da bei $r_{PP} \gg r_{MO}$ die Oberflächenkrümmung der Polymerpartikel vernachlässigt und somit als annähernd flach angesehen werden kann. Die zuvor erwähnte Querschnittsfläche $A_{ØMO}$ ist durch Gleichung (2.8) gegeben:

$$A_{ØMO} = 4\pi r_{MO}^2 \tag{2.8}$$

Analog zu den Polymerpartikeln kann das Volumen der MO-Kristalle durch Gleichung (2.9) bestimmt werden:

$$V_{\mathrm{MO}} = \frac{4}{3} \cdot \pi r_{\mathrm{MO}}^3 \tag{2.9}$$

Die benötigte Stoffmenge für einen MO-Kristall n_{MO} kann mit Hilfe von Gleichung (2.9) und der Dichte des MO-Kristalls ρ_{MO} sowie dem Zusammenhang $m_{\mathrm{MO}} = n_{\mathrm{MO}} \cdot M_{\mathrm{MO}}$ berechnet werden (Gleichung (2.10)):

$$n_{\mathrm{MO}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_{\mathrm{MO}}}{M_{\mathrm{MO}}} \cdot \pi r_{\mathrm{MO}}^3 \tag{2.10}$$

Für eine komplette Bedeckung der Oberfläche der Polymerpartikel durch eine Anzahl N_{MO} an Metalloxidkristallen gilt Gleichung (2.11):

$$\frac{N_{\mathrm{MO}} \cdot A_{\mathrm{ØMO}}}{A_{\mathrm{B}}} = 1 \tag{2.11}$$

Die theoretischen Berechnungen sollen beispielhaft anhand der CeO_2-Kristallisation auf der Oberfläche von RPO_3H_2-Partikelsystemen erörtert werden unter der Annahme, dass Cer(IV)-oxid in 3 nm (r_{MO} = 1.5 nm) großen sphärischen Kristallen auf der Partikeloberfläche gebildet wird. In einer typischen Ansatzgröße (vgl. experimenteller Teil 3.3.1) wurden 2 mL einer 0.1 Gew.%igen Lösung verwendet, d.h. der Feststoffgehalt (Polymeranteil) beträgt 20 mg. Bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 143 nm entspricht die Masse eines Partikels $1.6 \cdot 10^{-15}$ g und die Dispersion enthält $1.3 \cdot 10^{-15}$ Partikel (N_{P}). Die Stoffmenge an Ceroxidpräkursor (n_{MO}), die für einen CeO_2-Kristallit (Dichte ρ_{MO} = $7.132 \cdot 10^6$ g m^{-3})[293] benötigt wird, beträgt gemäß Gleichung (2.10) $5.86 \cdot 10^{-19}$ mmol. Der Präkursor wird nach Gleichung (1.30) äquimolar zu Cer(IV)-oxid umgesetzt. Dabei werden für einen Polymerpartikel 9474 Cer(IV)-oxidkristalle (N_{MO}) benötigt. Die gesamte Stoffmenge an CeO_2-Präkursor, die für die Bildung einer Monolage auf allen Partikeln erforderlich ist, beträgt somit 0.07 mmol ($N_{\mathrm{PP}} \cdot N_{\mathrm{MO}} \cdot n_{\mathrm{MO}}$). Anhand der zuvor erwähnten Einsatzmenge von 5 mmol MO-Präkursor zu 1 g Polymer wurden bei 20 mg Polymer 0.10 mmol an CeO_2-Präkursor verwendet. Dies stellt einen kleinen Überschuss an CeO_2-Präkursor bezüglich der berechneten Stoffmenge von 0.07 mmol dar. Der Überschuss wurde gewählt, da Annahme h) nur bedingt zutrifft. Für das Beispiel der CeO_2-Hybridpartikel (RPO_3H_2) liegt der theoretische Metalloxidgehalt bei einem vollständigen Umsatz von 0.10 mmol CeO_2-Präkursor bei 46%. Der bestimmte Metalloxidgehalt c_{MO} (siehe Tabelle 2.3) entspricht jedoch annähernd dem Metalloxidgehalt von 37%, der bei einer vollständigen Kristallisation der berechneten Stoffmenge von 0.07 mmol CeO_2-Präkursor erhalten worden wäre. Daraus wird deutlich, dass nur ein Teil des eingesetzten Metalloxidpräkursors kristallisiert. Dabei bleiben die nicht umgesetzten Ionen als solvatisierte Hydroxokomplexe in Lösung und werden bei der Aufreinigung aus der Dispersion entfernt. In einer Reihe von Vorversuchen erwies sich die Einsatzmenge von 5 mmol g^{-1} MO-Präkursor zu Polymer als optimal, da bei dieser Einsatzmenge keine separat vorliegenden Metalloxidpartikel, d.h. keine homogene Nukleation sowie eine gute Oberflächenbedeckung in REM-Aufnahmen detektiert werden konnte.

Um die vielseitige Modifizierbarkeit der RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsysteme zu demonstrieren, wurden CeO_2-, Fe_2O_3- und Fe_3O_4-Polymer-Hybridnanopartikel in wässriger Lösung unter Verwendung beider Polymerpartikelsysteme hergestellt. Die Morphologie der aus wässriger Lösung erhaltenen Hybridpartikelsysteme wird in Abbildung 2.18 präsentiert. Im Allgemeinen unterscheidet sich die Morphologie der RPO_3H_2-Hybrid-

partikelsysteme nicht von der der RPO_4H_2-Hybridpartikel. Dabei zeigen die CeO_2-Hybridpartikelsysteme eine dichte Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel, während die Eisenoxidsysteme eine geringere Oberflächenbedeckung mit einer himbeerartigen Struktur aufweisen (engl. *raspberry-like structure*). Um die Kristallisationsmethode auf nicht wässrige Systeme auszudehnen, wurde die Kristallisation von Zink- und Eisenoxid aus alkoholischen Medien untersucht. Die Bildung von Zinkoxid- und Eisenoxidnanopartikeln aus alkoholischer Lösung wurde bereits von Ozin *et al.*[169] berichtet. Dabei erwiesen sich Methanol für Zinkoxid und 2-Propanol für Hämatit als geeignete alkoholische Medien und dementsprechend wurde die Methode zur Herstellung von reinen Metalloxidpartikeln für die Kristallisation an der Oberfläche der RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsystemen modifiziert. Cer(IV)-oxid wurde nicht aus alkoholischer Lösung hergestellt, da CeO_2 als Carboxylierungsreagenz wirken kann, wodurch eine (bzgl. Ce(III)- und Ce(IV)-Ionenanteil) undefinierte Kristallzusammensetzung entstehen könnte (vgl. Abschnitt 1.4.1).

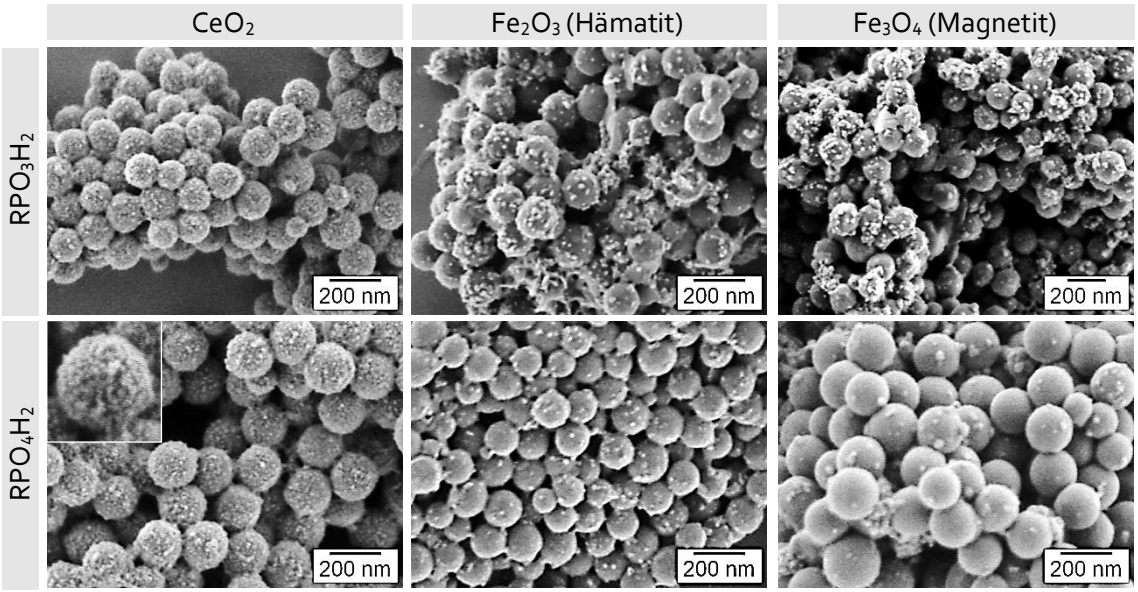


Abbildung 2.18. REM-Aufnahmen der Metalloxid-Hybridnanopartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln aus wässrigem Medium hergestellt wurden.

In Abbildung 2.19 werden die Morphologien der ZnO- und Fe_2O_3-Hybridpartikelsysteme dargestellt, die aus alkoholischer Lösung erhalten wurden. Auch im alkoholischen Medium ähnelt sich die Morphologie der Phosphonat- und der Phosphat-Partikelsysteme. Die Eisen(III)-oxid-Hybridpartikelsysteme weisen im Vergleich zu den Fe_2O_3-Hybridpartikelsystemen aus wässriger Lösung eine höhere Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel auf. Dies kann durch den Sol-Gel-Charakter der Metalloxidbildung in alkoholischen Medien erklärt werden. Dabei findet die M-O-M-Netzwerkbildung über eine Polykondensation einer $M_n(OH)_m$–Spezies an mehreren Stellen simultan statt, wodurch der Partikel leichter eingehüllt und damit bedeckt werden kann. Die Zinkoxid-Hybridpartikel weisen eine ähnliche Morphologie wie die Magnetit-Partikelsysteme aus wässriger Lösung auf. Die Polymerpartikeloberfläche ist dabei nicht komplett von Zinkoxidkristallen bedeckt.

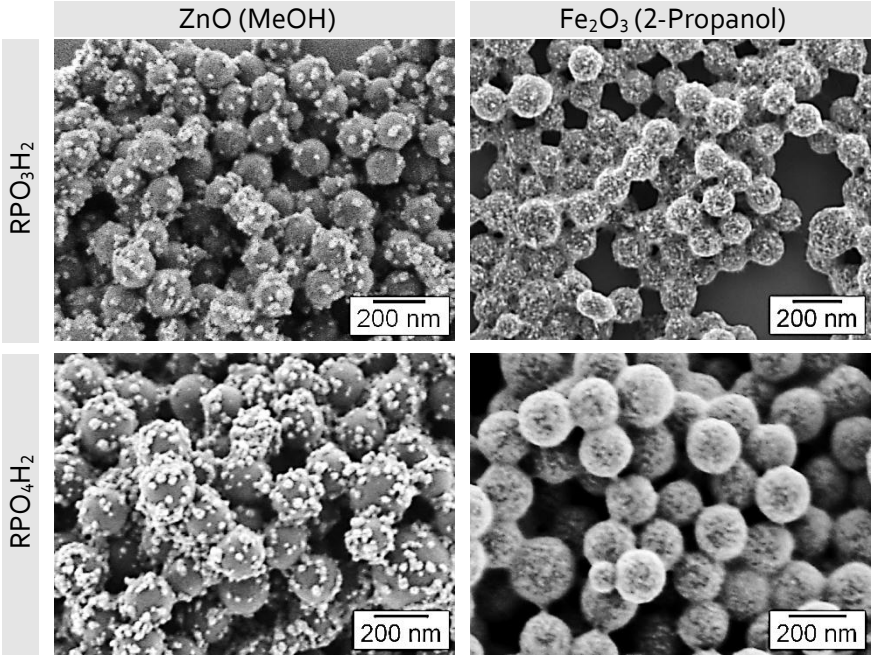


Abbildung 2.19. REM-Aufnahmen der Metalloxid-Hybridnanopartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln aus alkoholischem Medium erhalten wurden.

Um die Kristallphase der synthetisierten Metalloxidhybridpartikel zu bestimmen, wurden die Hybridpartikeldispersionen getrocknet und mit Hilfe der Pulver-Röntgenbeugung (PXRD, Debye-Scherrer-Verfahren) analysiert. In Abbildung 2.20 sind die erhaltenen Pulverdiffraktogramme der Metalloxid/Polymer-Hybridsysteme dargestellt.

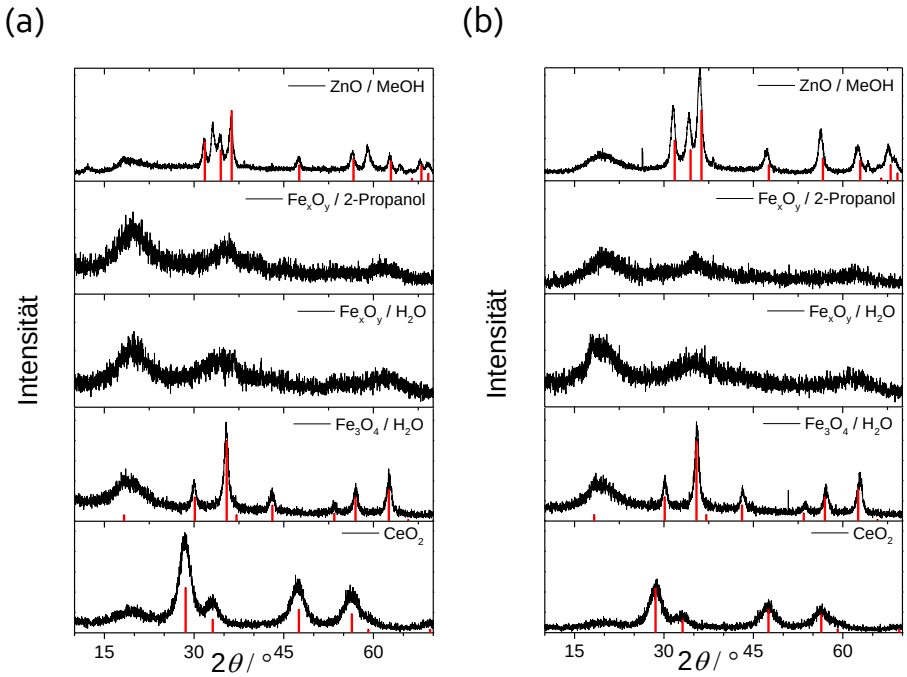


Abbildung 2.20. PXRD-Diffraktogramme der Metalloxidhybridpartikel, die mit phosphonat- (a) und phosphatfunktionalisierten (b) Polystyrol-Partikeln hergestellt wurden. Die vertikalen Linien (rot) indizieren die Position und die relative Intensität der bekannten Metalloxidphasen aus der JCPDS-Datenbank: CeO_2 (JCPDS Nr. 34-0394), Fe_3O_4 (Magnetit, JCPDS Nr. 19-0629), ZnO (Zinkit, JCPDS Nr. 36-1451).

Das Beugungsmuster der Hybridpartikel, die mit dem Cer(III)-haltigen Ceroxidpräkursor hergestellt wurden, entsprechen dem Referenzbeugungsmuster von Cer(IV)-oxid (JCPDS Nr. 34-0394). Die Magnetit-Hybridpartikel (Fe_3O_4; JCPDS Nr. 19-629) wurden dabei unter Verwendung eines Fe^{2+}-haltigen Präkursors und konzentrierter Ammoniaklösung (als Fällungsreagenz) erhalten. Es soll angemerkt werden, dass die Bildung von γ-Fe_2O_3 mit den verwendeten Analysemethoden nicht hundertprozentig ausgeschlossen werden kann, jedoch wurden von Taubert *et al.*[168] reine Magnetitpartikel mit derselben Methode (ohne Polymerpartikel) hergestellt. Alle Hybridpartikel, die mit einem Eisen(III)-haltigen Präkursor sowohl aus alkoholischer als auch aus wässriger Lösung hergestellt wurden, erscheinen im PXRD-Diffraktogramm amorph. Die amorphen Eisenoxid-Hybridpartikel werden in Abschnitt 2.4.5 diskutiert. Die Zinkoxid-Hybridpartikel (Zinkit; JCPDS Nr. 36-1451) wurden aus Methanol erhalten. Im Beugungsmuster der Zinkoxid-Hybridpartikel, die mit phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden, erscheinen zwei Signale, die nicht Zinkoxid (oder einem der eingesetzten Reagenzien) zugeordnet werden können. Diese Signale können unter Vorbehalt einer Zinkhydroxid-Spezies zugeordnet werden und werden in Abschnitt 2.4.6.3 genauer betrachtet.

Aus wässriger Lösung konnten keine Zinkoxid-Hybridpartikel erzeugt werden. In Abbildung 2.21 werden die REM-Aufnahmen sowie die korrespondierenden Röntgendiffraktogramme der Hybridpartikel gezeigt, die aus wässriger Lösung unter Verwendung von Zinknitrat-Hexahydrat als Metalloxid-Präkursor hergestellt wurden.

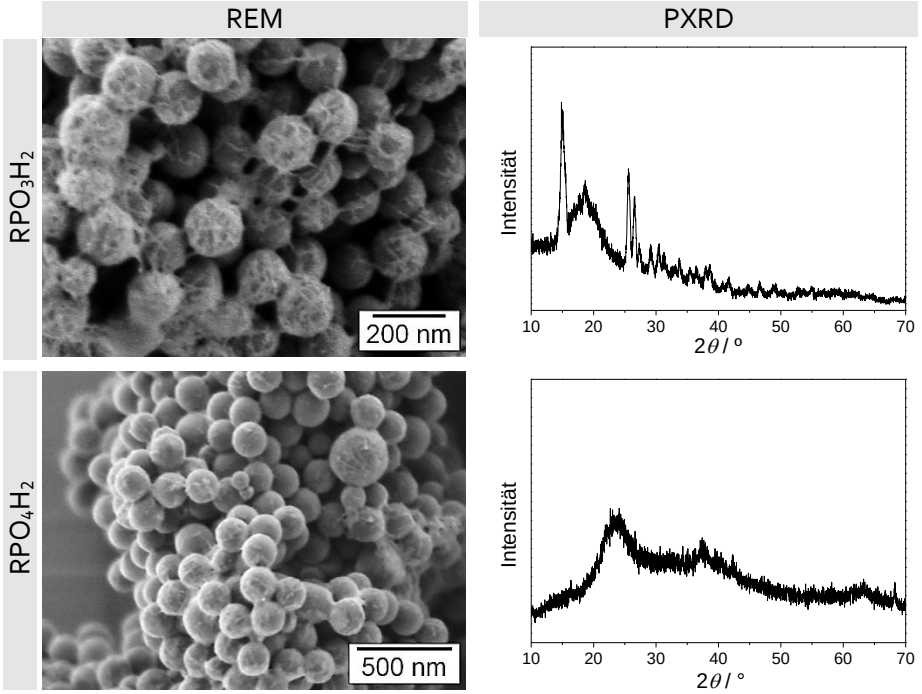


Abbildung 2.21. REM-Aufnahmen und entsprechende PXRD-Diffraktogramme der Hybridpartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln in wässrigem Medium hergestellt wurden. Zinknitrat-Hexahydrat wurde als ZnO-Präkursor und NaOH als Fällungsreagenz eingesetzt.

Die REM-Aufnahmen zeigen nadelförmige Kristalle auf der Oberfläche der Polymerpartikel. Während die Probe mit RPO_4H_2-Partikelsystemen in der Röntgenbeugeung amorph erscheint, zeigen die Hybridpartikel, die mit RPO_3H_2-Partikelsystemen syntheti-

siert wurden, zahlreiche Signale im Röntgendiffraktogramm, die keiner bekannten ZnO/ZnOH-Phase aus der JCPDS-Datenbank zugeordnet werden können. Da Zinkphosphat eine geringere Löslichkeit im wässrigen Medium hat als Zinkhydroxid, kann vermutet werden, dass die Phosphonat- bzw. die Phosphat-Gruppen zum Aufbau des Kristallgitters beitragen.

Die durchschnittliche Kristallitgröße L_{av} wurde als Mittelwert aus der Größe von zwei *hkl*-Ebenen bestimmt. Dazu wurden zwei Signale der PXRD-Diffraktogramme ausgewertet (Details siehe Abschnitt 1.6.2 sowie Abschnitt 3.8.13). Die berechneten durchschnittlichen Kristallitgrößen sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Die Metalloxidkristalle auf der Oberfläche der Polymerpartikel haben eine Größe von 3–10 nm. Dabei sind die Kristallitgrößen der jeweiligen Metalloxide für beide Polymerpartikelsysteme vergleichbar.

Die Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel wurden mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops untersucht (Abbildung 2.22). Die TEM-Aufnahmen sind kongruent zu den REM-Aufnahmen (Abbildung 2.18 und Abbildung 2.19) und zeigen, dass die RPO_3H_2- und RPO_4H_2-funktionalisierten Partikel ähnlich stark mit den Metalloxidpartikeln bedeckt sind. Anhand der TEM-Bilder der Cer(IV)-oxid/Polymer-Hybridsysteme (Abbildung 2.22a–d) lässt sich erkennen, dass die Polymerpartikel homogen mit CeO_2 bedeckt sind. Die Elektronenbeugung zeigt, dass das gebildete Cer(IV)-oxid polykristallin ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung überein. Die intensiven hellen Bereiche* in der Dunkelfeld-Aufnahme bestätigen, dass die Größen der kohärent streuenden Domänen klein sind. Die beobachtete Größe der kristallinen Domänen (3–3.5 nm) stimmt mit der berechneten Kristallitgröße der PXRD-Reflexe überein (vgl. Tabelle 2.3). Die TEM-Aufnahmen der Magnetit/Polymer-Hybridpartikel (Abbildung 2.22e–h) zeigen, dass das Wachstum der Magnetitkristalle nach der Nukleation orthogonal zur Partikeloberfläche erfolgte, wodurch eine nicht komplett bedeckte Polymerpartikeloberfläche erhalten wurde. Die Beobachtung einer nicht vollständig bedeckten Polymerpartikeloberfläche wird durch die zuvor in diesem Abschnitt vorgestellte Berechnung einer kristallinen Monolage unterstützt. Mit einer durchschnittlichen Magnetitgröße von 10 nm kann bei einer Einsatzmenge von 5 mmol MO-Präkursor zu 1 g Polymer eine Oberflächenbedeckung durch Magnetit von maximal 18% erreicht werden. Die Elektronenbeugung (Abbildung 2.22e) bestätigt die kristalline Natur der gebildeten Magnetitpartikel und ist konsistent mit den erhaltenen Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 2.20). Anhand der hochauflösenden TEM-Bilder lässt sich erkennen, dass die Größe der kristallinen Domänen stark variiert und polydispers ist. Die gemessenen Größen bewegen sich im Bereich zwischen 2 und 17 nm. Dies steht nicht im Widerspruch zu der berechneten Kristallgröße aus den Röntgendiffraktogrammen, da die Diffraktogramme den Durchschnitt der gesamten Probe widerspiegeln. Die berechnete durchschnittliche Kristallitgröße L_{av} von 10 nm liegt im Rahmen der gemessenen Domänengrößen aus den hochauflösenden TEM-Aufnahmen.

* Die intensiven, hellen Bereiche werden in der englischsprachigen Literatur *bright areas* genannt und treten nur dann auf, wenn kristalline Stoffe untersucht und dabei die Bragg-Bedingungen erfüllt werden (vgl. Abschnitt 1.6.4).

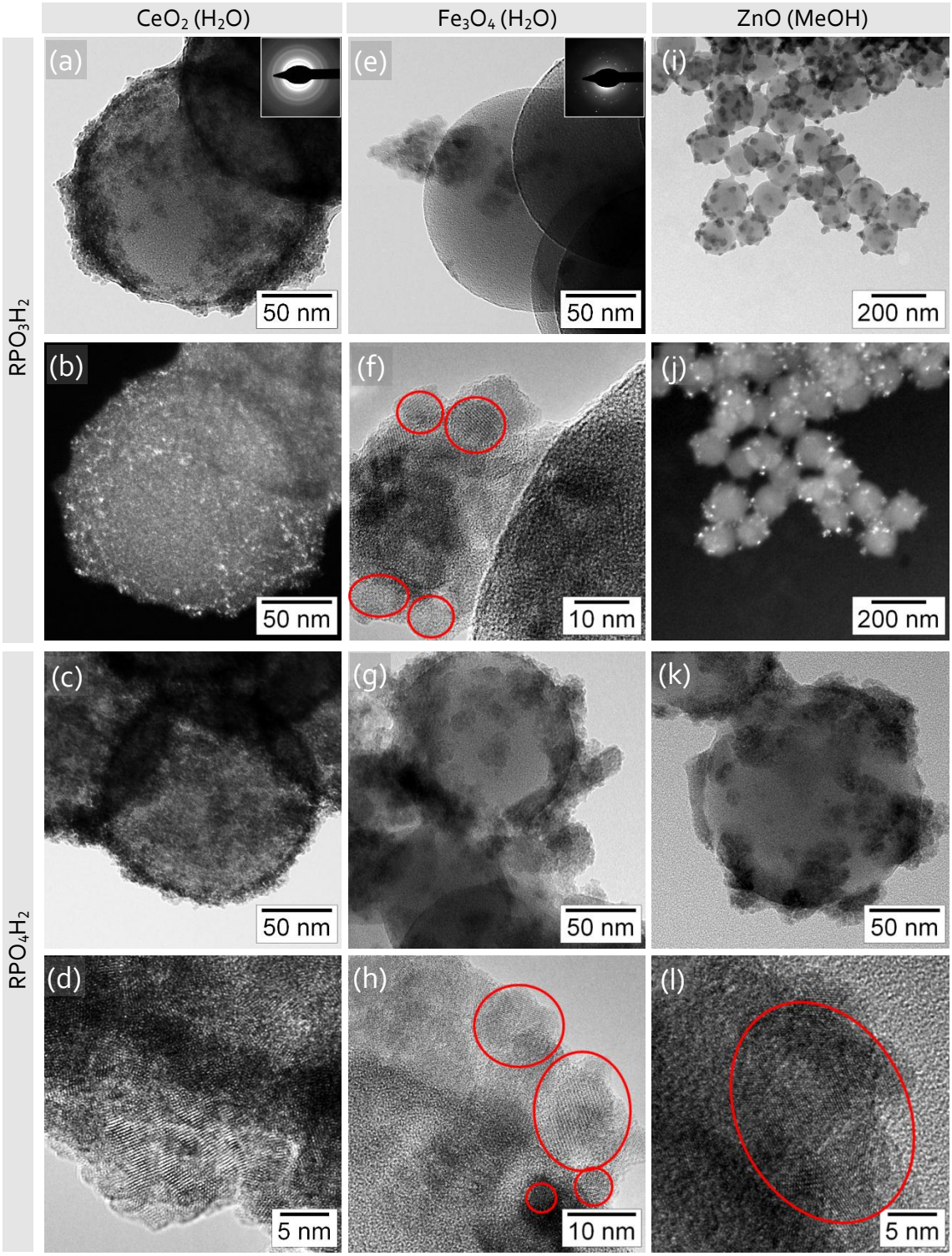


Abbildung 2.22. TEM-Aufnahmen der Metalloxid-Hybridnanopartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. (a) Hellfeldbild (Einschub zeigt Elektronenbeugung); (b) Korrespondierendes Dunkelfeldbild zu (a); (c) Hellfeldbild; (d) Hochauflösendes TEM-Bild von einem Bereich aus Bild (c); (e) Hellfeld-Bild (Einschub zeigt Elektronenbeugung); (f) Hochauflösendes TEM-Bild von einem Bereich aus Bild (e); (g) Hellfeldbild; (h) Hochauflösendes TEM-Bild von einem Bereich aus Bild (g); (i) Hellfeldbild; (j) Korrespondierende Dunkelfeldaufnahme von (i); (k) Hellfeld-Aufnahme; (l) Hochauflösende TEM-Aufnahme von einem Bereich aus Bild (k). Die kristallinen Domänen sind mit roten Ellipsen markiert.

Anhand der TEM-Aufnahmen der Zinkoxid/Polymer-Hybridsysteme (Abbildung 2.22i–l) kann erkannt werden, dass die kristallinen ZnO-Kristalle homogen auf der Polymerpartikeloberfläche verteilt sind. Dabei ist die Polymerpartikeloberfläche nicht komplett von

den ZnO-Kristallen bedeckt. Die berechnete maximale Oberflächenbedeckung beträgt 44% bei einer durchschnittlichen ZnO-Kristallgröße von 11 nm. Ähnlich wie bei den Magnetitsystemen wachsen die ZnO-Kristalle orthogonal zur Polymerpartikeloberfläche. Die gemessenen Domänengrößen aus den hochauflösenden TEM-Aufnahmen entsprechen den berechneten Werten aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung und liegen im Bereich von 9–12 nm. Die Dunkelfeldaufnahme veranschaulicht das Vorliegen von ausgedehnten kristallinen Domänen durch große helle Bereiche.

Der Metalloxidgehalt der Hybridpartikelsysteme wurde über TGA-Messungen (siehe Anhang 6.2) bestimmt und wird als c_{MO} in Tabelle 2.3 angegeben. Dabei liegt der MO-Gehalt für alle Hybridsysteme zwischen 23 und 37 Gew.%. Weder das eingesetzte Lösemittel noch das verwendete Polymerpartikelsystem zur Herstellung der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel scheint einen signifikanten Einfluss auf den Metalloxidgehalt zu haben.

Als weitere Analyse wurde die Adsorption von Stickstoff (BET-Messung) untersucht und nach der Fünf-Punkte-Methode von Brunauer, Emmett und Teller ausgewertet, wodurch die spezifische Oberfläche S_m der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel bestimmt wurde. Die erhaltenen S_m-Werte sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Die Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel haben eine spezifische Oberfläche von 42 bis 84 $m^2\,g^{-1}$, was mindestens dem doppelten Wert der reinen Polymerpartikel entspricht. Die Hybridsysteme, die in alkoholischen Medien synthetisiert wurden, weisen eine größere spezifische Oberfläche auf als die Hybridsysteme, die aus wässriger Lösung hergestellt wurden. Der Sol-Gel-artige Kristallisationsprozess der Metalloxide in alkoholischem Medium scheint sich auf die ausgebildete Oberfläche der Metalloxide auszuwirken. Im Gegensatz dazu hat die Art der funktionellen Gruppe keinen ersichtlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche.

2.4.3 Nukleationsmechanismus der Metalloxide in Gegenwart oberflächenfunktionalisierter Polymerpartikel: Einfluss der Zutropfrate des Fällungsreagenz und die Rolle der funktionellen Gruppe

In diesem Abschnitt werden der Nukleationsmechanismus und die Rolle der Zutropfrate des Fällungsreagenz erklärt. Des Weiteren wird die Rolle der funktionellen Gruppe erläutert.

Um festzustellen, ob die Nukleation der Metalloxide oder genauer gesagt der Metallhydroxide auf der Partikeloberfläche erfolgt oder eine Heterokoagulation, wie sie von Armes *et al.*[288, 289] beobachtet wurde, stattfindet, wurden Mischungsexperimente von *ex-situ*-synthetisierten Metalloxiden mit den RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsystem durchgeführt. Unter Heterokoagulation versteht man in diesem Fall die Kristallisation von Metalloxidpartikeln in Lösung, die anschließend auf der Oberfläche der funktionalisierten Polymerpartikel adsorbieren

Zunächst wurden Zinkoxid und Magnetitnanopartikel synthetisiert. Die Magnetitherstellung erfolgte gemäß der Methode von Taubert *et al.*[168] Dazu wurde Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat in Wasser gelöst und mit konzentrierter NH_4OH-Lösung versetzt. Die TEM-Aufnahme sowie das entsprechende Röntgendiffraktogramm der Mag-

netitpartikel ist in Abbildung 2.23(a, b) dargestellt. Die Zinkoxidnanopartikel wurden nach Ozin *et al.*[169] mit Zinkacetat-Dihydrat und KOH aus methanolischer Lösung bei 60 °C hergestellt. Das Röntgendiffraktogramm sowie die korrespondierende TEM-Aufnahme der ZnO-Nanopartikel ist in Abbildung 2.23(d, e) dargestellt.

Für die Mischungsexperimente wurden die aufgereinigten Metalloxidpartikel mit der RPO_3H_2-Partikeldispersion im entsprechenden Lösemittel gemischt (Magnetit/H_2O; ZnO/MeOH). Anschließend wurden die gemischten Dispersionen mit Base (Magnetit/NH_4OH; ZnO/KOH) versetzt, um die Reaktionsbedingungen der *In-situ*-Kristallisation von Metalloxid in Gegenwart der oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikel zu simulieren. Die Proben wurden im Anschluss für 48 h unter leichtem Rühren inkubiert, um eine eventuelle Adsorption der Metalloxidpartikel auf der Oberfläche der RPO_3H_2-funktionalisierten Partikel zu ermöglichen.

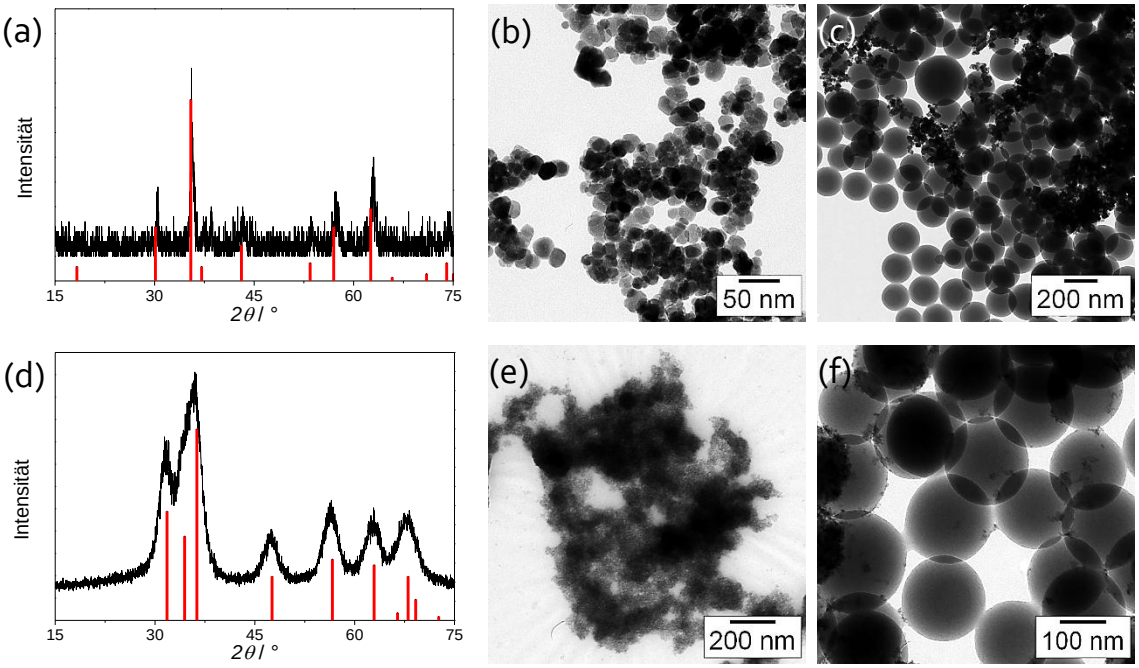


Abbildung 2.23. PXRD-Diffraktogramme (a, d) und TEM-Aufnahmen der hergestellten Metalloxidnanopartikel (b, e) sowie TEM-Aufnahmen der Mischungsexperimente der Metalloxidpartikel mit phosphonatfunktionalisierten Latexpartikeln (c, f) für die Magnetitpartikel (a – c) und Zinkoxid (d – f). Die vertikalen Linien (rot) geben die Position und die relative Intensität der bekannten Metalloxidphasen aus der JCPDS-Datenbank wieder: Fe_3O_4 (JCPDS Nr. 19-0629), ZnO (JCPDS Nr. 36-1451).

In Abbildung 2.23 werden die TEM-Aufnahmen der Mischungsexperimente von Magnetitpartikeln (c) und ZnO-Partikeln (f) mit dem RPO_3H_2-Partikelsystem gezeigt. Für beide Mischexperimente kann keine Adsorption und somit keine Hybridpartikelbildung erkannt werden. Stattdessen liegen Polymer- und Metalloxidpartikel separat vor. Somit kann der von Armes *et al.*[288, 289] postulierte Mechanismus der Heterokoagulation ausgeschlossen werden.

Die Fotografien des Mischexperiments von Magnetitpartikeln mit phosphonatfunktionalisierten Polymerpartiklen in Abbildung 2.24 belegen zusätzlich, dass die Adsorption von Magnetit nicht stattgefunden hat. Dabei können die homogen verteilten Magnetitpartikel (Abbildung 2.24a) mit einem Magneten von der Polymerpartikeldispersion separiert werden können (Abbildung 2.24b).

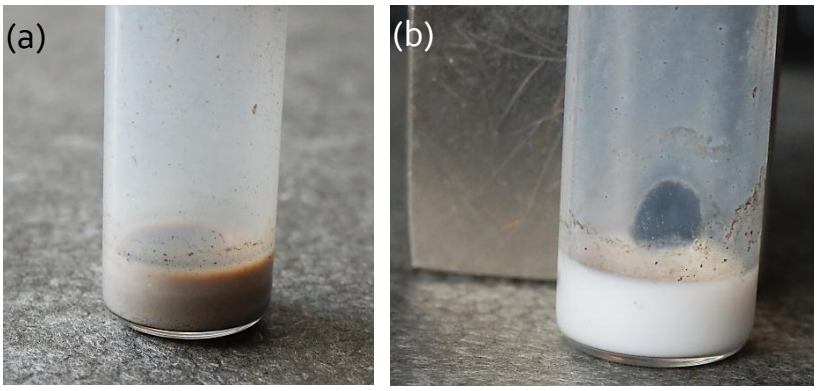


Abbildung 2.24. Lichtbilder des Mischexperiments von Fe_3O_4-Partikeln mit der RPO_3H_2-Partikeldispersion ohne (a) und mit Magnet (b).

