

Kristallisationsphänomene in Miniemulsion und Bildung anorganischer Filme aus Nanopartikeln

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)
in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht an der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Ulm

von
Andreas Paul Weiss
geboren am 19.02.1978 in Aalen

Ulm, im Oktober 2006

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2003 bis Oktober 2006 an der Universität Ulm in der Abteilung für Organische Chemie III, Makromolekulare Chemie und Organische Materialien.

Dekan:	Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler
Gutachter:	1. Prof. Dr. Katharina Landfester
	2. Prof. Dr. Nicola Hüsing
Tag der Promotion:	12.12.2006

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**6**
2	**Theorie und Grundlagen**	**9**
2.1	**Kolloidale Systeme**	**9**
2.2	**Emulsionen**	**10**
2.2.1	Makroemulsionen	11
2.2.2	Mikroemulsionen	11
2.3	**Miniemulsionen**	**11**
2.4	**Kristallisation**	**15**
2.4.1	Homogene Keimbildung	16
2.4.2	Heterogene Keimbildung	20
2.4.3	Kristallwachstum	21
2.5	**Kristallisation in Miniemulsionen**	**22**
2.6	**Ionische Flüssigkeiten**	**24**
2.7	**Anorganische Nanopartikel und Filmbildung**	**27**
2.7.1	Gold Nanopartikel	27
2.7.2	Herstellungsmethoden von Gold-Nanopartikeln	27
2.7.3	Goldfilme	29
2.7.4	Indium-Zinn-Oxid (ITO) Filme	29
2.7.5	Herstellungsmethoden von ITO-Filmen	30
3	**Relevante Methoden zur Charakterisierung**	**32**
3.1	**Dynamische Lichtstreuung (DLS)**	**32**
3.2	**Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**	**35**
3.3	**Rasterelektronenmikroskopie (REM)**	**37**
3.4	**Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)**	**39**
4.	**Experimenteller Teil**	**41**
4.1	**Darstellung der Ammoniumsulfat-Miniemulsionen**	**41**
4.2	**Synthese der ionischen Flüssigkeiten**	**41**
4.3	**Darstellung der Tetracosan-Miniemulsionen**	**44**
4.4	**Synthese der Gold-Nanopartikel**	**44**
4.5	**Synthese der ITO-Vorläuferminiemulsionen**	**45**

4.6	**Herstellung der Gold- und ITO-Filme**	**46**
4.7	**Methoden**	**47**
5.	**Ergebnisse und Diskussionen**	**50**
5.1	**Kristallisation von $H_2O/(NH_4)_2SO_4$ in inversen Miniemulsionen**	**50**
5.1.1	Herstellung der Ammoniumsulfat-Miniemulsionen	50
5.1.2	Allgemeiner Vergleich einer Ammoniumsulfatlösung in „Bulk“ und in Miniemulsion	52
5.1.3	Einfluss der Tröpfchenkonzentration in den Miniemulsionen	53
5.1.4	Miniemulsionen mit unterschiedlichem Tensidgehalt	54
5.1.5	Beschreibung der Kristallisation im homogenen Tröpfchen mit klassischer Theorie	56
5.1.6	Beschreibung der Kristallisation in Tröpfchen mit Hilfe eines Schalenmodells	65
5.2	**1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat als kontinuierliche Phase in Miniemulsionen**	**75**
5.2.1	Darstellung der ionischen Flüssigkeiten	75
5.2.2	Ober-und Grenzflächenspannungen verschiedener ionischer Flüssigkeiten	76
5.2.3	Kristallisation von Tetracosan in Miniemulsionen mit $[EMI]BF_4$ als kontinuierlicher Phase	88
5.2.3.1	Herstellung der Tetracosan-Miniemulsionen mit $[EMI]BF_4$ als kontinuierlicher Phase	89
5.2.3.2	Charakterisierung der Tetracosan-Miniemulsionen mit $[EMI]BF_4$ als kontinuierlicher Phase	90
5.2.3.3	DSC-Untersuchungen von Tetracosan-Miniemlsionen mit $[EMI]BF_4$ als kontinuierlicher Phase	93
5.3	**Gold-Nanopartikel in Miniemulsionen**	**98**
5.3.1	Herstellung von Gold-Nanopartikeln in Miniemulsionen	98
5.3.2	Charakterisierung der Gold-Nanopartikel-Dispersionen	100
5.3.3	Charakterisierung der Gold-Nanopartikel	106
5.3.4	Filmbildung von Gold-Nanopartikeln	110
5.3.5	Charakterisierung der mittels Miniemulsionstechnik dargestellten Gold-Filme	114
5.4	**Indium-Zinn-Oxid-Filme (ITO) aus Miniemulsionen**	**117**

