

Viktor Rein

**Verwendung mizellarer Systeme zur Synthese  
von Metallphosphat-Nanocontainern und  
nanoporösen Metallnitriden**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Verwendung mizellarer Systeme zur Synthese  
von Metallphosphat-Nanocontainern und  
nanoporösen Metallnitriden





# Verwendung mizellarer Systeme zur Synthese von Metallphosphat-Nanocontainern und nanoporösen Metallnitriden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von Dipl.-Chem. Viktor Rein

aus

Karaganda, Kasachstan

Dekan: Prof. Dr. Reinhard Fischer

Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Korreferentin: Prof. Dr. Ute Schepers

Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.2018



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019  
Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2018

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung  
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile  
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)  
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier  
aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9946-6  
eISBN 978-3-7369-8946-7



Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2014 bis Januar 2018 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Claus Feldmann angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe dabei die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis in ihrer gültigen Fassung beachtet.





für Laura und Theo





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Tenside und Emulsionen . . . . .	5
2.2. Mikroemulsionen . . . . .	6
2.3. Flüssigkristalline Phasen . . . . .	8
<b>3. Analytische Methoden</b>	<b>9</b>
3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	9
3.2. Elektronenmikroskopie . . . . .	12
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	13
3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	14
3.2.3. Rastertransmissionselektronenmikroskopie . . . . .	15
3.2.4. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	17
3.2.5. Elektronenenergieverlustspektroskopie . . . . .	18
3.2.6. Feinbereichselektronenbeugung . . . . .	19
3.3. Absorptionsspektroskopie . . . . .	20
3.3.1. UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	20
3.3.2. <i>Fourier</i> -Transformations-Infrarot-Spektroskopie . . . . .	21
3.3.3. Photolumineszenzspektroskopie . . . . .	23
3.3.4. Kernresonanzspektroskopie . . . . .	25
3.4. Dynamische Lichtstreuung . . . . .	27
3.5. Zetapotential-Messungen . . . . .	28
3.6. Thermogravimetrie . . . . .	29
3.7. Sorptionsanalyse . . . . .	30
3.7.1. Volumetrische Sorptionsanalyse . . . . .	30
3.7.2. Gravimetrische Sorptionsanalyse . . . . .	32
3.8. Elementanalysen . . . . .	33
3.8.1. CHNS-Verbrennungsanalytik . . . . .	33
3.8.2. Sonstige Methoden . . . . .	33



3.9. <i>In vitro</i> Zelluntersuchungen . . . . .	35
3.9.1. MTT-Assay . . . . .	35
3.9.2. PI/FDA-Färbung (Lebend/Tot-Färbung) . . . . .	35
3.9.3. Antimykobakterieller Aktivitätsassay . . . . .	36
3.9.4. Mikroskopie . . . . .	36
<b>4. Metallmonododecylphosphat-Nanocontainer</b> . . . . .	<b>37</b>
4.1. Synthese von Metallmonododecylphosphat-Nanocontainern . . . . .	37
4.2. Stand der Literatur . . . . .	40
4.3. O/W-Mikroemulsionen mit Natriummonododecylphosphat und Toluol . . . . .	42
4.4. Zirkonylmonododecylphosphat/-hydrogenphosphat . . . . .	46
4.5. Einkapselung von Fluoreszenzfarbstoffen . . . . .	57
4.5.1. Coumarin 6 . . . . .	58
4.5.2. Lumogen Rot . . . . .	61
4.6. Einkapselung des Insektizids Cypermethrin . . . . .	69
4.7. Einkapselung des Zytostatikums Irinotecan . . . . .	73
4.8. Einkapselung von Antibiotika . . . . .	80
4.8.1. Clofazimin . . . . .	81
4.8.2. BTZ043 . . . . .	84
4.9. O/W-Mikroemulsionen mit $\alpha$ -Tocopherol . . . . .	88
4.10. Lanthanoidmonododecylphosphat/-phosphate . . . . .	95
4.11. Zusammenfassung . . . . .	104
<b>5. Poröse Zirkoniumphosphate</b> . . . . .	<b>107</b>
5.1. Stand der Literatur . . . . .	107
5.2. Synthese und Charakterisierung . . . . .	109
5.3. Zusammenfassung . . . . .	115
<b>6. Nanoporöses Magnesiumnitrid</b> . . . . .	<b>117</b>
6.1. Stand der Literatur . . . . .	117
6.2. Syntheseansatz und Charakterisierung des Intermediats . . . . .	119
6.3. Synthese und Charakterisierung . . . . .	124
6.4. Porosität und Gassorption . . . . .	129
6.5. Optische Eigenschaften . . . . .	132
6.6. Zusammenfassung . . . . .	135
<b>7. Poröse Übergangsmetallnitride durch Zersetzung von Alkylamiden</b> . . . . .	<b>137</b>
7.1. Stand der Literatur . . . . .	137
7.2. Syntheseansatz . . . . .	139