Um den Einfluss der Geschwindigkeit, mit der die Sättigung erhöht wird, zu überprüfen, wurde die Kristallisation von Cer(IV)-oxid in Gegenwart von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln analysiert (Abbildung 2.25). Dabei wurde die Zutropfrate des Fällungsreagenz variiert (Schritt II in Abbildung 2.16).

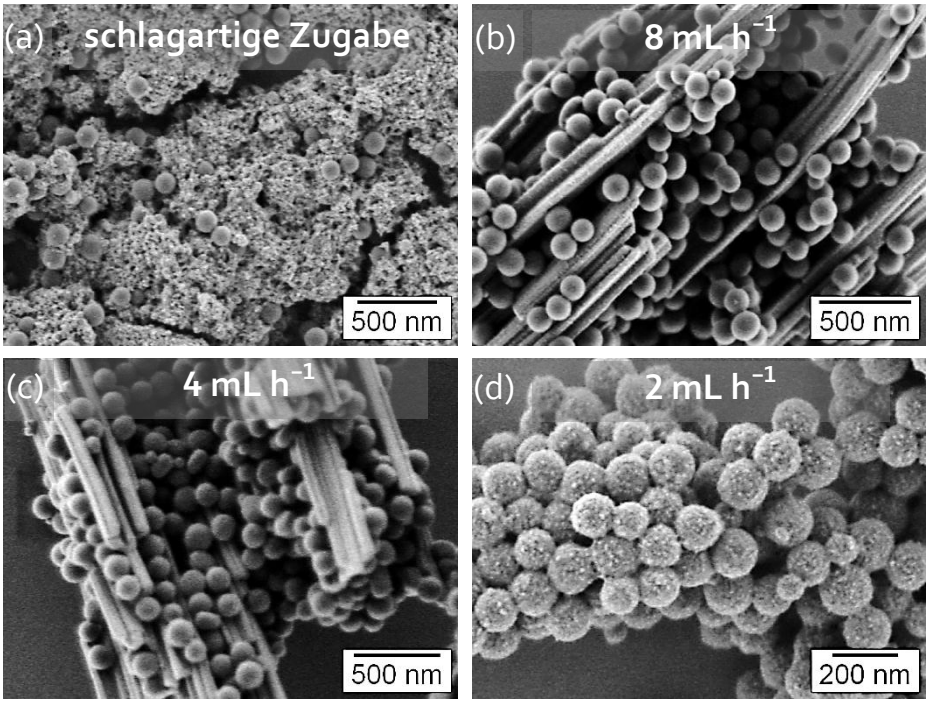


Abbildung 2.25. REM-Aufnahmen der Fällung von CeO_2 in Gegenwart von RPO_3H_2-Partikeldispersion durch Zugabe von 2 mL NaOH-Lösung (0.1 M). (a) Schlagartige Zugabe, (b) Zutropfrate von 8 mL h^{-1}, (c) 4 mL h^{-1} und (d) 2 mL h^{-1}.

Neben der instantanen Zugabe von Natronlauge als Fällungsreagenz wurden die Zutropfraten 8, 4 und 2 mL h^{-1} untersucht. In Abbildung 2.25 sind die REM-Aufnahmen der Experimente mit unterschiedlichen Zutropfraten dargestellt. Dabei findet die Kristallisation auf der Oberfläche der Polymerpartikel erst bei einer langsamen Zutropfrate von 2 mL h^{-1} statt.

Die Beobachtungen aus Abbildung 2.25 können mit Hilfe des bereits in Abschnitt 1.3.3 vorgestellten Diagramms der Konzentration eines Metalloxids gegen die Temperatur erklärt werden. Das Diagramm wird für die Erklärung in modifizierter Form in Abbildung 2.26 gezeigt. Bei der Zugabe des Fällungsreagenz bewegt sich das System (CeO_2)

auf dem Rot gestrichelten Pfad von Punkt A (untersättigte Lösung) zu Punkt D (übersättigte Lösung) und durchläuft dabei den metastabilen Bereich, in dem eine heterogene Nukleation erfolgen kann.

Wenn das Fällungsreagenz schlagartig zugegeben wird, wird das System instantan von Zustand A zu Zustand D versetzt. Das System befindet sich dabei in einer hohen Übersättigung, was eine hohe Nukleationsrate zur Folge hat (vgl. Gleichung (1.19) in Abschnitt 1.3.2) wodurch sich viele Nukleationskeime und somit viele kleine Ceroxidkristalle bilden (Abbildung 2.25a). Die Nukleation erfolgt dabei in Lösung und nicht auf der Partikeloberfläche. Die gebildeten Ceroxidkristalle und Polymerpartikel liegen dabei separat vor.

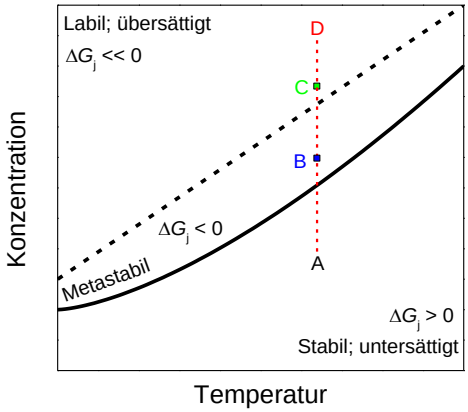


Abbildung 2.26. Löslichkeitsdiagramm in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur.[119] Bei der Erhöhung der Konzentration des Fällungsreagenz wird der Pfad von A nach D beschritten. Punkt B stellt den Bereich dar, in dem die Nukleation von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche stattfindet.

Bei einer langsameren Zutropfrate (8 und 4 mL h^{-1}) wird das System von Zustand A in Zustand C versetzt und befindet sich in Übersättigung. Da die Nukleation und das Kristallwachstum zu langsam erfolgen bzw. die Zutropfrate zu hoch ist, befindet sich das System im labilen Bereich ($\Delta G << 0$) und die Kristallbildung erfolgt in Lösung. In Zustand C ist die Übersättigung niedriger als in Zustand D und somit die Nukleationsrate geringer. Dadurch kommt es zur Bildung von wenigen Nuklei, die zu großen Ceroxidkristallen wachsen. Zusätzlich wirken die Polymerpartikel (mit komplexierten Ce-Ionen) als Ce-Ionen-Reservoir und setzen diese langsam frei, was die Bildung von großen Ceroxidkristallen begünstigt (Abbildung 2.25b, c). Wird eine noch langsamere Zutropfrate gewählt (2 mL h^{-1}), bewegt sich das System langsam von Zustand A in den metastabilen Zustand B, in dem die Nukleation in Lösung unwahrscheinlich ist und somit bevorzugt an Oberflächen in heterogener Nukleation stattfindet. Die Zutropfrate ist dabei so eingestellt, dass sie den Verbrauch an Hydroxidionen durch Nukleation und Kristallwachstum kompensiert, jedoch nicht die Grenze zwischen metastabilem und labilem Bereich überschreitet. Dadurch findet die Nukleation und das Kristallwachstum auf der Oberfläche der phosphonatfunktionalisierten Partikel statt und die Bildung von Metalloxid/Polymer-Hybridpartikeln wird ermöglicht (Abbildung 2.25d).

Um den Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Oberflächenkristallisation zu untersuchen, wurden die Kristallisationsexperimente mit sulfatfunktionalisierten Polymerpartikeln analog zu der Kristallisation mit RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsystemen

durchgeführt. Abbildung 2.27 zeigt die REM-Aufnahmen der Kristallisationsexperimente.

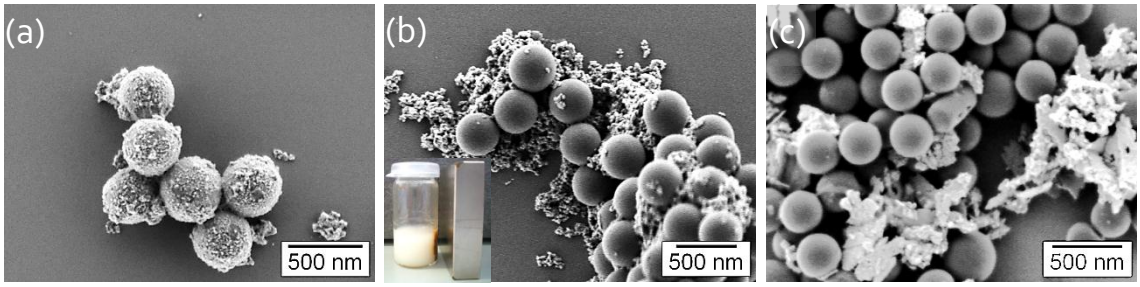


Abbildung 2.27. REM-Aufnahmen der Kristallisation von CeO_2 (a), Fe_3O_4 (b) und ZnO (c) in Gegenwart von sulfatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln. Zur Kristallisation wurden dieselben Parameter wie bei den RPO_3H_2- und RPO_4H_2-Partikelsystemen gewählt. Das Lichtbild in (b) zeigt, wie die gebildeten Magnetitpartikel mit einem Magneten von der Polymerdispersion separiert werden können.

Es fällt auf, dass lediglich Cer(IV)-oxid/Polymer-Hybridpartikel hergestellt werden konnten. Im Fall von Zink- und Eisenoxid fand keine Kristallisation auf der Partikeloberfläche statt. Die Fotografie in Abbildung 2.27b ist ein zusätzlicher Beweis, dass die Kristallisation von Magnetit in Lösung stattgefunden hat. Die Magnetitpartikel konnten mit Hilfe eines Magneten von der Polymerdispersion getrennt werden. Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Polarisierbarkeit der funktionellen Gruppe eine wichtige Rolle bei der Oberflächenkristallisation spielt. Die Stabilität des Komplexes der funktionellen Gruppe mit dem Metallkation kann mit der Löslichkeit des entsprechenden anorganischen Salzes verglichen werden. Cer-, Eisen- und Zinkphosphat haben eine geringe Löslichkeit in wässriger Lösung, während Eisen- und Zinksulfat gut wasserlöslich sind. Die Stabilität eines Salzes ist dabei über das Pearson-Konzept (HSAB-Konzept; engl.: ***h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases*) definiert. Demnach bilden harte Metallkationen mit harten Anionen wie z.B. Fe^{3+} und PO_4^{3-} besonders stabile (d.h. schlecht lösliche) Verbindungen. Cer(IV)-sulfat weist nur eine geringe Löslichkeit in wässriger Lösung auf, folglich sind die Cerionen stark von den Sulfatfunktionen auf der Partikeloberfläche komplexiert. Somit kann die Bildung von Cer(IV)-oxid auf der Oberfläche der sulfatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln erklärt werden.

Aus den Beobachtungen lässt sich schließen, dass die Kristallisation auf der Partikeloberfläche nur dann stattfindet, wenn das Metallkation stark genug komplexiert und damit immobilisiert wird. Ist dies nicht der Fall, bilden sich die Kristalle in Lösung. Die Polymerpartikel dienen dabei als Metallkationenreservoir und geben Metallkationen nach und nach während der Kristallisation in Lösung ab.

Die Kristallisation von Metalloxiden wurde auch in Gegenwart der in Abschnitt 2.3 vorgestellten carboxylatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel analog zu den vorhergehenden Kristallisationsexperimenten durchgeführt. Dabei konnte keine Kristallisation auf der Oberfläche der Polystyrolpartikel, die mit dem RCOOH-Surfmer stabilisiert wurden, beobachtet werden. Die Aussage, ob carboxylatfunktionalisierte Polystyrolpartikel grundsätzlich für die Oberflächenkristallisation von Metalloxiden geeignet sind, kann jedoch nicht getroffen werden. Ethirajan *et al.*[(277)] haben für die Oberflächenkristallisation von Hydroxylapatit gezeigt, dass die Anzahl an COOH-Gruppen mindestens 3 Gruppen pro nm^2 für eine erfolgreiche Kristallisation auf der Partikeloberfläche betragen

muss. Die RCOOH-stabilisierten Polystyrolpartikel weisen 1.2 Gruppen pro nm^2 auf (vgl. Abschnitt 2.3). Möglicherweise wird für eine erfolgreiche Abscheidung von Metalloxiden auf der Polmerpartikeloberfläche ebenfalls eine höhere Quantität an funktionellen Gruppen benötigt. Aufgrund dessen kann nicht geschlussfolgert werden, ob die nicht erfolgte Kristallisation auf der Partikeloberfläche auf die Anzahl der COOH-Gruppen oder auf ihre Polarität zurückzuführen ist.

2.4.4 Modell der kolloidalen Stabilisierung

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt wurde, erschienen die Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel nach der Metalloxidkristallisation auf der Partikeloberfläche kolloidal stabil. In diesem Abschnitt soll erklärt werden, wie die Metalloxid-Hybridsysteme in Dispersion stabilisiert werden.

Um die Veränderung der unmittelbaren elektrochemischen Umgebung der Polymerpartikel nach der Metalloxidbildung auf der Polymerpartikeloberfläche zu untersuchen, wurde das Zeta-Potential (ζ) der Polymerpartikel vor und nach der Kristallisation der Metalloxide gemessen (Abbildung 2.28a). Dabei konnte festgestellt werden, dass das Zeta-Potential (ζ) nach der Metalloxidbildung zunimmt. Die ermittelten Werte von ζ sind in Tabelle 2.3 (Abschnitt 2.4.2) aufgelistet. Die Zunahme des Zeta-Potentials der Hybridsysteme kann durch die Oberflächenterminierung der Metalloxidpartikel erklärt werden. Die Stabilisierung korreliert dabei mit dem Zeta-Potential der gebildeten Metalloxidpartikel. Ein allgemeines Modell der elektrochemischen Umgebung der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel ist in Abbildung 2.28b dargestellt.

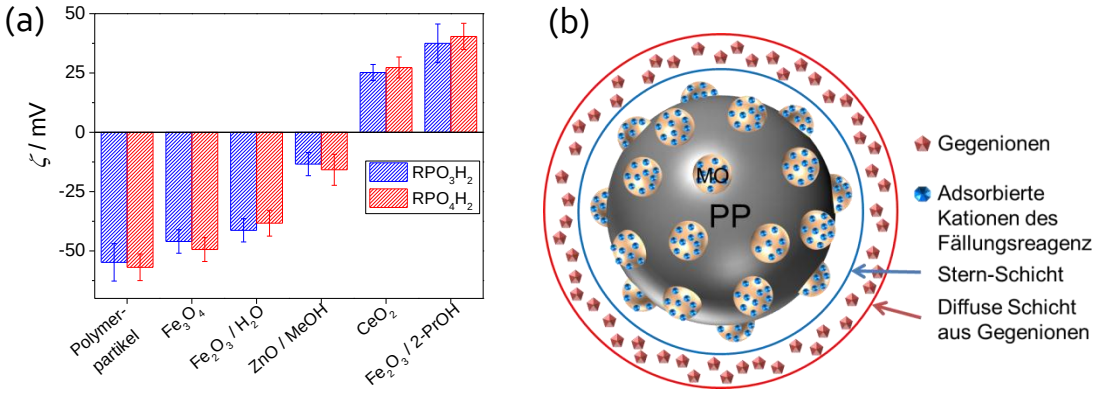


Abbildung 2.28. (a) Messungen des Zeta-Potentials (ζ) der Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. (b) Modell der Stabilisierung der Metalloxid-Hybridsysteme. MO = Metalloxidpartikel, PP = Polymerpartikel.

Die Oberfläche der basisch gefällten Metalloxide (alle Metalloxide mit Ausnahme von Fe_2O_3 aus 2-Propanol) ist mit negativ geladenen Sauerstoffspezies ($R–O^-$) terminiert.[†] Die negative Ladung wird durch einen leichten Überschuss an stark adsorbierten Kationen des Fällungsreagenz kompensiert (CeO_2: Na^+; Fe_2O_3 (aus H_2O) und Fe_3O_4: NH_4^+; ZnO: K^+).[(169, 250)] Das gemessene Zeta-Potential $\zeta^{\pm}_{total}$ kann dabei durch Gleichung (2.12) beschrieben werden:

[†] Die Oberflächenterminierung der jeweiligen Metalloxide wird in Abschnitt 1.4 beschrieben.

$$\zeta^{\pm}_{total} = \zeta^{-}_{PP} + \zeta^{+}_{MO} \tag{2.12}$$

Das bedeutet, dass sich das gemessene Zeta-Potential ($\zeta^{\pm}_{total}$) aus dem negativen Zeta-Potential der Polymerpartikel (ζ^{-}_{PP}) und dem positiven Zeta-Potential der auf der PS-Oberfläche gebildeten Metalloxidpartikel (ζ^{+}_{MO}) zusammensetzt. Im Fall einer kompletten Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel (PP) durch Metalloxide (MO) trägt der Term ζ^{-}_{PP} nicht mehr zu $\zeta^{\pm}_{total}$ bei, da die funktionellen Gruppen (RPO_3H_2; RPO_4H_2) von den Metalloxidkristallen abgeschirmt und somit nicht mehr von der Messung erfasst werden. Die in 2-Propanol gebildeten Eisenoxid-Hybridpartikel (saures Milieu) sind durch positiv geladene Gruppen (R=OH^+oder R–OH_2^+) terminiert und bilden zusammen mit adsorbierten Hydroxidionen die Sternschicht, wie von Ozin *et al.*[169] für reine Fe_2O_3-Partikel aus 2-Propanol beobachtet wurde. Gemäß dem Modell korreliert das gemessene Zeta-Potential mit der Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel durch die Metalloxidkristalle und spiegelt die beobachtete Hybridpartikelmorphologie und Oberflächenbedeckung (REM- bzw. TEM-Aufnahmen) in Abschnitt 2.4.2 wider. Bei einer komplett bedeckten Polymerpartikeloberfläche stabilisieren die Metalloxidpartikel die Polymerkolloide Pickering-artig.

Um das Postulat von adsorbierten Kationen des Fällungsreagenz nachzuweisen, wurden die CeO_2- und ZnO-Hybridpartikel mit Hilfe von EDX-Messungen (energiedispersive Röntgenspektroskopie) im REM bzw TEM untersucht. In Abbildung 2.29 sind die erhaltenen EDX-Spektren dargestellt. Aus den EDX-Spektren lässt sich schließen, dass die Kationen des Fällungsreagenz (Na^+ im Fall von CeO_2 und K^+ im Fall von ZnO) in der untersuchten Probe vorhanden sind, was das aufgestellte Stabilisierungsmodell (Abbildung 2.28b) unterstützt.

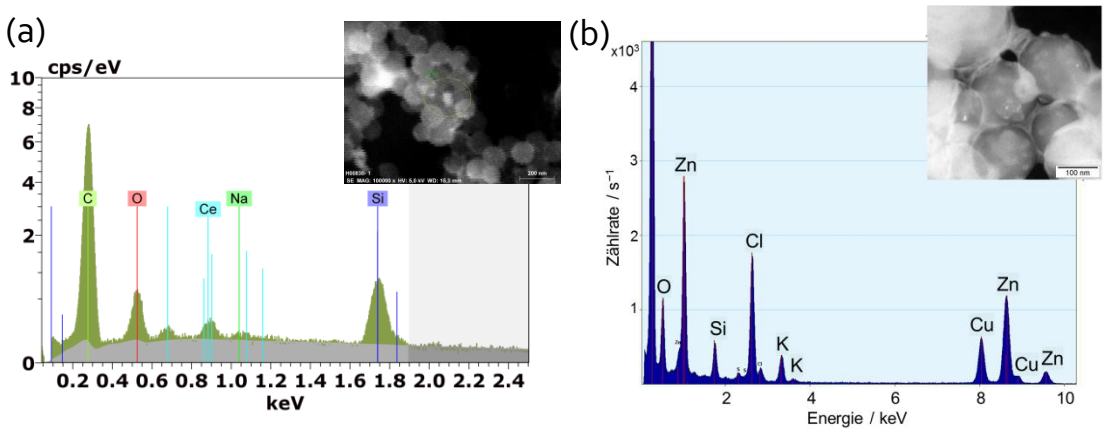


Abbildung 2.29. (a) EDX-Spektrum (gemessen im REM) von CeO_2-Hybridpartikeln, die mit RPO_3H_2-funktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. Der Einschub (oben rechts) zeigt die REM-Aufnahme des untersuchten Bereichs. Das Silicium Signal ist durch den Probenträger (Silicium-Wafer) bedingt. (b) EDX-Spektrum (gemessen im TEM) von ZnO-Hybridpartikeln, die mit RPO_4H_2-funktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. Der Einschub (oben rechts) zeigt die TEM-Aufnahme des untersuchten Bereichs. Das Cu-Signal ist durch den Probenträger (Cu-Grid) bedingt

Die EDX-Analyse wurde bei den Eisenoxid-Hybridpartikeln nicht durchgeführt, da die adsorbierten NH_4^+-Ionen (bei Eisenoxiden aus wässriger Lösung) mit der verwendeten Methode nur schwer detektiert werden können. Die Untersuchung der Eisenoxidproben aus 2-Propanol konnten nicht mit EDX untersucht werden, da Sauerstoff einen

Bestandteil der Probe darstellt und somit R=OH^+, bzw. R–OH_2^+-Gruppen dieselbe zu detektierende Spezies darstellen.

2.4.5 Immobilisierung von frühen Stadien der Nukleation

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, erschienen die Metalloxid-Hybridsysteme, die mit einem Eisen(III)-salz als Eisenoxidpräkursor in 2-Propanol oder in wässriger Lösung hergestellt wurden, bei der Messung der Röntgenbeugung amorph. Anhand der REM-Aufnahmen (Abbildung 2.18 und Abbildung 2.19) konnte jedoch die Gegenwart eines anorganischen Materials auf den Polymerpartikeln beobachtet werden. In diesem Abschnitt werden die Analysemethoden präsentiert, die zur Ermittlung der gebildeten Eisenoxidphase durchgeführt wurden.

Für eine genauere Untersuchung der gebildeten Eisenoxidphase wurde eine Elementanalyse (engl. *element mapping*) der Hybridpartikeloberfläche im REM durchgeführt, um nachzuweisen, dass Eisen und Sauerstoff auf der Oberfläche vorliegen. In Abbildung 2.30a–b wird die Verteilung von Eisen- und Sauerstoffspezies auf der Oberfläche der RPO_3H_2- bzw. RPO_4H_2-funktionalisierten Polymerpartikel dargestellt. Aus dem Vergleich der Elementverteilung mit den Sekundärelektronen-REM-Aufnahmen des untersuchten Bereichs (Abbildung 2.30c–d) erschließt sich, dass sowohl Sauerstoff- als auch Eisenspezies homogen auf der Oberfläche der Polymerpartikel verteilt sind.

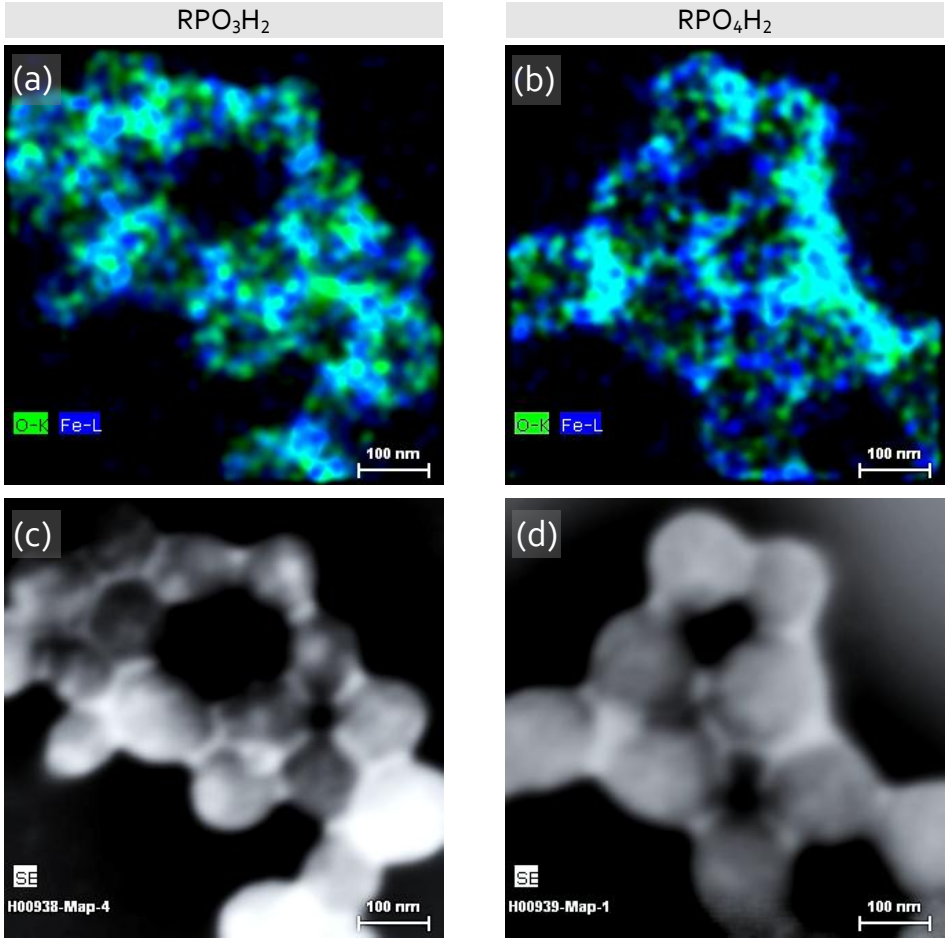


Abbildung 2.30. (a, b) Elementanalyse (Fe: blau; O: grün) von Fe_2O_3-Hybridnanopartikeln, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln in 2-Propanol hergestellt wurden. (c, d) Sekundärelektronenaufnahmen (REM) der untersuchten Bereiche.

Die Kalzinierung der röntgenamorphen Fe_2O_3-Hybridpartikel zeigte, dass sich unter Erwärmung bei 1000 °C (in N_2-Atmosphäre) α-Fe_2O_3 (Hämatit) bildete (Abbildung 2.31e–f). Dies legt die Vermutung nahe, dass bereits α-Fe_2O_3 in einer vorgebildeten Form auf den Hybridpartikeln vorliegt.

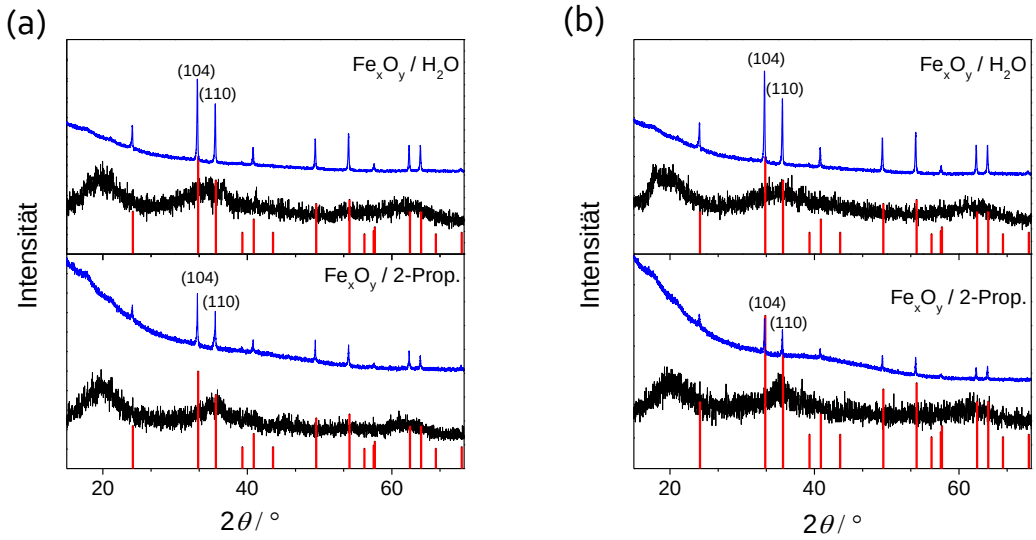


Abbildung 2.31. PXRD-Diffraktogramme der Fe_2O_3-Polymer-Hybridpartikel, die mit phosphonat- (a) und phosphatfunktionalisierten (b) Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. Die Diffraktogramme der Hybridpartikel nach der Synthese werden als schwarze Kurven gezeigt. Die blauen Kurven zeigen die Diffraktogramme nach der Kalzinierung. Die Messung der Röntgenbeugung wurde aufgrund der geringen erhaltenen Menge nach dem Kalzinieren im Transmissionsmodus gemessen. Dazu wurde die Probe in eine Polymermatrix (Mylar X-Ray Film) eingebettet. Die vertikalen Linien (rot) indizieren die Position und die relative Intensität von α-Fe_2O_3 (Hämatit, JCPDS Nr. 33-664) aus der JCPDS-Datenbank.

Um ein genaueres Bild der vorliegenden Kristallphase zu erhalten, wurden die Fe_2O_3-Hybridpartikelsysteme mit Hilfe der TEM analysiert (Abbildung 2.32 – Abbildung 2.35). Die Hellfeld-TEM-Aufnahmen spiegeln die Beobachtungen der REM-Aufnahmen wider und zeigen die Gegenwart von anorganischem Material auf der Polymerpartikeloberfläche. Um die kristalline Natur des abgeschiedenen Materials zu überprüfen, wurde Elektronenbeugung an den Hybridpartikeln durchgeführt (Abbildung 2.33c, Abbildung 2.35a). Die Elektronenbeugung zeigt kein erkennbares Beugungsmuster und ist somit konsistent mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung, in denen die Hybridpartikel amorph erschienen. Dunkelfeld-TEM-Aufnahmen zeigen jedoch das Auftreten von kleinen, intensiven hellen Bereichen (engl. *bright areas*; mit roten Ellipsen markiert). Eine Veränderung des Detektionswinkels bei den Dunkelfeld-Aufnahmen (Abbildung 2.32b–c, und Abbildung 2.35b–c) zeigt, dass weitere helle Bereiche auftreten. Die intensiven hellen Bereiche sind ein typisches Charakteristikum von Kristallen und treten dann auf, wenn die Detektionsebene mit der Kohärenzebene eines Kristalls übereinstimmt (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Anhand der hochaufgelösten TEM-Aufnahmen lassen sich Nanokristallite (mit roten Ellipsen markiert) mit einer Größe L von 1.2–2.3 nm (siehe Tabelle 2.3) erkennen. Um den Netzebenenabstand zu bestimmen, wurde eine schnelle Fourier-Transformation (FFT, engl. *fast Fourier transform*) der TEM-Aufnahme des kristallinen Bereichs durchge-

führt. Die FFT des kristallinen Bereichs zeigt ein punktsymmetrisches Bild von zwei weißen Reflexen. Der Netzebenenabstand d ergibt sich aus dem Abstand a der Reflexe:

$$d = \left(\frac{a}{2}\right)^{-1} \tag{2.13}$$

Die berechneten d-Werte betragen 2.7 und 2.5 Å und entsprechen dem d-Wert der (104)- bzw. der (110)-Ebene von Hämatit (Abbildung 2.31). Die Tatsache, dass sich ohne Zusatz der Polymerpartikel bei dem verwendeten Kristallisationsverfahren Hämatit bilden müsste,[169] sowie die Erkenntnisse der FFT-Analyse und Röntgendiffraktogramme der kalzinierten Proben sind starke Indizien dafür, dass es sich bei den beobachteten Nanokristalliten um Hämatit handelt. Daraus lässt sich folgern, dass zunächst amorphes Hämatit bei der Oberflächenkristallisation nukleiert und gebildet wurde. Die Nanokristallite stellen dabei postkritische Nukleationscluster von kristallinem α-Fe_2O_3 dar, die sich in der amorphen Eisenoxidmatrix bilden.

Somit konnte mit der Methode der Kristallisation auf der Oberfläche von RPO_3H_2- und RPO_4H_2-funktionalisierten Polystyrolpartikeln ein frühes Stadium der Nukleation in einer amorphen Eisenoxidmatrix festgehalten und immobilisiert werden (vgl. Abschnitt 1.3.5). Die Anzahl (Häufigkeit) der Nukleationscluster reicht dabei nicht aus, um mit Hilfe von Röntgen- bzw- Elektronenbeugung detektiert zu werden. Die funktionelle Gruppe sowie das eingesetzte Lösemittel scheinen keinen Einfluss auf die Kristallitgröße oder Kristallphase zu haben. Die Anwendung von alkoholischen Lösemitteln wirkt sich jedoch positiv auf die Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel aus.

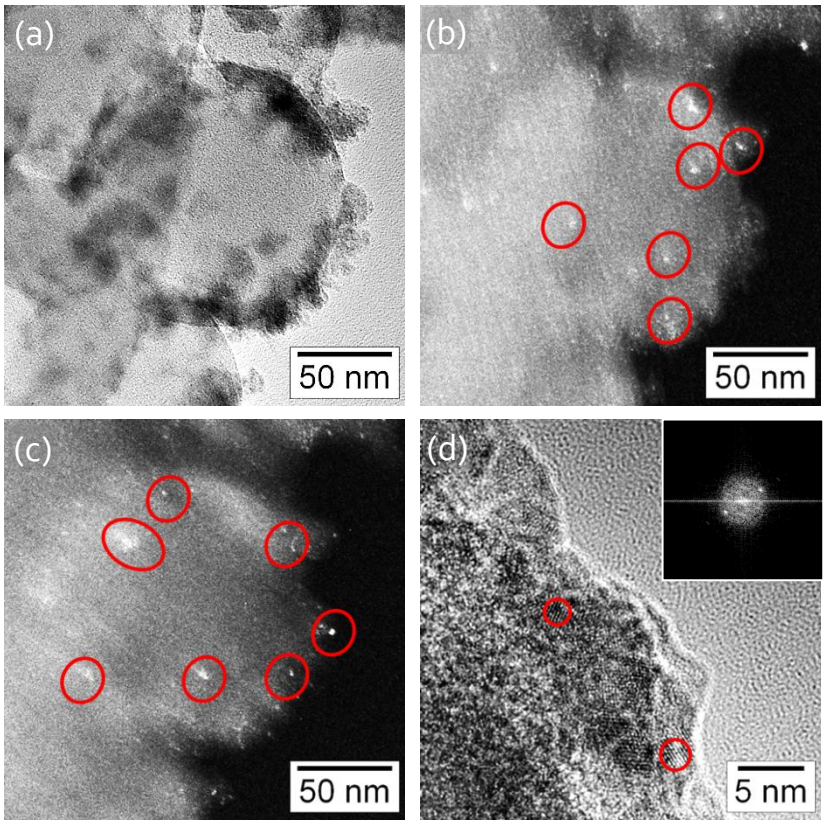


Abbildung 2.32. TEM-Aufnahmen der Fe_2O_3/Polymer-Hybridnanopartikel, die mit phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln in wässriger Lösung hergestellt wurden. (a) Hellfeldbild. (b, c) Korrespondierende Dunkelfeldbilder zu (a) mit unterschiedlichem Detektorwinkel. (d) Hochauflösendes TEM-Bild von einem Bereich aus Bild (a) Der Einschub zeigt die FFT der kristallinen Bereiche. Der Netzebenenabstand beträgt d = 2.5 Å.

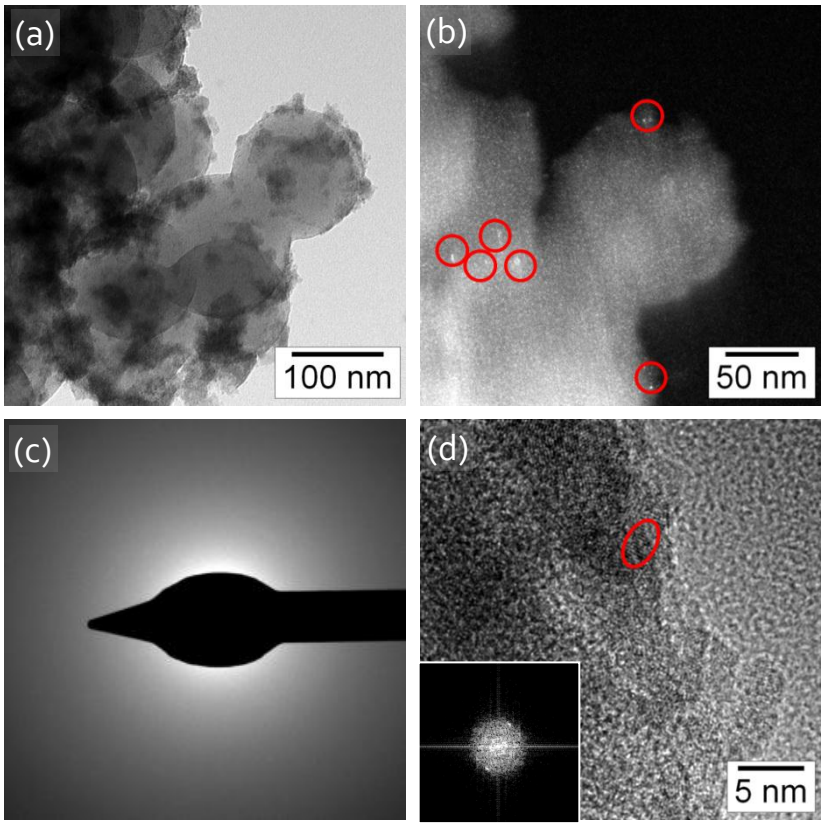


Abbildung 2.33. TEM-Aufnahmen der Fe_2O_3/Polymer-Hybridnanopartikel, die mit phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln in wässriger Lösung hergestellt wurden. (a) Hellfeldbild. (b) Korrespondierendes Dunkelfeldbild zu (a). (c) Elektronenbeugung von Bereich (a). (d) Hochauflösendes TEM-Bild von einem Bereich aus Bild (a). Der Einschub zeigt die FFT der kristallinen Bereiche. Der Netzebenenabstand beträgt d = 2.7 Å.

