

Synthese von Nanopartikeln

Ein automatisiertes mikrowellen-basiertes System für die Herstellung und Untersuchung kolloidaler Nanopartikel mit integrierter Echtzeit-Photolumineszenz- und Absorptions-Analytik

Das Nanolab im Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) gehört ebenfalls zu der beiden fernsteuerbaren realen Laboraufbauten im Rahmen des BW-eLabs Projekts. Das Remote-Nanolab besteht aus einem automatisierten Geräteaufbau mit integrierter Echtzeitanalytik, der auf die Synthese von Nanopartikeln ausgerichtet ist.

Eine große Herausforderung bei der Herstellung von Nanopartikeln ist es, Eigenschaften wie Größe, Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit und Kristallinität und damit ihr chemisches und physikalisches Verhalten genau und reproduzierbar kontrollieren und einstellen zu können. Selbst wenn unterschiedliche Personen dasselbe Syntheseprotokoll befolgen, ist das Ergebnis oft unterschiedlich, abhängig von ihrer individuellen Interpretation des Versuchsprotokolls und der Vollständigkeit der Angaben zur Versuchsdurchführung. Oftmals sind die kritischen physikalischen und chemischen Versuchsparameter, die die Reaktion beeinflussen, nicht oder nur unzureichend dokumentiert, wie z. B. Heizrate, Rührgeschwindigkeit, Abmessungen der Reaktionsgefäße und chemische Verunreinigungen. Einige dieser kritischen Parameter für die Synthese von Cadmiumselenid Nanopartikeln unter Verwendung einer klassischen Methode sind in Referenz [1] beschrieben.

Mit dem FMF-Nanolab steht ein neuartiges Synthesesystem für kolloidale Nanopartikel bereit, das auf einem kommerziell verfügbaren Mikrowellenreaktor basiert (Abb.1 a) und das eine integrierte Absorptions- und Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie als Echtzeitmessung während der laufenden Reaktion ermöglicht.

Für die Integration von der Absorptions- und PL-Echtzeit-Analytik wurden Vollquarz-Eintauchsonden und ein angepasstes Glasgerät konstruiert (Abb.1b). Die fiberoptischen Sonden wurden jeweils an ein kommerzielles Absorptions- und ein PL-Spektrometer gekoppelt (Abb.1c). Die Eintauchsonden erfordern eine Reaktionstemperatur von unter 160 °C. Alternativ kann die PL auch im Reflektionsmodus mit einem Faserbündel gemessen werden, das aus mikrowellentauglichen Materialien besteht und durch Modifikationen in die Reaktionskammer der Mikrowelle geführt wird.

Dadurch kann die Reaktionslösung in einem kontaktlosen Modus durch die Reaktionsgefäße (Abb.1d) gemessen werden. Durch Umgehung der Eintauchsonde können kommerzielle Standard-Reaktionsgefäße und somit die Hochdruck-Kontrolle der Mikrowelle, sowie der automatische Probenwechsler verwendet werden. Auf diese Weise lassen sich auch Synthesen über 160°C problemlos durchführen.