7.3. Chromnitrid . . . . .	142
7.4. Molybdänitrid . . . . .	145
7.5. Wolframnitrid . . . . .	151
7.6. Tantalnitrid . . . . .	155
7.7. Zusammenfassung . . . . .	159
<b>8. Experimentelle Methoden</b>	<b>161</b>
8.1. Spezielle Arbeitstechniken . . . . .	161
8.2. Aufreinigung und Synthese von Lösungsmitteln und Edukten . . . . .	163
8.3. Synthesevorschriften . . . . .	165
8.4. Verwendete Chemikalien . . . . .	169
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>171</b>
<b>10. Ausblick</b>	<b>175</b>
<b>A. Literatur</b>	<b>177</b>
<b>B. Abbildungsverzeichnis</b>	<b>189</b>
<b>C. Tabellenverzeichnis</b>	<b>199</b>
<b>D. Anhang</b>	<b>203</b>
D.1. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	203
D.2. Publikationen . . . . .	207
D.3. Konferenzen . . . . .	208
D.4. Lebenslauf . . . . .	209





# 1. Einleitung

Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften sind Tenside eine der häufigsten chemischen Verbindungsklassen, denen die meisten Menschen bewusst oder unbewusst in ihrem Alltag begegnen. Durch ihre amphiphile Molekülstruktur sind Tenside in der Lage, die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herabzusetzen und damit beispielsweise eine Mischung von Wasser und Öl zu ermöglichen. Diese Eigenschaft macht sie unverzichtbar für zahlreiche wichtige Prozesse und Produkte in Industrie, Haushalt, Medizin und Wissenschaft.<sup>[1,2]</sup> Abgesehen von der vermutlich bekanntesten Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln nehmen Tenside mittlerweile auch einen hohen Stellenwert in den Nanowissenschaften ein.<sup>[3,4]</sup> Der Grund dafür ist, dass Tenside im Allgemeinen das faszinierende Phänomen der Selbstorganisation zeigen, wodurch die Moleküle in Lösung ab bestimmten Konzentrationen Aggregate unterschiedlicher Geometrie (Mizellen, Stäbchen etc.) bilden können, deren Größe meist im Nanometerbereich liegen.<sup>[5,6]</sup> Diese Aggregate lassen sich beispielsweise als Nanoreaktoren für chemische Reaktionen verwenden, wodurch Größe und Geometrie der Aggregate auf die entstehenden Materialien übertragen werden können. Mikroemulsionen (sphärische Mizellen mit Durchmessern  $< 100$  nm),<sup>[7,8]</sup> und flüssigkristalline Phasen (anisotrope Tendisaggregate wie Röhren oder Schichten),<sup>[9,10]</sup> sind daher mittlerweile zu Standardtechniken der flüssigphasenbasierten Synthese von Nanomaterialien geworden.

Der Bedarf an Nanomaterialien für unterschiedlichste Anwendungsfelder, z. B. Katalyse, Optoelektronik oder Medizin, steigt in diesen Zeiten rasant an. Die Nanotechnologie, die nicht umsonst neben der Digitalisierung als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet wird, ist dabei längst zu einem politischen Begriff geworden, wie der „Aktionsplan Nanotechnologie 2020“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) verdeutlicht.<sup>[11]</sup> Die ungewöhnlich geringe Größe der Nanomaterialien, die per Definition in mindestens einer Dimension eine Ausdehnung im Bereich von 1 - 100 nm aufweisen, führt dazu, dass selbst für bereits bekannte Festkörper veränderte oder gar völlig neue Eigenschaften im Vergleich zum Volumenmaterial auftreten können.<sup>[12]</sup> Der Optimismus hinsichtlich des Potentials dieser Materialien ist sowohl in der Wissenschaft als auch in Industrie und Gesellschaft groß, und es wird erwartet, dass in Zukunft zahlreiche Bereiche des täglichen Lebens maßgeblich beeinflusst werden.