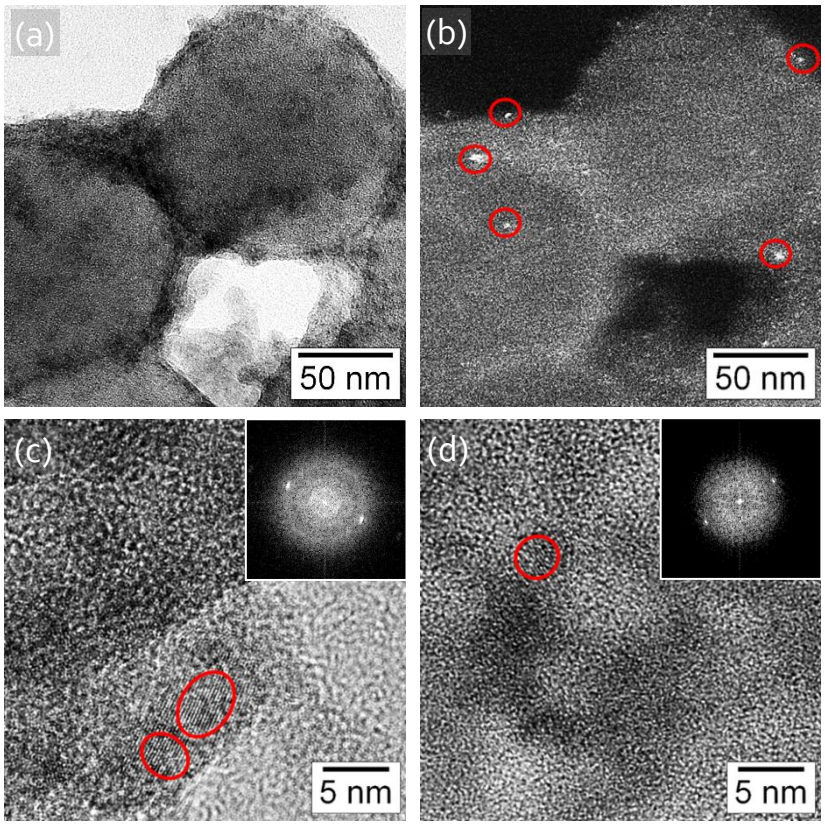


Abbildung 2.34. TEM-Aufnahmen der Fe_2O_3/Polymer-Hybridnanopartikel, die mit phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln in 2-Propanol hergestellt wurden. (a) Hellfeldaufnahme. (b) Korrespondierendes Dunkelfeldbild zu (a). (c, d) Hochauflösende TEM-Aufnahmen von unterschiedlichen Bereichen aus Bild (a). Die Einschübe zeigen die FTT der kristallinen Bereiche. Der Netzebenenabstand beträgt d = 2.5 Å (c) und d = 2.7 Å (d).

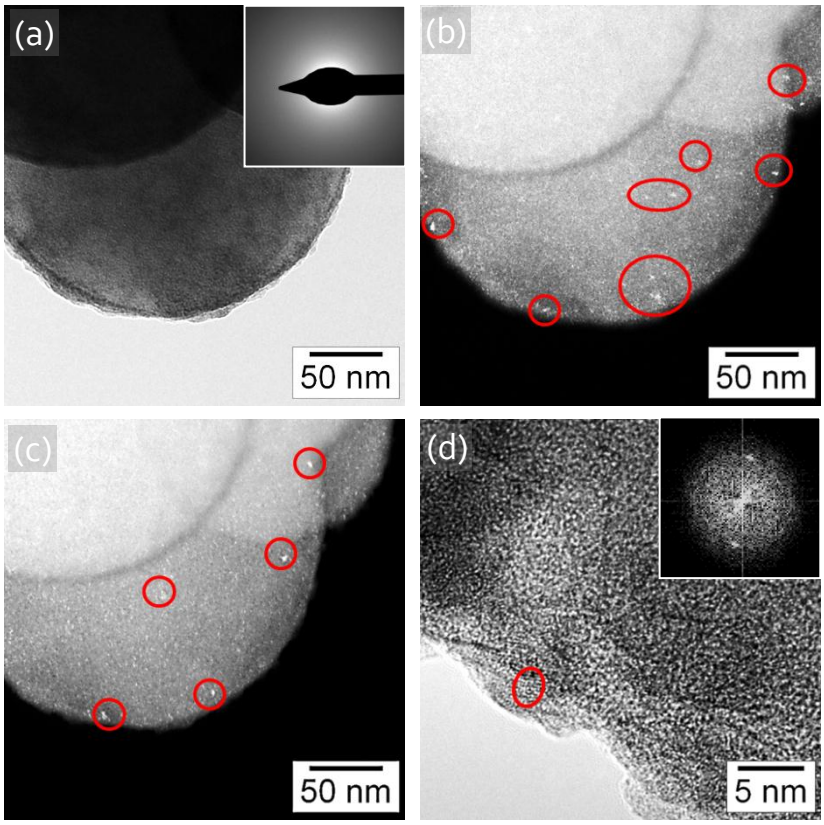


Abbildung 2.35. TEM-Aufnahmen der Fe_2O_3/Polymer-Hybridnanopartikel, die mit phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln in 2-Propanol hergestellt wurden. (a) Hellfeldaufnahme. Der Einschub zeigt die Elektronenbeugung von Bereich (a). (b, c) Korrespondierende Dunkelfeldbilder zu (a) mit unterschiedlichem Detektorwinkel. (d) Hochauflösendes TEM-Bild von einem Bereich aus Bild (a). Der Einschub zeigt die FFT der kristallinen Bereiche. Der Netzebenenabstand beträgt d = 2.7 Å.

2.4.6 Physikalische und chemische Eigenschaften der Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel

In diesem Abschnitt werden die physikochemischen Eigenschaften der Hybridpartikel erläutert. Dazu wurden die hergestellten Cer(IV)-oxid/Polymer-Hybridpartikel auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Des Weiteren wurden die magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Magnetit-Hybridpartikel analysiert und die optische Lumineszenz von Zinkoxid-Hybridpartikeln mittels Fluoreszenzspektroskopie überprüft.

2.4.6.1 CeO_2/Polymer-Hybridpartikel: Photokatalytische Oxidation von Rhodamin B

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität wurde als Modellreaktion die photokatalytische Oxidation des Farbstoffs Rhodamin B durchgeführt. Organische Farbstoffe werden häufig als Referenzsubstanzen für Umweltverschmutzungen verwendet, da ihre Zersetzung durch einfache analytische Methoden wie UV/Vis-Spektroskopie oder Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen werden kann. Neben Methylenblau wird häufig Rhodamin B eingesetzt, das zu der Klasse der Xanthen-basierten Farbstoffe gehört. Der photokatalytische Zersetzungsmechanismus von Rhodamin B ist bereits in der Literatur untersucht worden.[194, 294, 295]

Für die Katalyseexperimente wurde Rhodamin B (Strukturformel: Abbildung 2.36 links) in Wasser gelöst und mit einer definierten Menge (1 Gew.% Feststoffgehalt) an CeO_2/Polymer-Hybridpartikeldispersion versetzt. Anschließend wurde die Dispersion 1 h unter Lichtausschluss gerührt, um das Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht von Rhodamin B an den Cer(IV)-oxid/Polymer-Hybridpartikeln einzustellen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit einer Breitband-UV-Quecksilberdampflampe bestrahlt, um die photokoatalytische Oxidation einzuleiten. Dabei wurden Aliquote nach bestimmten Zeitperioden entnommen und der Zerfall von Rhodamin B mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Als Kontrollexperiment wurde der photokatalytische Zerfall von Rhodamin B ohne Zugabe von CeO_2/Polymer-Hybridpartikeln untersucht.

Die photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B (RhB) ohne Zugabe von Katalysator wird durch die Gleichungen (2.14) – (2.17) beschrieben:[295]

$$\mathrm{RhB} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{RhB}^* \tag{2.14}$$

$$\mathrm{RhB}^* + \mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{RhB}^{+\bullet} + \mathrm{O_2}^{-\bullet} \tag{2.15}$$

$$\mathrm{O_2}^{-\bullet} + \mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \mathrm{OOH}^\bullet \tag{2.16}$$

$$\mathrm{RhB}^{+\bullet} \xrightarrow{\mathrm{O_2}} \mathrm{Rhodamin} \rightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \tag{2.17}$$

Dabei wird Rhodamin B durch UV-Licht in einen angeregten Zustand RhB* versetzt (Gleichung (2.14)). Das angeregte RhB*-Molekül reagiert anschließend mit Sauerstoff unter Bildung eines Superoxidions (Gleichung (2.15)), das wiederum mit Protonen (aus dem Autoprotolysegleichgewicht des Wassers) zu $OOH^\bullet$-Radikalen reagiert (Gleichung (2.16)). Die in Gleichung (2.15) gebildeten RhB-Radikale zerfallen schließlich in Anwesenheit von Sauerstoff über eine Zwischenstufe (Rhodamin) zu Kohlendioxid und Wasser (Gleichung (2.17)). Dabei scheinen $OOH^\bullet$-Radikale und $OH^\bullet$-Radikale laut Qu *et al.*[295] essentiell für die *N*-Deethylierung von Rhodamin B zu sein (Abbildung 2.36), die eine Voraussetzung für einen kompletten oxidativen Abbau von RhB darstellt.

In Gegenwart von CeO_2-Hybridpartikeln wird die photokatalytische Oxidation durch Cer(IV)-oxid katalysiert. Das CeO_2 wird dabei, analog wie für TiO_2 (*n*-Typ Halbleiter) beschrieben,[295, 296] direkt durch UV-Licht angeregt, was in einem angeregteren Elektron (Leitungsband) und einem Elektronenloch (Valenzband) resultiert (Gleichung (2.18)). Das Elektronenloch kann entweder direkt mit RhB reagieren, wodurch kationische Rhodamin B-Radikale ($RhB^{+\bullet}$) gebildet werden (Gleichung (2.19)), oder mit Wasser, wobei $OH^{\bullet}$-Radikale gebildet werden (Gleichung (2.20)), die wiederum essentiell für die *N*-Deethylierung von RhB sind:

$$2CeO_2 \xrightarrow{h\nu} CeO_2(e^-) + CeO_2(h^+) \tag{2.18}$$

$$RhB + CeO_2(h^+) \rightleftharpoons RhB^{+\bullet} + CeO_2 \tag{2.19}$$

$$H_2O + CeO_2(h^+) \rightleftharpoons OH^{\bullet} + H^+ + CeO_2 \tag{2.20}$$

Weiterhin kann CeO_2 indirekt durch RhB* angeregt werden (Gleichung (2.21)). Die indirekte Anregung führt zur Bildung von $O_2^{-\bullet}$, das wie in Gleichung (2.16) beschrieben zu $OOH^{\bullet}$-Radikalen reagiert.

$$CeO_2 + RhB^* \rightleftharpoons CeO_2(e^-) + RhB^{+\bullet} \tag{2.21}$$

$$CeO_2(e^-) + O_2 \rightleftharpoons O_2^{-\bullet} + CeO_2 \tag{2.22}$$

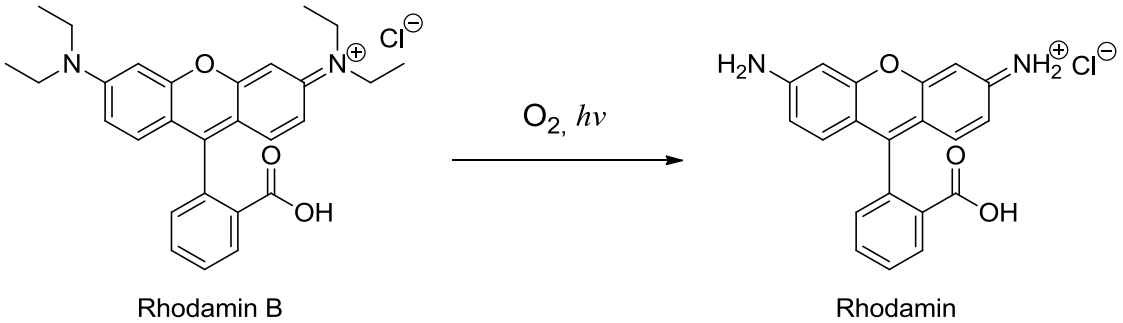


Abbildung 2.36. Schema der N-Deethylierung von RhB zu Rhodamin nach Qu *et al.*[295]

In Abbildung 2.37a–c werden die Fluoreszenzspektren nach unterschiedlichen Zeitintervallen dargestellt. Bei den durch CeO_2/Polymer-Hybridpartikel katalysierten Reaktionen lässt sich erkennen, dass die Fluoreszenzintensität kontinuierlich abnimmt, bis nach 180 min fast keine Fluoreszenz mehr zu erkennen ist, während das Kontrollexperiment ohne CeO_2 nach 180 min eine immer noch hohe Fluoreszenzintensität aufweist. Die qualitativen Beobachtungen können anhand der Auftragung der relativen Intensität gegen die Reaktionszeit (Abbildung 2.37d) analysiert werden. Dazu wurde die gemessene Intensität zu einem Zeitpunkt t am Maximum des Fluoreszenzspektrums I_t (λ_{max} = 580 nm) auf die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t = 0 min (I_0) normiert und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Während der RhB-Abbau ohne CeO_2-Hybridpartikel einem linearen Verlauf folgt, zeigen CeO_2-katalysierte Reaktionen eine exponentielle Abnahme der Fluoreszenzintensität. Die Konzentration des adsorbierten Sauerstoffs auf der CeO_2-Oberfläche kann während der Reaktion als konstant angesehen, da sie sich im Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht befindet. Somit hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch von der Konzentration von RhB ab, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit nach pseudo-erster Ordnung geplottet werden kann:

$$\frac{I_t}{I_0} = A_0 e^{-kt} \tag{2.23}$$

Dabei stellt k die Reaktionsrate (Geschwindigkeitskonstante) und A_0 den Anpassungsparameter dar. Die ermittelten Reaktionsraten betragen $k = 2.86 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} für CeO_2/RPO_3H_2- und $k = 4.36 \cdot 10^{-2}$ min^{-1} für CeO_2/RPO_4H_2-Hybridpartikelsysteme.

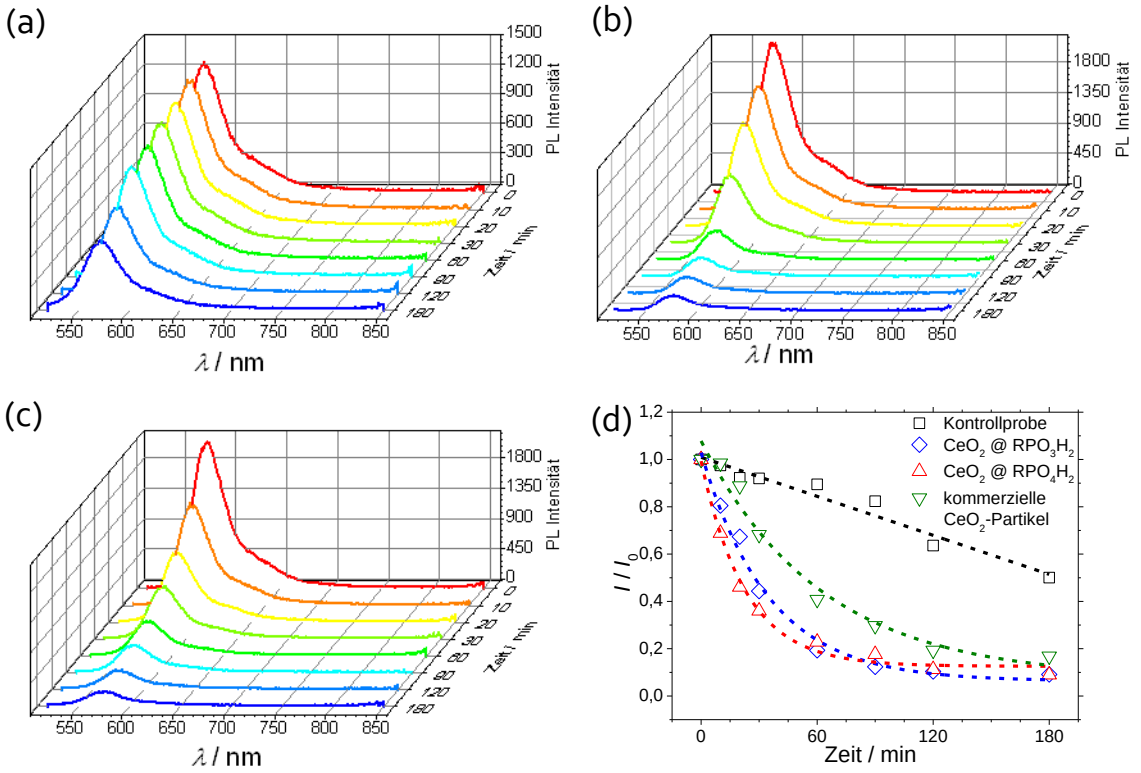


Abbildung 2.37. Messung der Fluoreszenzintensität von Rhodamin B nach unterschiedlichen Zeitintervallen (λ_{ex} = 510 nm) (a) Kontrollprobe ohne CeO_2-Partikel. (b) Probe mit CeO_2/Polymer-Hybridpartikeln, die mit RPO_3H_2-Partikelsystem hergestellt wurden. (c) Probe mit CeO_2/Polymer-Hybridpartikeln, die mit RPO_4H_2-Partikelsystem hergestellt wurden. (d) Abnahme der relativen Fluoreszenzintensität mit der Zeit. Die gestrichelten Kurven stellen den Plot der Reaktionsgeschwindigkeit nach pseudo-erster Ordnung dar.

Die Reaktionsrate für CeO_2/RPO_4H_2-Hybridpartikelsysteme ist etwas höher als für CeO_2/RPO_3H_2-Hybridpartikelsysteme, liegt jedoch in derselben Größenordnung. Dabei konnte für beide CeO_2/Polymer-Hybridpartikelsysteme ein Farbstoffabbau von 92% nach 180 min erreicht werden.

Um die Effizienz der CeO_2/Polymer-Hybridpartikelsysteme zu überprüfen, wurde die photokatalytische Oxidation von RhB mit kommerziellem Cer(IV)-oxid durchgeführt (Abbildung 2.37d, grüne Kurve). Damit überhaupt ein katalytischer Effekt beobachtet werden konnte, musste die Konzentration des CeO_2-Pulvers auf 1 Gew.% eingestellt werden, was einen um 72% höheren Ceroxidgehalt im Vergleich zu den Hybridpartikelsystemen darstellt. Der Plot der Reaktionsgeschwindigkeit nach pseudo-erster Ordnung weist qualitativ eine geringe Steigung auf. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = 1.59 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}, was eine Zehnerpotenz kleiner als die Reaktionsraten der Hybridsysteme ist. Nach 180 min konnte ein Farbstoffabbau von 83% erreicht werden.

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche (vgl. Tabelle 2.3) stellen die CeO_2/Polymer-Hybridsysteme geeignete Katalysatoren für die photokatalytische Oxidation von RhB dar, die effizienter sind als kommerziell erwerbliches CeO_2 Pulver.

2.4.6.2 Fe_3O_4/Polymer-Hybridpartikel: Magnetische Eigenschaften

Um die magnetischen Eigenschaften der F_3O_4/Polymer-Hybridpartikel zu untersuchen, wurden die Magnetit-Hybridsysteme in einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (SQUID; engl.: ***s**uperconducting **qu**antum **i**nterference **d**evice*) in einem Bereich von –40000 bis +40000 Oe analysiert.* In Abbildung 2.38a werden die Magnetisierungsmessungen der Magnetit-Hybridpartikel gezeigt, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Hybridpartikeln synthetisiert wurden. Die Kurven zeigen keine Remanenz, Koerzitivfeldstärke oder Hysterese. Die ermittelte Sättigungsmagnetisierung beträgt 18.06 emu g^{-1} für Magnetit/RPO_3H_2-Hybridpartikel und 14.93 emu g^{-1} für Magnetit/RPO_4H_2-Hybridpartikel. Die Korrelation der Sättigungsmagnetisierung mit dem Fe_3O_4-Gehalt (vgl. c_{MO} in Tabelle 2.2) zeigt vergleichbare Werte für Magnetit/RPO_3H_2- (60.97 emu g^{-1}) und Magnetit/RPO_4H_2-Hybridpartikel (62.49 emu g^{-1}). Magnetitnanopartikel zeigen typischerweise eine Sättigungsmagnetisierung von 92–100 emu g^{-1}, während Maghämitnanopartikel eine Sättigungsmagnetisierung von 60–80 emu g^{-1} aufweisen.[297] Da jedoch die Kristallgröße und -form sowie die Art des eingesetzten Additives einen großen Einfluss auf die resultierende Sättigungsmagnetisierung haben, kann anhand der berechneten Sättigungsmagnetisierung keine Aussage über die gebildete Kristallphase getroffen werden.[298] Aufgrund der Herstellungsmethode nach Taubert *et al.*[168] und dem Röntgendiffraktogramm (vgl. Abschnitt 2.4.2) kann die Bildung von Magnetit angenommen werden.

Die gemessene Magnetisierung kann durch eine Anpassungsfunktion, die zwei unterschiedliche Magnetitgrößen berücksichtigt (Abbildung 2.38b, grüne Kurve), beschrieben werden. Bei den Magnetitgrößen handelt es sich genauer gesagt um zwei unterschiedliche Größen der superparamagnetischen Momente, die durch Korrelation mit der Probenmasse und der Dichte des Magnetits im Idealfall die Magnetit-Partikelgrößen widerspiegeln. Eine Funktion für monodisperse Magnetitpartikel (Einschub in Abbildung 2.38b, rote Kurve) kann ebenfalls zur Anpassung der gemessenen Magnetisierung verwendet werden. Die Anpassungsfunktion wurde dabei aus der Brillouin-Funktion für superparamagnetische Magnetitpartikel mit einem magnetischen Moment von 14800 Bohr'schen Magnetons (μ_B) erhalten. Es lässt sich erkennen, dass die Anpassungsfunktion die Messdaten bei kleinen Feldstärken nur schlecht beschreibt. Mit der Annahme einer bimodalen Größenverteilung der Magnetitpartikel kann jedoch der Verlauf der Messdaten bei kleinen Magnetfeldstärken angepasst werden (Abbildung 2.38b, grüne Kurve). Die unterschiedlichen Magnetitspezies besitzen dabei ein magnetisches Moment von 5000 μ_B und 60000 μ_B in einem Verhältnis von 5:8. Mit der Annahme, dass die gebildeten Magnetitpartikel eine Sättigungsmagnetisierung von 100 emu g^{-1} aufweisen, können zwei Fe_3O_4-Partikelgrößen mit Radien von 2.8 nm und 6.4 nm (Verhältnis 5:8) berechnet werden. Das daraus resultierende Verhältnis von Partikeloberfläche zu Masse beträgt dabei 133 m^2 g^{-1}. Da die gebildeten Magnetitpartikel vermutlich eine geringere Volumenmagnetisierung aufgrund von thermischen Fluktuationen und einer reduzierten Magnetisierung an der Oberfläche aufweisen, stellen die berechneten Radien ein unteres Limit für die gebildete Kristallgröße dar, während das Oberflächen-zu-Masse-Verhältnis

* Die Messungen und die entsprechende Berechnungen wurden von Prof. [redacted] (Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz) durchgeführt.

das obere Limit präsentiert. Die ermittelte Magnetitgröße aus den Magnetisierungskurven (12.8 nm bzw. 5.6 nm) stimmt mit der berechneten Kristallitgröße aus den Röntgendiffraktogrammen (vgl. Abschnitt 2.4.2, Tabelle 2.3) überein. Bei den ermittelten Kristallitgrößen aus den PXRD-Messungen ist zu berücksichtigen, dass eine durchschnittliche Größe der kohärent streuenden Domänen berechnet wird. Die Polydispersität der gebildeten Magnetitpartikel, auf der die bimodale Kurvenanpassung der Magnetisierung beruht, wird durch die REM- sowie TEM-Aufnahmen offensichtlich (Abschnitt 2.4.2; REM: Abbildung 2.18; TEM: Abbildung 2.22), die unterschiedliche Kristallgrößen auf der Oberfläche der Polymerpartikel zeigen.

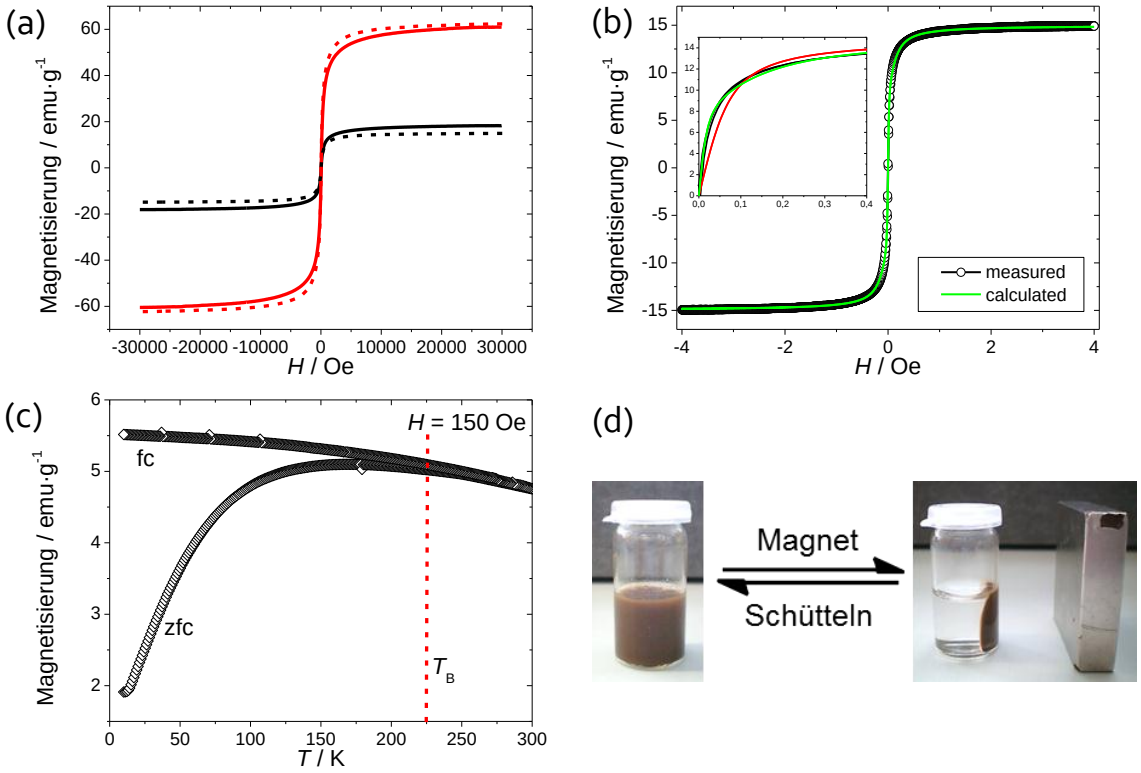


Abbildung 2.38. (a) Messung der Magnetisierung bei 300 K für Fe_3O_4/Polymer-Hybridpartikel, die mit RPO_3H_2- (durchgezogene schwarze Kurve) und RPO_4H_2-funktionalisierten (gestrichelte schwarze Kurve) Partikelsystemen hergestellt wurden. Die roten Kurven stellen die Magnetisierung bezüglich des Magnetitgehaltes dar. (b) Messung der Magnetisierung von Magnetithybridpartikeln, die mit dem RPO_4H_2-Partikelsystem hergestellt wurden. Die grüne Kurve zeigt die Anpassungsfunktion für zwei unterschiedliche Magnetitgrößen. Der Einschub zeigt einen Vergleich zwischen der Kurvenanpassungsfunktion für eine Partikelgröße (10 nm; rot) und zwei Partikelgrößen (grün). (c) Temperaturabhängige Messung der Magnetisierung von Magnetit-Hybridpartikeln, die mit dem RPO_4H_2-Partikelsystem hergestellt wurden. Dabei wurde ein konstantes Magnetfeld von 150 Oe verwendet. Die Probe wurde unter Nullfeldkühlung (zfc, engl.: *zero field cooling*) und unter magnetischer Kühlung (fc, engl.: *field cooling*) untersucht. (d) Lichtbilder der Magnetit-Hybridpartikel (RPO_3H_2) ohne (links) und unter (rechts) Einfluss eines Magnetfelds.

Um die magnetische Natur der hergestellten Fe_3O_4/Polymer-Hybridpartikel zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung bei einem konstanten Magnetfeld von 150 Oe durchgeführt (Abbildung 2.38c). Dazu wurde die Magnetisierung in einem Temperaturbereich von 4–300 K unter Nullfeldkühlung (zfc) und Feldkühlung (fc) gemessen. Es lässt sich erkennen, dass die zfc-Messung bis zu einer Temperatur von 225 K von der fc-Messung abweicht. Das bedeutet, dass die thermische Energie kleiner ist als die Energie, die zur Änderung des magnetischen Moments notwendig ist und die Probe somit ein ferrimagnetisches Verhalten zeigt. Oberhalb der Blo-

cking-Temperatur (T_B) von 225 K weist die Probe ein superparamagnetisches Verhalten auf.

Die Fotografien in Abbildung 2.38d stellen einen optischen Beweis für die Bildung des Magnetits auf der Oberfläche der Polymerpartikel dar, wodurch die gesamte Dispersion durch das Anlegen eines magnetischen Felds gesteuert werden kann. Im Vergleich zu SO_4H_2-funktionalisierten Polymerpartikeln (Abschnitt 2.4.3; Abbildung 2.27), bei denen die Magnetit-Bildung auf der Partikeloberfläche nicht gelungen ist, wird deutlich, dass sich mindestens ein Fe_3O_4-Partikel auf der Oberfläche der RPO_3H_2- bzw- RPO_4H_2-funktionalisierten Polymerpartikel gebildet haben muss. Des Weiteren wurde in Abschnitt 2.4.3 (Abbildung 2.24) gezeigt, dass das gebildete Magnetit nicht auf der Partikeloberfläche adsorbiert, woraus sich schließen lässt, dass bei dem Prozess der Oberflächenkristallisation die Fe_3O_4-Partikel kovalent an die Polymerpartikeloberfläche gebunden werden, woraus ein magnetisch schaltbares Hybridpartikelsystem resultiert.

2.4.6.3 ZnO/Polymer-Hybridpartikelsysteme: Untersuchung der optischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der hergestellten ZnO/Polymer-Hybridpartikel wurden Photolumineszenz-Emissionsspektren (PL) der Hybridsysteme mit einer Anregungswellenlänge (λ_{ex}) von 350 nm (3.54 eV), aufgenommen (Abbildung 2.39a). Die ZnO/Polymer-Hybridpartikel zeigen eine starke Emission (gelb) im sichtbaren Bereich (VIS) von 580 nm (2.14 eV; ZnO-RPO_3H_2-Polymerpartikeln) und 575 nm (2.16 eV; ZnO/RPO_4H_2-Polymerpartikeln), die mit bloßem Auge unter Bestrahlung mit UV-Licht erkannt werden kann (Abbildung 2.39b). Dabei weisen ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikelsysteme eine geringere Emissionsintensität als ZnO/RPO_4H_2-Hybridpartikelsysteme auf. Die Photolumineszenz-Anregungsspektren (PLE) in Abbildung 2.39a zeigen bei einer Detektionswellenlänge (λ_{det}) von 580 nm (ZnO/RPO_3H_2) bzw. 575 nm (ZnO/RPO_4H_2) ein Maximum bei einer Wellenlänge von 350 nm (3.54 eV), was die ideale Anregungswellenlänge für die Gelb-Lumineszenz darstellt. Neben der breiten Emission im sichtbaren Bereich zeigen die Spektren eine schmale Emission bei 389 nm (3.19 eV) von geringer Intensität (vgl. Einschub Abbildung 2.39a), die der intrinsischen Emission von ZnO aufgrund von Exzitonen-Rekombination zuzuordnen ist.[178, 299] Der Ursprung der breiten Emission im sichtbaren Bereich wird in der Literatur stark diskutiert und wird auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt. Die häufigsten Erklärungen beruhen auf Kupferverunreinigungen[300] sowie intrinsischen Kristalldefekten wie z.B. Sauerstofffehlstellen[301] oder Zinkfehlstellen, die als Akzeptor-Niveau dienen.[302, 303] Weiterhin wird die sichtbare Emission aufgrund sogenannter Störstellen (engl. *trap-state*) diskutiert, die auf Oberflächendefekten,[304] oberflächengebundenen Hydroxidspezies[305] sowie oberflächengebundenen Molekülen[306] wie z.B. Tensiden beruhen.

Um die Emission im sichtbaren Bereich genauer zu untersuchen, wurde eine zeitabhängige Messung der Lumineszenzintensität bei einer konstanten Anregungswellenlänge (λ_{ex}) von 350 nm durchgeführt. Dabei wurde das Maximum der Emission im sichtbaren Bereich detektiert (λ_{det} = 580 nm für ZnO/RPO_3H_2 und 575 nm für ZnO/RPO_4H_2). In Abbildung 2.39c wird der Verlauf der relativen PL-Intensität mit der Zeit dargestellt. Die Emission zeigt ein dynamisches Verhalten, wobei die relative PL-Intensität mit der Zeit exponentiell abnimmt, bis nach 10 bis 20 s ein Plateau erreicht wird. Während die PL-

Intensität der ZnO/RPO_4H_2-Hybridpartikel um 20% abfällt, beträgt die Abnahme bei ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikeln 60%. Das dynamische Verhalten der PL-Emission im sichtbaren Bereich, die mit einer geringen Intensitätsabnahme einhergeht, wurde bereits in der Literatur beschrieben und ist auf eine photoinduzierte Desorption von Sauerstoffspezies aus der Sauerstoff-Sperrschicht (engl. *oxygen depletion layer*)[185] zurückzuführen.

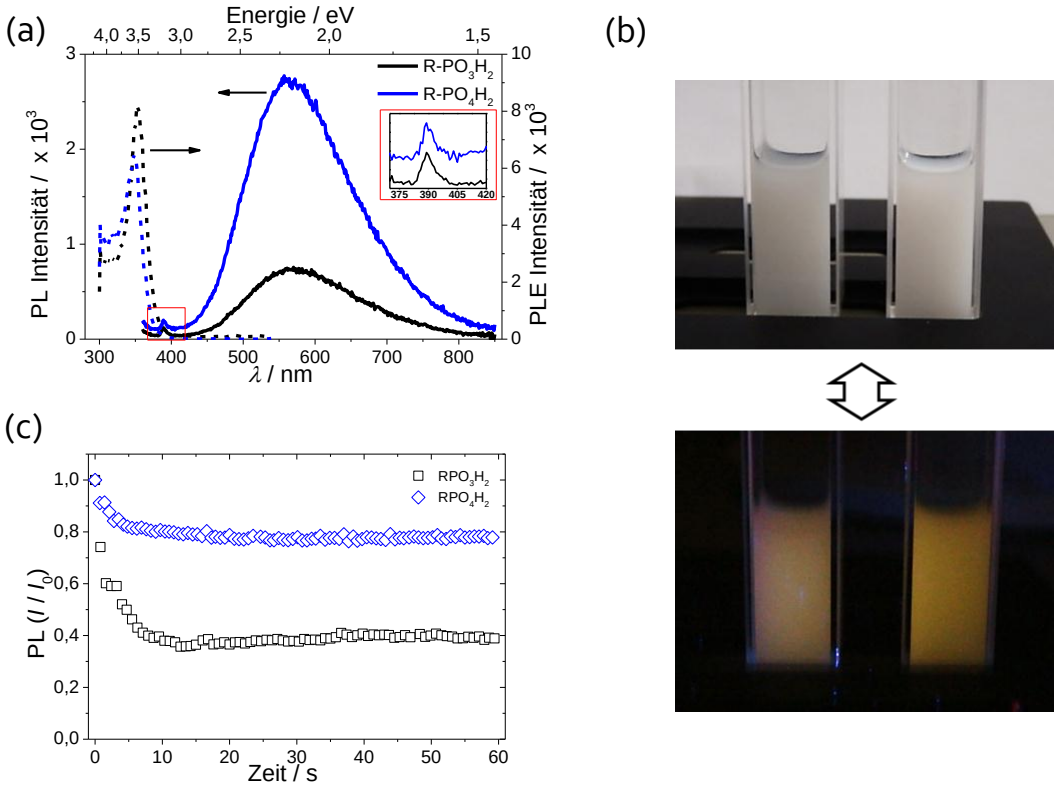


Abbildung 2.39. (a) Photolumineszenz-Emissionsspektren (PL; λ_{ex} = 350 nm, für schwarze und blaue durchgehende Kurven) und Photolumineszenz-Anregungsspektren (PLE; λ_{det} = 580 nm für schwarze und 575 nm für blaue gestrichelte Kurve) der ZnO/Polymer-Hybridpartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polymerpartikeln hergestellt wurden. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung im Bereich von 370 – 420 nm. (b) Lichtbilder der ZnO-Hybridpartikeldispersionen (links: RPO_3H_2, rechts: RPO_4H_2) unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht-Bestrahlung (unten). (c) Dynamisches Verhalten der Photolumineszenz der ZnO-Hybridpartikelsysteme (λ_{ex} = 350 nm; λ_{det} = 580 nm (schwarz) bzw. 575 nm (blau)).