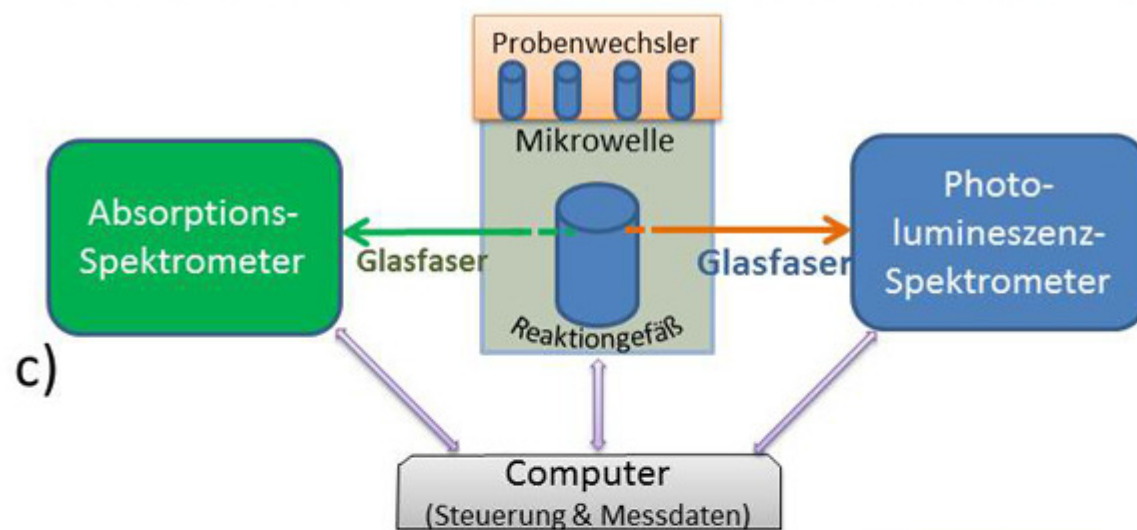
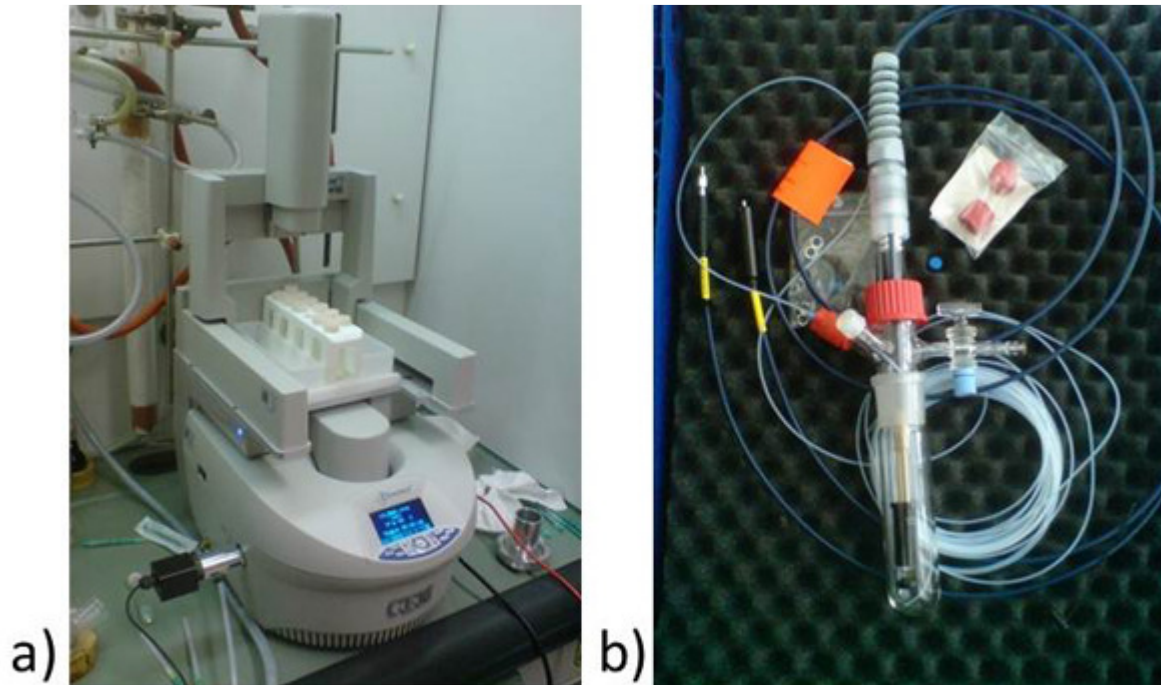


Abb.1a): Ein kommerziell erhältliches computersteuerbares Labor-Mikrowellengerät mit integrierter Videokamera und Probenwechsler.

b) sonderangefertigtes Reaktionsgefäß für die Integration der Absorptions- oder Photolumineszenz (PL)-Eintauchsonden zur Durchführung von Reaktionen unter Inertgasbedingungen unter 160 °C.

c) Schema des fernsteuerbaren Mikrowellensynthesereaktors mit der Möglichkeit Absorptions- und PL-Echtzeit Spektroskopie zu integrieren d) externe PL- Faseroptik für Echtzeit PL-Messung im Reflektionsmodus in die Reaktionskammer der Mikrowelle integriert (Draufsicht links: Syntheseraum ohne Reaktionsgefäß, Seitenansicht rechts: Aufnahme des Reaktionsgefäßes während einer Reaktion mit Hilfe einer integrierten Videokamera rechts). Die mikrowellengeeignete Faseroptik (durch die Pfeile markiert) ist extern nahe an dem Reaktionsgefäß positioniert und erlaubt nun auch Synthesen oberhalb 160 °C.