Die Synthese hochwertiger Nanomaterialien bedarf geeigneter Synthesestrategien, die einen weitgehenden Einfluss auf die Eigenschaften (z. B. Größe, Morphologie) ermöglichen. Nur so lassen sich maßgeschneiderte Materialien für spezifische Zielanwendungen erhalten. Insbesondere für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen stehen solche Strategien bisher jedoch nur in wenigen Fällen zur Verfügung.

Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung neuartiger bzw. bisher schwer zugänglicher Nanomaterialien unter Verwendung mizellarer Systeme. Im Fokus steht zudem die Entwicklung geeigneter Synthesestrategien, um Nanomaterialien mit gewünschten Eigenschaften und Funktionalitäten gezielt herstellen zu können. Um das hohe Potential mizellarer Systeme zu verdeutlichen, wurden bewusst zwei völlig unterschiedliche Substanzklassen gewählt, die verschiedene Anwendungsbereiche adressieren.

Ein Thema dieser Arbeit ist die geeignete Formulierung hochwirksamer, jedoch wasserunlöslicher Wirkstoffe, was ein sehr aktuelles Problem in der pharmazeutischen Wissenschaft und Industrie darstellt.<sup>[13]</sup> Der Anteil dieser Wirkstoffe nimmt infolge der Möglichkeiten der kombinatorischen Chemie und des Hochdurchsatz-Screenings immer weiter zu, während ihre medizinische Anwendung aufgrund der hohen Lipophilie und der damit verbundenen geringen Bioverfügbarkeit bisher meist scheitert.<sup>[14,15]</sup> Zahlreiche Trägersysteme wie beispielsweise Polymernanopartikel,<sup>[16]</sup> feste Lipidnanopartikel,<sup>[17]</sup> oder Liposome,<sup>[18]</sup> wurden daher in der Literatur untersucht, leiden jedoch häufig unter einer geringen chemischen Stabilität. Eines der wenigen daraus entstandenen, zugelassenen Produkte ist eine liposomale Formulierung des Zytostatikums Paclitaxel.<sup>[19]</sup> Es lässt sich somit zumindest feststellen, dass mizellare Systeme als Brücke zwischen hydrophilen und hydrophoben Substanzen in diesem Zusammenhang einen vielversprechenden Ansatz darstellen.

Anorganische Nanomaterialien mit hydrophilen Oberflächen weisen eine gute Dispergierbarkeit in wässrigen Systemen und zudem eine hohe chemische Stabilität auf. Trotz allem werden sie als Trägersysteme für lipophile Wirkstoffe in der Literatur bisher wenig berücksichtigt. Ein Grund hierfür ist, dass häufig eine entsprechende, attraktive Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und den lipophilen Molekülen fehlt, um eine effektive Beladung zu erreichen. Eines der wenigen Beispiele sind mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die eigens aufgrund ihrer hohen Oberfläche bestimmte Mengen eines Wirkstoffes physikalisch adsorbieren können.<sup>[20]</sup> In dieser Arbeit wird daher versucht, einen Syntheseansatz zu entwickeln, der eine einfache Verkapselung lipophiler Wirkstoffe in anorganischen Nanopartikeln unter Verwendung einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion (O/W-ME) ermöglicht. Als Trägermaterial wurden dafür Zirkonylphosphat-basierte Nanopartikel gewählt. Diese besitzen die Vorteile einer geringen Toxizität der Metallspezies sowie der Tatsache, dass Phosphat eine wichtige, funktionelle Gruppe in zellulären Bestandteilen darstellt. Somit ist für diese Materialien zusätzlich ein gewisser *Targeting*-Effekt möglich. Die Verwendung von O/W-ME bietet die Möglichkeit, durch

Lösen lipophiler Komponenten in den Mizellen der Mikroemulsion eine homogene Verteilung in der wässrigen Phase zu erhalten. Darüberhinaus ist es ein Ziel dieser Arbeit, die Qualität der hergestellten Materialien in anwendungsbezogenen Experimenten, z. B. *in vitro* Zelltests, zu verifizieren.