5.4.1	Herstellung der Indium-Zinn-Oxid (ITO) Vorläufer-Miniemulsion und Filmbildung	117
5.4.2	Charakterisierung der ITO-Precursor-Miniemulsionen mit einem Indium-Zinn-Verhältnis von 7/3	119
5.4.3	Filmbildung der ITO-Precursor-Partikel mit einem Indium-Zinn-Verhältnis von 7/3	126
5.4.4	Charakterisierung der ITO-Precursor-Miniemulsionen mit verschiedenen Indium-Zinn-Verhältnissen	132
5.4.5	Filmbildung der ITO-Precursor-Partikel mit verschiedenen Indium-Zinn-Verhältnissen	137
6.	**Zusammenfassung**	**141**
6.1	**Zusammenfassung (deutsch)**	**141**
6.2	**Summary**	**145**
7.	**Anhang**	**148**
7.1	**Abkürzungen**	**148**
7.2	**Symbole**	**149**
7.3	**Chemikalien**	**150**
8.	**Literatur**	**151**
	Danksagung	158
	Lebenslauf	159
	Wissenschaftliche Publikationen und Präsentationen	160
	Erklärung	161

1. Einleitung

Materialien, die sich auf der Größenskala zwischen molekularer Ebene und „Bulk"-Materie im Nanometerbereich (10^{-9} m) befinden, werden als Nanomaterialen bezeichnet. Sie besitzen einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften. Dies macht Nanomaterialien sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Technik und Industrie außerordentlich interessant. Der Drang zur „Kleinheit" ist in allen Belangen des täglichen Lebens, zum Beispiel in der Informations-Technologie-Branche zu spüren. So ist es erstaunlich, wie klein Mobiltelefone oder leistungsfähige Computer heutzutage geworden sind. Die Entwicklung neuer Materialien und ein Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge auf dieser Größenskala sind daher von großem Interesse.

Für Nanomaterialien bzw. partikuläre Systeme, welche aus Nanopartikeln aufgebaut sind, gibt es viele Anwendungsmöglichkeiten. In der Medizin werden sie in diagnostischen Verfahren, wie zur Verbesserung der Kontrastierung bei Magnetresonanztomographie-Untersuchungen (MRT) benutzt,[1, 2] außerdem wird ihr Einsatz auch bei therapeutischen Maßnahmen wie z.B. der Hyperthermie untersucht.[3, 4] In der Biologie werden Nanopartikel zur Markierung von Zellen verwendet.[5] In der Chemie finden Nanopartikel schon seit Jahrhunderten Einsatz als Pigmente in Farben. In jüngster Zeit wird ihr Einsatz auch in der Katalyse erforscht.[5] Nanopartikel können darüber hinaus auch zum Aufbau geordneter Strukturen oder zum Aufbau dünner Filme auf Oberflächen eingesetzt werden und erlauben damit eine Modifizierung der Oberflächen. Dies ist zum Beispiel in der Solartechnik von großem Interesse. Dort werden dünne, elektrisch leitfähige und lichtdurchlässige Beschichtungen benötigt, welche meist durch teure und energieaufwendige Beschichtungsverfahren hergestellt werden müssen. Der Aufbau von derartigen Filmen aus Nanopartikeln ist eine viel versprechende neue Entwicklung und stellt eine Alternative zu den bisher verwendeten Methoden dar.