Sauerstoff hat eine starke Tendenz an der Oberfläche von ZnO zu adsorbieren, wobei die adsorbierten O_2-Spezies als Elektronenakzeptor wirken. Dabei bildet adsorbiertes O_2 eine negativ geladene Schicht mit geringer Leitfähigkeit (*depletion layer*), in dem es Elektronen aus dem Leitungsband abfängt. Wenn die ZnO-Partikel mit UV-Licht mit einer Energie, die der Bandlücke entspricht (360 nm; 3.37 eV), angeregt werden, wandern die durch die Bestrahlung generierten Elektronenlöcher zur negativ geladenen Sperrschicht und neutralisieren die negativ geladenen O_2-Spezies. Die entladene Sauerstoffspezies desorbieren dabei einfacher als O_2^-, woraus eine Degeneration der Sperrschicht resultiert. Dadurch können sich die Elektronen in der Sperrschicht freier bewegen, wodurch die Leitfähigkeit zunimmt. Die O_2-Desorption nimmt zu, bis sich ein Gleichgewicht aus adsorbierter und desorbierter O_2-Spezies einstellt.[185] Der beschriebene Adsorptions-/Desorptions-Prozess stellt ein vereinfachtes Modell dar. In einem realistischeren Szenario können unterschiedliche Oxidationszustände des Sauerstoffs mit

Kristalldefekten reagieren, wodurch komplexe reaktive Spezies entstehen.[307] Mit der Zerstörung der O_2-Sperrschicht kann die Abnahme der PL-Intensität für ZnO/RPO_4H_2-Hybridpartikel (d.h. eine Abnahme von 20%) erklärt werden. Die Abnahme der PL-Intensität von 60%, die bei ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikeln beobachtet wurde, muss jedoch eine zusätzliche Ursache haben. Zhou *et al.*[308] haben berichtet, dass Hydroxidspezies die exzitonischen Übergänge abfangen (engl. *quenching*) können.

Zur Untersuchung der gebildeten Kristallphase wurden die ZnO-Hybridpartikel mit Hilfe von Röntgenbeugung analysiert (Abbildung 2.40a). Sowohl im Fall der ZnO/RPO_3H_2- als auch ZnO/RPO_4H_2-Hybridpartikelsysteme wurde ZnO gebildet. Es fällt jedoch auf, dass im Diffraktogramm zwei Signale (mit einem Stern markiert) auftreten, die keiner bekannten ZnO-Phase zugeordnet werden können (vgl. Abschnitt 2.4.2). Nach der Kalzinierung der ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikel konnte reines Zinkoxid (Abbildung 2.40a, blaue Kurve) erhalten werden. Um die thermische Zersetzung der ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikel zu analysieren, wurde eine TGA-Messung der Probe durchgeführt, die in Abbildung 2.40b dargestellt ist. Um die einzelnen Stufen der Zersetzung erkennbar zu gestalten, wurde zusätzlich die erste Ableitung (numerisch) der Messdaten aufgetragen. Neben der Hauptstufe bei 445 °C, die auf die Zersetzung des Polymers zurückzuführen ist, lässt sich eine kleine Stufe bei 143 °C erkennen, die einer Gewichtsabnahme von 2.2 Gew.% gleichkommt und typischerweise der Zersetzungs- bzw. Umwandlungstemperatur von $Zn(OH)_2$ entspricht.[309, 310]

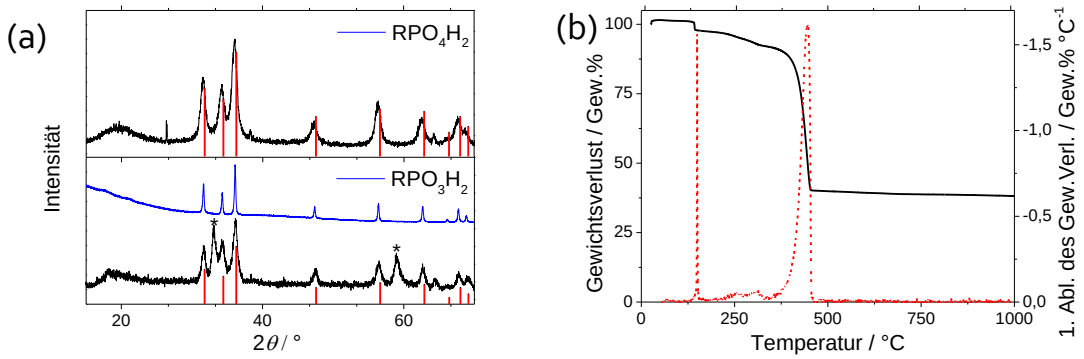


Abbildung 2.40. (a) PXRD-Diffraktogramme der ZnO-Hybridpartikel, die mit phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden. Die vertikalen Linien (rot) indizieren die Position und die relative Intensität der bekannten ZnO-Phasen aus der JCPDS-Datenbank: (Zinkit, JCPDS Nr. 36-1451). Die Sterne (*) indizieren Reflexe, die keiner bekannten ZnO-Phase zugeordnet werden konnten. Die blaue Kurve zeigt das Diffraktogramm nach der Kalzinierung. Die Messung der Röntgenbeugung wurde aufgrund der geringen erhaltenen Menge nach dem Kalzinieren im Transmissionsmodus gemessen. Dazu wurde die Probe in eine Polymermatrix (Mylar X-Ray Film) eingebettet. (b) TGA-Analyse der ZnO-Hybridpartikeldispersionen, die mit phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurde. Die rote Kurve zeigt die erste numerische Ableitung der Messdaten.

Aus den Beobachtungen der PL-Dynamik (Abbildung 2.39c), der PXRD-Messung sowie der thermogravimetrischen Analyse der ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikel lässt sich schließen, dass der Phasenübergang von $Zn(OH)_2$ zu ZnO beim Prozess der Oberflächenkristallisation nicht vollständig erfolgt und ein Teil des $Zn(OH)_2$ auf der Partikeloberfläche stabilisiert wird. Das verbleibende $Zn(OH)_2$ ist für die drastische Abnahme der PL-Intensität im sichtbaren Bereich von ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikeln bei einer Anregung mit λ_{ex} = 350 nm verantwortlich. In Anbetracht einer potentiellen Anwendung als Material zur lichtinduzierten Visualisierung, z.B. zur Untersuchung der Aufnahme von Zellen

mit Hilfe eines Laser-Scanning-Fluoreszenzmikroskops, eignen sich die phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel besser zur Herstellung von ZnO-Hybridsystemen als RPO_3H_2-funktionalisierte Polymerpartikelsysteme.

2.4.7 Zusammenfassung

Die in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten phosphonsäure- und phosphorsäurefunktionalisierten Surfmere wurden für die Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln eingesetzt. Die Partikel wurden über eine Miniemulsionspolymerisation synthetisiert, bei der die Surfmere gleichzeitig als Stabilisator und Comonomer wirkten. Zusätzlich wurden sulfatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel über einen modifizierten, tensidfreien Miniemulsionspolymerisationsprozess hergestellt, bei dem sich die stabilisierende Spezies *in situ* durch die Reaktion des Initiator (KPS) mit dem Monomer (Styrol) bildet. Die hergestellten phosphonat- und phosphathaltigen Partikel hatten eine vergleichbare Größen und zeigten eine ähnlich breite Größenverteilung sowie Anzahl an funktionellen Gruppen pro Partikeloberfläche. Die sulfatfunktionalisierten Partikel waren größer und wiesen mehr funktionelle Gruppen pro Partikeloberfläche auf als die surfmerbasierten Partikelsysteme.

Die synthetisierten phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel konnten erfolgreich als Trägerpartikel zur Oberflächenkristallisation von Metalloxiden eingesetzt werden. Dabei wurden kolloidal stabile Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel erhalten. Die vielseitige Modifizierbarkeit der Polymerpartikel konnte durch die Herstellung von CeO_2-, Fe_3O_4-, α-Fe_2O_3- und ZnO-Hybridpartikel aus sowohl wässriger als auch alkoholischer Lösung gezeigt werden. Es wurde ein Modell zur Erklärung der kolloidalen Stabilisierung der Metalloxid/Polymer-Hybridsysteme aufgestellt. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen Zeta-Potential und der Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel durch Metalloxid gefunden, dass qualitativ mit der visuell beobachteten Oberflächenbedeckung in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen übereinstimmt. Für vollständig bedeckte Polymerpartikel wurde ein Pickering-artiger Stabilisierungsmechanismus postuliert.

Des Weiteren wurde der Mechanismus der Kristallisation auf der Polymerpartikeloberfläche untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Zutropfrate des Fällungsreagenz entscheidend ist für die Nukleation der Metalloxide auf der Oberfläche der Polymerpartikel. Durch Mischungsexperimente von *ex situ* hergestellten Metalloxidpartikeln mit Polymerpartikeln konnte die Heterokoagulation bzw. Adsorption als Mechanismus, der zur Hybridpartikelbildung führt, ausgeschlossen werden. Außerdem konnte mit Hilfe der sulfatfunktionalisierten Polystyrolpartikel nachgewiesen werden, dass die Polarität der funktionellen Gruppe bestimmt, ob die Nukleation der Metalloxide auf der Partikeloberfläche oder in Lösung stattfindet. Dabei konnte eine Analogie zwischen der Stabilität des Komplexes des Metallkations und der funktionellen Gruppe und der Stabilität des entsprechenden Metallsalzes erkannt werden. Der Prozess der Oberflächenkristallisation erwies sich als geeignet, um frühe Stadien der Nukleation in einer metastabilen (amorphen) Matrix zu immobilisieren.

Um einen Überblick über die potentiellen Anwendungen zu erhalten, wurden die physikochemischen Eigenschaften der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel untersucht.

Dabei erwiesen sich CeO_2-Hybridpartikel als katalytisch aktiv, was anhand der photokatalytischen Oxidation von Rhodamin B (Modellreaktion) gezeigt wurde. Die CeO_2-Hybridsysteme waren bei der photokatalytischen Anwendung effizienter als kommerziell erworbenes CeO_2 und zeigten eine höhere Zersetzungsrate des Farbstoffes. Durch Abscheidung von Magnetit (Fe_3O_4) auf den Polymerpartikeln konnten magnetisch schaltbare Hybridsysteme hergestellt werden, die eine relativ hohe Sättigungsmagnetisierung von 60 emu g^{-1} bezüglich des Magnetitgehalts und superparamagnetisches Verhalten oberhalb der Blocking-Temperatur von 225 K zeigten. Die Oberflächenkristallisation von ZnO führte zu Hybridpartikeln, die eine Lumineszenz im sichtbaren Bereich (gelb) aufwiesen. Die Lumineszenz erwies sich als ein dynamischer Prozess, bei dem die Intensität nach kurzer Zeit bis zu einem bestimmten Niveau abnimmt.

Das verwendete Polymersystem (RPO_3H_2 oder RPO_4H_2) zeigte, mit Ausnahme von ZnO, keinen signifikanten Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften der Metalloxid-Hybridpartikel. Die Verwendung von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln führte bei der Kristallisation von ZnO zu einem nicht vollständigen Phasenübergang, wobei $Zn(OH)_2$ auf der Partikeloberfläche erhalten blieb und zu einer stärkeren Reduktion der PL-Intensität führte.

Die Möglichkeit, sowohl wässrige als auch alkoholische Medien zur Herstellung der Hybridpartikel einzusetzen, spiegelt die Flexibilität der Polymerpartikelsysteme wider und zeigt, dass die Oberflächenkristallisation auf andere Metalloxide und Metallchalkogenide ausgedehnt werden kann.

2.5 Metallchalkogenid/Polymer-Hybridnanopartikel: Lumineszente CdS/Polymer-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern

Anknüpfend an die letzte Aussage der Zusammenfassung aus 2.4.7 wird in diesem Abschnitt erklärt, wie die Methode der Oberflächenkristallisation auf das System Cadmiumsulfid ausgedehnt werden kann. Außerdem wird gezeigt, wie phosphonatfunktionalisierte Polystyrolpartikel mit superparamagnetischem Kern synthetisiert werden können, die zur Herstellung von multifunktionalen CdS/Polymer/Fe_3O_4-Hybridnanopartikeln eingesetzt werden.[311]

Die Kristallisation von CdS wurde dabei zunächst mit den in Abschnitt 2.4 vorgestellten und ausführlich untersuchten RPO_3H_2-funktionalisierten Polystyrolpartikeln analysiert, die im Folgenden als Kontrollsystem bezeichnet werden. Zur Herstellung der multifunktionalen Hybridpartikel wurden RPO_3H_2-funktionalisierten Polystyrolpartikel mit Magnetitkern eingesetzt, die bereits eine magnetische Komponente im Partikelinneren enthalten.

In diesem Kapitel wird nachgewiesen, dass tatsächlich CdS auf der Oberfläche der magnetisch schaltbaren Polymerpartikel gebildet wurde. Des Weiteren wird das hergestellte multifunktionelle Hybridpartikelsystem auf seine physikochemischen Eigenschaften untersucht.

2.5.1 Phosphatfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel mit Magnetitkern

In dem vorhergehenden Abschnitt 2.4.1 wurde die Herstellung und Charakterisierung von phosphonat-, phosphat- und sulfatfunktionalisierten Modellsystemen beschrieben, die zur Kristallisation von Metalloxiden auf der Partikeloberfläche eingesetzt wurden. In diesem Abschnitt soll die Synthese von Partikeln gezeigt werden, die sowohl oberflächenfunktionalisiert sind, als auch eine magnetisch schaltbare Funktionalität (Magnetit) im Partikelinneren aufweisen.

Die Partikelsynthese wurde in Zusammenarbeit mit Markus B. Bannwarth durch Modifikation der Synthese von Xu *et al.*[312] entwickelt und stellt eine Kombination aus Miniemulsions- und Emulsionspolymerisation dar (Abbildung 2.41). Die Herstellung erfolgt über zwei separat vorbereitete, direkte (O/W)-Emulsionen.

Emulsion I: Bei der ersten Emulsion handelt es sich um eine Miniemulsion bestehend aus dispergierten Styroltröpfchen (als osmotisches Reagenz wurde Hexadecan eingesetzt), die mit dem Natriumsalz des Phosphonat-Surfmers stabilisiert sind. Als zusätzlicher Co-Stabilisator wurde Natriumstyrolsulfonat verwendet, das aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 2.41 abgebildet ist.

Emulsion II: Für die zweite Emulsion wurde als disperse Phase eine konzentrierte Dispersion von ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikeln in *n*-Octan ver-

wendet (Ferrofluid: 1 g Magnetit in 0.5 g *n*-Octan). Die Löslichkeit von *n*-Octan in Wasser beträgt 0.09×10^{-6} mL mL^{-1}.[313] Deshalb wirkt *n*-Octan ähnlich wie ein osmotisches Reagenz (Ultrahydrophob) und unterdrückt die Diffusion zwischen den dispergierten Tröpfchen. Die Herstellung und Charakterisierung der ölsäureterminierten Magnetitnanopartikel ist für das Verständnis der Polymerpartikelherstellung nicht relevant und wird in Abschnitt 3.5.3 beschrieben. Die TEM- und PXRD-Charakterisierung ist im Anhang 6.1 zu finden. Zur Stabilisierung der Dispersion wurde RPO_3H_2 eingesetzt.

Die Homogenisierung wurde für beide Emulsionen mittels Ultraschall erreicht. Anschließend wurden die Emulsionen vereint und mit Argon geflutet. Dabei verdrängt das Argon andere gelöste Gase und entfernt den gelösten Sauerstoff aus der Dispersion, der die verwendeten Magnetitpartikel oxidieren und damit ihre Eigenschaften verändern könnte. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe einer kleinen Menge an KPS eingeleitet.

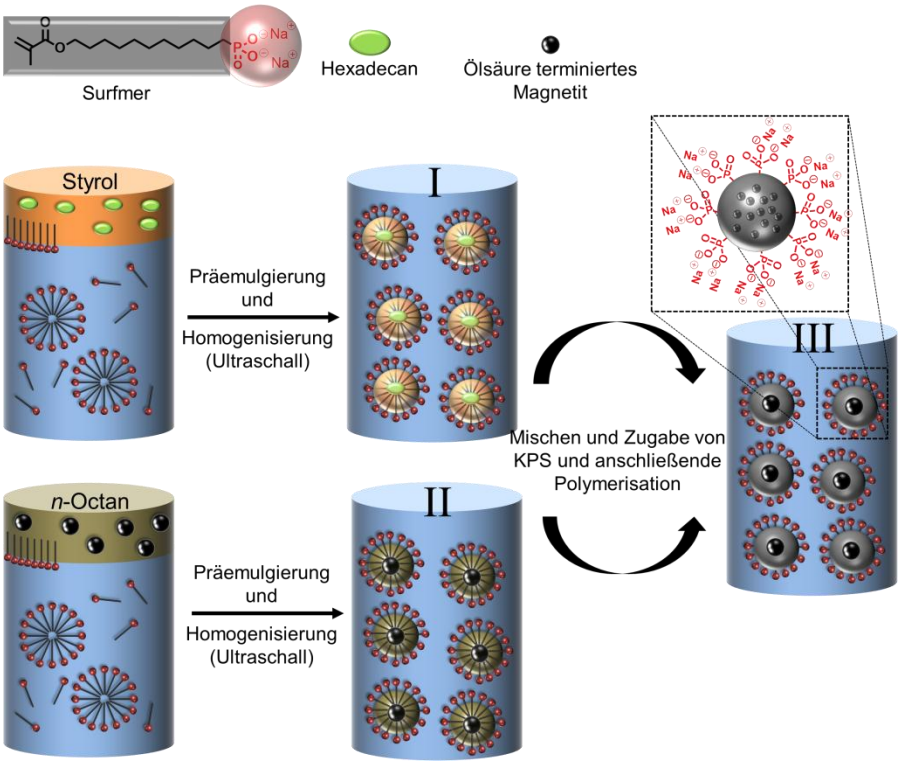


Abbildung 2.41. Herstellung von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln mit magnetisch schaltbarem Kern.

Während der Polymerisation diffundiert das Styrol (bzw. kurze Polystyrolketten) zu den Magnetit/*n*-Octan-Tröpfchen, wo es weiter polymerisiert. Dabei werden die Magnetitpartikel in eine Polymermatrix eingebaut und es entstehen Polystyrolpartikel mit Magnetitkern. Die Partikeldispersion wurde zunächst über Filterpapier filtriert und im Anschluss mehrfach magnetisch aufgereinigt.

Abbildung 2.42 zeigt die REM- und TEM-Aufnahmen der phosphatfunktionalisierten Partikel mit Magnetit im Kern. Zum Vergleich sind REM- und TEM-Aufnahmen von phosphonatfunktionalisierten Partikeln ohne magnetithaltigen Kern dargestellt. Anhand

der TEM-Aufnahme lässt sich erkennen, dass die verwendeten Magnetit-Nanopartikel homogen in der Polymermatrix verteilt sind.

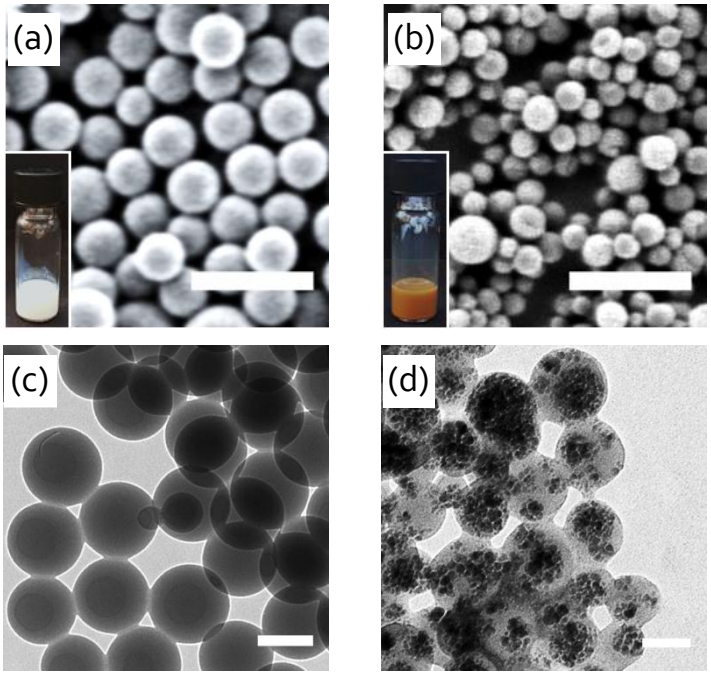


Abbildung 2.42. REM- (a, b) und TEM- (c, d) Aufnahmen von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel ohne (a, c) und mit Magnetitkern (b, d). Der Größenbalken entspricht jeweils 450 nm bei REM- und 100 nm bei TEM-Aufnahmen. Die Fotografien in a) und c) zeigen die entsprechenden Partikeldispersionen.

Verglichen mit dem RPO_3H_2-Partikelsystem ohne Magnetit erscheint die Oberfläche der magnetithaltigen Partikel rau (Abbildung 2.42b) was ein Indiz dafür ist, dass Magnetit auch nahe der Partikeloberfläche lokalisiert sein kann. Die orange Färbung der Dispersion (siehe Fotografie) ist ein zusätzlicher optischer Beweis, dass Magnetit in der Dispersion enthalten ist.

Neben den elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die magnetithaltigen Partikel mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), DLS und PCD analysiert. Mit Hilfe der TGA wurde ein Magnetitgehalt von 67 Gew.% ermittelt. Die Anzahl der funktionalen Gruppen pro Partikeloberfläche ist mit einem Wert von 0.43 FG nm^{-2} vergleichbar mit den phosphonat- und phosphathaltigen Modellpartikelsystemen. Die Untersuchung mittels DLS zeigte eine breite Größenverteilung, die ebenfalls in der REM-Aufnahme (Abbildung 2.42b) qualitativ beobachtet werden kann. Die magnetithaltigen Polystyrolpartikel weisen eine Größenabweichung von 33% und eine durchschnittlichen Partikelgröße von 134 ± 44 nm auf.

Die hergestellten Polymerpartikel mit Magnetit-Kern wurden anschließend für die Kristallisation von Cadmiumsulfid auf der Partikeloberfläche verwendet (folgender Abschnitt 2.5.2).

2.5.2 Herstellung multifunktionaler Hybridpartikel: Nachweis der Oberflächenkristallisation von CdS

In diesem Abschnitt wird die Kristallisation von Cadmiumsulfid auf der Oberfläche der phosphonatfunktionalisierten Polymerpartikel mit Magnetitkern beschrieben. Während bei *ex situ* hergestellten und anschließend an das Trägerpartikel gekoppelten anorganischen Partikel die Analyse der Kristalleigenschaften der anorganischen Komponente relativ einfach vollzogen werden kann, stellt der Nachweis der Cadmiumsulfid-Bildung bei der *in situ* erfolgenden Oberflächenkristallisation eine große Herausforderung dar. Dabei stellt der hohe Magnetitgehalt der oberflächenfunktionalisierten Polystyrolpartikel (67 Gew.%, vgl. Abschnitt 2.5.1) einen Störfaktor bei dem Cadmiumsulfid-Nachweis dar.

Um zu überprüfen, ob die Kristallisation von CdS auf phosphonatfunktionalisierten Partikeln generell möglich ist, wurde CdS analog zu der in Abschnitt 2.4.2 beschrieben Methode unter Verwendung von RPO_3H_2-Polymerpatikeln kristallisiert (Kontrollsystem). Dazu wurde Cadmiumacetat-Dihydrat (CdS-Präkursor) in Ethanol gelöst und mit RPO_3H_2-Polymerpatikeln in der Einsatzmenge von 5 mmol CdS-Präkursor zu 1 g Trägerpartikel gemischt. Nach Ablauf der Komplexierungszeit wurde das Fällungsreagenz ($Na_2S{\cdot}9H_2O$ in EtOH) mit einer kontrollierten Rate von 2 mL h^{-1} zugetropft. Danach wurde die Hybridpartikeldispersion für 24 h (zur vollständigen Bildung von CdS) gerührt und aufgereinigt.

In Abbildung 2.43a ist die REM-Aufnahme des CdS/Polymer-Kontrollsystems gezeigt. Dabei lässt sich eine hohe Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel durch CdS erkennen. Das Foto zeigt die kolloidal stabile Hybridpartikeldispersion. Anhand des Röntgendiffraktogramms (Abbildung 2.43b) wurde die CdS-Kristallmodifikation (Greenockit) mit einer Kristallitgröße von 13 nm ermittelt (berechnet bezgl. der Halbwertsbreite des Signals der (110)-Fläche).

Die Herstellung der CdS/Polymer-Hybridpartikel mit Fe_3O_4-Kern erfolgte analog zu dem Kontrollsystem unter Verwendung der in Abschnitt 2.5.1 vorgestellten phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikel mit Magnetitkern. Die Hybridpartikelmorphologie sowie die resultierende, kolloidal stabile Partikeldispersion sind in Abbildung 2.43c dargestellt. Die Ermittlung der CdS-Kristallmodifikation mit Hilfe von Röntgenbeugung erwies sich aufgrund des hohen Magnetitgehalts in den Polymerpartikeln als problematisch. Magnetit zeigt bei Verwendung eines Cu_{α}-Strahlers eine starke Röntgenfluoreszenz und Röntgenabsorption, die zu einem hohen Signalrauschen und einer stark verminderten Signalintensität führen, wodurch eine eindeutige Zuordnung bzw. Detektion der CdS-Signale verhindert wird.[201] In Anbetracht der ermittelten Kristallphase des CdS-Kontrollsystems kann jedoch angenommen werden, das ebenfalls CdS in der Greenockit-Modifikation gebildet wurde. Um nachzuweisen, dass Cd- und S-Spezies nach Synthese und Aufreinigung auf der Oberfläche der magnetithaltigen Polymerpartikel vorliegen, wurde ein EDX-Spektrum (Abbildung 2.43d) eines großen Bereichs im REM aufgenommen. Anhand des Spektrums lässt sich erkennen, dass sowohl Cd- als auch S-Spezies in der Probe vorhanden sind.

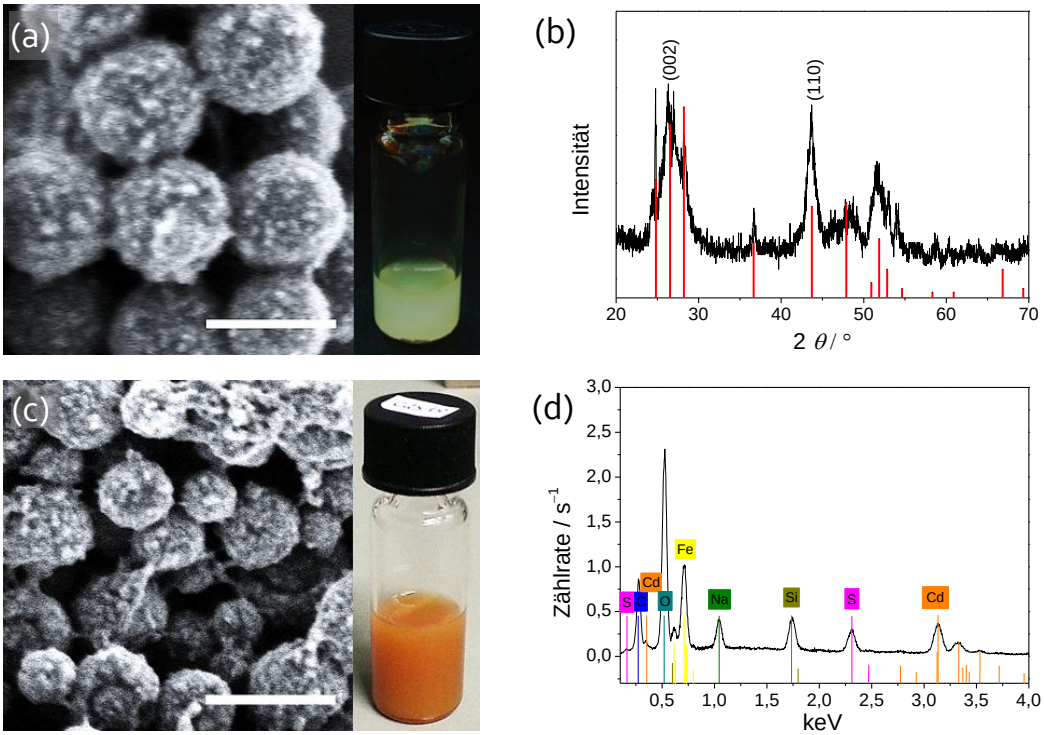


Abbildung 2.43. REM-Aufnahme a) und korrespondierendes Röntgendiffraktogram (PXRD) b) CdS-Hybridpartikel, die mit dem Kontroll-Polymersystem hergestellt wurden. Die vertikalen Linien (rot) in b) indizieren die Position und die relative Intensität der bekannten CdS-Phase aus der JCPDS-Datenbank: (Greenockit, JCPDS Nr. 41-1049). REM-Aufnahme c) und korrespondierendes EDX-Spektrum d) der CdS-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern. Das Silicium-Signal ist durch den Probenträger (Silicium-Wafer) bedingt. Die Lichtbilder zeigen die jeweiligen resultierenden Hybridpartikeldispersionen nach der Synthese. Der Größenbalken entspricht in beiden REM-Aufnahmen 300 nm.

Um die Verteilung des Magnetits und des Cadmiumsulfids in bzw. auf den Polymerpartikeln zu untersuchen, wurde eine ortsabhängige EDX-Analyse im TEM durchgeführt. In Abbildung 2.44 wird die rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (a) und das dazugehörige EXD-Spektrum (b) eines CdS/Polymer-Hybridpartikels mit Magnetitkern gezeigt. Abbildung 2.44c zeigt den Intensitätsverlauf der in Abbildung 2.44b grün markierten Hauptsignale von Eisen bzw. Cadmium entlang der orange Linie im RTEM-Bild ausgehend vom rot markierten Punkt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Fe-Intensität in der Partikelmitte (dem Inneren) stark ausgeprägt ist und zum Partikelrand abnimmt. Die Cd-Intensität zeigt einen gegenteiligen Verlauf und nimmt von der Partikelmitte nach außen zu, bis sie ein Maximum am Rand des Partikels erreicht. Die hohe Cd-Intensität am Rand des Partikels lässt sich durch den Kanten-Effekt erklären (vgl. Abschnitt 1.6.3 und 1.6.4) und ist ein Indiz für die Bildung von CdS auf der Oberfläche der Polymerpartikel. Analog dazu spricht die hohe Fe-Intensität, die zum Rand des Partikels abnimmt, für einen hohen Fe- und somit Magnetitgehalt im Inneren des Polymerpartikels.

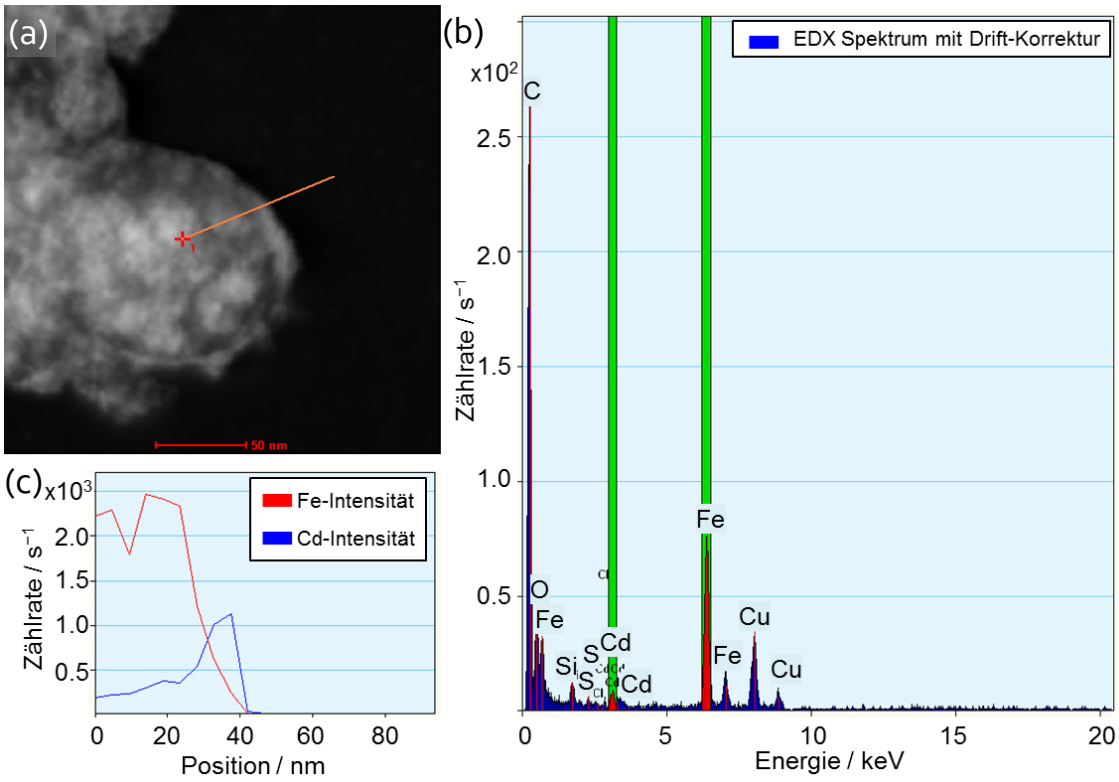


Abbildung 2.44. (a) Rastertransmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (RTEM) der CdS/Polymer-Hybridpartikel mit Magnetitkern. (b) Korrespondierendes EDX-Spektrum zu Bereich a). (c) Verlauf der EDX-Intensität von Eisen und Cadmium (bezgl. der in Bild b) grün markierten Reflexe) entlang der in Bild a) markierten orange Linie ausgehend vom roten Plus.

Zur Bestimmung der Kristallphase des gebildeten Cadmiumsulfid wurden hochauflösende TEM-Aufnahmen vom Rand eines CdS-Hybridpartikels mit Magnetitkern gemacht (Abbildung 2.45a) und eine FFT am gesamten Bereich durchgeführt (Abbildung 2.45c). Die resultierenden Reflexe aus der zweidimensionalen FFT wurden dem Abstand der entsprechenden Netzgitterebenen von CdS (Greenockit) und Fe_3O_4 (Magnetit) zugeordnet. Der gefundene Abstand von 3.3 Å ist spezifisch für Greenockit und entspricht der (002)-Netzebene. Da der Abstand mit keinem Netzebenenabstand von Fe_3O_4 übereinstimmt, kann eine Fehlzuordnung ausgeschlossen und der Abstand eindeutig Greenockit zugeordnet werden. Zum Vergleich wurde eine hochauflösende TEM-Aufnahme aus der Partikelmitte analysiert (Abbildung 2.45b, d). In der FFT lassen sich ausschließlich Fe_3O_4-Reflexe finden, wie etwa der Reflex der (111)-Netzebene, der spezifisch für Magnetit ist.

In Anbetracht der TEM-, EDX- sowie der FFT-Analyse lässt sich unter Einbezug der PXRD-Analyse des Kontrollsystems schlussfolgern, dass CdS in der Modifikation von Greenockit auf der Oberfläche der RPO_3H_2-funktionalisierten Polystyrolpartikel mit Magnetitkern gebildet wurde.

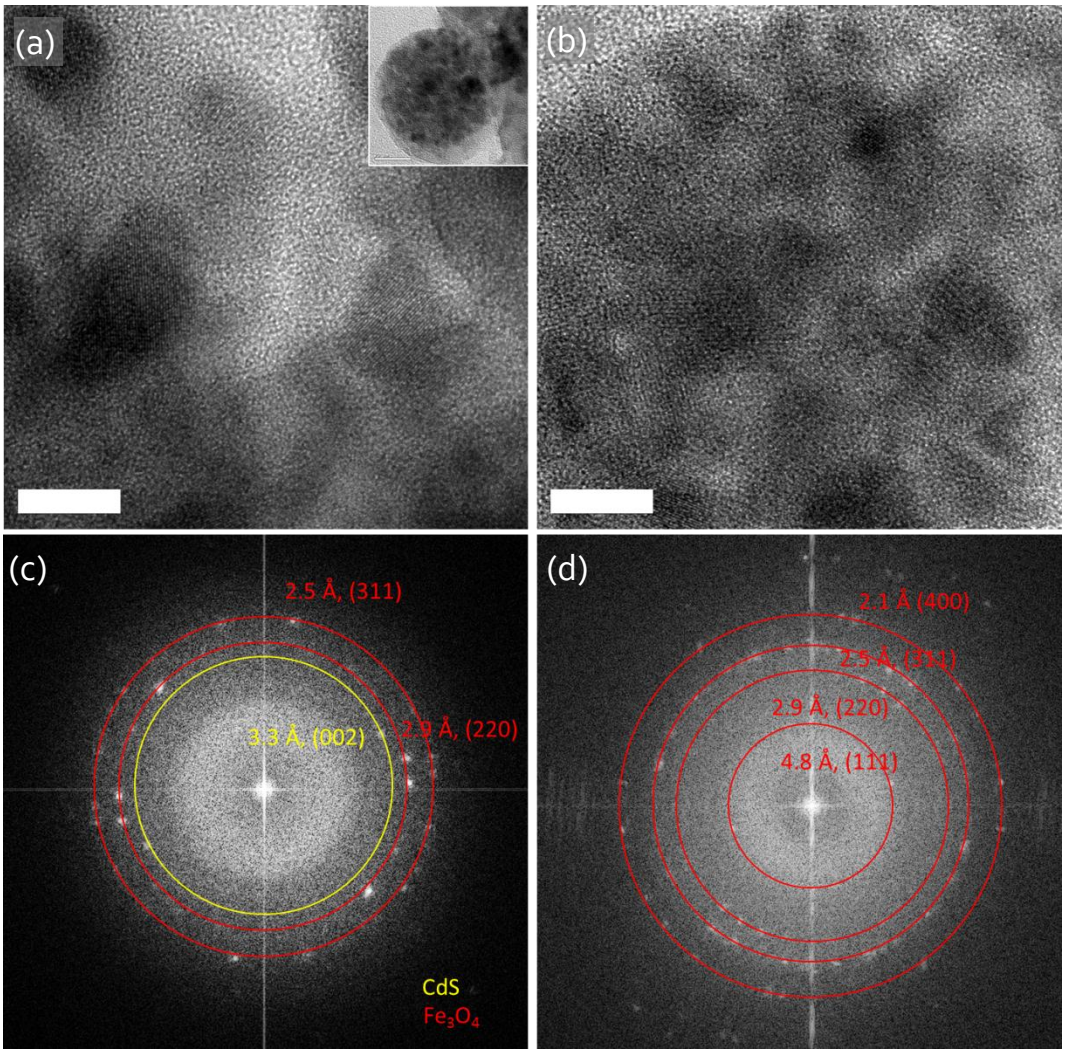


Abbildung 2.45. Hochauflösende TEM-Aufnahmen der CdS-Hybridpartikel mit Magnetitkern. Der Einschub zeigt den Bereich, an dem die hochaufgelösten Bilder aufgenommen wurden; (a) zeigt die Hochauflösung eines Bereiches am Rand des Hybridpartikels; (b) zeigt eine Hochauflösung eines Bereichs aus der Mitte des Hybridpartikels. Die Größenbalken entsprechen 10 nm; (c, d) zeigen die korrespondierenden FFTs der hochaufgelösten Bereiche.