Die zweite Materialklasse, der sich diese Arbeit widmet, ist die der nanoporösen Metallnitride. Aufgrund hoher kovalenter bzw. metallischer Bindungsanteile zeigen Nitride bereits als Volumenmaterial sehr interessante Eigenschaften, die sich deutlich von denen der vorwiegend ionischen Oxide unterscheiden. Aufgrund der meist präparativ anspruchsvollen Synthesen sowie der teilweise hohen Sensitivität der beteiligten Edukte und Produkte gegenüber Feuchtigkeit und Luft, ist die Anzahl der gut zugänglichen Nitride zudem um ein Vielfaches kleiner als die der Oxide. Insbesondere gilt dies für nanostrukturierte Nitride, deren Herstellung im Hinblick auf Phasenreinheit und Kristallinität nochmals erschwert ist. Eine der häufigsten Methoden zur Darstellung nanoporöser Metallnitride ist daher die Ammonolyse entsprechender, nanoporöser Metalloxide bei hohen Temperaturen.<sup>[21]</sup> Zwar lassen sich dadurch verschiedenste Porositäten und Morphologien realisieren, jedoch sind Spuren der oxidischen Vorstufen nahezu unvermeidlich. Vollständig sauerstofffreie Syntheserouten, die hochqualitative Produkte ermöglichen, sind dagegen in der Literatur kaum bekannt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, sauerstofffreie Synthesemethoden für die Herstellung nanoporöser Metallnitride zu entwickeln bzw. zu untersuchen. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf der Verwendung wasserfreier, mizellarer Systeme als sogenannte weiche Template. Zum einen soll die Synthese in flüssigkristallinen Phasen mit flüssigem Ammoniak, die von *Gyger et al.* entwickelt wurde,<sup>[22,23]</sup> auf die erstmalige Darstellung von nanoporösem Magnesiumnitrid ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) angewendet werden.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  ist trotz eines für Nitride vergleichsweise hohen, ionischen Bindungsanteils ein Halbleiter,<sup>[24]</sup> und ist als Nanomaterial für Anwendungen in der Optoelektronik,<sup>[25]</sup> als Sorptionsmaterial,<sup>[26]</sup> oder in der Katalyse<sup>[27]</sup> von großem Interesse. Hinsichtlich seiner Eigenschaften ist  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  allerdings generell kaum untersucht, wobei für nanostrukturiertes  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  sogar nahezu keine Daten vorliegen.

Des Weiteren wurde die Entwicklung eines neuen Syntheseansatzes angestrebt, der die Selbstaggregation von Metallalkylamiden mit mittleren Alkylkettenlängen (Heptyl-, Octyl-) ausnutzt und die Verwendung zusätzlicher Tenside damit überflüssig macht. Im Zentrum stehen hierbei insbesondere die Nitride der 5. - 6. Gruppe, die teilweise Elektronenstrukturen aufweisen, welche denen der Edelmetalle ähneln. Gepaart mit einer hohen Oberfläche und Porosität wären diese Materialien damit hochinteressant für die Anwendung in der Katalyse oder als Elektrodenmaterialien in Brennstoffzellen oder Batterien.<sup>[28-30]</sup> Ein besonderes Augenmerk wird auch darauf gelegt, dass die Methode das Potential besitzt, sowohl ein breites Spektrum von Nitriden zu ermöglichen als auch die Eigenschaften der Materialien gezielt zu variieren.





## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen zu den in dieser Arbeit verwendeten mizellaren Systemen kurz zusammengefasst werden.