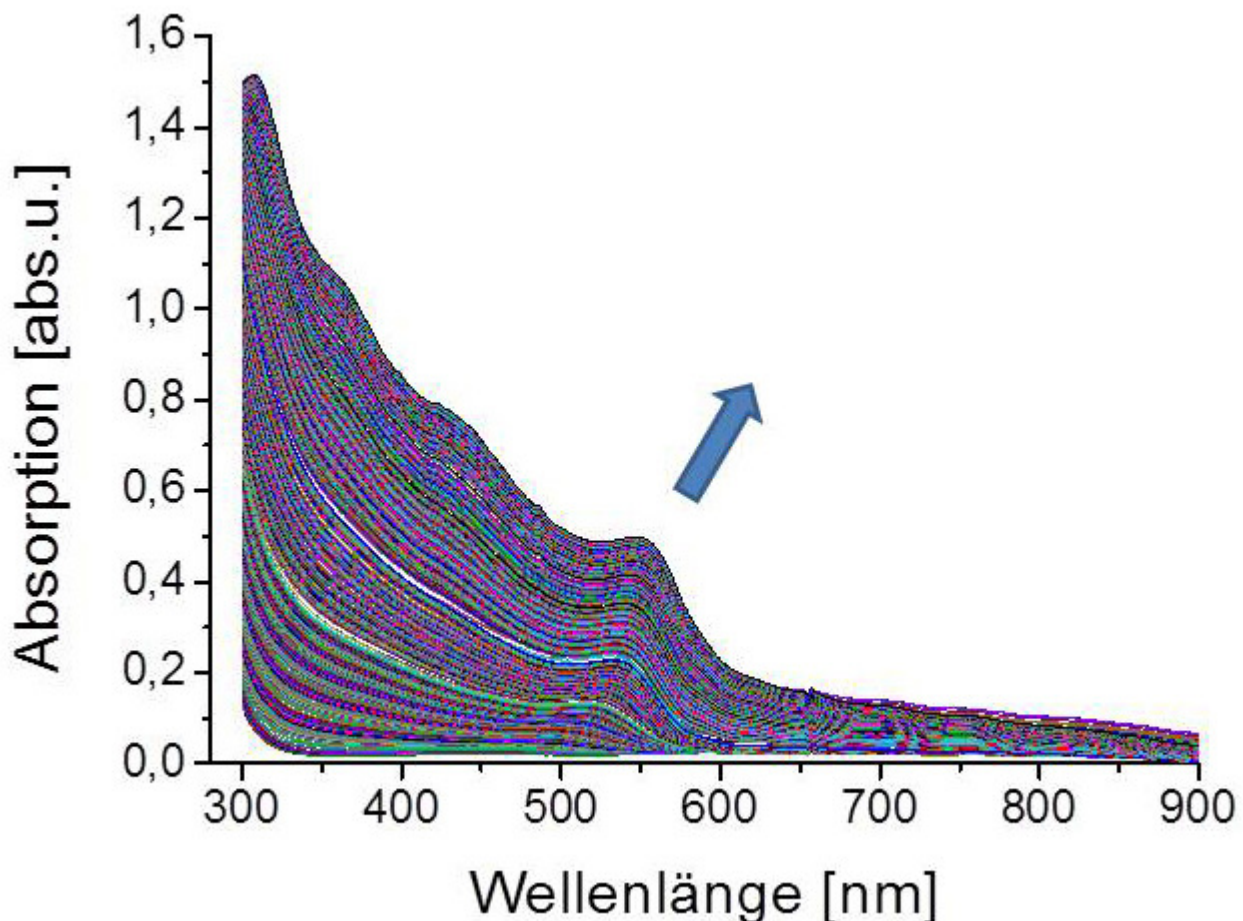


Abb.2): Echtzeit Absorptions-Spektren die während einer CdSe Synthese aufgenommen wurden. Eine Überlagerung von Transmissionsspektren die 10 mal pro Sekunde während einer Nieder-Temperatur-Synthese bei 160 °C aufgenommen wurden zeigt das Wachstum von CdSe Quantum Dots. Während der Reaktionszeit von einer Stunde entwickeln sich Nanopartikel-charakteristische Absorptionssignale (der Pfeilrichtung folgend).

CdSe Synthese: Als Modellsystem für die Evaluierung und Optimierung des Syntheseaufbaus und der Echtzeitanalytik werden CdSe Quantum Dot Synthesen eingesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Echtzeit Absorptions und PL-Spektroskopie verfolgt (siehe Abb.2 und Abb.3).