Es sind über die Jahre unterschiedlichste Verfahren zur Darstellung von Nanopartikeln entwickelt worden. Ein viel versprechendes Verfahren für die Herstellung von Nanopartikeln ist dabei die Miniemulsionstechnik, bei der durch den Einsatz hoher Scherkräfte kleine Tröpfchen im Nanometerbereich, die disperse Phase, umgeben von einer flüssigen kontinuierlichen Phase dargestellt werden. Mit Hilfe der Miniemulsionstechnik werden viele Materialien wie z.B. Polymere schon heute großtechnisch hergestellt. Aber nicht nur auf dem Sektor der Polymerchemie findet die Miniemulsionstechnik Anwendungen. Die Darstellung von anorganischen Nanopartikeln mit Hilfe der Miniemulsionstechnik und die Bildung

dünner Filme aus diesen Nanopartikeln sind Teil dieser Arbeit. Mittels Miniemulsionstechnik wurden in organischer Phase dispergierte Gold-Nanopartikel unterschiedlicher Größe und Form, mit dem Ziel dünne Goldfilme darzustellen, hergestellt. Des Weiteren wurden dünne Indium-Zinn-Oxid-Filme (ITO-Filme) aus so genannten Precursor-Nanopartikel-Filmen hergestellt. Dabei handelt es sich um Vorläufer-Nanopartikel welche auf eine Oberfläche aufgebracht durch geeignete thermische Behandlung in die eigentlichen ITO-Filme umgewandelt werden können. Die Kristallinität der Vorläufer-Nanopartikel spielt für die Filmbildung eine entscheidende Rolle. Um homogene kristalline ITO-Filme auf einer Oberfläche durch Umwandeln der Precursor-Filme herzustellen, müssen die Precursor-Partikel amorph, d.h. nicht kristallin vorliegen. Aus diesem Grund musste die Kristallisation der Precursor-Nanopartikel in Miniemulsion verhindert werden. ITO-Filme sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften wie einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und hohen Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Bereich für die Solarindustrie von enormer Bedeutung und sind bisher nur durch teure und energieaufwendige Beschichtungsverfahren wie PVD-Verfahren (physical vapour deposition) zugänglich.

Die Miniemulsionstechnik bietet neben der Möglichkeit Kristallisationsprozesse kleiner Partikel zu unterdrücken, wie es für die Darstellung dünner Filme notwendig ist, auch die Möglichkeit, Kristallisationsprozesse auf der Nanometerskala zu beeinflussen, zu beobachten und zu erforschen. Die Kristallisation ist ein Vorgang, welcher uns tagtäglich begegnet. Nicht nur das Gefrieren von Wasser zu Eis im Winter oder das Auskristallisieren von Kakaobutter in Schokolade im Sommer sind derartige Kristallisationsphänomene. Die Kristallisation beginnt bei den eben beschriebenen Vorgängen immer an und mit sehr kleinen „Fremd"-Keimen, welche als „Verunreinigung" in den Stoffen vorliegen, und erstreckt sich bis in den makroskopisch sichtbaren Bereich; die Kristalle können zum Teil mit bloßem Auge betrachtet werden. Es gibt aber auch Systeme, bei denen dies nicht der Fall ist und welchen man jeden Tag bei einem Blick in den Himmel begegnet: den Wolken. Wolken, welche aus sehr kleinen Wassertröpfchen bzw. Eiskristallen im Nano- und Mikrometerbereich bestehen, spielen für unser tägliches Leben und zwar nicht nur bei Regen eine wichtige Rolle, da sie auf lokaler Ebene das Wetter und auf globaler Ebene das Klima der Erde beeinflussen.[6, 7] Um die Bildung von Wolken zu verstehen, muss zuerst die Kristallisation auf dieser Größenskala verstanden werden. Da mit der Miniemulsionstechnik Tröpfchen in diesem Größenbereich dargestellt und über einen gewissen Zeitraum hinweg stabil gehalten werden können, ist die Miniemulsionstechnik eine mögliche Methode, welche es erlaubt, die Kristallisation auf dieser Größenskala zu untersuchen. Im Unterschied zu den Tröpfchen in Wolken werden die