### 2.1. Tenside und Emulsionen

Tenside werden auch als Amphiphile bezeichnet und sind Moleküle, die gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Molekülgruppen aufweisen.<sup>[6]</sup> Sie können je nach der Art ihrer polaren Kopfgruppe in anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside unterteilt werden. Sie sind grenzflächenaktiv und werden im Allgemeinen dazu verwendet, Emulsionen zu stabilisieren, d. h. Systeme aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, bei dem die eine Flüssigkeit (dispergierte Phase) tröpfchenförmig in der anderen (Dispersionsphase) verteilt ist.<sup>[31]</sup> In den meisten Fällen ist eine der Flüssigkeiten ein unpolarer Kohlenwasserstoff (Öl-Phase) und die andere Wasser (Wasser-Phase). Je nachdem, welche der Komponenten die Hauptphase bildet, kann zwischen Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsionen) und Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsionen oder inverse Emulsionen) unterschieden werden. Bei der Bildung einer Emulsion werden neue Grenzflächen gebildet, was immer mit einem Energieaufwand (z. B. Rühren, Schütteln, Wärmezufuhr) verbunden ist. Sie sind daher thermodynamisch instabil, d. h. die Tröpfchen (Mizellen) sind bestrebt, sich zu vereinigen (Koaleszenz). Daraus resultiert schließlich eine erneute Entmischung der beiden Flüssigkeiten.<sup>[31]</sup> Tenside können nun aufgrund ihres speziellen, strukturellen Aufbaus an der Grenzfläche Wasser / Kohlenwasserstoff anlagern und dadurch den energetisch ungünstigen Kontakt der beiden Phasen verhindern.<sup>[5]</sup> Die Emulsion wird dadurch kinetisch stabilisiert und der Entmischungsprozess verzögert. Zusätzlich kann die Koaleszenz der Mizellen durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den geladenen Kopfgruppen (O/W-Emulsion) bzw. durch sterische Wechselwirkung zwischen den Ketten (W/O-Emulsion) reduziert werden. Solche Emulsionen werden als Makroemulsionen bezeichnet, wobei der Durchmesser der Mizellen dabei im Mikrometerbereich liegt.<sup>[32]</sup> Durch Streuung des sichtbaren Lichtes erscheinen Makroemulsionen milchig-trüb.



## 2.2. Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind optisch transparente Mehrkomponentensysteme, die aus einer unpolaren (Öl), einer polaren (meist Wasser) und einer amphiphilen Komponente bestehen.<sup>[33,34]</sup> Im Gegensatz zu Makroemulsionen sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil und bilden sich spontan, sobald die richtige Zusammensetzung erreicht ist.<sup>[35]</sup> Da die Mizellen Durchmesser von  $< 100$  nm aufweisen und somit kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind, streuen sie das Licht weniger stark als Mizellen einer Makroemulsion. Mikroemulsionen erscheinen daher transparent.

In den meisten Fällen sind Mikroemulsionen Vierkomponentensysteme, da zur Stabilisierung im Allgemeinen die Zugabe eines nichtionischen Cotensids benötigt wird. Solche Cotenside sind beispielsweise Alkohole mittlerer Kettenlänge wie *n*-Butanol, *n*-Pentanol oder *n*-Hexanol. Diese sind wie die Tenside in der Lage, an der Öl / Wasser-Grenzfläche adsorbiert zu werden, woraus eine weitere Reduktion der Grenzflächenspannung resultiert. Aufgrund der vergleichsweise kleinen Querschnittsfläche können sie sich effektiv zwischen die Ketten der Tensid-Moleküle packen und zudem mit ihren ungeladenen Kopfgruppen die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den geladenen Tensid-Kopfgruppen absenken. Da das Cotensid zudem als eine Art Weichmacher fungiert, entsteht damit letztlich eine dicht gepackte und dennoch flexible Grenzschicht.<sup>[32]</sup>

Der Grund für die thermodynamische Stabilität von Mikroemulsionen ist auf die Wirkung des Cotensids zurückzuführen, wonach eine flexible Grenzfläche die Ausbildung einer stärkeren Filmkrümmung und damit kleinerer Mizellen ermöglicht. Die Voraussetzung für eine thermodynamisch stabile Emulsion ist eine negative freie Bildungsenergie, die sich nach Gleichung 2.1 aus der Grenzflächenspannung und der Entropie zusammensetzt.<sup>[36,37]</sup>

$$\Delta G_f = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad (2.1)$$

$\Delta G_f$ : freie Bildungsenergie;  $\gamma$ : Oberflächenspannung;  $\Delta A$ : Änderung der Grenzfläche;  $T$ : Temperatur;  $\Delta S$ : Entropieänderung.

Der erste Term wird dabei niemals negativ, da bei der Bildung einer Mikroemulsion die Gesamtänderung der Grenzfläche aufgrund der Entstehung vieler Mizellen immer sehr groß ist. Durch den Einfluss der Tenside und Cotenside kann er jedoch auf sehr kleine Werte reduziert werden. Den entscheidenden Beitrag liefert somit die große Entropieänderung, die durch das Mischen einer Phase in einer anderen in Form zahlreicher, kleiner Tröpfchen (Dispersions-Entropie) und durch die bereits angesprochene Grenzflächenflexibilität resultiert.