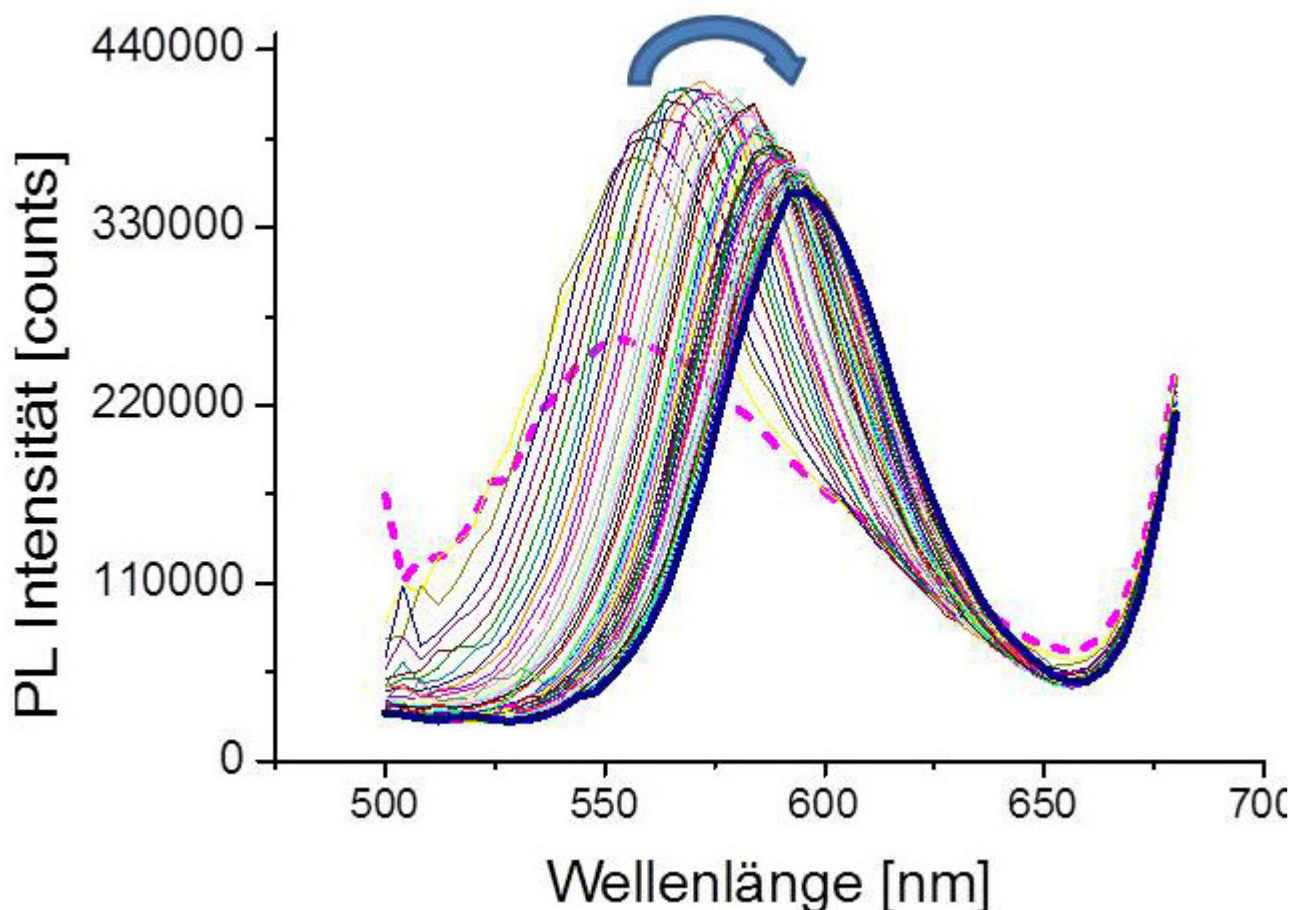


Abb.3): Echtzeit-PL-Spektren, während einer CdSe Quantum Dot Synthese aufgenommen. Eine Überlagerung von PL Spektren, die alle 15 Sekunden während einer Nieder-Temperatur-Synthese erstellt wurden. Die erste Messkurve ist gestrichelt dargestellt. Der Pfeil zeigt die zeitliche Entwicklung der Spektren hin zu Maxima bei höheren Wellenlängen. Die hohe Reproduzierbarkeit der Synthesen mit dem Synthesesystem und die Möglichkeit, die Reaktionen zeitlich hoch aufgelöst spektroskopisch zu analysieren werden den Weg für eine Vielzahl an grundlegenden Untersuchungen von Wachstumsprozessen von Nanopartikeln ermöglichen. Des Weiteren können genau definierte Protokolle für die Mikrowellensynthese veröffentlicht und reproduziert werden. Mit dem Synthese-Aufbau soll auch die Entwicklung von neuen Nanomaterialien vorangetrieben werden.

Ansprechspartner: Dr. Michael Krüger, Simon Einwächter, FMF-Nanolab an der Universität Freiburg [Link]

Literatur: Ying Yuan, Frank-Stefan Riehle, Haoshuang Gu, Ralf Thomann, Gerald Urban, and Michael Krüger "**Critical Parameters for the Scale-Up Synthesis of Quantum Dots**" J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 6041-6045 (2010) [Link]

Weiteres zu dem FMF-Nanolab auch in: Simon Einwächter, Michael Krüger, "**A fully automated remote controllable microwave-based synthesis setup for colloidal nanoparticles with an integrated absorption and photoluminescence online analytics**", MRS Fall Meeting Proceedings 2011, 1284, mrsf10-1284-c08-01-uu8-01 doi:10.1557/opl.2011.648 [Link]

Videos: "Automated synthesis of nanomaterials at Freiburg Materials Research Center" [Link]

"BW-eLabs: Automated Synthesis of Nanoparticles" [Link]