Der CdS-Gehalt wurde über thermogravimetrische Analyse bestimmt und ist für beide Partikelsysteme vergleichbar (32.5 Gew.% bei dem CdS-Kontrollsystem und 35.7 Gew.% bei den Hybridpartikeln mit Magnetitkern). Wie in Abschnitt 2.4.4 anhand der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel gezeigt wurde, korreliert das Zeta-Potential mit der Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel. Aufgrund dessen wurde das Zeta-Potential vor und nach der Cadmiumsulfid-Kristallisation zur Überprüfung der Oberflächenbedeckung gemessen (Abbildung 2.46). Beide Partikelsysteme haben ein Zeta-Potential von ca. –55 mV, das sowohl bei dem Kontrollsystem als auch bei den magnetithaltigen Polymerpartikeln nach der Kristallisation im Betrag abnimmt. Die Abnahme des Zeta-Potentials kann analog zu den Beobachtungen der Metalloxidpartikel in Abschnitt 2.4.4 erklärt werden und kommt durch das positive Potential der gebildeten CdS-Partikel aufgrund stark adsorbierter Natriumionen des Fällungsreagenz zustande. Der Nachweis der adsorbierten Natriumionen wird im EDX-Spektrum in Abbildung 2.43d erbracht. Bei dem Kontrollsystem erhöht sich das Zeta-Potential auf –9.6 mV, was mit der visuell beobachteten hohen Oberflächenbedeckung aus den REM-Aufnahmen

(Abbildung 2.43) übereinstimmt. Jedoch beträgt das Zeta-Potential bei den magnetithaltigen Polymerpartikeln nach der CdS-Bildung nur –32.9 mV, was einen geringeren Anstieg im Vergleich zum Kontrollsystem darstellt. Dies indiziert eine geringere Oberflächenbedeckung und kann durch die Morphologie der Trägerpartikel erklärt werden. Wie in Abschnitt 2.5.1 erwähnt, zeigen die magnetithaltigen Partikel eine raue Oberfläche (vgl. Abbildung 2.42), die offenbar nicht komplett von CdS bedeckt wird, so dass noch einige freie funktionelle Gruppen zum negativen Potential beitragen. Die Ergebnisse der Zeta-Potentialmessungen deuten auf ein unterschiedliches Kristallwachstum bei den magnetithaltigen Polymerpartikeln im Vergleich zu dem Kontrollsystem hin.

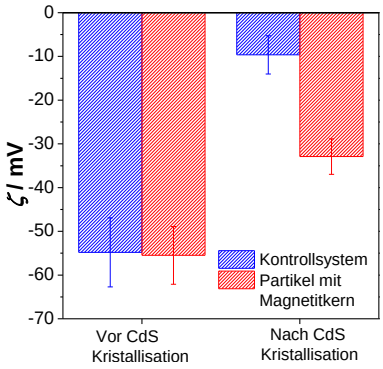


Abbildung 2.46. Messung des Zeta-Potentials des CdS-Kontrollsystems und CdS-Hybridpartikel mit Magnetitkern vor und nach der Kristallisation von Cadmiumsulfid.

2.5.3 Magnetische und optische Eigenschaften der CdS-Hybridpartikel mit Magnetit-Kern

In diesem Abschnitt werden die physikochemischen Eigenschaften der hergestellten CdS-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern behandelt.

Um sicherzustellen, dass der Herstellungsprozess (Polymerisationsprozess) der magnetithaltigen Polymerpartikel die magnetischen Eigenschaften der eingesetzten Magnetitpartikel nicht beeinflusst hat, wurde die Magnetisierung der Polymerpartikel mit Magnetitkern nach der Synthese sowie die Magnetisierung der verwendeten Magnetitpartikel gemessen. In Abbildung 2.47a wird die Magnetisierung der magnetithaltigen Polymerpartikel bei 300 K dargestellt (schwarze Kurve). Die magnetischen Polymerpartikel zeigen eine Sättigungsmagnetisierung von 54.4 emu g^{-1}, wobei keine Remanenz-Magnetisierung oder Hysterese zu erkennen ist. Um die magnetischen Eigenschaften der Polymerpartikel mit denen der eingesetzten Magnetitpartikel zu vergleichen, wurde die Messung der Magnetisierung beider Systeme auf den Fe_3O_4-Gehalt korreliert (Abbildung 2.47a: schwarze gestrichelte Kurve: Magnetitpartikel; rote Kurve: Polymerpartikel mit Magnetitkern). Die Magnetisierungskurven der beiden Systeme verlaufen nahezu identisch. Dabei kann eine Sättigungsmagnetisierung von 88 emu g^{-1} für die verwendeten Magnetitpartikel und 80.3 emu g^{-1} für die Polymerpartikel mit Magnetitkern bezüglich des Fe_3O_4-Gehalts ermittelt werden, die charakteristisch für Magnetitnanopartikel ist.[297] Der geringfügige Unterschied der erhaltenen Werte liegt im Rahmen der Messfehler. Bei der Korrelation der Magnetisierung auf den Fe_3O_4-Gehalt wirken sich die Messfehler der

Probeneinwaage, TGA-Messung sowie der Messfehler der SQUID-Messung auf die ermittelte Sättigungsmagnetisierung aus. Mit einer Abweichung von 8.8% sind die erhaltenen Werte der Sättigungsmagnetisierung vergleichbar.

In Abbildung 2.47b wird die temperaturabhängige Messung der Magnetisierung der magnetithaltigen Polymerpartikel bei einem konstanten Magnetfeld von 150 Oe dargestellt. Dabei zeigt der Verlauf keinen Unterschied zwischen der Messung unter Nullfeldkühlung (zfc) und der Messung unter magnetischer Kühlung (fc). In der Vergrößerung, die in Abbildung 2.47b eingefügt ist, lässt sich ein minimaler Gangunterschied zwischen dem zfc- und dem fc-Kurvenverlauf erkennen, der jedoch auf die Messgenauigkeit (und den Messfehler) der SQUID-Messung zurückzuführen ist. Somit ist keine Blocking-Temperatur erkennbar und die temperaturabhängige Messung der Magnetisierung zeigt das superparamagnetische Verhalten der Polymerpartikel mit Magnetitkern im gesamten Temperaturbereich von 4–300 K.

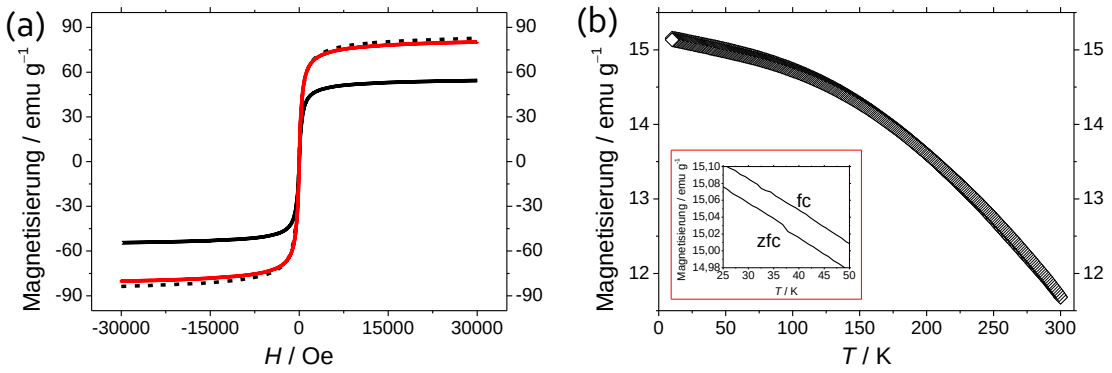


Abbildung 2.47. (a) Messung der Magnetisierung bei 300 K für RPO_3H_2-funktionalisierte Polymerpartikel mit Magnetitkern (schwarze Kurve). Die rote Kurve stellt die Magnetisierung der RPO_3H_2-funktionalisierten Polymerpartikel mit Magnetitkern bezüglich des Magnetitgehalts dar. Die schwarze gestrichelte Kurve zeigt den Verlauf der Magnetisierung der eingesetzten Magnetitpartikel bzgl. des Magnetitgehalts bei 300 K. (b) Temperaturabhängige Messung der Magnetisierung der Polymerpartikel mit magnetischem Kern bei einem konstanten Magnetfeld von 150 Oe im Temperaturbereich von 4 – 300 K. Die Probe wurde unter Nullfeldkühlung (zfc, engl.: *zero field cooling*) und unter magnetischer Kühlung (fc, engl.: *field cooling*) untersucht. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung im Bereich zwischen 25 und 50 K.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden Photolumineszenz-Emissionsspektren (bei $\lambda_{ex} = 400$ nm) und Photolumineszenz-Anregungsspektren (bei $\lambda_{det} = 620$ nm) der CdS-Kontrollsysteme und der CdS-Hybridpartikel mit Fe_3O_4-Kern aufgenommen (Abbildung 2.48a, b). Beide CdS-Systeme zeigen ein Emissionsmaximum im sichtbaren Bereich (orange) bei der Wellenlänge von 620 nm (2.00 eV). Im Gegensatz zur VIS-Emission von ZnO (vgl. Abschnitt 2.4.6.3), kann die VIS-Emission von CdS der direkten Elektronen-Loch-Rekombination zugeordnet werden. Die beobachtete Orange-Emission stellt eine Rot-Verschiebung zu der normalerweise beobachteten Grün-Emission zwischen 518–530 nm dar und lässt sich auf Schwefel-Fehlstellen im CdS-Kristallgitter zurückführen.[186, 187] Während die PL-Spektren beider CdS-Systeme qualitativ ähnlich verlaufen, weisen die PLE-Spektren einige Unterschiede auf. Die CdS-Hybridpartikel mit Magnetitkern haben eine breitere Anregungskante als das CdS-Kontrollsystem. Die PLE-Kurve strebt bei dem CdS-Kontrollsystem bei einer Wellenlänge von 500 nm gegen Null, während das CdS-Magnetit-Polymersystem noch 20% PLE-Intensität bei der Wellenlänge aufweist und erst bei 540 nm den Grenzwert von Null

erreicht. Diese Beobachtung ist ein Indiz für ein unterschiedliches Kristallwachstum, das in unterschiedlichen Kristalldefekten resultiert. Dabei beeinflussen die Häufigkeit sowie die Art der Kristalldefekte das PLE-Spektrum. Das Postulat eines unterschiedlichen Kristallwachstums wird durch die Messungen des Zeta-Potentials (Abschnitt 2.5.1) unterstützt, da bei ähnlichem Feststoffgehalt der CdS-Hybridpartikel das Kontrollsystem ein höheres Zeta-Potential und somit eine stärkere Oberflächenbedeckung aufweist als die CdS-Hybridsysteme mit Magnetitkern.

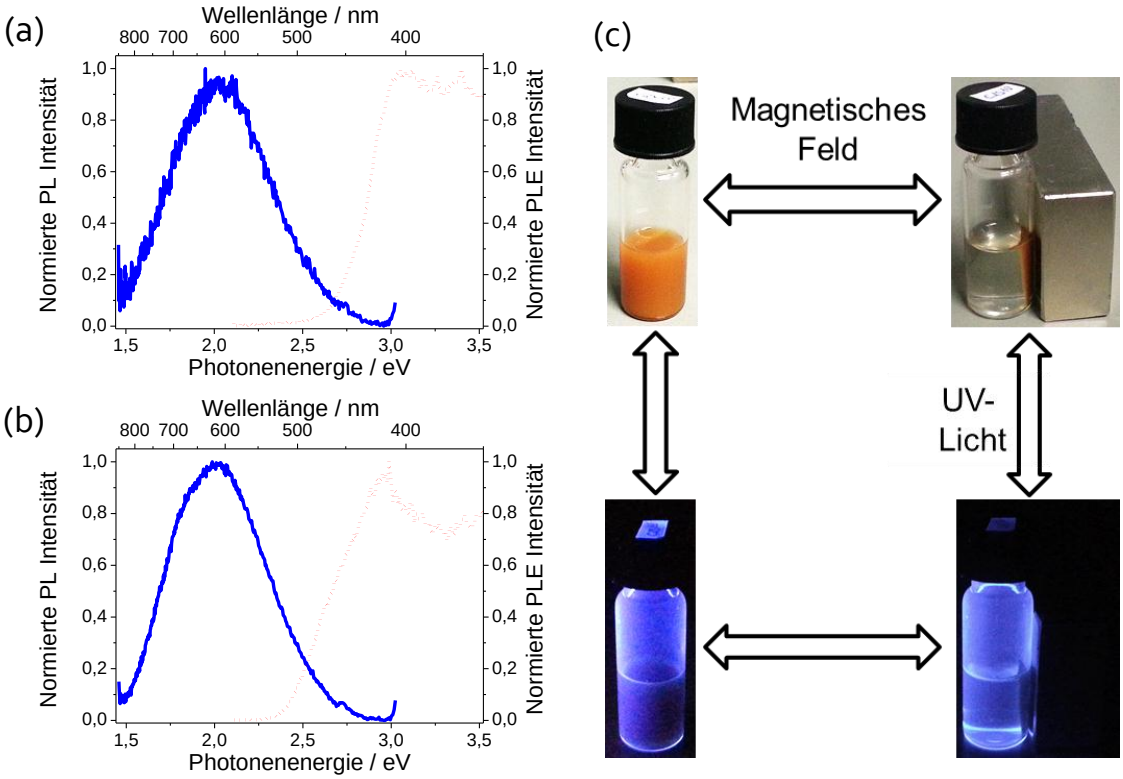


Abbildung 2.48. (a) Photolumineszenz-Emissionsspektren (bei λ_{ex} = 400 nm) und Photolumineszenz-Anregungsspektren (bei λ_{det} = 620 nm) der CdS-Hybridpartikel ohne (a) und mit Magnetitkern (b). (c) Lichtbilder der Magnetitpartikel unter Tages- und UV-Licht sowie unter Einfluss eines magnetischen Felds.

Das Lichtbild in Abbildung 2.48c zeigt die Partikeldispersion der CdS-Hybridsysteme mit superparamagnetischem Kern in unmittelbarer Anwesenheit eines Magneten und unter UV-Lichtbestrahlung. Die Hybridpartikel können dabei gleichzeitig Lumineszenz aufweisen und sich im magnetischen Feld ausrichten. Somit konnten erfolgreich multifunktionelle CdS/Polymer/Magnetit-Hybridpartikel hergestellt werden.

2.5.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Herstellung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln vorgestellt, die einen superparamagnetischen Kern aufweisen. Die Polystyrolpartikel wurden unter Zuhilfenahme des RPO_3H_2-Surfmers über die Kombination zweier Miniemulsionen hergestellt. Die magnetithaltigen Partikel wiesen eine mit den Modellsystemen vergleichbare Anzahl an funktionellen Gruppen pro Partikeloberfläche auf und zeigten eine höhere Polydipersität bezüglich der Partikelgröße.

Die synthetisierten magnetithaltigen Polystyrolpartikel wurden anschließend zur Herstellung von CdS-Hybridpartikeln mit Magnetitkern eingesetzt. Dabei zeigten die

Trägerpartikel superparamagnetisches Verhalten in einem Temperaturbereich von 4–300 K und eine Sättigungsmagnetisierung von 54.4 emu g^{-1}.

Die Bildung des Cadmiumsulfids erfolgte über die in Kapitel 2.4 präsentierte Methode der Oberflächenkristallisation. Dabei wurde die Kristallisation von CdS auf den magnetithaltigen RPO_3H_2-Polymerpartikeln mit der Kristallisation von CdS auf phosphonatfunktionalisierten Polymerpartikeln ohne Magnetitkern verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass CdS in der Modifikation des Greenockits auf der Oberfläche der Trägerpartikel kristallisiert. Die CdS-Systeme hatten einen vergleichbaren Feststoffgehalt, zeigten jedoch eine unterschiedliche Oberflächenbedeckung, die mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus Abschnitt 2.4.4 über eine Zeta-Potentialmessung qualitativ abgeschätzt wurde.

Die CdS-Hybridsysteme zeigten bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (3.10 eV) eine starke Lumineszenz im sichtbaren Bereich (orange) mit einem Maximum bei 620 nm (2.00 eV). Das Anregungsspektrum der CdS-Hybridsysteme zeigte geringfügige Unterschiede und wies auf ein unterschiedliches Kristallwachstum mit anderen Kristalldefekten hin, das sich bereits in den Zeta-Potentialmessungen andeutete.

Außerdem wurde in diesem Kapitel demonstriert, wie zwei unterschiedliche anorganische Kristallsysteme dazu verwendet werden können, Hybridpartikel herzustellen, die zugleich auf einen magnetischen und optischen Stimulus reagieren. Als potentielle Anwendung können die CdS-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern als Katalysator (z.B. photokatalytische Oxidationen) eingesetzt werden, der magnetisch aus der Reaktionslösung entfernt werden kann. Weiterhin könnte das Hybridsystem, mit einigen Modifikationen, als Bildgebungsmaterial für biomedizinische Anwendungen eingesetzt werden, das entweder über optische Anregung oder Magnetresonanztomographie (MRT) detektiert werden kann.

3. Experimenteller Teil

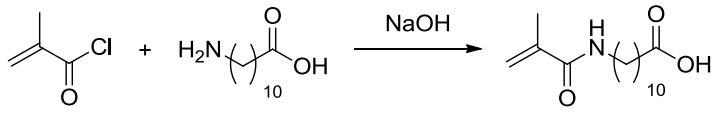
In diesem Kapitel wird die experimentelle Durchführung aller Versuche beschrieben und die Aufreinigung der verwendeten sowie hergestellten Komponenten erörtert. Des Weiteren wird die Probenvorbereitung für die durchgeführten Analysemethoden erklärt und die Auswertung der Messdaten erläutert.

3.1 Synthese von grenzflächenaktiven Monomeren

Dieser Abschnitt beschreibt die Synthese von carboxyl-, sowie phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Surfmeren. Alle kommerziell erworbenen Chemikalien wurden, sofern nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung zur Synthese eingesetzt. Jeder Reaktionsschritt wurde nach Standard-Schlenktechnik unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Zur Herstellung der wässrigen Extraktionslösungen (Waschlösungen) wurde ausschließlich demineralisiertes Wasser verwendet.

Die erhaltenen Verbindungen wurden mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie), Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FT-IR-Spektrometrie) und Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation-Massenspektrometrie mit Flugzeitanalysator (MALDI-TOF) analysiert.

3.1.1 Synthese von *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure

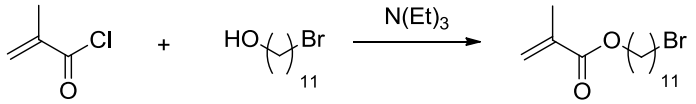


C_4H_5ClO M = 104.53 g mol^{-1} | $C_{11}H_{23}NO_2$ M = 201,31 g mol^{-1} | $C_{15}H_{27}NO_3$ M = 269,38 g mol^{-1}

Die *N*-Methacyloyl-11-aminoundecansäure wurde über eine Schotten-Baumann-Methode aus Methacrylsäurechlorid und 11-Aminoundecansäure in basischem (NaOH) H_2O hergestellt.[154] Dazu wurden 11-Aminoundecansäure (4.16 g, 20.7 mmol) und Natriumhydroxid (1.74 g, 43.5 mmol, 2.1 Äq.) in H_2O (70 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt (Eisbad). Anschließend wurde Methacrylsäurechlorid (3 mL, 3.24 g, 31.0 mmol, 1.5 Äq.) innerhalb von 30 min zugetropft und das Reaktionsgemisch 12 h bei 25 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Produkt durch Ansäuern mit HCl (aq) gefällt (pH 2) und durch Umkristallisation an der H_2O/MeOH Grenzfläche aufgereinigt. Danach wurde das Produkt (farblose, nadelförmige Kristalle) filtriert und im Vakuum (25 °C) getrocknet (Ausbeute: 1.78 g, 6.62 mmol, 32%).

^{1}H-NMR (300 MHz, DMF δ/ppm): 12.22 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 5.74 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 3.22 (dd, J = 13.2, 6.8 Hz, 2H), 2.29 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.93 (s, 3H), 1.64 – 1.45 (m, 4H), 1.30 (s, 12H).

3.1.2 Synthese von 11-Bromoundecylmethacrylat (1)



1

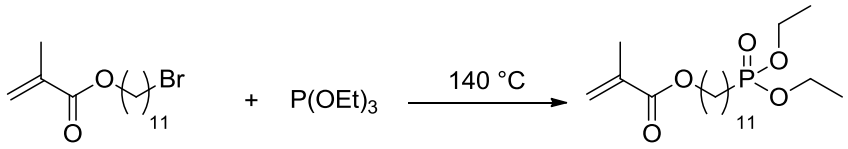
C_4H_5ClO M = 104.53 g mol^{-1} | $C_{11}H_{23}BrO$ M = 251.20 g mol^{-1} | $C_{15}H_{27}BrO_2$ M = 319,28 g mol^{-1}

11-Bromo-1-undecanol (5.0 g, 19.9 mmol) und Triethylamin (4.18 mL, 3.04 g, 29.1 mmol, 1.5 Äq.) wurden in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt (Eisbad). Anschließend wurde Methacrylsäurechlorid (2.93 mL, 3.14 g, 30.0 mmol, 1.5 Äq.) innerhalb von 30 min zugetropft. Daraufhin wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch 12 h bei 25 °C gerührt. Das Lösemittel wurde destillativ (Rotationsverdampfer) entfernt, der Rückstand in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen und die gebildeten Kristalle (Triethylammoniumchlorid) mittels Filtration entfernt. Im Anschluss wurde die organische Phase jeweils dreimal mit einer Natriumhydrogensulfat-, einer Natriumhydrogencarbonat- und einer Natriumchlorid-Lösung (jeweils 1 M) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Danach wurde das Produkt eingeengt (Rotationsverdampfer) und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM / *n*-Hexan 1:1; RF 0.6; DC wird mit $KMnO_4$ entwickelt). Das Produkt **1** wurde als farbloses Öl erhalten (4.69 g, 14.7 mmol, Ausbeute: 74%).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 6.31–5.98 (m, 1H), 5.74–5.43 (m, 1H), 4.13 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 3.47 (dt, J = 37.2, 6.8 Hz, 2H), 2.04–1.92 (m, 3H), 1.94–1.77 (m, 2H), 1.77–1.62 (m, 2H), 1.50–1.22 (m, 14H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 167.69, 136.72, 125.24, 64.95, 34.14, 32.97, 29.58, 29.55, 29.52, 29.35, 28.88, 28.74, 28.30, 26.10, 18.46.

3.1.3 Synthese von 11-(Diethoxyphosphoryl)-undecylmethacrylat (2)



1 **2**

$C_{15}H_{27}BrO_2$ M = 319.28 g mol^{-1} | $C_6H_{15}O_3P$ M = 166.16 g mol^{-1} | $C_{19}H_{37}O_5P$ M = 376.47 g mol^{-1}

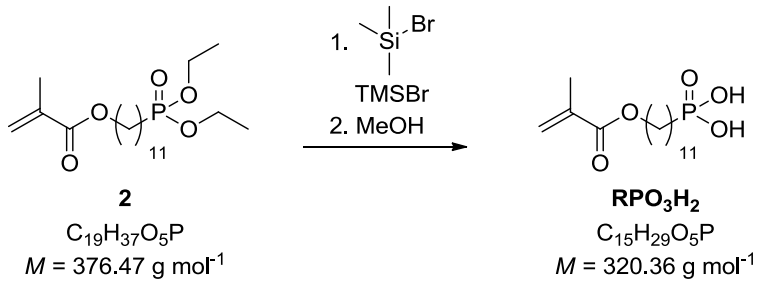
Verbindung **1** (2 g, 9.12 mmol, 1 Äq.) wurde mit frisch destilliertem Triethylphosphit (8.60 mL, 8.34 g, 50.2 mmol, 5.5 Äq.) gemischt und 12 h bei 140 °C unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde der Überschuss an Triethylphosphit destillativ entfernt (Vakuum) und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (EtOAc, RF: 0.4; DC wird in einer Iod-Kammer entwickelt). Dabei wurde das Produkt **2** als zähflüssiges, farbloses Öl (2.98 g, 7.93 mmol, Ausbeute 87%) erhalten.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 6.09 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 4.20–3.99 (m, 6H), 1.94 (s, 3H), 1.80–1.49 (m, 6H), 1.30 (m, 20H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 167.43, 137.22, 125.14, 64.85, 61.98, 61.88, 35.84, 32.97, 29.58, 29.67, 29.62, 29.45, 28.86, 28.71, 28.19, 26.03, 18.44, 16.42, 16.32.

^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 33.16.

3.1.4 Synthese von 11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphonsäure (RPO_3H_2)



Verbindung **2** (2 g, 5.31 mmol) wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und unter Rühren Trimethylsilylbromid (TMSBr, 3.45 mL, 4.00 g, 26.1 mmol, 8 Äq.) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 12 h bei 25 °C gerührt und das überschüssige TMSBr im Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde Methanol (10 mL) zugegeben und die Reaktionslösung für 1.5 h gerührt. Danach wurde das Lösemittel destillativ entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Das Surfmer (**RPO_3H_2**) wurde als farbloses Pulver erhalten (1.72 g, 5.33 mmol, quantitativ).

^{1}H NMR (300 MHz, MeOD, δ / ppm): 6.00 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.85 (s, 3H), 1.71–1.45 (m, 6H), 1.37–1.21 (m, 14H).

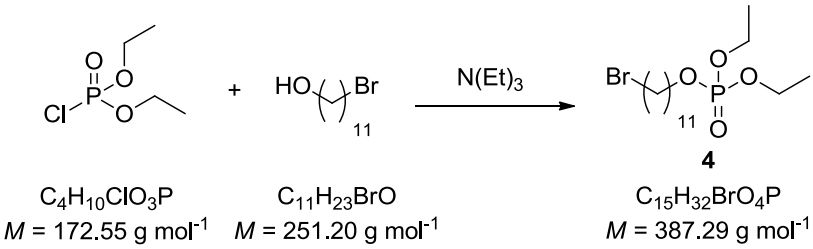
^{13}C NMR (75 MHz, MeOD, δ / ppm): 167.62, 136.72, 125.24, 64.82, 34.02, 32.56, 29.54, 29.51, 29.48, 29.29, 28.83, 28.69, 28.27, 25.98, 18.21.

^{31}P NMR (121 MHz, MeOD, δ / ppm): 37.16.

FT-IR (KBr, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2924 (w), 2851 (w), 1716 (s), 1637 (m), 1470 (s), 1411 (w), 1327 (w), 1297 (w), 1186 (m), 1106(w), 1053 (w), 1010 (w), 988 (m), 793 (m), 815 (m), 793 (m), 719 (s), 654 (w), 604 (w), 537 (s), 478 (m), 443 (w), 419 (w).

MALDI-TOF (M = 320.36 g mol^{-1}; m/z [M+]): 343 [+Na]$^+$, 321 [+H]$^+$, 235 [–(CH_2=C–(CH_3)–COO),+H]$^+$.

3.1.5 Synthese von 11-Bromoundecyldiethylphosphat (4)



11-Bromo-1-undecanol (5.0 g, 19.9 mmol) und Triethylamin (4.18 mL, 3.04 g, 29.1 mmol, 1.5 Äq.) wurden in CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C abgekühlt (Eisbad). Anschließend wurde Diethylchlorophosphat (8.67 mL, 10.35 g, 60.1 mmol, 3 Äq.) innerhalb von 30 min tropf-

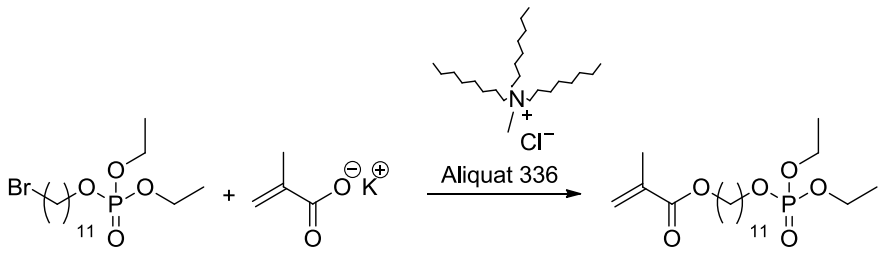
weise zu der Reaktionslösung gegeben. Daraufhin wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch 48 h bei 25 °C gerührt. Das Lösemittel wurde mittels Rotationsverdampfung entfernt und der Rückstand in Ethylacetat (50 mL) aufgenommen. Die gebildeten Triethylammoniumchlorid-Kristalle wurden mittels Filtration entfernt. Im Anschluss wurde die organische Phase jeweils dreimal mit Natriumchlorid-Lösung (1 M) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Danach wurde das Produkt eingeengt (Roatationsverdampfer) und säulenchromatographisch aufgereinigt (EtOAC / n-Hexan 1:1; RF 0.5; DC wurde in einer Iod-Kammer entwickelt). Das Produkt **4** wurde als leicht gelbliches Öl erhalten (4.82 g, 12.4 mmol, Ausbeute 62%).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 4.19–3.94 (m, 6H), 3.46 (dt, J = 37.2, 6.8 Hz, 2H), 1.92–1.59 (m, 4H), 1.48–1.18 (m, 20H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 67.79, 63.66, 34.08, 32.80, 30.30, 29.50, 29.47, 29.45, 28.93, 28.80, 28.22, 26.93, 16.22.

^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): –0.32.

3.1.6 Synthese von 11-((Diethoxyphosphoryl)oxy)undecylmethacrylat (5)



$C_{15}H_{32}BrO_4P$ M = 387.29 g mol^{-1} | $C_4H_5KO_2$ M = 124.18 g mol^{-1} | $C_{19}H_{37}O_6P$ M = 392.47 g mol^{-1}

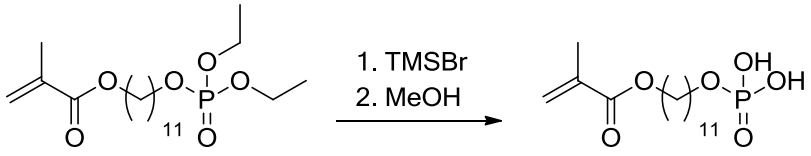
Verbindung **4** wurde in Acetonitril (50 mL) gelöst und mit Hydrochinonmonomethylether (14 mg, 0.11 mmol) und Tricaprylmethylammoniumchlorid (Aliquat 336, 2.5 g, 5% (Gew./Vol.)) versetzt. Anschließend wurde Kaliummethacrylat (2.04 g, 16.5 mmol, 1.5 Äq.) in der Reaktionslösung suspendiert und das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluss bei 85 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Suspension filtriert und das Lösemittel entfernt (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum aufkonzentriert. Das Produkt **5** wurde mittels Säulenchromatographie (EtOAc/*n*-Hexan; 1:1; RF 0.4; DC wird in einer Iod-Kammer entwickelt) gereinigt und als ein farbloses Öl erhalten (2.76 g, 7.04 mmol, Ausbeute 64%).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 6.07 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 4.18–3.91 (m, 8H), 1.91 (s, 3H), 1.73–1.55 (m, 4H), 1.36–1.21 (m, 20H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ / ppm): 168.36, 137.54, 125.40, 65.84, 34.22, 33.79, 30.74, 30.70, 30.46, 29.80, 29.63, 29.15, 27.24, 18.56, 16.29.

^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$ δ / ppm): –0.37.

3.1.7 Synthese von 11-(Methacryloyloxy)undecylphosphorsäure (RPO_4H_2)



5
$C_{19}H_{37}O_6P$
M = 392.47 g mol^{-1}

RPO_4H_2
$C_{15}H_{29}O_6P$
M = 336.36 g mol^{-1}

Verbindung **5** (1.5 g, 3.82 mmol) und Ethylacetat (53 mg, 0.60 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und unter Rühren Trimethylsilylbromid (1.01 mL, 1.17 g, 7.64 mmol, 2 Äq.) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 12 h bei 25 °C gerührt und das überschüssige TMSBr im Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde Methanol (10 mL) zugegeben und die Reaktionslösung für 1.5 h gerührt. Danach wurde das Lösemittel destillativ entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Dabei wurde das Surfmer (**RPO_4H_2**) als zähflüssiges, farbloses Öl erhalten (1.28 g, 3.81 mmol, quantitativ).

^{1}H NMR (300 MHz, MeOD, δ / ppm): 5.93 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.28 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.78 (s, 9H), 1.75–1.46 (m, 4H), 1.33–1.13 (m, 14H).

^{13}C NMR (75 MHz, MeOD, δ / ppm): 168.86, 137.87, 125.92, 65.90, 34.41, 33.98, 30.55, 30.51, 30.29, 29.82, 29.67, 29.15, 27.05, 18.43.

^{31}P NMR (121 MHz, MeOD, δ / ppm): –49.79.

FT-IR (flüssig, $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2927 (m), 2853 (m), 1719 (s), 1637 (m), 1463 (s), 1403 (w), 1375 (w), 1321 (w), 1297 (m), 1170 (s), 1033 (s), 816 (w), 766 (w), 725 (w), 648 (m), 491 (s).

MALDI-TOF (M = 336.36 g mol^{-1}, m/z [M+]): 359 [+Na]$^+$, 337 [+H]$^+$, 252 [–(CH_2=C-(CH_3)–COOH)+H]$^+$.

3.2 Synthese von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

In diesem Abschnitt wird die Synthese von carboxyl-, phosphonat-, phosphat- sowie sulfatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln beschrieben. Des Weiteren wird die Herstellung von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln mit Magnetitkern erläutert.

Zur Synthese der Dispersionen sowie zur Aufreinigung der Dispersionen wurde ausschließlich Reinstwasser (Milli-Q™) verwendet. Das eingesetzte Styrol wurde vor Verwendung über Aluminiumoxid filtriert. Alle anderen kommerziell erworbenen Chemikalien wurden, sofern nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung zur Synthese eingesetzt.

Die erhaltenen Polymerpartikel wurden mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht und die Öberflächenladung mittels PolyDADMAC-Tritration (PCD) bestimmt. Der Feststoffgehalt der Dispersionen wurde über Gefriertrocknung bestimmt. Die erhaltenen Daten sind am Ende von Abschnitt 3.2 in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Weiterhin wurden die Polystyrolnanopartikel im Rasterelektronenmikroskop (REM) und mit NMR-Spektroskopie untersucht.

3.2.1 Synthese von carboxylfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

Zur Synthese carboxylfunktionalisierter Polystyrolnanopartikel wurde RCOOH (240 mg, 0.89 mmol) mit Natronlauge (0.9 mL, 1 M) umgesetzt und in Wasser (22.2 mL) gelöst (kontinuierliche Phase). Die disperse Phase wurde durch Lösen von Hexadecan (250 mg, 1.10 mmol) und 2,2′-Azobis-(2-methylbutyronitril) (120 mg, 0.62 mmol) in Styrol (6 g, 57.6 mmol) hergestellt. Die kontinuierliche und die disperse Phase wurden vermischt und 45 min bei 1200 U min^{-1} gerührt (Präemulgierung). Anschließend wurde die Präemulsion unter Kühlung bei 0 °C (Eisbad) mit Ultraschall homogenisiert (Branson Digital Sonifier 450-D; ½" Spitze, 90% Intensität, 3 min, Puls 10 s, Pause 2 s). Im Anschluss wurde die Emulsion 12 h in einem geschlossenen Kolben unter Rühren (1200 U min^{-1}) bei 72 °C polymerisiert.

Die erhaltene Dispersion wurde durch Filtration (Whatman® Schleicher und Shuell, Faltenfilter) und Zentrifugations-Dialyse aufgereinigt (Amicon Ultra centrifugal filter unit, 100 kDa, Millipore); siehe dazu auch Abschnitt 3.8.2. Um sicherzustellen, dass evtl. unpolymerisiertes Surfmer oder wasserlösliches Polymer entfernt wurden, wurde die Dispersion mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie (mit H_2O-Signalunterdrückung) auf ihre Reinheit untersucht. Nach der Dialyse wurde die Dispersion mit Natronlauge (1.35 mL, 1 M, 1.5 Äq. bezüglich der COOH-Gruppen) versetzt.

3.2.2 Synthese von phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

Zur Synthese von phosphonat- bzw. phosphatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln wurde RPO_3H_2 (30 mg, 0.09 mmol) bzw. RPO_4H_2 (32 mg, 0.09 mmol) mit zwei Äquivalenten Natronlauge umgesetzt und in Wasser (18 mL) gelöst (kontinuierliche Phase). Die disperse Phase wurde durch Lösen von Hexadecan (125 mg, 0.55 mmol) und 2,2′-Azobis-(2-methylbutyronitril) (60 mg, 0.31 mmol) in Styrol (3 g, 28.8 mmol) hergestellt. Die kontinuierliche und die disperse Phase wurden vermischt und 45 min bei 1200 U min^{-1} gerührt (Präemulgierung). Anschließend wurde die Präemulsion unter Kühlung bei 0 °C (Eisbad) mit Ultraschall homogenisiert (Branson Digital Sonifier 450-D; ½" Spitze, 90% Intensität, 3 min, Puls 10 s, Pause 2 s). Im Anschluss wurde die Emulsion 12 h in einem geschlossenen Kolben unter Rühren (1200 U min^{-1}) bei 60 °C polymerisiert.