Die Auswahl geeigneter Tenside zur Stabilisierung von Mikroemulsionen kann auf zwei empirischen Ansätzen basieren: Das Hydrophil-Lipophil-Gleichgewicht (engl. *Hydrophilic Lipophilic Balance*, HLB) und der kritische Packungsparameter (engl. *Critical Packaging Parameter*,

CPP). Der HLB-Ansatz berücksichtigt den relativen Beitrag der hydrophilen und hydrophoben Fragmente eines Tensid-Moleküls. Tenside mit kleinen HLB-Werten von 3-6 bilden dabei bevorzugt W/O-Mikroemulsionen und solche mit größeren Werten von 8-18 bevorzugt O/W-Mikroemulsionen.<sup>[37]</sup> Der CPP basiert dagegen auf der bevorzugten Geometrie der Tenside, die sich durch das Volumen und die Länge der Kohlenwasserstoffkette sowie die Fläche der Kopfgruppe ergibt (Gleichung 2.2), und kann daher zur Voraussage des wahrscheinlich gebildeten Aggregattyps dienen.<sup>[38]</sup>

$$CPP = \frac{v}{l \cdot a} \quad (2.2)$$

*v*: Kettenvolumen; *l*: Kettenlänge; *a*: Flächeninhalt der Kopfgruppe.

Mikroemulsionen werden seit langem, standardmäßig als Mikroreaktoren für die Synthese von Nanopartikeln eingesetzt. In den allermeisten Fällen kommen dabei W/O-Mikroemulsionen (inverse Mikroemulsionen) zum Einsatz,<sup>[8,39,40]</sup> jedoch gibt es auch vereinzelte Berichte über die Verwendung von O/W-Mikroemulsionen.<sup>[41]</sup> Im Falle der inversen Mikroemulsionen kann die Synthese entweder unter Verwendung von zwei Mikroemulsionen oder aber nur einer durchgeführt werden. Dazu werden typischerweise wasserlösliche Salze in den Mizellen gelöst und dann anschließend auf verschiedene Arten eine Keimbildung induziert. Dazu können beispielsweise zwei Mikroemulsionen gemischt werden, deren gelöste Komponenten miteinander zu einem schwerlöslichen Produkt reagieren. Unter Verwendung nur einer Mikroemulsion kann die zweite Komponente über die polare oder unpolare Phase zugeführt oder aber es kann eine Reaktion durch Temperaturänderung oder Belichtung eingeleitet werden.

Der entscheidenden Einflussparameter auf die Größe der entstehenden Partikel ist nicht primär der mittlere Mizellendurchmesser, sondern vielmehr das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit, mit der ein Austausch zwischen zwei Mizellen durch Stoß- und Verschmelzungsprozesse (Koaleszenz) stattfinden kann. Ein wichtiger Punkt in diesem Zusammenhang ist die bereits angesprochene Flexibilität der Grenzfläche der Mizellen, die eine Voraussetzung für die Verschmelzung zweier Mizellen ist, da hierbei eine kurzzeitige Inversion der Filmkrümmung stattfindet. Die Flexibilität ist zudem von entscheidender Bedeutung für die sterische Stabilisierung der Nanopartikel durch Adsorption der Tensid-Moleküle auf der Partikeloberfläche.

Wie bereits erwähnt, ist die Anzahl von Berichten über die Verwendung von O/W-Mikroemulsionen zur Synthese von Nanopartikeln bisher gering. Im Wesentlichen lassen sich dabei jedoch zwei Methoden hervorheben. Ein Ansatz ist die von *Ge et al.* entwickelte "Öl/Wasser-Grenzflächen-kontrollierte Reaktion" (*oil-water interface-controlled reaction*), bei der eine Fällungsreaktion an der Phasengrenze von Mizellen stattfindet, wodurch die entstehenden Partikel mit Tensidmolekülen bedeckt sind und über einen Phasentransfer in die Ölphase im Inneren der Mizellen wandern.<sup>[42]</sup> Durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels wie Hexan



kann die Emulsion zerstört und die Partikel schließlich als stabile Suspension erhalten werden.