Tröpfchen in Miniemulsion durch ein Tensid stabilisiert. Da dies in Wolken nicht der Fall ist, muss ein eventuell vorhandener Einfluss des Tensids auf die Kristallisation untersucht werden, um sicherzustellen, dass diese Methode als Modellsystem für Tröpfchen in Wolken dienen kann.

Die Kristallisation in kleinen Tröpfchen in Miniemulsion kann aber nicht nur durch das Tensid beeinflusst werden. Auch die kontinuierliche, also die die Tröpfchen umgebende Phase kann die Kristallisation der Tröpfchen beeinflussen.

Ionische Flüssigkeiten stellen eine neue Klasse von Lösungsmitteln mit einzigartigen Eigenschaften dar. Zu diesen Eigenschaften zählen sowohl geringe Dampfdrücke als auch hohe thermische Stabilitäten. Einige ionische Flüssigkeiten weisen des Weiteren eine starke Neigung zur Strukturbildung in flüssiger Phase, wie der Ausbildung flüssigkristalliner Phasen, auf. Die Neigung zur Strukturbildung der ionischen Flüssigkeiten macht diese als kontinuierliche Phase in Miniemulsion äußerst interessant. Werden ionische Flüssigkeiten als kontinuierliche Phase in Miniemulsionen eingesetzt, so kann die Strukturierung der ionischen Flüssigkeit einen Einfluss auf die Kristallisation von darin emulgierten Stoffen haben. Um die Kristallisation in Miniemulsion mit einer ionischen Flüssigkeiten als kontinuierlicher Phase zu verstehen, müssen die außergewöhnlichen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, wie die für die Emulgierung wichtigen Ober- und Grenzflächenspannungen, deren Verhalten stark vom Verhalten konventioneller Lösungsmittel wie z.B. von Wasser abweichen kann, untersucht werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich folglich mit verschiedenen Aspekten von Kristallisationsprozessen in Miniemulsion. Zum einen werden Einflüsse von Tensiden, zum anderen Einflüsse von verschiedenen kontinuierlichen Phasen auf die Kristallisation kleiner Tröpfchen in Miniemulsion untersucht. Des Weiteren wird gezeigt, dass für die Bildung dünner, homogener kristalliner Filme aus amorphen Vorläufer-Nanopartikel-Filmen die Kristallisation der Vorläufer-Nanopartikel in Miniemulsion unterdrückt werden kann.

2. Theorie und Grundlagen

In diesem Abschnitt werden theoretische Grundlagen, die zu einem besseren Verständnis dieser Arbeit beitragen sollen, vorgestellt. Kolloidale Systeme und insbesondere Miniemulsionen sowie grundlegende Kristallisationsmechanismen werden diskutiert. Unter anderem wird der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf die Kristallisation in Miniemulsionen, Gold-Nanopartikelsynthesen sowie der Filmbildung von anorganischen Nanopartikeln erläutert.

2.1 Kolloidale Systeme

Unter einem kolloidalen System versteht man die Verteilung eines Stoffes (dispergierte Phase) in einem Dispersionsmittel (kontinuierliche Phase), wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase ≤ 1 µm ist.[8] Kolloide werden je nach Art der Aggregatzustände beider Phasen in verschiedene Klassen eingeteilt. Diese Klassen sind in Tabelle 2.1.1 aufgezeigt.

Tabelle 2.1.1. Kolloidale Verteilungen.