Die erhaltenen Dispersionen wurden durch Filtration (Whatman® Schleicher und Shuell, Faltenfilter) und Zentrifugations-Dialyse aufgereinigt (Amicon Ultra centrifugal filter unit, 100 kDa, Millipore); siehe dazu auch Abschnitt 3.8.2. Um sicherzustellen, dass evtl. unpolymerisiertes Surfmer oder wasserlösliches Polymer entfernt wurden, wurden die Dispersionen mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie (mit H_2O-Signalunterdrückung) auf ihre Reinheit untersucht.

3.2.3 Synthese von sulfatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

Die sulfatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel wurden über einen modifizierten, tensidfreien Miniemulsionspolymerisations-Prozess hergestellt. Dazu wurde Styrol (6 g, 57.6 mmol) mit Hexadecan (250 mg, 1.10 mmol) gemischt und in Wasser (23 mL) gegeben. Das Zweiphasengemisch wurde mit Hilfe von Ultraschall homogenisiert (Branson Digital Sonifier 450-D; ½" Spitze, 90% Intensität, 3 min) und in ein auf 72 °C vorgeheiztes Reaktionsgefäß gegeben. Anschließend wurde KPS-Lösung (120 mg, 0.44 mmol in 1 mL Wasser) zu der Suspension gegeben und das Reaktionsgefäß mit einem Septum versiegelt. Nach einer Polymerisationszeit von 12 h wurde die Partikeldispersion, wie in 3.2.2 beschrieben, aufgereinigt.

3.2.4 Synthese von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln mit Magnetitkern

Die Herstellung phosphonatfunktionalisierte Polystyrolpartikel mit Magnetitkern wurde in Zusammenarbeit mit Markus B. Bannwarth entwickelt und durch Emulsionspolymerisation von zwei Miniemulsionen hergestellt.

Für die erste Miniemulsion wurde das RPO_3H_2-Surfmer (25 mg, 0.210 mmol) in Wasser (24 mL) gelöst und äquimolar mit NaOH-Lösung umgesetzt (kontinuierliche Phase). Als disperse Phase wurde eine Dispersion von ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikeln in *n*-Octan eingesetzt (1 g Magnetitpartikel auf 0.5 g *n*-Octan).* Beide Phasen wurden gemischt und mit Hilfe eines Ultraschallstabs homogenisiert (Branson Digital Sonifier 450-D; ½" Spitze, 50% Intensität, 3 min, Puls 10 s, Pause 5 s).

* Die Synthese der ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikel wird in Abschnitt 3.5.3 beschrieben.

Zur Herstellung der zweiten Miniemulsion wurde das RPO_3H_2-Surfmer (5 mg, 0.04 mmol) äquimolar mit NaOH umgesetzt und mit Natriumstyrolsulfonat (50 mg, 0.24 mmol) in Wasser (24 mL) gelöst (kontinuierliche Phase). Für die disperse Phase wurde Styrol (1.2 g, 11.5 mmol) mit Hexadecan (20 mg, 0.08 mmol) gemischt. Anschließend wurden beide Phasen vereinigt und mit Hilfe eines Ultraschallstabs homogenisiert (Branson Digital Sonifier 450-D; ½" Spitze, 10% Intensität, 1 min, Puls 5 s, Pause 5 s).

Im Anschluss wurden beide Miniemulsionen vereinigt und für 10 min mit Argon entgast. Daraufhin wurde KPS (20 mg, 0.07 mmol) zugegeben. Die Polymerisation erfolgte unter mechanischem Rühren (250 U min^{-1}) bei einer Temperatur von 80 °C (16 h). Nach Abschluss der Polymerisation wurde die Partikeldispersion mehrfach magnetisch aufgereinigt. Dabei wurden die Partikel mit einem Magneten an der Gefäßwand fixiert und die kontinuierliche Phase mit einer Pipette entfernt, anschließend wurden die Partikel wieder in reinem Wasser dispergiert.

Tabelle 3.1. Charakterisierung der oberflächenfunktionalisierten Partikel: Feststoffgehalt, Partikelgröße, Ladungsdichte (*L*ρ) bei unterschiedlichen pH-Werten, Anzahl der funktionellen Gruppen (FG) pro Quadratnanometer und pro Partikel.

	Feststoffgehalt	Partikelgröße	*L*ρ (pH 7.4)	*L*ρ (pH 10.0)	Anzahl FG	Anzahl FG
	Gew.%	nm	Ladungen nm^{-2}	Ladungen nm^{-2}	FG nm^{-2}	FG $Part.^{-1}$
RCOOH	19.5	106 ± 22	1.20 ± 0.12[a)]	-	1.20[a)]	-
RPO_3H_2	12.6	143 ± 17	0.18 ± 0.02	0.63 ± 0.07	0.31[b)]	$2.01 \cdot 10^4$
RPO_4H_2	16.4	198 ± 14	0.26 ± 0.02	0.82 ± 0.06	0.41[b)]	$5.03 \cdot 10^4$
RSO_4H	14.8	390 ± 57	0.73 ± 0.11	0.79 ± 0.11	0.76[c)]	$3.75 \cdot 10^5$
RPO_3H_2 mit Fe_3O_4-Kern	-[d)]	134 ± 44	0.28 ± 0.09	0.86 ± 0.29	0.43[b)]	$3.12 \cdot 10^4$

a) Die PCD-Titration wurde bei pH 8.9 durchgeführt. b) halber *L*ρ-Wert (pH 10). c) Mittelwert aus *L*ρ bei pH 7.4 und *L*ρ bei pH 10. c) Der Feststoffgehalt kann aufgrund der magnetischen Aufreinigung beliebig eingestellt werden.

3.3 Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln

In diesem Teilabschnitt wird die Synthese der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel erklärt. Die kontrollierte Kristallisation von Metalloxiden auf der Oberfläche von funktionalisierten Polystyrolnanopartikeln (Herstellung: Abschnitt 3.2) wurde in sowohl wässrigem als auch alkoholischem Medium durchgeführt. Dabei wurden ausschließlich Lösemittel höchster Reinheit (Milli-Q™ Wasser bzw. p.A. Alkohole) verwendet. Alle kommerziell erworbenen Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Alle verwendeten Metalloxid-Präkursor-Lösungen wurden vor jedem Versuch frisch hergestellt, um eine Alterung über die Zeit und somit eine eventuelle Bildung von Metalloxid in der Stammlösung zu verhindern.

Im Allgemeinen erfolgte die Bildung der Hybridpartikel durch Vorlegen der oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikel in dem gewünschten Reaktionsmedium und Zugabe des Metalloxid-Präkursors. Nach einer bestimmten Komplexierungszeit der Metallkationen wurde das Fällungsreagenz (Base) mit einer kontrollierten Rate zu der Dispersion getropft. Um sicherzustellen, dass die Kristallisationsreaktion vollständig abgeschlossen ist, wurde die Hybridpartikel-Dispersion 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend aufgereinigt.

Zur Aufreinigung wurden die Dispersionen der Hybridpartikel jeweils dreimal zentrifugiert und im verwendeten Fällungsmedium redispergiert. Anschließend erfolgte die Untersuchung im Raster (REM)- und Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Außerdem wurden Messungen der Photolumineszenz (PL) durchgeführt. Für Analysemethoden, die eine pulverförmige Probe erfordern (Röntgenbeugung (XRD), Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) und Messungen der Sättigungsgmagnetisierung (SQUID), wurden die Proben 48 h bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

3.3.1 Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln aus wässrigem Medium

Alle Kristallisationsexperimente wurden bei 25 °C in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt. Zur kontrollierten Kristallisation eines Metalloxids auf der Partikeloberfläche wurden 2 mL wässriger Partikeldispersion (1 Gew.%) vorgelegt und eine definierte Menge an Metalloxid-Präkursorlösung unter Rühren (250 U min^{-1}) zugegeben. Der Metalloxid-Präkursor wurde bei jedem Versuch in einer Einsatzmenge von 5 mmol MO-Präkursor zu 1 g Polymer verwendet. Nach einer bestimmten Komplexierungszeit wird eine Base mit einer definierten Rate mittels Spritzenpumpe zugetropft. Die Metalloxid-Präkursor-Lösungen, Komplexierungszeiten, Fällungsreagenzien sowie Zutropfraten werden in Tabelle 3.2 gezeigt.

Tabelle 3.2. Metalloxid-Präkursor, Komplexierungszeiten, Mengen und Konzentrationen der Fällungsreagenzien sowie Zutropfraten, die zur Synthese von Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln erforderlich sind.

	CeO_2 [a)]	**Fe_2O_3**	**Fe_3O_4 [b)]**	**ZnO [c)]**
MO Präkursor (0.1 M)	$Ce(NO_3)_3$ 6 H_2O	$FeCl_3$ 6 H_2O	$Fe(SO_4)_2$ 7 H_2O [d)]	$Zn(OAc)_2$ 2 H_2O
Komplexierungszeit / h	1	4	4	1 – 4
Fällungsreagenz (0.1 M)	NaOH (2 mL)	NH_4OH [e)] (1 mL)	NH_4OH [e)] (1 mL)	NaOH/KOH (1 mL)
Zutropfrate / mL h^{-1}	8, 4, 2, instantan	3	3	1

a) Kinetikversuche wurden mit unterschiedlichen Zutropfraten durchgeführt. **b)** Statt einem Magnetrührer muss ein Thermoschüttler (500 U min^{-1}) zur homogenen Durchmischung verwendet werden. **c)** Die Bildung von Zinkoxid konnte in wässrigem Medium nicht erreicht werden. **d)** Frische Zubereitung der Präkursorlösung ist zwingend erforderlich, da das Eisen (II) schnell in Eisen (III) umgewandelt wird, was anhand einer Farbänderung der Lösung und evtl. Niederschlagsbildung erkannt werden kann. **e)** Konzentrierte Ammoniaklösung (28%).

3.3.2 Synthese von Zinkoxid/Polymer-Hybridnanopartikeln aus alkoholischer Lösung

Zinkacetat-Dihydrat (14 mg, 0.06 mmol) wurde in Methanol (4 mL) gegeben und 2 h gerührt, bis es vollständig gelöst war. Anschließend wurde eine Partikeldispersion zugefügt (Einsatzmenge 5 mmol $g^{-1}_{Partikel}$) und die Dispersion für weitere 2 h gerührt (Komplexierungszeit). Anschließend wurde KOH-Lösung (1 mL, 0.1 M in Methanol) mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugetropft (2 mL h^{-1}).

3.3.3 Synthese von Eisen(III)-oxid/Polymer-Hybridnanopartikeln in 2-Propanol

Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat (24 mg, 0.06 mmol) wurde in 2-Propanol gelöst (4 mL) und anschließend mit Partikeldispersion (Einsatzmenge 5 mmol $g^{-1}_{Partikel}$) versetzt. Die Fällungsreaktion wurde unter Rühren (250 U min^{-1}) durch die Zugabe von Wasser (500 µL) eingeleitet.

3.3.4 Bestimmung der Komplexierungseffizienz von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

Um die Komplexierungseffizienz der oberflächenfunktionalisierten Partikel zu ermitteln, wurde die Partikeldispersion (200 µL) in die Lösung (wässrig oder alkoholisch) des entsprechenden Metalloxid-Präkursors (9.8 mL, c = 10 g L^{-1}) gegeben und für die Komplexierungszeit gemäß den Kristallisationsexperimenten (siehe Abschnitt 3.3.1–3.3.3) gerührt. Anschließend wurde die instabile Dispersion zentrifugiert (4000 U min^{-1}) und der Metallionengehalt im Überstand mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt.

3.4 Synthese von CdS/Polymer-Hybridnanopartikeln mit magnetischem Kern

In diesem Abschnitt wird die Synthese der CdS/Polymer-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern erklärt. Die kontrollierte Kristallisation von CdS verläuft analog zur Kristallisation der Metalloxide (vgl. Abschnitt 3.3) und wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt. Die Kristallisation wurde auf phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln ohne und mit Magnetitkern untersucht. Die Partikel ohne Magnetitkern dienten dabei als Vergleichs- bzw. Kontrollsystem. Für die Versuche wurden alle kommerziell erworbenen Substanzen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Kristallisationslösungen wurden vor jedem Versuch frisch hergestellt.

Zur Versuchsdurchführung wurde Cadmiumacetat-Dihydrat (16 mg, 0.06 mmol) in Ethanol (4 mL) gegeben und 2 h gerührt, bis es vollständig gelöst war. Anschließend wurde eine Partikeldispersion hinzugefügt (Einsatzmenge 5 mmol $g^{-1}_{Partikel}$) und die Dispersion für weitere 2 h zur Komplexierung der Cadmiumionen gerührt. Im Anschluss wurde Na_2S-Lösung (1 mL, 0.1 M in Ethanol) mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugetropft (2 mL h^{-1}). Um sicherzustellen, dass die Kristallisationsreaktion vollständig abgeschlossen ist, wurde die Hybridpartikel-Dispersion 24 h bei 25 °C gerührt und anschließend aufgereinigt.

Zur Aufreinigung wurden die magnetithaltigen CdS-Hybridpartikel magnetisch separiert und der wässrige Überstand verworfen. Im Anschluss wurden die Partikel in sauberem Wasser dispergiert. Der Vorgang wurde fünfmal wiederholt.

Die CdS-Hybridpartikel ohne magnetischen Kern wurden zur Aufbereitung dreimal zentrifugiert und in frischem Ethanol dispergiert.

Für Analysemethoden die eine pulverförmige Probe erfordern, wurden die CdS-Hybridpartikel bei 30 °C im Vakuum getrocknet.

3.5 Synthese von Metalloxidnanopartikeln und Durchführung von Mischungsexperimenten

In diesem Abschnitt wird die Synthese von Metalloxidnanopartikeln aus wässriger oder methanolischer Lösung beschrieben. Zur Synthese wurden ausschließlich reine Lösemittel (Milli-Q™ Wasser, p.A. Methanol) verwendet. Die Synthese der Metalloxidnanopartikel erfolgte dabei in einem geschlossenen Gefäß bei 25 °C. Die erhaltenen Metalloxidnanopartikel wurden mit XRD und TEM analysiert.

3.5.1 Synthese von Magnetit-Nanopartikeln

Eisensulfat-Heptahydrat (2.50 g, 8.99 mmol) wurde in Wasser (10 mL) gelöst und auf 25 °C in einem Thermoschüttler temperiert. Anschließend wurde konzentrierte Ammoniaklösung (5 mL, 28 Gew.%) schlagartig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 500 U min^{-1} geschüttelt und im Anschluss fünfmal magnetisch aufgereinigt, d.h. die Partikel werden magnetisch separiert und der Überstand verworfen. Anschließend werden die Partikel in sauberem Wasser redispergiert.

3.5.2 Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln

Die Synthese von Zinkoxid erfolgt aus methanolischer Lösung wie bereits von Ozin *et al.*[169] beschrieben. Zinkacetat-Dihydrat (220 mg, 1 mmol) wurde in Methanol (10 mL) bei 60 °C gelöst. Anschließend wurde unter starkem Rühren (1400 U min^{-1}) KOH-Lösung (110 mg, 2 mmol, in 5 mL Methanol) innerhalb von 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 60 °C gerührt, im Anschluss das Ölbad entfernt und für 12 h bei 25 °C weiter gerührt. Zur Aufreinigung wurden die gebildeten Partikel jeweils dreimal zentrifugiert und in Methanol redispergiert.

3.5.3 Synthese von ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikeln

Die ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikel wurden von Markus B. Bannwarth nach der Vorschrift von Urban *et al.*[263] hergestellt. Dazu wurde $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (24.4 g, 90.1 mmol) und $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (12.0 g, 60.4 mmol) in Wasser (50 mL) gelöst. Anschließend wurde konzentrierte Ammoniaklösung (40 mL) portionsweise innerhalb von 15 min unter mechanischem Rühren zugetropft. Im Anschluss wurde Ölsäure (6.00 g, 21.2 mmol) zugegeben und die resultierende Suspension für 30 min bei 70 °C gerührt. Danach wurde die Temperatur auf 110 °C erhöht und die Suspension für eine weitere Stunde gerührt. Die ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikel wurden als schwarzer Niederschlag erhalten, der mehrfach magnetisch aufgereinigt und anschließend im Vakuum bei 40 °C (16 h) getrocknet wurde. Zur weiteren Verwendung wurden die getrockneten Magnetitnanopartikel in *n*-Octan dispergiert.

3.5.4 Mischung von Metalloxid-Nanopartikeln mit phosphonatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

Die Mischungsexperimente wurden mit den in Abschnitt 3.5.1 und 3.5.2 synthetisierten Metalloxidnanopartikeln durchgeführt. Dazu wurden die Metalloxidpartikel (20 mg) in 1.8 mL des entsprechenden Lösemittels (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2) dispergiert. Anschließend wurden 200 µL der phosphonatfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel unter starkem Rühren langsam zugetropft (ZnO: 750 U min^{-1} auf einem Magnetrührer; Fe_3O_4: 800 U min^{-1} im Schüttler). Im Anschluss wurden die Metalloxid/Polymer-Partikelmischungen mit der entsprechenden Menge an Base versetzt und für mindestens 48 h bei 25 °C gerührt (ZnO: 250 U min^{-1} auf dem Magnetrührer; Fe_3O_4: 500 U min^{-1} im Schüttler). Im Anschluss wurde die Mischung im TEM untersucht.

3.6 Photokatalytische, oxidative Zersetzung von Rhodamin B

In diesem Abschnitt wird die photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B in Gegenwart von Cer(IV)-oxid-Hybridnanopartikeln und kommerziell erhältlichem Cer(IV)-oxid erläutert. Zur Versuchsdurchführung wurden 1l gewichtsprozentige CeO_2-Hybridpartikeldispersionen hergestellt. Für alle hergestellten Lösungen wurde ausschließlich Reinstwasser (Milli-Q™) verwendet. Als UV-Lichtquelle wurde eine Breitband-UV-Quecksilberdampflampe (UV-Consulting Peschl TQ 150) mit einem Rückflusskühlsystem (Wasser) verwendet. Die Versuche wurden in einer UV-Licht-durchlässigen Quarzküvette (Helma) durchgeführt. Dabei wurde die photokatalytische Zersetzung durch Messung der Fluoreszenzintensität von Rhodamin B untersucht. Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

3.6.1 Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B in Gegenwart von Cer(IV)-oxid-Hybridnanopartikeln

Eine wässrige Lösung von Rhodamin B (2 mL, 1 µg mL^{-1}) wurde mit einer Dispersion von Cer(IV)-oxid-Hybridnanopartikeln (200 µL) versetzt, so dass der Endgehalt an Hybridnanopartikeln 1 Gew.% beträgt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Lichtausschluss gerührt (Einstellung von Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht). Anschließend wurde die Probe unter Rühren (500 U min^{-1}) in einem abgeschlossenen Metallgehäuse für 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Um den Reaktionsfortschritt zu untersuchen, wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten Aliquote entnommen.

Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B mit kommerziellem Cer(IV)-oxid

Eine wässrige Lösung von Rhodamin B (2 mL, 1 µg mL^{-1}) wurde mit kommerziellem Cer(IV)-oxid (Endgehalt 1 Gew.%) gemischt und das Endvolumen (2.2 mL) der vorhergehenden Versuche (3.6.1) angepasst. Der Versuch wurde anschließend, wie in Teilabschnitt 3.6.1 beschrieben, durchgeführt.

3.6.3 Kontrollversuche: Stabilität von Rhodamin B unter UV-Licht-Bestrahlung

Eine wässrige Lösung von Rhodamin B (2 mL, 1 µg mL^{-1}) wurde mit Wasser gemischt und somit an das Probenvolumen (2.2 mL) der vorhergehenden Versuche (3.6.1) angepasst. Anschließend wurde mit der Probe wie in Teilabschnitt 3.6.1 verfahren. Die Probe wurde ebenfalls im Dunklen gerührt, um denselben Alterungsprozess wie bei den katalysierten Versuchen zu simulieren.

3.7 Koagulation und Redispergierung von carboxylfunktionalisierten Partikeln

In diesem Abschnitt werden die Koagulation und die Redispergierung von carboxylfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln beschrieben.

Koagulation mit CO_2:

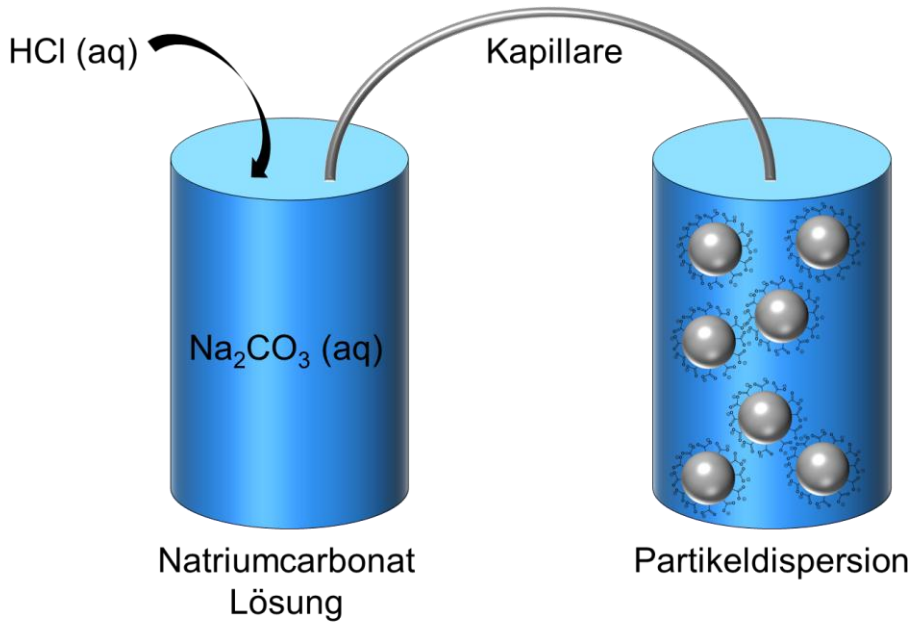


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Koagulation der carboxylfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel.

Die Koagulation der carboxylfunktionalsierten Polystyrolnanopartikel ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Dispersion der Polymerpartikel wurde in einem Schraubdeckelglas vorgelegt und mit einem Deckel mit Septum fest verschlossen. Für die CO_2-Bildung wurde in einem Schraubdeckelglas eine 5 M Natriumcarbonatlösung vorgelegt und fest mit einem Septum verschlossen. Die CO_2-Entwicklung wurde durch langsames Zutropfen von konzentrierter Salzsäure in die Na_2CO_3-Lösung gestartet. Die Reaktionslösung wurde bei 300 U min^{-1} gerührt. Das entstandene CO_2 wurde über eine Kapillare in die Polymerpartikeldispersion eingeleitet.

Polymerpartikeldispersionen mit 0.1 Gew.% Feststoffgehalt wurden 15 min mit CO_2 behandelt.

Dispersionen mit 19.5 Gew.% wurden 45 min mit CO_2 behandelt. Nach der Koagulation wurden die Polymerpartikel isoliert und im Vakuum bei 25 °C getrocknet.

Redispergierung:

Redispergierung von koagulierten Dispersionen mit 0.1 Gew.%: Die koagulierte Dispersion wurde mit Ultraschall, der mit einem Ultraschallstab erzeugt wurde, für 10 s mit einer Amplitude von 65% behandelt (¼“ Zoll Spitze, 450 W; Puls: 2 s Schall; 5 s Pause). Der

Fortschritt der Redispergierung wurde mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung untersucht. Dazu wurden Aliquote (50 µL) entnommen und für die DLS-Messung verdünnt.

Redispergierung von koagulierten Dispersionen mit 30 Gew.%: Die getrockneten Polymerpartikel wurden mit Wasser versetzt, so dass eine 30 gewichtsprozentige Dispersion entsteht. Anschließend wurde eine konzentrierte Ammoniaklösung zugetropft, bis ein pH-Wert von 9–10 erreicht wurde. Im Anschluss wurde die Dispersion im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 52 H) innerhalb von 15 min redispergiert. Der Fortschritt der Redispergierung wurde in Zeitintervallen mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung untersucht. Dazu wurden Aliquote (5 µL) entnommen und für die DLS-Messung mit Wasser verdünnt.

Auftragung der Größenverteilung

Bei den CO_2-Koagulations- und Redispergierungsexperimenten wurde die normierte Größenverteilungsfunktion gegen die logarithmische Partikelgröße aufgetragen. Die Partikelgrößenverteilung ist durch Gleichung (3.1) gegeben:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left(\frac{d-d_{\mathrm{av.}}}{\sigma}\right)^2} \tag{3.1}$$

Dabei entspricht $d_{\mathrm{av.}}$ der durchschnittlichen Partikelgröße und σ der Standardabweichung in Nanometer, die aus den DLS-Messungen erhalten wurden. Die Variable d stellt den laufenden Parameter dar.

3.8 Aufreinigung, Probenvorbereitung und Messmethoden

In diesem Abschnitt werden die Probenvorbereitung sowie die verwendeten Analysemethoden beschrieben. Außerdem wird gezeigt, wie die erhaltenen Messdaten evaluiert werden müssen, um die gewünschten Messgrößen zu erhalten.

3.8.1 Aufreinigung der Proben durch Chromatographie

Dünnschichtchromatographie (DC): Zur Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten (0.2 mm Schichtdicke, Machery-Nagel, Alugram Sil G/UV) eingesetzt, die mit einem Fluoreszenzindikator vorimprägniert sind. Bei Substanzen, die keine Fluoreszenzlöschung aufweisen, wurden die DC-Platten mit unterschiedlichen Reagenzien entwickelt.

Entwicklungsreagenzien: Kaliumpermanganat-Bad: 3.0 g Kaliumpermanganat und 20.0 g Na_2CO_3 wurden in 240 mL H_2O gelöst und mit 5 mL 5%iger NaOH-Lösung versetzt.

Iod-Kammer: In eine leere DC-Kammer wurden zehn kristalline Iod-Kügelchen gegeben und die Kammer auf 50 °C erhitzt.

Säulenchromatographie: Die säulenchromatographische Aufreinigung der Substanzen erfolgte unter Druck an Kieselgel 60 (Fluka, Partikelgröße: 0.040-0.063 mm). Dazu wurde das eingeengte Rohprodukt in einer dünnen Schicht auf das Kieselgel (gepackt in Säule) gegeben, mit Sand überschichtet und vorsichtig Druckluft (von oben) angelegt.

3.8.2 Reinigung der Partikeldispersionen über Zentrifugations-Dialyse oder Zentrifugations-Filtration

Die erhaltenen Partikeldispersionen wurden nach der Synthese durch Faltenfilter filtriert (Whatman® Schleicher und Shuell, Faltenfilter), um evtl. entstandenes Koagulum zu entfernen. Anschließend wurden die Dispersionen über Zentrifugationsdialyse oder Zentrifugationsfiltration aufgereinigt (Amicon Ultra centrifugal filter unit, 30 kDa, Millipore), um wasserlösliche Nebenprodukte oder nicht polymerisierte Monomere zu entfernen (Abbildung 3.2).

Dazu wurden die Dispersionen in den Membranfilter gegeben und das Filterröhrchen mit Wasser aufgefüllt. Um den Dialysevorgang zu beschleunigen, kann stattdessen, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, die Zentrifugations-Filtration durchgeführt werden. Dabei wird die Dispersion mit einer definierten Menge Wasser verdünnt (Verhältnis 1:4) und die entsprechende Menge im Filterröhrchen frei gelassen. Bei der Zentrifugation wird dann der Wasserüberschuss durch den Membranfilter gedrückt und die Dispersion gereinigt. Der Fortschritt der Dialyse wurde mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie überprüft. Dazu werden 100 mL Dispersion mit 500 µL deuteriertem H_2O verdünnt und auf einem Bruker DRX Avance300 Spektrometer bei 298.3 K mit H_2O-Signalunterdrückung gemessen.

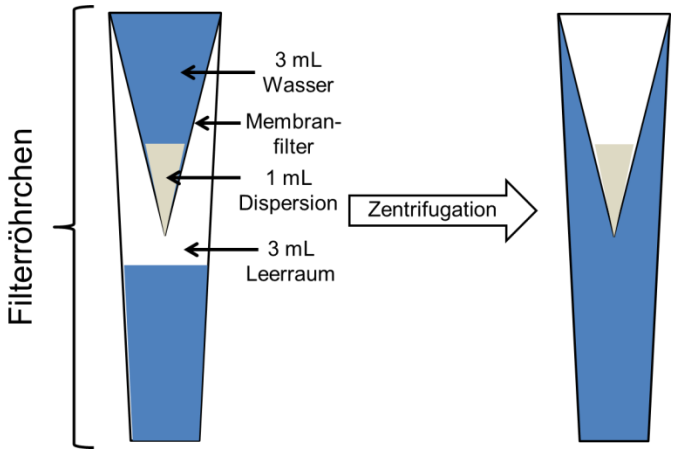


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Zentrifugations-Filtration.

3.8.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Zur Probenvorbereitung wurden 30 mg Analysesubstanz in 0.56 mL deuteriertem Lösemittel gelöst und in ein Probenröhrchen gefüllt.

Die ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und ^{31}P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX Avance300 Spektrometer bei 298.3 K in deuterierten Lösemitteln aufgenommen. Die verwendeten Lösemittel sowie die Messfrequenzen sind bei den jeweiligen Spektren mit aufgeführt. Die verbleibenden Protonen- bzw. Kohlenstoff-Signale der Lösemittel wurden als Referenzsignale gemäß der Literatur [314] gesetzt. Bei der ^{31}P-NMR-Spektroskopie wurde 85%ige Orthophosphorsäure als externer Standard verwendet und auf 0 ppm kalibriert.

Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde das Programm MestReNova (Version: 6.0.3-5604 Mestrelab Research S. L.) verwendet. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben. Die aufgelösten Multipletts sind nach 1. Ordnung analysiert, wobei die Kopplungskonstanten aus den ^{1}H-NMR-Spektren entnommen werden. Dabei erfolgt bei nicht aufgelösten Spektren die Angabe der chemischen Verschiebung als Bereich. Multiplizitäten: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, dt = Duplett von Tripletts.

3.8.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

Die Messung erfolgte an einem FTIR-Spektrometer, Spektrum BX (Perkin Elmer) in einem Bereich von: $\tilde{\nu}$ = 400–4000 cm^{-1}. Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden 5 mg Substanz zwischen zwei NaCl-Kristallplättchen getropft (für flüssige Proben) bzw. mit 130 mg KBr zu einem KBr-Pressling verarbeitet (feste Proben).

Die Intensitäten der Schwingungen bei den angegeben Wellenzahlen sind wie folgt abgekürzt: s = stark, m = mittelstark, w = weniger stark.

3.8.5 Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (MALDI-TOF MS)

Das Massenspektrum (MS) der organischen Verbindungen wurde mittels MALDI unter Verwendung eines Bruker-Daltonics Reflex-TOF Spektrometers erhalten. Dabei wurde

ein Stickstofflaser (337 nm, 3–5 ns Puls) sowie eine Beschleunigungsspannung von 15–35 kV eingesetzt. Als Trägermatrix wurde Dithranol verwendet.

3.8.6 CMC-Bestimmung über isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)

Die kritische Mizellbildungskonzentration wurde über isotherme Titrationskalorimetrie (CSC 4200, Calorimetry Science Corporation) bestimmt. Dazu wurde eine 0.1 M Lösung der synthetisierten Surfmere RPO_3H_2 und RPO_4H_2 hergestellt. Dabei wurden die Surfmere mit 1.5 Äquivalenten NaOH (bzgl. der Stoffmenge an OH-Gruppen) umgesetzt. Anschließend wurden 250 µL der Surfmer-Lösung zu 1.3 mL Wasser (mit äquivalentem NaOH Gehalt) in die Messzelle titriert. Das Titrationsvolumen pro Titrationsschritt betrug dabei 5 µL mit einer Ruhezeit von 300 s (um den Gleichgewichtszustand einzustellen). Während der gesamten Messung wurde die Temperatur auf 25 °C gehalten und die Änderung gegen die Referenzzelle (1.3 mL Wasser) gemessen.

Die CMC wurde aus Abbildung 3.3 bestimmt, in der die freigesetzte Wärme in Abhängigkeit der Surfmer-Konzentration dargestellt ist.

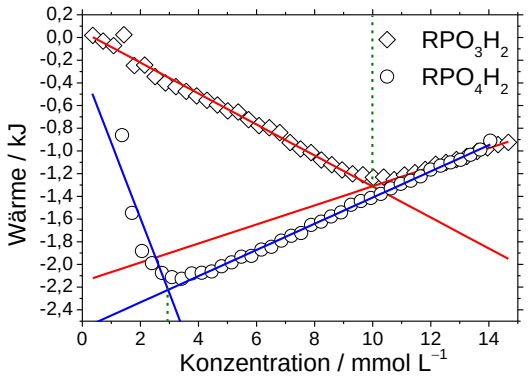


Abbildung 3.3. Wärme gegen Surfmer-Konzentration (Kreis: RPO_4H_2; Raute: RPO_3H_2; rote und blaue Linien stellen Regressionsgeraden der jeweiligen Linearen Bereiche dar; grüne gestrichelte zeigen die ermittelten CMC Werte).

Es lässt sich erkennen (vgl. Theorie-Abschnitt 1.2.1), dass die Kurve im Betrag aufgrund der mizellaren Auflösungsenthalpie ansteigt, bis am Scheitelpunkt die CMC erreicht ist und anschließend wieder abnimmt. Zur CMC-Bestimmung wurde für die Bereiche links und rechts des Scheitelpunkts jeweils eine lineare Regression durchgeführt. Anschließend wurde der Schnittpunkt der Regressionsgeraden berechnet, dessen x-Wert der CMC entspricht. Die linke Regressionsgerade mit negativer Steigung m_1 ist durch Gleichung (3.2) gegeben:

$$y_1 = m_1 x + c_1 \tag{3.2}$$

Die rechte Regressionsgerade mit positiver Steigung m_2 kann mit Gleichung (3.3) beschrieben werden:

$$y_2 = m_2 x + c_2 \tag{3.3}$$

Der Schnittpunkt der Geraden y_1 und y_2 (und somit die CMC) kann durch Gleichsetzung bestimmt werden, woraus für die CMC Gleichung (3.6) resultiert:

$$y_1 = y_2 \tag{3.4}$$

$$m_1 x + c_1 = m_2 x + c_2 \tag{3.5}$$

$$x = \frac{c_2 - c_1}{m_1 - m_2} \tag{3.6}$$

3.8.7 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikelgröße wurde mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung unter Verwendung eines Teilchengrößenmessgerätes (Nicomp Model 380, PSS, Santa Barbara, CA), bei einem festen Detektionswinkel von 90° bestimmt. Die erhaltenen Dispersionen wurden dazu 1:10000 verdünnt und 4 mL in einer Küvette (Kartell, Polystyrol, Italien) gemessen. Als Partikeldurchmesser wurde das Zahlenmittel angegeben.

3.8.8 Bestimmung des Feststoffgehalts von Latexdispersionen

Der Feststoffgehalt der Dispersionen wurde durch Gefriertrocknung (24 h, Vakuum) von Aliquoten (1.5 mL, Dreifachbestimmung) und anschließendem Auswiegen ermittelt.

3.8.9 Bestimmung der Oberflächenladung von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln

Zur Bestimmung der Ladung pro Partikeloberfläche wurde mit Hilfe eines Partikelladungsdetektors (Particle Charge Detector: Mütek PCD-04, BTG Mütek GmbH) eine potentiometrische Titration (702SM Titrino, Metrohm Deutschland GmbH) mit einem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten durchgeführt. Dazu wurden 10 mL einer 0.1 gewichtsprozentigen Dispersion mit einer Maßlösung (10^{-3} N) des positiv geladenen Elektrolyten Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PolyDADMAC, M = 40000–100000 g mol^{-1}, Mütek Analytik) titriert (Dreifachbestimmung). Die Titration von phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Partikeln wurde bei zwei unterschiedlichen pH-Werten (pH = 7.4 und 11.0) durchgeführt.

Die Ladung pro Masseneinheit des Polymers [m] wurde mit Hilfe von Gleichung (3.7) berechnet:

$$\frac{Ladung}{[m]} = \frac{V c_N N_A}{m_L} \tag{3.7}$$

V entspricht dem verbrauchten Volumen an Titrationslösung, c_N der Normalität der Maßlösung, N_A der Avogadro-Konstanten und m_L der Masse der titrierten Latexnanopartikel. Daraus lässt sich die Ladung pro Partikel, berechnen:

$$\frac{Ladung}{Partikel} = \frac{V c_N N_A}{m_L} \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi D^3}{8} \tag{3.8}$$

Wobei ρ der Dichte der Latexnanopartikel (näherungsweise als Dichte von Polystyrol angenommen: $1.045 \cdot 10^6$ g m^{-3}) und D dem Durchmesser der Nanopartikel (Hydrodynamischer Durchmesser ermittelt aus DLS-Messungen) entspricht. Gleichung (3.8) lässt sich zu Gleichung (3.9) umformen, woraus sich die Ladungsdichte, also die Ladung pro Oberflächeneinheit [A], ergibt:

$$\frac{Ladung}{[A]} = \frac{V c_N N_A}{m_L} \cdot \frac{\rho \pi D}{6} \tag{3.9}$$

Um die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Flächeneinheit zu bestimmen, muss bei phophonat- und phosphatfunktionalisierten Nanopartikeln der erhaltene Wert bei pH 11 (vollständig deprotonierte Gruppen) halbiert werden, da eine PO_3^{2-}- bzw. eine PO_4^{2-}-Gruppe durch zwei einfach positiv geladene Einheiten (*N*,*N*-Dimethylpyrrolidonium) des PolyDADMACs kompensiert wird.