Eine zweite Methode entspricht weitestgehend der Synthese in W/O-Mikroemulsionen. Dabei werden anstelle anorganischer Salze Organometallverbindungen in den Mizellen einer O/W-Mikroemulsion gelöst und die zweite Komponente beispielsweise als wässrige Lösung zugefügt.<sup>[43]</sup>

### 2.3. Flüssigkristalline Phasen

Bei höheren Tensidkonzentrationen in einer Lösung können neben sphärischen Mizellen auch anisometrische Aggregate wie Stäbchen oder scheinbar scheibchenartige Partikel ausgebildet werden.<sup>[6,31]</sup> Dabei spielt insbesondere der erwähnte CPP-Wert eine entscheidende Rolle. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration treten zunehmend sterische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Aggregaten auf, sodass diese analog zu Atomen oder Molekülen in einem Kristall übergeordnete Phasen mit partieller Fernordnung bilden.<sup>[5]</sup> Diese flüssigkristallinen Phasen werden als lyotrop bezeichnet und können je nach Geometrie der Mizellen verschiedene Strukturen wie z. B. mizellar kubisch, hexagonal kollumnar, kubisch biskontinuierlich oder lamellar aufweisen.<sup>[44]</sup> Diese können abhängig von der Temperatur und dem Wasser-zu-Tensid-Verhältnis ineinander übergehen. Kubische Phasen sind aufgrund der symmetrischen Aggregate optisch isotrop, während Phasen aus anisometrischen Aggregaten Doppelbrechung zeigen und daher im Polarisationsmikroskop charakteristische Texturen liefern. Durch Zugabe eines Cotensids können bereits bei niedrigeren Tensidkonzentrationen zahlreiche lyotrope Phasen gebildet werden.<sup>[45]</sup>

Flüssigkristalline Phasen werden in der Literatur seit langem für die Synthese nanoporöser Feststoffe eingesetzt.<sup>[9]</sup> Die durch Tensidketten separierten, wässrigen Bereiche können als definierte Reaktionsräume genutzt werden, wodurch die Struktur der flüssigkristallinen Phasen auf die der synthetisierten Materialien übertragen wird. Diese Methode wird als „weiche“ Templatsynthese bezeichnet. Die Pyrolyse der Tensidmatrix führt schließlich zur Ausbildung einer porösen Struktur. Auf diese Weise konnten bisher zahlreiche Materialien, z. B. Metalloxide, Silicate, Alumosilicate, mit unterschiedlicher, hochgeordneter Porenstruktur hergestellt werden.<sup>[10]</sup>



## 3. Analytische Methoden

### 3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, *X-ray diffraction*) ist die effektivste Methode zur Charakterisierung kristalliner Festkörper. Sie beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern und ermöglicht bei ausreichend großen, einkristallinen Proben eine sehr präzise Strukturaufklärung. Bei pulverförmigen (polykristallinen) Proben, die aus vielen kleinen Kristalliten bestehen, wird das erhaltene Pulverdiffraktogramm dagegen als eine Art „Fingerabdruck“ verwendet, um das Vorliegen bekannter Substanzen durch den Abgleich mit Datenbanken nachzuweisen.

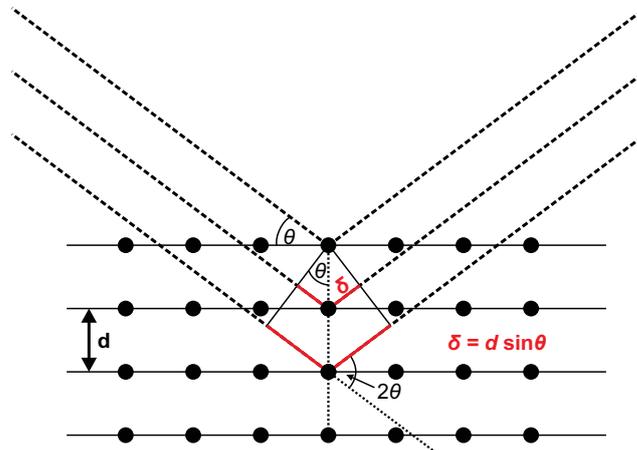
Die Erzeugung von Röntgenstrahlung erfolgt in der sogenannten Röntgenröhre. Dabei werden Elektronen, die aus einer elektrisch beheizten Glühkathode (meist Wolfram) austreten, durch eine Hochspannung in Richtung einer Metallanode (z. B. Kupfer, Molybdän) beschleunigt. Durch die sogenannte „Bremsstrahlung“, die infolge des Abbremsens der Elektronen beim Durchdringen der Anode aus deren kinetischer Energie hervorgeht, entsteht ein kontinuierliches Röntgenemissionsspektrum. Dieses ist von scharfen und intensiven Peaks überlagert, welche eine Folge der Ionisation der Metallanode sind. Dabei entstehen Löcher in kernnahen Schalen, die durch Relaxation äußerer Elektronen wieder besetzt werden, wobei die freiwerdende Energie in Form von Röntgenstrahlen emittiert wird. Diese besitzen eine charakteristische Energie und sind abhängig vom Element und der Art des Elektronenübergangs. Die  $K_{\alpha}$ -Linie wird beispielsweise durch einen Übergang aus der L-Schale in die K-Schale erzeugt. Sie wird in den meisten Fällen für röntgendiffraktometrische Untersuchungen verwendet. Monochromatische Röntgenstrahlung wird entweder durch geeignete Filter oder durch Beugung an einer bestimmten Netzebene eines Einkristalls, z. B. Germanium, erhalten.

Röntgenstrahlen können an den Elektronenhüllen von Atomen elastisch gestreut werden. Da ihre Wellenlänge im Größenbereich der interatomaren Abstände liegt (1 pm - 10 nm), können Kristalle aufgrund der Periodizität der inneren Struktur als dreidimensionale Beugungsgitter dienen. Die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz wurden dabei erstmals von *W. H. Bragg* und *W. L. Bragg* beschrieben und werden aus Abbildung 3.1 ersichtlich. Einen mathematischen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Bragg-Winkel  $\Theta$ ,

unter dem eine konstruktive Interferenz möglich ist, liefert die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 3.1).

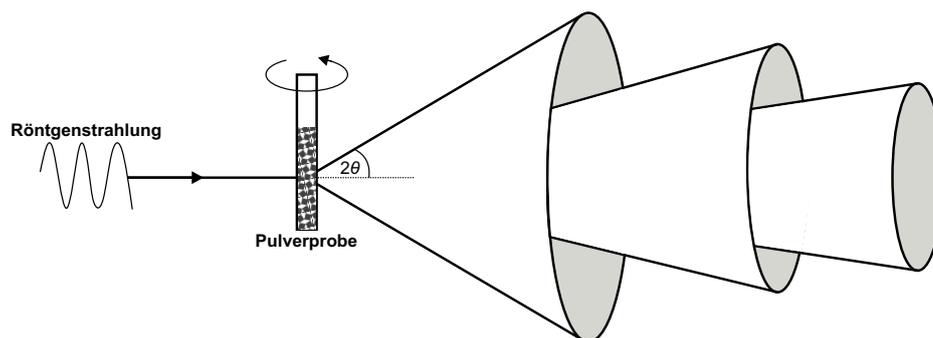
$$n\lambda = 2d\sin(\Theta) \quad (3.1)$$

$d$ : Netzebenenabstand;  $\Theta$ : Bragg-Winkel;  $\lambda$ : Wellenlänge;  $n$ : natürliche Zahl.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung zur Röntgenbeugung am Gitter (modifiziert nach [46]).

Kristalline Pulver bestehen aus zahlreichen kleinen, willkürlich zueinander angeordneten Kristalliten. Wird eine solche Probe monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt, erfüllen mehrere Kristallflächen die Bragg-Bedingung, wobei diese zusätzlich in alle Raumrichtungen orientiert sind. Da die Beugungsbilder aller einzelnen Kristallite überlagern, bilden die gebeugten Strahlen einen Kegelmantel mit dem halben Öffnungswinkel  $2\Theta$  (Abbildung 3.2). Auf einem Schirm bzw. Detektor hinter der Probe erscheinen dadurch konzentrische Ringe.



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung von Beugungskegeln bei der Pulverdiffraktometrie (modifiziert nach [46]).

Die technische Durchführung zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wird meist mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens durchgeführt. Die Probe befindet sich dabei entweder in einer Kapillaren, die um eine Achse senkrecht zur einfallenden Strahlung rotiert, oder wird