3.8.10 Messungen des Zeta-Potentials (ζ) von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln und Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikeln

Das Zeta-Potential der oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel sowie der synthetisierten Hybridpartikel wurde an einem ZetaSizer Nano-Z (Malvern Instruments, Southborough, Boston, MA) gemessen (Dreifachbestimmung). Dazu wurden die Latexpartikel 1:10000 und die Hybridpartikel 1:1000 mit einer 1 mM KCl-Lösung verdünnt.

3.8.11 Messungen der spezifischen Oberfläche von oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikeln und Metalloxid/Polymer-Hybridpartikeln

Die spezifische Oberfläche der vermessenen Partikel wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen (Autosorb MP1, Quantachrome), d.h. der Adsorption und Desorption von Stickstoffmolekülen an der zu analysierenden Oberfläche, bestimmt. Dazu wurden 30 mg gefriergetrockneter Probe 48 h bei 60 °C im Probenröhrchen entgast und anschließend die N_2-Sorption bei konstanter Temperatur (77 K) gemessen.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte nach der Fünf-Punkte-Methode des Brunauer–Emmett–Teller- (BET-)Konzepts im Messbereich von p/p_0 = 0.05–0.35. Die BET-Formel wird in Gleichung (3.10) dargestellt.

$$\frac{p/p_0}{V_\alpha(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\cdot\frac{p}{p_0} \tag{3.10}$$

V_α entspricht dem adsorbierten Gasvolumen (bei Relativdruck p/p_0), V_m dem Gasvolumen einer adsorbierten Monolage, p_0 dem Sättigungsdampfdruck (1020 mbar bei 77 K) und C der BET-Konstante (Maß für die Adsorptionsenergie der Physisorption). Durch Auftragung von $(p/p_0)/V_\alpha(1-p/p_0)$ gegen p/p_0 ergibt sich aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt die spezifische Oberfläche. Die Auswertung wurde mit dem Programm Autosorb (V 1.56, Quantachrome Instruments) durchgeführt.

3.8.12 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit einer Thermowaage (Mettler Toledo ThermoSTAR TGA/SDTA 851) unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25–1000 °C und einer Heizrate von 10 °C min^{-1} durchgeführt.

3.8.13 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung der hergestellten Hybridpartikel bzw. der reinen Metalloxide wurde an gefriergetrockneten Proben mit einem Röntgendiffraktometer (Philips PW 1820) durchgeführt, der monochromatische $Cu_{K\alpha}$ Strahlung (λ = 1.5418 Å, 40 -kV, 30 mA, 5 s, $\Delta\theta$ = 0.02) verwendet. Proben, die kalziniert (z.B. nach der TGA) worden sind, wurden im Transmissionsmodus auf einem Huber (Bildplatten-Guinier, camera 670, $Cu_{K\alpha}$) analysiert. Dazu wurde das Pulver in einen Polymerfilm eingebettet (Mylar X-Ray Film).

Die Kristallitgröße L_{hkl}, oder genauer die Größe der kohärent streuenden Ebenen, wurde durch Anwenden der Scherrer-Gleichung (3.11) berechnet, mit der Annahme, dass Peak-Verbreiterung ausschließlich auf die Größe der Kristallitgröße zurückzuführen ist.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \tag{3.11}$$

K entspricht dem Formfaktor (wird als 0.9 angenommen), λ der Wellenlänge des gestreuten Lichtes ($\lambda_{CuK\alpha}$) und $\beta_{1/2}$ der Halbwertsbreite des Reflexes (Peak-Breite bei halber Peak-Höhe gemessen im Bogenmaß). Die Halbwertsbreite wurde durch Kurvenanpassung mit einer Lorentz-Funktion (Cauchy-Lorentz-Verteilung) erhalten (Origin 8.5.1G SR2, OriginLab Corporation).

Die Fehler ΔL_{hkl} wurden mit Gleichung (3.12) berechnet, wobei die fehlerbehafteten Größen $\Delta\beta_{1/2}$ und $\Delta\theta$ aus der Kurvenanpassung von Origin entnommen wurden. Bei dieser Fehlerrechnung wurden ausschließlich die Fehler in Betracht gezogen, die auf der Kurvenanpassung beruhen.

$$\Delta L_{hkl} = -\frac{K\lambda}{(\beta_{1/2})^2\cos\theta}\Delta\beta_{1/2} - \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\sin\theta}\Delta\theta \tag{3.12}$$

Die berechneten Kristallitengrößen (L_{hkl}) sowie deren Fehler (ΔL_{hkl}) sind in Anhang 6.3 aufgeführt.

3.8.14 Messung von Photolumineszenz-Emissions- und Anregungs-Spektren

Die Photolumineszenz-Emission (PL) und –Anregung (PLE) wurden auf einem Plattenleser (Tecan Infinite M1000, Modus: Auslesung von oben) gemessen. Dazu wurden Verdünnungen (1 Gew.% Feststoffgehalt) der Dispersionen von Zinkoxid-Hybridnanopartikeln bzw. von Zinkoxid-Kolloiden hergestellt. Die Messungen wurden entweder in einer Quarz-Küvette (Helma) oder in einer 96 Well-Platte (Helma) durchgeführt.

3.8.15 Messung der Magnetisierung von Fe_3O_4-Hybridnanopartikeln

Die Messungen der Magnetisierung von Fe_3O_4-Hybridnanopartikeln wurde von Prof. [redacted] durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (SQUID = **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice). Dazu wurden 5 mg gefriergetrockneter Probe in einer Gelatinekapsel versiegelt und in einem Probenhalter mit einem geringen magnetischen Moment gemessen. Die Magnetisierungskurven wurden bei jedem Feldstärkewert im Magneten (supraleitender Zustand) gemessen. Die

temperaturabhängigen Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 4–300 K bei einem konstanten Magnetfeld von 150 Oe mit einem Temperaturgradienten von 2 K min^{-1}. Die SQUID-Signale spiegeln annähernd das Verhalten eines Punktdipols wider und wurden gegen Platin als Referenz gemessen.

3.8.16 Elektronenmikroskopie

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Proben 1:10000 (oberflächenfunktionalisierte Partikel) bzw. 1:1000 (Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel oder reine Metalloxid-Kolloide) verdünnt und 5 µL auf den Probenträger aufgetropft.

Rasterelektronenmikroskopie (REM): Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Feldemissionsmikroskop (Leo Gemini 1530, Carl Zeiss AG)) mit einer Extraktor-Spannung von 0.7 V erhalten. Als Probenträger dient ein Silicium-Wafer (5 x 5 mm).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kombiniert mit Elementanalyse (Element Mapping) wurden an einem Hitachi SU8000 mit einem Spektrometer (Bruker AXS) und einer Arbeitsspannung von 5 kV aufgenommen.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): TEM-Aufnahmen, Elektronenbeugung, Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mit einem FEI Tecnai F20 Mikroskop von Dr. I. Lieberwirth oder K. Kirchhoff durchgeführt. Die Elementanalyse des Phosphors wurde mit der Drei-Fenster-Methode durchgeführt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie oberflächenfunktionalisierte Polystyrolnanopartikel zur Herstellung von Metallchalkogenid/Polymer-Hybridnanopartikeln eingesetzt werden können. Dazu wurden zunächst phosphonsäure- und phosphorsäurefunktionalisierte Surfmere synthetisiert, die anschließend bei der Miniemulsionspolymerisation von Styrol verwendet wurden. Die Surfmere dienten dabei zugleich zur Stabilisierung und als Comonomer. Die oberflächenfunktionalisierten Polystyrolnanopartikel wurden anschließend als Trägerpartikel für die Kristallisation von Metalloxiden eingesetzt. Dabei wurden Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel mit einer „himbeerartigen" Morphologie erhalten. Um die vielseitige Modifizierbarkeit der phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikel zu demonstrieren, wurden Cer-, Eisen- sowie Zinkoxid auf der Partikeloberfläche kristallisiert. Dazu wurden sowohl wässrige als auch alkoholische Metalloxid-Präkursorlösungen eingesetzt. Die synthetisierten Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel wurden detailliert mit REM, TEM und PXRD analysiert. Die Untersuchung des Kristallisationsmechanismus hatte erwiesen, dass die komplexierten Metallkationen auf der Partikeloberfläche als Nukleationszentren wirkten und die Zutropfrate des Fällungsreagenz entscheidend für die Oberflächenkristallisation ist. Durch Mischungsexperimente von Metalloxidnanopartikeln und den oberflächenfunktionalisierten Polymerpartikeln konnte die Hybridpartikelbildung über Heterokoagulation ausgeschlossen werden. Außerdem wurde festgestellt, dass die Polarität der funktionellen Gruppe über die Stärke der Komplexierung der Metalloxid-Präkursor bestimmt. Darüber hinaus wurde ein Modell zur Erklärung der kolloidalen Stabilisierung der Metalloxid/Polymer-Hybridsysteme aufgestellt und ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen Zeta-Potential und der Oberflächenbedeckung der Polymerpartikel durch Metalloxid gefunden. Mit der Methode der Oberflächenkristallisation konnten frühe Stadien der Nukleation auf der Partikeloberfläche fixiert werden. Weiterhin wurden die individuellen physikalisch-chemischen Eigenschaften der hergestellten Metalloxid/Polymer-Hybridnanopartikel untersucht. Dabei zeigten die CeO_2/Polymer-Hybridpartikel eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der photokatalytischen Oxidation von Rhodamin B, die als Modellreaktion durchgeführt wurde. Des Weiteren wurde die Magnetisierung der Magnetit/Polymer-Hybridpartikel gemessen. Die Fe_3O_4-Hybridpartikelsysteme wiesen eine vergleichbare Sättigungsmagnetisierung auf. Die Zinkoxid/Polymer-Hybridsysteme zeigten eine starke Lumineszenz im sichtbaren Bereich bei Anregung mit UV-Licht. Die Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel, die mit den phosphonat- oder phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden, zeigten keine signifikanten Unterschiede in ihren physikochemischen Eigenschaften. Im Allgemeinen lässt sich schlussfolgern, dass sowohl Phosphonat- als auch Phosphatgruppen gleichermaßen für die Oberflächenkristallisation von Metalloxiden geeignet sind. Die Zinkoxid/Polymer-Hybridsysteme stellen eine Ausnahme dar. Die Verwendung der phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikel führte zur Entstehung einer Zinkhydroxidphase, die neben der Zinkoxidphase gebildet wurde. Aufgrund dessen zeigten die

ZnO/RPO_3H_2-Hybridpartikel eine geringere Lumineszenz im sichtbaren Bereich als die ZnO/RPO_4H_2-Hybridsysteme.

Die Erkenntnisse, die bei der Oberflächenkristallisation von Metalloxiden gewonnen wurden, konnten erfolgreich auf Cadmiumsulfid übertragen werden. Dabei konnte Cadmiumsulfid auf der Oberfläche von phosphonatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln kristallisiert werden. Mit Hilfe des RPO_3H_2-Surfmers konnten phosphonatfunktionalisierte Polystyrolpartikel mit superparamagnetischem Kern synthetisiert werden, die zur Herstellung von multifunktionalen CdS/Polymer-Hybridpartikeln mit Magnetitkern verwendet wurden. Die Kristallphase und die Oberflächenbedeckung der multifunktionalen Hybridsysteme wurden mit den CdS/Polymer-Hybridsystemen ohne magnetischen Kern verglichen. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass in beiden Fällen Cadmiumsulfid in der Greenockit-Modifikation gebildet wurde. Die multifunktionalen CdS/Polymer-Hybridpartikel mit superparamagnetischem Kern konnten sowohl mit einem optischen als auch einem magnetischen Stimulus angeregt werden.

Die Möglichkeit, sowohl Metallsulfide als auch Metalloxide auf der Oberfläche phosphonatfunktionalisierter Polymerpartikel in kristalliner Form bilden zu können, spricht dafür, dass das Ziel, Partikelsysteme zu entwickeln, welche vielfältig mit unterschiedlichen Metallchalkogeniden modifiziert werden können, erreicht wurde. Für materialwissenschaftliche Anwendungen kann die katalytische Aktivität der CeO_2- und CdS-Hybridsysteme mit weiteren Reaktionen wie z.B. der photokatalytischen Spaltung von Wasser oder der Carboxylierung von Alkoholen oder Alkanen untersucht werden. Weiterhin ist es denkbar, dass die lumineszenten sowie die superparamagnetischen Hybridpartikel (CdS, ZnO, Fe_3O_4) potentiell für biomedizinische Anwendungen geeignet sind. Die magnetischen Hybridsysteme könnten als Kontrastmittel für die Bildgebung mittels MRT verwendet werden. Die lumineszenten Hybridsysteme eignen sich eventuell zur Untersuchung der Partikelaufnahme von Zellen mit Hilfe eines Laser-Scanning-Fluoreszenzmikroskops. Dafür müssten die Metallchalkogenid/Polymer-Hybridpartikel mit einem bioinerten Polymer beschichtet werden, um die Hybridsysteme biokompatibel zu machen, da für z.B. die direkte Exposition von ZnO gegenüber Zellen eine zytotoxische Wirkung berichtet wurde.[315] Die zytotoxische Wirkung von ZnO kann jedoch auch zur Herstellung von antibakteriellen Beschichtungen basierend auf ZnO/Polymer-Hybridpartikeln positiv genutzt werden.

In einem weiteren Abschnitt wurde die Synthese von CO_2-schaltbaren Polystyrolpartikeln unter Verwendung eines carboxylfunktionalisierten Surfmers vorgestellt. Die synthetisierten Polymerpartikel konnten mittels Zentrifugations-Filtration auf einfache Weise aufgereinigt werden. Im Anschluss wurde die Koagulation der Polymerpartikel durch das Einleiten von CO_2 demonstriert. Die koagulierten Partikel konnten anschließend isoliert, aufkonzentriert und unter Zugabe von Ammoniak wieder redispergiert werden, wodurch Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 30 Gew.% erzeugt werden konnten.

Die auf diese Weise hergestellten Polymerpartikel könnten in Anstrichfarben und Lacken Verwendung finden, da durch den Einsatz des Surfmers die Partikel schnell aufgereinigt werden können und kein störendes Tensid in der Dispersion vorhanden ist. Die Möglichkeit, die Dispersion mit CO_2 zu koagulieren, ermöglicht es, die Partikel trocken

zu transportieren, wodurch Transportkosten eingespart werden können. In Anbetracht dieser potentiellen Vorteile wäre die Untersuchung des Einbaus von organischen Farbstoffen oder anorganischen Farbpigmenten in die Polymermatrix lohnenswert.

5. Summary

The aim of this thesis was the design of colloidally stable polymer/inorganic hybrid nanoparticles comprised of a polymeric core and a metal chalcogenide corona, the latter one being formed *in situ* on the functionalized polymer surface. The polymeric particles were obtained by miniemulsion co-polymerization of styrene with a surface-active functional comonomer (surfmer), which contains a phosphonate or a phosphate moiety and is able to act simultaneously as a surfactant and as a monomer. The phosphonate and phosphate surfmers were specifically synthesized to increase the colloidal stability by incorporating the surfactant in the particle shell during the miniemulsion polymerization process. This led to the formation of functionalized latex particles with a narrow size distribution. The application of surfmers implies also an easy and simple dispersion purification and sample treatment. The surface functionalized latex particles were used as polymeric carriers for the formation of metal chalcogenide nanocrystals on their surface, which led to colloidally stable dispersions of the polymer/inorganic hybrid particles.

In Section 2.4, the formation of metal oxide/polymer hybrid nanoparticles is shown. The metal oxide formation occurred at the surface of the functionalized latex particles by mixing an aliquot of the latex dispersion with the metal oxide precursor solution. After a sufficient complexation time of the precursor, the crystallization was induced by addition of a precipitating agent at a certain dropping rate. This rate is crucial to control the supersaturation level and drive effectively the crystallization to the particle surface.

The chemistry of the complexating group on the surface was found to be crucial in the metal oxide formation. No significant difference between particles prepared with phosphate and phosphonate surfmers could be observed, but mainly bulk crystallization occurred in the presence of sulfate groups. A “Pickering-like” model for the stabilization of the hybrid particles in which the formed metal oxide nanoparticles act as stabilizers of the hybrid particles was proposed.

The versatility of the method was shown by preparing hybrid particles containing oxides of three different metals: cerium, iron, and zinc. Taken as a model case, the photodegradation of rhodamine B demonstrated that particles containing CeO_2 are effective as catalysts. A strong magnetization was found for the iron oxide/polymer hybrid particles, which presented a superparamagnetic behavior above a blocking temperature around 225 K. For the case of samples prepared from Fe(III) precursors, the investigation on crystal formation leads to the observation of immobilized post critical iron oxide nuclei at the particle surface. Particles with crystalline ZnO nanocrystals at the surface showed a very intense photoluminescence band in the yellow visible range (575–580 nm, 2.14–2.16 eV). The formation of crystalline metal oxides was successful in both aqueous and alcoholic media, which implies that the approach is not limited at the systems shown here, but it can be extended to a wide range of metal oxides and further metal chalcogenides.

Based on the fundamental results obtained by the surface crystallization of metal oxides, the system was extended to cadmium sulfide in Section 2.5. For this purpose, supporting polymer magnetoresponsive nanoparticles were produced by a modified miniemulsion polymerization process: a first miniemulsion containing the core monomer (styrene) and a phosphonate-functionalized surface-active monomer is mixed with a second miniemulsion containing magnetite nanoparticles capped with oleic acid and the same surface-active monomer. The chalcogenide formation occurred in the same manner as described for metal oxides. Using magnetoresponsive polymer carrier particles multifunctional cadmium sulfide/magnetite/polymer nanoparticles with diameter < 200 nm could be produced. The prepared materials had a total inorganic content of up to 80 wt%, as estimated from thermogravimetric analysis. As a consequence of the CdS nanocrystals present on the surface, the hybrid particles showed an intense photoluminescence in the orange visible range with a maximum at 620 nm (2.00 eV). In parallel, the encapsulated magnetite originates a superparamagnetic behavior without a recognizable blocking temperature and a high saturation magnetization. Section 2.5 demonstrates how different inorganic systems can be used for the creation of hybrid particle systems that respond to multiple stimuli, such as light, a magnetic field, or both at the same time.

In a third section the preparation of carboxylfunctionalized, CO_2-switchable nanoparticles by a surfmer-assisted miniemulsion polymerization is reported. The polystyrene nanoparticles were prepared using a carboxyl-functionalized surface-active monomer. The obtained latex dispersion had a high solid content and could be easily purified by centrifugation dialysis with membrane filters. The particles had a diameter of about 100 nm. The coagulation of a colloidally stable particle system could be induced at molecular level by bubbling CO_2 to form *in situ* carbonic acid, which protonates the carboxylate groups covalently bound to the polystyrene particle surface. The process could be reversed by ultrasonic treatment with an ultrasound tip (low solid contents) or by the addition of ammonia and subsequent homogenization in an ultrasound bath (high solid contents). The reversibility of the coagulation/redispersion was demonstrated by DLS and zeta potential measurements.

6. Anhang

In diesem Abschnitt werden ergänzende Informationen gezeigt, die für das Verständnis der Versuche und der Interpretation der Ergebnisse von geringer Relevanz sind.

6.1 Ölsäurestabilisierte Magnetitpartikel

In Abbildung 6.1 wird die TEM-Aufnahme sowie das korrespondierende Röntgendiffraktogramm der 11 nm großen ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikel dargestellt. Die Größe der Partikel beträgt 11 nm (gemessen am TEM und berechnet aus dem Röntgendiffraktogramm).

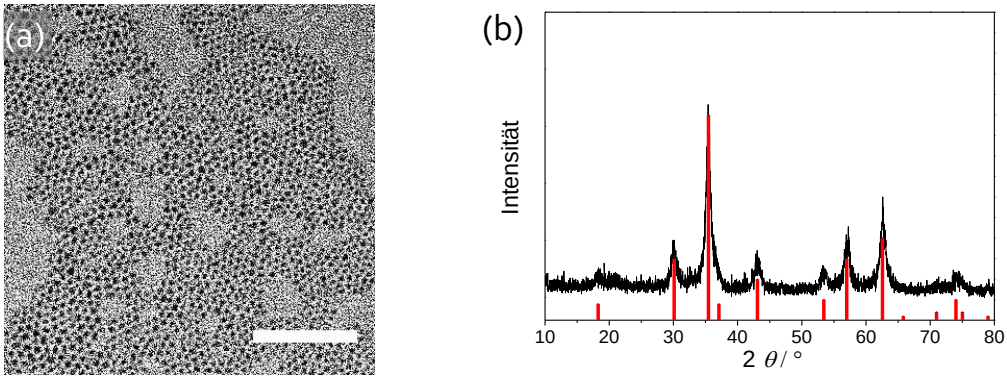


Abbildung 6.1. TEM-Aufnahme (a) und Röntgendiffraktogramm (b) der ölsäurestabilisierten Magnetitnanopartikel. Die vertikalen Linien (rot) indizieren die Position und die relative Intensität von Fe_3O_4 (Magnetit, JCPDS Nr. 19-0629) aus der JCPDS-Datenbank.

6.2 TGA-Kurven

In Abbildung 6.2 wird die TGA-Messung der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel, die mit phosphonat-und phosphatfunktionalisierten Polystyrolpartikeln hergestellt wurden, dargestellt.

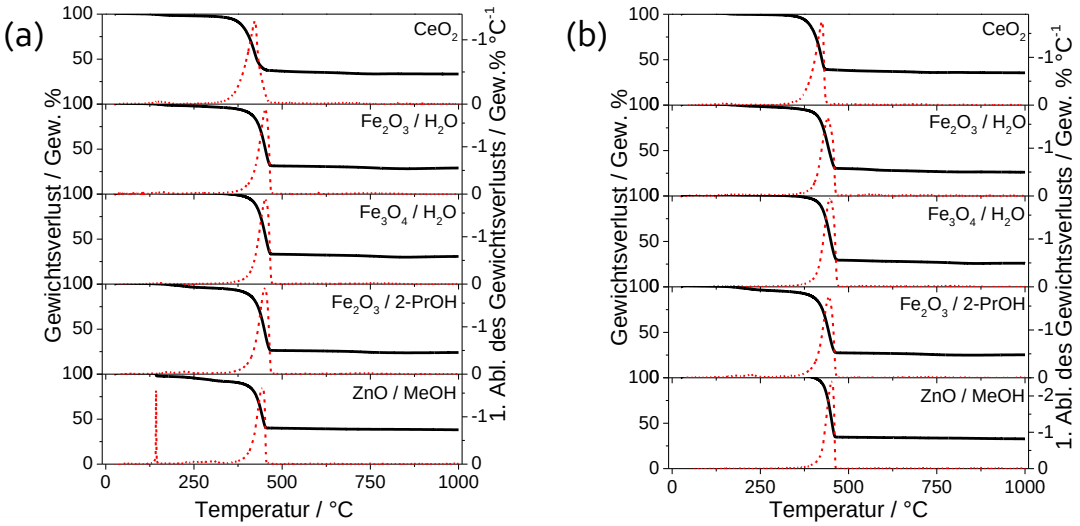


Abbildung 6.2. Kurven der thermogravimetrischen Analyse (schwarze Linien) und die entsprechenden Ableitungen (rote Linien) der Metalloxid/Polymer-Hybridpartikel, die mit phosphonat- (a) und phosphatfunktionalisierten (b) Polystyrolpartikeln hergestellt wurden.

6.3 PXRD-Kurvenanpassung und berechnete Fehler

In Tabelle 6.1 werden die ermittelten Fehler aus der Kurvenanpassung der entsprechenden *hkl*-Signale aufgelistet. Des Weiteren werden die berechneten Kristallitgrößen (L_{hkl}) sowie deren Fehler (ΔL_{hkl}) festgehalten. Die Werte wurden aus Kurvenanpassungsfunktionen (Abbildung 6.3) der entsprechenden *hkl*-Signale erhalten, die mit dem Programm Origin 8.5.1G SR2, OriginLab Corporation gefittet wurden.

Tabelle 6.1. Ausgewählte (hkl)-Ebene zur Berechnung der Kristallitgröße, Fehler der Halbwertsbreite $\Delta\beta$, Fehler des Winkels θ, Kritstallitgröße L_{hkl} sowie Fehler der Kristallitgröße ΔL_{hkl}.

	R-PO_3H_2					R-PO_4H_2				
	hkl	$\Delta\beta$ / rad	$\Delta\theta$ / rad	L_{hkl} / nm	ΔL_{hkl} / nm	***hkl***	$\Delta\beta$ / rad	$\Delta\theta$ / rad	L / nm	ΔL_{hkl} / nm
CeO2	111	$9.25\cdot10^{-04}$	$7.61\cdot10^{-05}$	3.5	0.1	111	$1.26\cdot10^{-03}$	$1.24\cdot10^{-04}$	3.2	0.1
	220	$1.24\cdot10^{-03}$	$1.19\cdot10^{-04}$	3.1	0.1	220	$2.09\cdot10^{-03}$	$1.90\cdot10^{-04}$	2.9	0.1
Fe_3O_4	311	$2.47\cdot10^{-04}$	$3.52\cdot10^{-05}$	10.6	0.2	311	$4.00\cdot10^{-04}$	$4.48\cdot10^{-05}$	10.5	0.3
	440	$6.40\cdot10^{-04}$	$7.73\cdot10^{-05}$	9.7	0.4	440	$7.83\cdot10^{-04}$	$7.86\cdot10^{-05}$	9.6	0.4
ZnO	101	$6.12\cdot10^{-04}$	$5.15\cdot10^{-05}$	10.5	0.5	101	$2.67\cdot10^{-04}$	$2.82\cdot10^{-05}$	9.1	0.2
	100	$5.98\cdot10^{-04}$	$6.06\cdot10^{-05}$	11.5	0.6	100	$3.73\cdot10^{-04}$	$3.62\cdot10^{-05}$	10.3	0.3

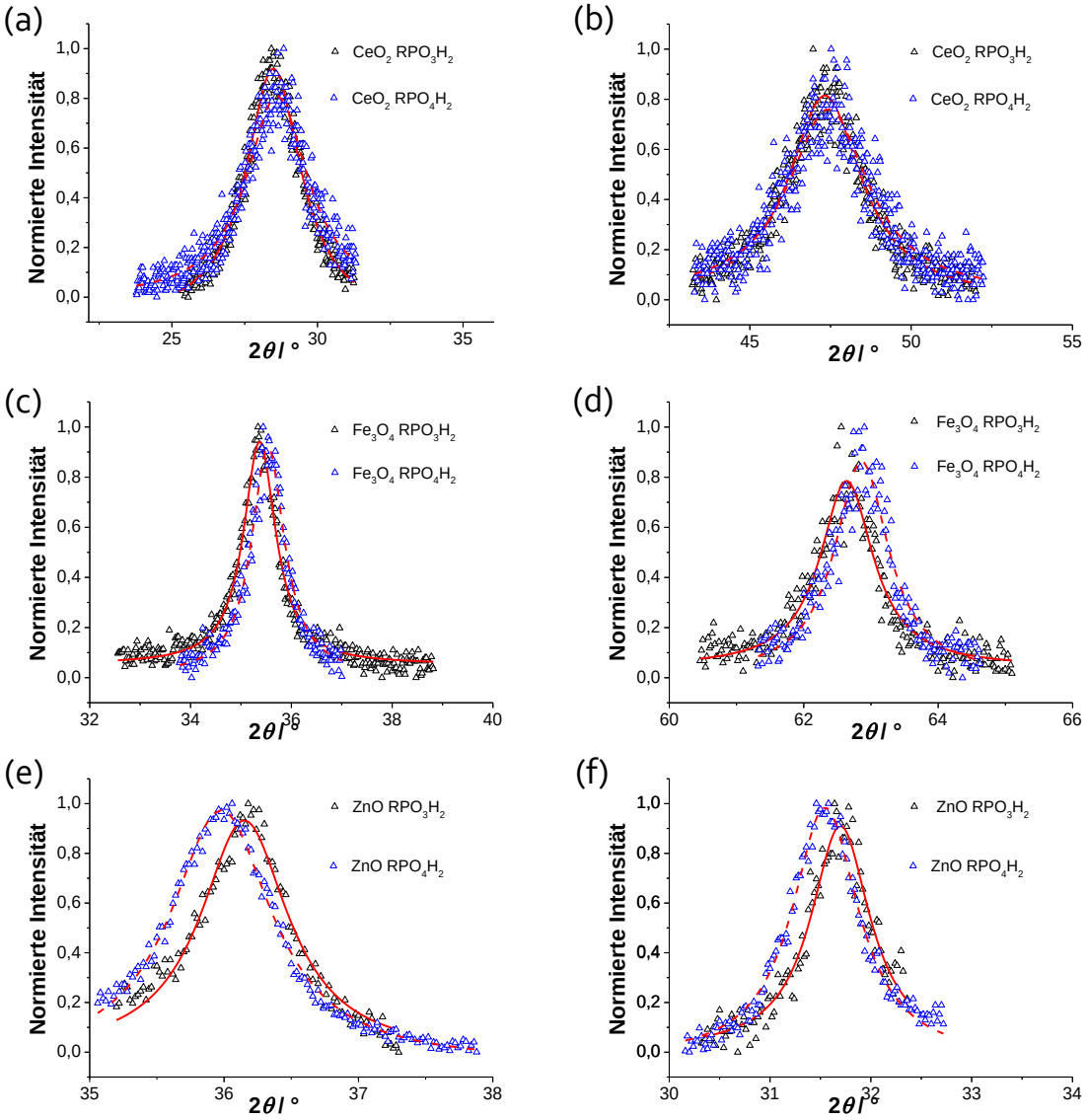


Abbildung 6.3. Normierte PXRD-Signale, die zur Berechnung der Größe der kohärent streuenden Netzgitterebenen L_{hkl} ausgewertet wurden: (a) CeO_2 (111), (b) CeO_2 (220), (c) Fe_3O_4 (311), (d) Fe_3O_4 (440), (e) ZnO (101), (f) ZnO (100). Die Symbole entsprechen den experimentell erhaltenen Daten. Die rote Kurve stellt dabei die Kurvenanpassungsfunktion (Lorentz-Verteilung) dar.

6.4 Materialien

In Tabelle 6.2 werden die verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 6.2. Chemikalien, die für die durchgeführten Versuche eingesetzt wurden.

Chemikalie	Beschreibung und Reinheit	Hersteller
11-Aminoundecansäure	97%	Aldrich
11-Bromoundecan-1-ol	purum, ≥ 99.0%	Fluka
2,2'-Azobis-2-methylbutyronitrile	-	Wako
2-Propanol	CHROMASOLV® Plus, für HPLC, 99.9%	Sigma Aldrich
Acetonitril	CHROMASOLV® Plus, für HPLC, ≥ 99.9%	Sigma Aldrich
Aliquat® 336	-	Henkel
Ammoniaklösung (konzentriert)	28% NH_3 in H_2O, ≥99.99%	Sigma Aldrich
$CdOAc)_2 \cdot 2H_2O$	purum p.a., ≥98.0%	Sigma Aldrich
Deuteriertes Chloroform	≥ 99.96%	Aldrich
Deuteriertes Methanol	≥ 99.96%	Aldrich
Deuteriumoxid	Standard, ≥ 99.98%	Sigma Aldrich
Dichlormethan	CHROMASOLV® Plus, für HPLC, ≥ 99.8%	Sigma Aldrich
Diethylchlorophosphat	97.0%%	Sigma Aldrich
Ethanol	ACS reagent, ≥99.5%, absolut	Sigma Aldrich
Ethylacetat	CHROMASOLV® Plus, für HPLC, ≥ 99.8%	Sigma Aldrich
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., ≥ 99%	Sigma Aldrich
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 99.999%	Aldrich
$Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$	ACS reagent, ≥ 99.0%	Sigma Aldrich
Hexadecan	≥ 99.0%	Sigma Aldrich
Kaliummethacrylat	99.5%	Alfa Chemistry
KOH	≥85%, Plättchen	Sigma Aldrich
$K_2S_2O_8$	puriss. p.a., ACS reagent, ≥ 99.0%	Fluka
Methacrylsäurechlorid	purum, dist.,≥ 97.0% GC	Fluka
Methanol	CHROMASOLV® Plus, für HPLC, ≥ 99.9%	Sigma Aldrich
$MgSO_4$	Wasserfrei, ≥ 99.5%	Sigma Aldrich
NaCl	BioXtra, ≥ 99.5%)	Sigma Aldrich
Na_2CO_3	99.5%	Deutero
$Na(HCO_3)$	für HPLC, ≥ 99.0%	Fluka
$Na(HSO_4)$	purum, wasserfrei, ~ 95.0%	Fluka
NaOH	ACS reagent, ≥97.0%, Plättchen	Sigma Aldrich
$Na_2S \cdot 9H_2O$	≥99.9%	Sigma Aldrich
Ölsäure	58%	Riedel-de Haën,
n-Hexan	CHROMASOLV®, für HPLC, ≥ 97.0% (GC)	Sigma Aldrich
n-Octan	≥99.0%	Sigma Aldrich
Rhodamin B	Farbstofgehalt 97%	Aldrich
Salzsäure (konzentriert)	p.a., 37%	Sigma Aldrich
Styrol	≥ 99.0%	Sigma Aldrich
Triethylamin	≥ 99.0%	Sigma Aldrich
Trimethylsilylbromid	purum, ≥ 97.0%	Fluka
Triethylphosphit	98%	Aldrich
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	≥ 99.0%	Sigma Aldrich
$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	puriss. p.a., ACS reagent, ≥ 99.0%	Sigma Aldrich

7. Abkürzungsverzeichnis und Symbole

Abkürzungen

AHS	Äußere Helmholtzschicht
Aliquat336	Handelsname der Firma Henkel; Hauptbestandteil: Methyltrioctylammoniumchlorid
Äq.	Äquivalente
ATRP	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (engl. atom transfer radical polymerization)
BODIPY	Borondipyrromethen
COOH	Carboxyl-
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
DADMAC	Diallyldimethylammoniumchlorid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	*N,N*-Dimethylformamid
engl.	Englisch
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. *fast fourier transform)*
FG	Funktionelle Gruppe
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
Gew.%	Gewichtsprozent
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
IHS	Innere Helmholtzschicht
KE	Komplexierungseffizient
LB	Leitungsband
lat.	Lateinisch
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorptions-Ionisation
MeOD	Deuteriertes Methanol (D4)
MeOH	Methanol
min.	Mindestens
MO	Metalloxid
Mrd.	Milliarden
MS	Massenspektrometrie
$N(Et)_3$	Triethylamin
NMR	Magnetische Kernspinresonanzspektroskopie
Norm.	Normiert
O/W	Öl-in-Wasser; oder Öl-Wasser
p.A.	Reinheitsstufe „für die Analyse“ (lat. *pro analysi*)
PCD	Partikelladungsdetektor (engl. *particle charge detector*)
PEO	Polyethylenoxid (in der Pharmazie Polyethylengylcol genannt)
PL	Photolumineszenz-Emission
PLE	Photolumineszenz-Anregung (engl. *photoluminescence excitation*)
PP	Polymerpartikel
PS	Polystyrol
PXRD	Pulver-Röntgenbeugung (engl. *powder X-ray diffraction*)
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Retentionsfaktor
RhB	Rhodamin B
RCOOH	*N*-Methacyloyl-11-amino-undecansäure
RPO_3H_2	11-(Methacryloyloxy)-undecylphosphonsäure
RPO_4H_2	11-(Methacryloyloxy)-undecyl-phosphorsäure
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl. ***s**odium **d**odecyl **s**ulfate*)
SE	Sekundärelektronen
SQUID	Supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (engl. ***s**uperconducting **qu**antum **i**nterference **d**evice*).
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMSBr	Trimethylsilylbromid

TOF	Laufzeitverfahren (engl. *time of flight*)
UV	Ultraviolett
V59	2,2′-Azobis-(2-methylbutyronitril)
VB	Valenzband
VIS	Sichtbares Licht (engl. *visible*)
W/O	Wasser-in-Öl; oder Wasser-Öl
X-ray	Röntgenstahlung
XRD	Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*)

Symbole

Lateinische Symbole

A	Fläche
A_0	Anpassungsparameter in Gleichung (2.23)
$A_{ØMO}$	Querschnittsfläche der Metalloxidpartikel
c	Konzentration
d	Netzebenenabstand
c_{MO}	Metalloxidgehalt in Gewichtsprozent
G	Gibbs-Energie
g	Gramm
ΔG_j	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG_j^*	Aktivierungsenthalpie der Keimbildung. Wird in der Dissertation vereinfacht als kritische Nukleationsenthalpie bezeichnet.
h	Stunde
h	Planck'sches Wirkungsquantum
J	Nukleationsrate
K	Konstante des Massenwirkungsgesetzes; Formfaktor (Gleichung (1.64)); oder Anisotropiekonstante
k_B	Boltzmann-Konstante (1.38×10^{-23} J K^{-1}
K_s	Säurekonstante
L	Liter
$L_{A_nB_m}$	Löslichkeitsprodukt des Stoffes A_nB_m
$L_{av.}$	Durchschnittliche Kristallitgröße
L_{hkl}	Größe der kohärent streuenden Ebenen oder vereinfacht Kristallitgröße
ΔL_{hkl}	Fehler der Kristallitgröße
L_ρ	Ladungsdichte
pK_s	Dekadischer Logarithmus der Säurekonstanten
M	Molarität (mol L^{-1})
M	Molare Masse oder Magnetisierung
min	Minute
mL	Milliliter
n	Stoffmenge
N_A	Avogadro-Konstante
ppm	„Teile von einer Million" (engl. *parts per million*)
R	Ideale Gaskonstante
r	Radius
r^*	Kritischer Nukleationsradius
r_{MO}	Radius der Metalloxidpartikel
r_{PP}	Radius der Polymerpartikel
S	Sättigungsgrad
s	Sekunde
S_m	Spezifische Oberfläche
T	Temperatur
U min^{-1}	Umdrehungen pro Minute

Griechische Symbole

$\beta_{1/2}$	Peak-Breite bei halber Peak-Höhe gemessen im Bogenmaß
δ	Chemische Verschiebung
γ	Grenzflächenspannung oder Landé-Faktor
λ	Wellenlänge
$\lambda_{det.}$	Wellenlänge, die detektiert wird
$\lambda_{ex.}$	Anregungswellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl = reziproke Wellenlänge
μ_B	Bohr'sches Magneton (9.27×10^{-24} J T^{-1})
σ	Standardabweichung
ζ	Zeta-Potential

8. Literatur

(1) P. Fratzl, H. S. Gupta, E. P. Paschalis, P. Roschger, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2115-2123.
(2) S. Mann, *Biomineralization: principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press, Incorporated, **2001**.
(3) J. Wilkins, B. J. Schoville, K. S. Brown, M. Chazan, *Science* **2012**, *338*, 942-946.
(4) H. P. Degischer, S. Lüftl, *Leichtbau*, Wiley, **2012**.
(5) S. Sepeur, *Nanotechnologie: Gundlagen und Anwendungen. Farbe und Lack Edition*, Vincentz Network, **2008**.
(6) R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmalem, A. Salant, U. Banin, *Nano Letters* **2008**, *8*, 637-641.
(7) C. Xu, B. Wang, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4216-4217.
(8) J. Kim, Y. Lee, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4996-4997.
(9) E. J. Henderson, A. J. Shuhendler, P. Prasad, V. Baumann, F. Maier-Flaig, D. O. Faulkner, U. Lemmer, X. Y. Wu, G. A. Ozin, *Small* **2011**, *7*, 2507-2516.
(10) R. Munoz-Espi, Y. Mastai, S. Gross, K. Landfester, *CrystEngComm* **2013**.
(11) A. M. van Herk, K. Landfester, *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini)emulsion Polymerization*, Springer, **2010**.
(12) H. S. Cho, Z. Y. Dong, G. M. Pauletti, J. M. Zhang, H. Xu, H. C. Gu, L. M. Wang, R. C. Ewing, C. Huth, F. Wang, D. L. Shi, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5398-5404.
(13) F. Wagner, H.J. Rieckenberg, M. Glaubrecht, H. Jaeger, H. Wolfram v. Hentig, H. Körner, M. Otto, G. Ronge, *Neue deutsche Biographie,* **1972**, *Band 9*, 452-453.
(14) S. Neufeldt, *Chronologie Chemie*, Wiley, **2012**.
(15) A. M. van Herk, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, Wiley, **2008**.
(16) D. C. Blackley, *Emulsion Polymerisation: Theory and Practice*, Applied Science Publishers, **1975**.
(17) F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, *Emulsion Polymerization,* **1955**, *Auflage XII*.
(18) R. G. Gilbert, *Emulsion polymerization: a mechanistic approach*, Academic Press, **1995**.
(19) P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, J. Wiley, **1997**.
(20) M. Antonietti, K. Tauer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 207-219.
(21) J. M. Asua, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 1025-1041.
(22) C. S. Chern, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443-486.
(23) E. Ruckenstein, *Polymer Synthesis / Polymer Catalysis* **1997**, *127*, 1-58.
(24) Q. Wang, S. K. Fu, T. Y. Yu, *Progress in Polymer Science* **1994**, *19*, 703-753.
(25) J. Ugelstad, M. S. Elaasser, J. W. Vanderho, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **1973**, *11*, 503-513.
(26) C. P. Hauser, D. T. Thielemann, M. Adlung, C. Wickleder, P. W. Roesky, C. K. Weiss, K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 286-296.
(27) N. Vogel, U. Ziener, A. Manzke, A. Plettl, P. Ziemann, J. Biskupek, C. K. Weiss, K. Landfester, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 459-472.
(28) K. Landfester, C. K. Weiss, in *Modern Techniques for Nano- and Microreactors/-Reactions, Vol. 229* (Ed.: F. Caruso), Springer-Verlag, Berlin, **2010**, pp. 1-49.
(29) C. Wohnhaas, A. Turshatov, V. Mailander, S. Lorenz, S. Baluschev, T. Miteva, K. Landfester, *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11*, 772-778.
(30) J. F. Gadberry, R. Otterson, R. M. Hill, G. Bognolo, R. R. Thomas, in *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing Ltd, **2007**, pp. 153-235.
(31) R. Arshady, A. Guyot, K. Tauer, D .B. Priddy, D. C. Sherrington, J. Lin, *Polymer Synthesis* **1994**, *Springer Berlin / Heidelberg*, 43.
(32) H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6034-6041.
(33) A. Guyot, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, *1*, 580-586.
(34) A. Guyot, K. Tauer, J. M. Asua, S. Van Es, C. Gauthier, A. C. Hellgren, D. C. Sherrington, A. Montoya-Goni, M. Sjoberg, O. Sindt, F. Vidal, M. Unzue, H. Schoonbrood, E. Shipper, P. Lacroix-Desmazes, *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 57-66.
(35) Schaum an der Wasserfront, *SPIEGEL-Verlag* **1960**, *27*.
(36) F. Ganachaud, G. Mouterde, T. Delair, A. Elaissari, C. Pichot, *Polymers for Advanced Technologies* **1995**, *6*, 480-488.
(37) C. Pichot, *Polymers for Advanced Technologies* **1995**, *6*, 427-434.
(38) E. M. Coen, R. A. Lyons, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5128-5135.
(39) A. Musyanovych, R. Rossmanith, C. Tontsch, K. Landfester, *Langmuir* **2007**, *23*, 5367-5376.
(40) K. Landfester, *Colloid Chemistry Ii* **2003**, *227*, 75-123.
(41) H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag Berlin, **2002**.

(42) H. G. Elias, *Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe*, Hüthig & Wepf, **1971**.
(43) T. G. Mason, J. N. Wilking, K. Meleson, C. B. Chang, S. M. Graves, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18*, R635.
(44) J. Claverie, M. T. Charreyre, C. Pichot, *Polymers in Dispersed Media I: International Conference on Polymers in Dispersed Media*, John Wiley & Sons, **2000**.
(45) L. L. Hecht, C. Wagner, K. Landfester, H. P. Schuchmann, *Langmuir* **2011**, *27*, 2279-2285.
(46) M. Antonietti, K. Landfester, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 689-757.
(47) K. Landfester, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 896-936.
(48) D. Schaeffel, R. H. Staff, H.-J. Butt, K. Landfester, D. Crespy, K. Koynov, *Nano Letters* **2012**, *12*, 6012-6017.
(49) H. Schubert, *Emulgiertechnik, Vol. 1. Auflage*, Behr's Verlag, Hamburg, **2005**.
(50) H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle*, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, **1999**.
(51) I. K.-u. W. E. V. (IKW), *Nachhaltigkeit in der Wasch–, Pflege– und Reinigungsmittelbranche* **2011**, *Druckerei Rindt GmbH & Co. KG in Fulda*.
(52) H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley, **2003**.
(53) G. Wagner, *Waschmittel, Vol. 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2005**.
(54) D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, John Wiley & Sons, **2005**.
(55) J. García-Antón, J. L. Guiñón, *Colloids and Surfaces* **1991**, *61*, 137-145.
(56) E. Fuguet, C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch, *Analytica Chimica Acta* **2005**, *548*, 95-100.
(57) I. Mukherjee, S. P. Moulik, A. K. Rakshit, *Journal of Colloid and Interface Science*.
(58) B. Farhadieh, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1973**, *62*, 1685-1688.
(59) K. Khougaz, Z. Gao, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6341-6346.
(60) P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry: Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan*, Marcel Dekker, **1997**.
(61) E. D. Goddard, N. J. Turro, P. L. Kuo, K. P. Ananthapadmanabhan, *Langmuir* **1985**, *1*, 352-355.
(62) D. Yu, F. Huang, H. Xu, *Analytical Methods* **2012**, *4*, 47-49.
(63) P. Taboada, V. Mosquera, D. Attwood, Z. Yang, C. Booth, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 2625-2627.
(64) B. H. Robinson, *Self-Assembly*, Ios PressInc, **2003**.
(65) D. Merino-Garcia, S. Andersen, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (Eds.: O. Mullins, E. Sheu, A. Hammami, A. Marshall), Springer New York, **2007**, pp. 329-352.
(66) A. Findlay, G. M. Dyson, E. D. Bergmann, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 2506-2516.
(67) G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, **1999**.
(68) C. D. Herzfeldt, J. Kreuter, *Grundlagen Der Arzneiformenlehre*, Springer, **1999**.
(69) U. S. Philadelphia, *Remington: The Science and Practice of Pharmacy*, Lippincott Williams & Wilkins, **2005**.
(70) J. C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience*, World Scientific, **2010**.
(71) R. Baumstark, M. Schwartz, *Dispersionen für Bautenfarben*, Vincentz, **2001**.
(72) E. Kientz, Y. Holl, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, *78*, 255-270.
(73) G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, **2004**.
(74) G. W. Ceska, *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18*, 2493-2499.
(75) V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Landfester, M. R. Lorenz, V. Mailänder, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 2440-2449.
(76) F. Stoffelbach, L. Tibiletti, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7850-7856.
(77) S. E. Shim, Y. Shin, J. W. Jun, K. Lee, H. Jung, S. Choe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7994-8000.
(78) A. Samakande, R. D. Sanderson, P. C. Hartmann, *Synthetic Communications* **2007**, *37*, 3861-3872.
(79) A. M. dos Santos, T. Le Bris, C. Graillat, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2009**, *42*, 946-956.
(80) M. Sedlak, K. Tauer, *Synlett* **2004**, 299-300.
(81) T. R. Aslamazova, K. Tauer, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *300*, 260-267.
(82) R. Arshady, A. Guyot, *Functional polymer colloids & microparticles*, Citus, **2002**.
(83) A. Musyanovych, H. J. P. Adler, *Langmuir* **2003**, *19*, 9619-9624.
(84) R. I. Fleychuk, A. M. Kohut, O. I. Hevus, S. Voronov, *Macromolecular Symposia* **2004**, *210*, 85-92.
(85) I. Hevus, Z. Pikh, *Macromolecular Symposia* **2007**, *254*, 103-108.
(86) F. Stoffelbach, N. Griffete, C. Bui, B. Charleux, *Chemical Communications* **2008**, 4807-4809.
(87) W. W. Li, K. Min, K. Matyjaszewski, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6387-6392.
(88) W. W. Li, K. Matyjaszewski, K. Albrecht, M. Moller, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8228-8233.
(89) W. W. Li, J. A. Yoon, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7823-7825.

(90) A. F. Mingotaud, M. Kramer, C. Mingotaud, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2007**, *263*, 39-47.
(91) R. G. Bistline, A. J. Stirton, J. K. Weil, W. S. Port, *Journal of the American Oil Chemists Society* **1956**, *33*, 44-45.
(92) J. Clayden, N. Greeves, P. Wothers, S. Warren, *Organic Chemistry*, OUP Oxford, **2000**.
(93) B. W. Greene, D. P. Sheetz, T. D. Filer, *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, *32*, 90-&.
(94) S. A. Chen, H. S. Chang, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1985**, *23*, 2615-2630.
(95) C. P. Palmer, K. T. Tellman, *Journal of Microcolumn Separations* **1999**, *11*, 185-191.
(96) J. Ross, A. I. Gebhart, J. F. Gerecht, *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 1275-1278.
(97) S. L. Tsaur, R. M. Fitch, *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *115*, 450-462.
(98) A. Montoya-Goni, D. C. Sherrington, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, *Polymer* **1999**, *40*, 1359-1366.
(99) A. Pich, S. Datta, A. Musyanovych, H. J. P. Adler, L. Engelbrecht, *Polymer* **2005**, *46*, 1323-1330.
(100) L. Caillier, E. T. de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Geribaldi, F. Guittard, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332*, 201-207.
(101) M. Herold, H. Brunner, G. E. M. Tovar, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 770-778.
(102) H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzue, O. J. Beck, J. M. Asua, A. M. Goni, D. C. Sherrington, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6024-6033.
(103) M. Abe, K. Tsubone, T. Koike, K. Tsuchiya, T. Ohkubo, H. Sakai, *Langmuir* **2006**, *22*, 8293-8297.
(104) H. Matahwa, J. B. McLeary, R. D. Sanderson, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 427-442.
(105) R. Sauer, P. Froimowicz, K. Schöller, J. M. Cramer, S. Ritz, V. Mailänder, K. Landfester, *Chemistry-a European Journal* **2012**, *18*, 5201-5212.
(106) R. Sauer, A. Turshatov, S. Baluschev, K. Landfester, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3787-3796.
(107) X. F. Yang, L. Y. Liu, W. T. Yang, *Polymer* **2012**, *53*, 2190-2196.
(108) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1184-1201.
(109) E. M. Rosenbauer, K. Landfester, A. Musyanovych, *Langmuir* **2009**, *25*, 12084-12091.
(110) S. U. Pickering, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, *91*, 2001-2021.
(111) B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 3007-3016.
(112) T. R. Briggs, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry-Us* **1921**, *13*, 1008-1010.
(113) P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *Journal of the American Chemical Society* **1923**, *45*, 2780-2788.
(114) B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, *18*, 1270-1273.
(115) W. C. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **1919**, *41*, 940-946.
(116) M. F. Haase, D. O. Grigoriev, H. Möhwald, D. G. Shchukin, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2429-2435.
(117) N. C. Mougin, P. van Rijn, H. Park, A. H. E. Müller, A. Boker, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2470-2476.
(118) R. J. Epstein, *Human Molecular Biology: An Introduction to the Molecular Basis of Health and Disease*, Cambridge University Press, **2002**.
(119) J. W. Mullin, *Crystallization*, Elsevier Science, **2001**.
(120) G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, **2004**.
(121) H. P. Blume, G. W. Brümmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Kögel-Knabner, R. Kretzschmar, K. Stahr, B. M. Wilke, P. Schachtschabel, *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*, Spektrum Akademischer Verlag, **2010**.
(122) L. Addadi, D. Joester, N. F., S. Weiner, *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 980-987.
(123) L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 959-970.
(124) M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 996-+.
(125) Y. Politi, E. Klein, T. Arad, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, *306*, 1161-1164.
(126) S. Weiner, I. Sagi, L. Addadi, *Science* **2005**, *309*, 1027.
(127) K. Sangwal, *Additives and Crystallization Processes*, John Wiley, West Sussex, **2007**.
(128) G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, **2006**.
(129) S. W. Young, *Journal of the American Chemical Society* **1911**, *33*, 148-162.
(130) R. T. M. R. Berkeley, *Philosophical Magazine Series 6* **1912**, *24*, 254-268.
(131) J. D. Hunt, K. A. Jackson, *Journal of Applied Physics* **1966**, *37*, 254-257.
(132) A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, **2001**.
(133) A. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Elsevier Science, **2002**.
(134) K. A. Jackson, *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, John Wiley & Sons, **2010**.
(135) M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, T. Steinkopff, **1944**.
(136) A. W. Vere, *Crystal Growth: Principles and Progress*, Springer, **1988**.
(137) A.-W. Xu, Y. Ma, H. Cölfen, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 415-449.
(138) D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science* **2008**, *322*, 1819-1822.
(139) E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Science* **2009**, *323*, 1455-1458.

(140) F. C. Meldrum, R. P. Sear, *Science* **2008**, *322*, 1802-1803.
(141) D. Gebauer, H. Cölfen, *Nano Today* **2011**, *6*, 564-584.
(142) R. S. K. Lam, J. M. Charnock, A. Lennie, F. C. Meldrum, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1226-1236.
(143) R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, *Nat Commun* **2011**, *2*, 590.
(144) P. Raiteri, J. D. Gale, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 17623-17634.
(145) A. Dey, P. H. H. Bomans, F. A. Müller, J. Will, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Nat Mater* **2010**, *9*, 1010-1014.
(146) M. Kellermeier, R. Rosenberg, A. Moise, U. Anders, M. Przybylski, H. Cölfen, *Faraday Discussions* **2012**, *159*, 23-45.
(147) E. Baeuerlein, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
(148) S. Mann, *Biomineralization* Oxford University Press, Oxford, **2001**.
(149) E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. Sommerdijk, *Science* **2009**, *323*, 1555-1458.
(150) B. Grohe, J. O'Young, D. A. Ionescu, G. Lajoie, K. A. Rogers, M. Karttunen, H. A. Goldberg, G. K. Hunter, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14946-14951.
(151) A. N. Kofina, K. D. Demadis, P. G. Koutsoukos, *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 2705-2712.
(152) F. Van Antwerpen, D. W. Van Krevelen, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1972**, *10*, 2423-2435.
(153) R. Muñoz-Espí, Y. Qi, I. Lieberwirth, C. M. Gómez, G. Wegner, *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 118-129.
(154) V. Fischer, K. Landfester, R. Muñoz-Espí, *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 1880-1890.
(155) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5576-5591.
(156) M. Hajir, P. Dolcet, V. Fischer, J. Holzinger, K. Landfester, R. Munoz-Espi, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5622-5628.
(157) G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, **1981**.
(158) H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Ceramics International* **2005**, *31*, 795-802.
(159) B. Djuričić, S. Pickering, *Journal of the European Ceramic Society* **1999**, *19*, 1925-1934.
(160) M. Hirano, E. Kato, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 786-788.
(161) Ö. Tunusoğlu, R. Muñoz-Espí, Ü. Akbey, M. M. Demir, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *395*, 10-17.
(162) L. Gail, H. P. Hortig, *Reinraumtechnik*, Springer, **2004**.
(163) G. R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *205*, 117-128.
(164) J. J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brandner, H. J. Hofmann, P. Claus, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, *2*, 776-784.
(165) N. Horzum, R. Muñoz-Espí, G. Glasser, M. M. Demir, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 6338-6345.
(166) E. Riedel, *Anorganische Chemie*, "de" Gruyter, **2004**.
(167) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 ed., De Gruyter, Berlin, **2007**.
(168) A. Mantion, F. Gozzo, B. Schmitt, W. B. Stern, Y. Gerber, A. Y. Robin, K. M. Fromm, M. Painsi, A. Taubert, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12104-12110.
(169) E. Redel, P. Mirtchev, C. Huai, S. Petrov, G. A. Ozin, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2861-2869.
(170) M. Niederberger, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 793-800.
(171) E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik Für Ingenieure*, Springer London, Limited, **2007**.
(172) W. Demtröder, *Experimentalphysik 2*, Springer London, Limited, **2008**.
(173) K. Stierstadt, *Thermodynamik*, Springer, **2010**.
(174) G. Ambrožič, S. D. Škapin, M. Žigon, Z. C. Orel, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *346*, 317-323.
(175) V. B. Schwartz, F. Thétiot, S. Ritz, S. Pütz, L. Choritz, A. Lappas, R. Förch, K. Landfester, U. Jonas, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2376-2386.
(176) J.-W. Lo, W.-C. Lien, C.-A. Lin, J.-H. He, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1009-1014.
(177) R. S. Devan, R. A. Patil, J.-H. Lin, Y.-R. Ma, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 3326-3370.
(178) P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H. J. Choi, *Advanced Functional Materials* **2002**, *12*, 323-331.
(179) K. Westermark, H. Rensmo, H. Siegbahn, K. Keis, A. Hagfeldt, L. Ojamäe, P. Persson, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 10102-10107.
(180) M. L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 458-468.
(181) O. Lupan, T. Pauporté, T. Le Bahers, B. Viana, I. Ciofini, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3564-3572.
(182) K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2001**, *34*, 3097.
(183) H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, Springer, **1995**.
(184) B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A. V. Rodina, *physica status solidi (b)* **2004**, *241*, 231-260.

(185) R. Muñoz-Espí, G. Jeschke, I. Lieberwirth, C. M. Gómez, G. Wegner, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 697-707.
(186) J. J. Ramsden, M. Gratzel, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 919-933.
(187) J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, G. Piszczek, C. J. Murphy, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 5365-5370.
(188) Y. Chen, Z. Rosenzweig, *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 5132-5138.
(189) Y.-L. Lee, Y.-S. Lo, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 604-609.
(190) P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18737-18753.
(191) C.-H. Chang, Y.-L. Lee, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 053503-053503.
(192) K.-T. Yong, J. Qian, I. Roy, H. H. Lee, E. J. Bergey, K. M. Tramposch, S. He, M. T. Swihart, A. Maitra, P. N. Prasad, *Nano Letters* **2007**, *7*, 761-765.
(193) M. Hirschey, Y.-J. Han, G. Stucky, A. Butler, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2006**, *11*, 663-669.
(194) T. Watanabe, T. Takizawa, K. Honda, *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, *81*, 1845-1851.
(195) H. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, G. Zeng, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169*, 933-940.
(196) D. Jing, L. Guo, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11139-11145.
(197) N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, *Chemistry of Materials* **2007**, *20*, 110-117.
(198) O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508-516.
(199) R. H. Müller, R. Nitzsche, B. R. Paulke, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis.: Einführung in die Theorie - Praktische Meßdurchführung - Dateninterpretation*, Wiss. Verlag-Ges., **1996**.
(200) L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne R Ntgenbeugung: R Ntgendiffraktometrie F R Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker*, Teubner, **2009**.
(201) U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley, **2008**.
(202) *Archiv für mikroskopische Anatomie*, F. Cohen, **1873**.
(203) H. Plattner, J. Hentschel, *Zellbiologie*, Thieme, **2011**.
(204) E. S. Milko, O. W. Sperelup, I. L. Rabotnowa, *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie* **1966**, *6*, 297-301.
(205) K. Täufel, H. Ruttloff, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* **1957**, *106*, 301-304.
(206) R. A. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley, **2011**.
(207) F. Meder, T. Daberkow, L. Treccani, M. Wilhelm, M. Schowalter, A. Rosenauer, L. Mädler, K. Rezwan, *Acta Biomaterialia* **2012**, *8*, 1221-1229.
(208) H. Yuan, F. Yan, L. Ma, F. Wu, J. Zhuang, W. Yang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *11*, 2232-2236.
(209) D. Crespy, K. Landfester, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, *6*, 1132-1148.
(210) R. H. Garrett, C. M. Grisham, M. Sabat, *Biochemistry, 4th Edition (international Edition)*, Cengage Learning, **2009**.
(211) J. Jerosch, A. Bader, G. Uhr, *Knochen - Curasan-Taschenatlas spezial*, Thieme, **2002**.
(212) D. G. Ouimette, M. D. Coffey, *Phytopathology* **1988**, *78*, 1150-1155.
(213) D. I. Guest, G. Bompeix, *Australasian Plant Pathology* **1990**, *19*, 113-115.
(214) D. Guest, B. Grant, *Biological Reviews* **1991**, *66*, 159-187.
(215) G. D. Winter, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1960**, *87*, 875-882.
(216) C. S. Petty, *The American journal of medicine* **1958**, *24*, 467-470.
(217) T. R. Fukuto, R. L. Metcalf, M. Winton, *Journal of Economic Entomology* **1959**, *52*, 1121-1127.
(218) B. T. John, B. Deland, *United States Patent* **1998**.
(219) D. Price, L. K. Cunliffe, K. J. Bullett, T. R. Hull, G. J. Milnes, J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1101-1114.
(220) Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 565-574.
(221) N. Camper, C. J. Scott, M. E. Migaud, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 949-955.
(222) J.-P. Haelters, H. Couthon-Gourvès, A. Le Goff, G. Simon, B. Corbel, P.-A. Jaffrès, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6537-6543.
(223) M. Shepard, J. Comer, T. Young, J. Mcnatt, M. Espe, R. Ramsier, T. Robinson, L. Nelson, in *Silanes and Other Coupling Agents, Volume 3*, CRC Press, **2004**, pp. 225-239.
(224) A. Zeller, A. Musyanovych, M. Kappl, A. Ethirajan, M. Dass, D. Markova, M. Klapper, K. Landfester, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 2421-2428.
(225) K. Schöller, A. Ethirajan, A. Zeller, K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 1165-1175.
(226) A. Bentolila, I. Vlodavsky, R. Ishai-Michaeli, O. Kovalchuk, C. Haloun, A. J. Domb, *Journal of Medicinal Chemistry* **2000**, *43*, 2591-2600.
(227) N. A. Porter, V. H. T. Chang, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 4976-4981.
(228) A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chemical Reviews* **1981**, *81*, 415-430.

(229) A. Goldschmidt, H. J. Streitberger, *BASF Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz Network GmbH & C, **2002**.
(230) R. D. Chambers, R. Jaouhari, D. O'Hagan, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5101-5108.
(231) C. E. McKenna, J. Schmidhuser, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, *0*, 739-739.
(232) E. W. Flick, *Industrial Solvents Handbook, 5th Ed*, Noyes Data Corp., **1998**.
(233) C. M. Starks, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 195-199.
(234) J. Fickert, M. Makowski, M. Kappl, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6324-6332.
(235) V. Fischer, K. Landfester, R. Muñoz-Espí, *ACS Macro Letters* **2012**, 1371-1374.
(236) K. Landfester, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 4488-4507.
(237) R. Muñoz-Espí, C. K. Weiss, K. Landfester, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, *17*, 212-224.
(238) J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 2083-2134.
(239) Q. Zhang, W. J. Wang, Y. Y. Lu, B. G. Li, S. P. Zhu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6539-6545.
(240) Q. Zhang, G. Q. Yu, W. J. Wang, H. M. Yuan, B. G. Li, S. P. Zhu, *Langmuir* **2012**, *28*, 5940-5946.
(241) J. Pinaud, E. Kowal, M. Cunningham, P. Jessop, *ACS Macro Letters* **2012**, 1103-1107.
(242) X. Su, P. G. Jessop, M. F. Cunningham, *Macromolecules* **2012**, *45*, 666-670.
(243) C. I. Fowler, C. M. Muchemu, R. E. Miller, L. Phan, C. O'Neill, P. G. Jessop, M. F. Cunningham, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2501-2509.
(244) M. Mihara, P. Jessop, M. Cunningham, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3688-3693.
(245) Y. Zhao, K. Landfester, D. Crespy, *Soft Matter* **2012**, DOI: 10.1039/C1032SM26440D
(246) D. Han, X. Tong, O. Boissière, Y. Zhao, *ACS Macro Letters* **2011**, *1*, 57-61.
(247) D. J. Heldebrant, P. K. Koech, M. T. C. Ang, C. Liang, J. E. Rainbolt, C. R. Yonkera, P. G. Jessop, *Green Chemistry* **2010**, *12*, 713-721.
(248) P. G. Jessop, L. Kozycz, Z. G. Rahami, D. Schoenmakers, A. R. Boyd, D. Wechsler, A. M. Holland, *Green Chemistry* **2011**, *13*, 619-623.
(249) E. R. Moore, A. Lefevre, *Vol. 4,623,678* (Ed.: T. D. C. Company), The Dow Chemical Company, US, **1986**.
(250) V. Fischer, I. Lieberwirth, G. Jakob, K. Landfester, R. Muñoz-Espí, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 451-466.
(251) K. S. Suslick, *Science* **1990**, *247*, 1439-1445.
(252) E. B. Flint, K. S. Suslick, *Science* **1991**, *253*, 1397-1399.
(253) J. P. Chen, S. Patil, S. Seal, J. F. McGinnis, *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 142-150.
(254) N. H. Cho, T. C. Cheong, J. H. Min, J. H. Wu, S. J. Lee, D. Kim, J. S. Yang, S. Kim, Y. K. Kim, S. Y. Seong, *Nature Nanotechnology* **2011**, *6*, 675-682.
(255) M. J. Jin, D. H. Lee, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 1119-1122.
(256) C. Gonzato, M. Courty, P. Pasetto, K. Haupt, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 3947-3953.
(257) R. L. Liu, D. Q. Wu, S. H. Liu, K. Koynov, W. Knoll, Q. Li, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 4598-4601.
(258) S. Muhlig, A. Cunningham, S. Scheeler, C. Pacholski, T. Burgi, C. Rockstuhl, F. Lederer, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6586-6592.
(259) A. Khanal, Y. Inoue, M. Yada, K. Nakashima, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1534-1535.
(260) W. R. Zhao, J. L. Gu, L. X. Zhang, H. R. Chen, J. L. Shi, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8916-8917.
(261) T. Chen, P. J. Colver, S. A. F. Bon, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2286-2289.
(262) H. M. Xiong, Y. Xu, O. G. Ren, Y. Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7522-7523.
(263) M. Urban, A. Musyanovych, K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 961-970.
(264) G. L. Athens, R. M. Shayib, B. F. Chmelka, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 281-292.
(265) E. Kang, H. Jung, J. G. Park, S. Kwon, J. Shim, H. Sai, U. Wiesner, J. K. Kim, J. Lee, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1018-1025.
(266) S. Neyshtadt, J. P. Jahnke, R. J. Messinger, A. Rawal, T. S. Peretz, D. Huppert, B. F. Chmelka, G. L. Frey, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10119-10133.
(267) M. Agrawal, S. Gupta, A. Pich, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5343-5348.
(268) M. M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3808-3812.
(269) D. L. Shi, H. S. Cho, Y. Chen, H. Xu, H. C. Gu, J. Lian, W. Wang, G. K. Liu, C. Huth, L. M. Wang, R. C. Ewing, S. Budko, G. M. Pauletti, Z. Y. Dong, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2170-2173.
(270) A. Riedinger, M. P. Leal, S. R. Deka, C. George, I. R. Franchini, A. Falqui, R. Cingolani, T. Pellegrino, *Nano Letters* **2011**, *11*, 3136-3141.
(271) P. T. Hammond, *Materials Today* **2012**, *15*, 196-206.
(272) Z. Poon, J. B. Lee, S. W. Morton, P. T. Hammond, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2096-2103.

(273) M. Yoon, Y. Kim, J. Cho, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5417-5426.
(274) A. Rogach, A. Susha, F. Caruso, G. Sukhorukov, A. Kornowski, S. Kershaw, H. Möhwald, A. Eychmüller, H. Weller, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 333-337.
(275) H. Tamai, H. Yasuda, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *212*, 585-588.
(276) A. Ethirajan, K. Landfester, *Chemistry-a European Journal* **2010**, *16*, 9398-9412.
(277) A. Ethirajan, U. Ziener, K. Landfester, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 2218-2225.
(278) S. Schachschal, A. Pich, H. J. Adler, *Colloid and Polymer Science* **2007**, *285*, 1175-1180.
(279) Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 813-816.
(280) Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Drechsler, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1062-1069.
(281) M. Schrinner, F. Polzer, Y. Mei, Y. Lu, B. Haupt, M. Ballauff, A. Goldel, M. Drechsler, J. Preussner, U. Glatzel, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 1542-1547.
(282) M. Agrawal, A. Pich, N. E. Zafeiropoulos, S. Gupta, J. Pionteck, F. Simon, M. Stamm, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1845-1852.
(283) M. Agrawal, S. Gupta, A. Pich, N. E. Zafeiropoulos, J. Rubio-Retama, D. Jehnichen, M. Stamm, *Langmuir* **2010**, *26*, 17649-17655.
(284) M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, P. Simon, M. Stamm, *Langmuir* **2008**, *24*, 1013-1018.
(285) M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, P. Formanek, D. Jehnichen, M. Stamm, *Langmuir* **2010**, *26*, 526-532.
(286) Y. Lu, M. Hoffmann, R. S. Yelamanchili, A. Terrenoire, M. Schrinner, M. Drechsler, M. W. Moller, J. Breu, M. Ballauff, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 377-386.
(287) Y. Lu, T. Lunkenbein, J. Preussner, S. Proch, J. Breu, R. Kempe, M. Ballauff, *Langmuir* **2010**, *26*, 4176-4183.
(288) J. A. Balmer, O. O. Mykhaylyk, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, S. P. Armes, M. W. Murray, K. A. Murray, N. S. J. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2166-2168.
(289) J. A. Balmer, O. O. Mykhaylyk, S. P. Armes, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan, J. Gummel, M. W. Murray, K. A. Murray, N. S. J. Williams, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *133*, 826-837.
(290) O. A. Aly, M. I. Badawy, *Environment International* **1982**, *7*, 373-377.
(291) R. Cowart, F. Bonner, E. A. Epps, Jr., *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **1971**, *6*, 231-234.
(292) J. Hartmann-Schreier, in *RÖMPP Online - Version 3.21*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **2012**.
(293) M. Eagleson, *Concise Encyclopedia Chemistry*, Walter de Gruyter, **1994**.
(294) Y. Fan, G. Chen, D. Li, Y. Luo, N. Lock, A. P. Jensen, A. Mamakhel, J. Mi, S. B. Iversen, Q. Meng, B. B. Iversen, *International Journal of Photoenergy* **2012**, *2012*.
(295) P. Qu, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *129*, 257-268.
(296) P. Wilhelm, D. Stephan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *185*, 19-25.
(297) R. L. Rebodos, P. J. Vikesland, *Langmuir* **2010**, *26*, 16745-16753.
(298) X. Z. Wang, Z. B. Zhao, J. Y. Qu, Z. Y. Wang, J. S. Qiu, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 2863-2869.
(299) H. Hecht, E. Mollwo, *Solid State Communications* **1971**, *9*, 2167-&.
(300) R. Dingle, *Physical Review Letters* **1969**, *23*, 579-&.
(301) K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 7983-7990.
(302) E. G. Bylander, *Journal of Applied Physics* **1978**, *49*, 1188-1195.
(303) H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Journal of Crystal Growth* **1996**, *161*, 190-194.
(304) A. B. Djurisic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. G. Rao, W. K. Chan, H. T. Lui, C. Surya, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 856-864.
(305) D. S. Bohle, C. J. Spina, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12380-+.
(306) Y. S. Fu, X. W. Du, S. A. Kulinich, J. S. Qiu, W. J. Qin, R. Li, J. Sun, J. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 16029-16033.
(307) S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yanagida, Y. Watanabe, H. Kawazoe, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **1999**, *38*, 1534-1538.
(308) H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **2002**, *229*, 825-828.
(309) P. Podbršček, G. Dražić, A. Anžlovar, Z. C. Orel, *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*, 2105-2111.
(310) I. Grobelsek, B. Rabung, M. Quilitz, M. Veith, *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, *13*, 5103-5119.
(311) V. Fischer, M. B. Bannwarth, G. Jakob, K. Landfester, R. Muñoz-Espí, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 5999-6005.
(312) H. Xu, L. Cui, N. Tong, H. Gu, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15582-15583.
(313) D. G. Shaw, A. Maczynski, M. Goral, B. Wisniewska-Goclowska, A. Skrzecz, I. Owczarek, K. Blazej, M.-C. Haulait-Pirson, G. T. Hefter, Z. Maczynska, A. Szafranski, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, *34*, 1489-1553.
(314) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.

(315) H. Yin, P. S. Casey, M. J. McCall, M. Fenech, *Langmuir* **2010**, *26*, 15399-15408.

Danksagung

Gelöscht aus Datenschutzgründen

Lebenslauf

Gelöscht aus Datenschutzgründen

Veröffentlichungen

2013

Morphogenesis of Molybdenum Phosphates: Formation of Hollow Cages Driven by Organophosphate Mediated Self-Assembly of Nanoclusters

- *In Vorbereitung*

2013

Luminescent and Magnetoresponsive Multifunctional Chalcogenide/Polymer Hybrid Nanoparticles

- *The Journal of Physical Chemistry C* **2013** *117* (11), 5999-6005
- Viktor Fischer, Markus Benjamin Bannwarth, Gerhard Jakob, Katharina Landfester, Rafael Muñoz-Espí

2013

Metal Oxide/Polymer Hybrid Nanoparticles with Versatile Functionality Prepared by Controlled Surface Crystallization

- *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 451–466
- Viktor Fischer, Ingo Lieberwirth, Gerhard Jakob, Katharina Landfester, Rafael Muñoz-Espí

2012

Molecularly Controlled Coagulation of Carboxyl-Functionalized Nanoparticles Prepared by Surfactant-Free Miniemulsion Polymerization

- *ACS Macro Letters* **2012** *1* (12), 1371-1374
- Viktor Fischer, Katharina Landfester, Rafael Muñoz-Espí

2012

Sol–gel processes at the droplet interface: hydrous zirconia and hafnia nanocapsules by interfacial inorganic polycondensation

- *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 5622-5628.
- Myriam Hajir, Paolo Dolcet, Viktor Fischer, Julian Holzinger, Katharina Landfester, Rafael Muñoz-Espí

2011

Stabilization of Calcium Oxalate Metastable Phases by Oligo(l-glutamic acid): Effect of Peptide Chain Length

- *Crystal Growth & Design* **2011** *11* (5), 1880-1890
- Viktor Fischer, Katharina Landfester, Rafael Muñoz-Espí

2009

Conjugated Oligothienyl-Dendrimers Based on a Pyrazino[2,3-g]-quinoxaline Core.

- *Organic Letters* **2009** *11* (20), 4500-4503.
- Michael Mastalerz, Viktor Fischer, Chang-Qi Ma, René A. J. Janssen, and Peter Bäuerle

Ausland, Konferenzen und Posterbeiträge

06/2012

MACRO2012 World Polymer Congress (24 – 29 Juni)

- Virginia Tech in Blacksburg, VA USA
- Vortrag: *„Formation of Metal Oxide/Polymer Hybrid Particles"*

11/2011

Forschungsaufenthalt in Brasilien: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (01 – 29 November) – Prof. [redacted]

- Projekt Eulanest ELA 10/004
- *„Synthesis of Phosphorylated Glycerol for Formation of Flame Resistant Polyurethane Foams"*

06/2009

25 Jahre Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

- Viktor Fischer, Franziska Graff, Rafael Muñoz-Espí, Katharina Landfester
- Poster: *„Polymer-Assisted Strategies for Crystallization of Inorganic Nanostructures"*

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Januar 2010 bis Mai 2013 im Arbeitskreis Physikalische Chemie der Polymere bei Prof. Dr. [redacted] am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Mainz, 12.05.2013 _____

Viktor Fischer