Kontinuierliche Phase	Disperse Phase	Bezeichnung
gasförmig	flüssig	Aerosol, Nebel
gasförmig	fest	Aerosol, Rauch
flüssig	gasförmig	Schaum
flüssig	flüssig	Emulsion
flüssig	fest	Dispersion
fest	gasförmig	fester Schaum
fest	flüssig	feste Emulsion
fest	fest	fest-fest Dispersion, Legierung

Kolloidale Systeme spielen in unserem täglichen Leben eine große Rolle. Man begegnet ihnen im Lebensmittelbereich z.B. bei Milch, Senf, Salatsoßen und Majonäse (Emulsionen), in Kosmetika bei Cremen, Schminken und Zahnpasta (Emulsionen und Dispersionen) genauso wie in der Farbenindustrie bei Dispersionsfarben. In der Natur spielen kolloidale Systeme ebenfalls eine große Rolle. Aerosole wie Wolken und Rauch (z.B. nach einem Vulkanausbruch) nehmen durch Streuung und Absorption von Sonnenlicht und anderer energiereicher Strahlung einen direkten Einfluss auf das Klima der Erde.[6, 7]

Eine besondere Stellung unter den kolloidalen Verteilungen kommt den Emulsionen zu. Aufgrund ihrer Stabilität und guten Handhabbarkeit sind Emulsionen die wohl am häufigsten vorkommenden und auch am besten erforschten Systeme in der Kolloidchemie.

2.2 Emulsionen

Wie bereits in Tabelle 2.1.1 gezeigt, handelt es sich bei Emulsionen um flüssig/flüssig Heterophasengemische. Beide Flüssigkeiten sind nicht ineinander löslich. Meist besteht eine Phase aus einer polaren (z.B. Wasser), die andere hingegen aus einer unpolaren Substanz (z.B. Öl). Generell unterscheidet man dabei direkte (Öl-in-Wasser-) und indirekte (Wasser-in-Öl-) Emulsionen. Im Folgenden sollen Öl-in-Wasser (O/W)-Emulsionen betrachtet werden, bei denen das Öl in Wasser emulgiert ist. Bei der Bildung einer Emulsion nimmt die Grenzfläche zwischen beiden Phasen zu. Da dabei die GIBBS-Energie des Systems erhöht wird, erfordert dieser Vorgang Arbeit. Die Arbeit dW, die erforderlich ist, um die Grenzfläche dA zwischen beiden Phasen um einen infinitesimalen Betrag zu ändern, ist direkt proportional zur Grenzflächenspannung γ zwischen beiden Phasen:

$$dW = \gamma \cdot dA \tag{2.2.1}$$

Je kleiner die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen ist, desto weniger Arbeit muss verrichtet werden, um die Grenzfläche zu vergrößern, und desto leichter bildet sich eine Emulsion. Aus diesem Grund wird zur Herstellung einer Emulsion ein Tensid, z.B. Natrium-Dodecylsulfat (SDS), verwendet. Dieses lagert sich an die Grenzfläche zwischen beide Phasen und verringert die Grenzflächenspannung, wodurch weniger Energie notwendig ist, um die Grenzfläche zwischen beiden Phasen zu vergrößern.
Allgemein lassen sich Emulsionen in drei Unterbereiche einteilen:

- Makroemulsionen
- Mikroemulsionen
- Miniemulsionen

Diese Emulsionsarten sollen im Folgenden genauer vorgestellt werden.

2.2.1 Makroemulsionen

Bei Makroemulsionen handelt es sich um Emulsionen, bei denen die Verteilung der Tröpfchen der dispergierten Phase in einem weiten Größenbereich liegt. Sie werden unter Zusatz eines Tensids durch einfaches Rühren hergestellt. Die Tensidkonzentration ist meist so hoch, dass sich Tensidaggregate (Mizellen) bilden. Makroemulsionen sind thermodynamisch instabil und können, sofern sie nicht kinetisch stabilisiert sind, innerhalb kurzer Zeit brechen.

2.2.2 Mikroemulsionen

Bei Mikroemulsionen ist die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen sehr klein, so dass diese (z.B. durch thermische Energie) spontan emulgieren. Die Tröpfchengrößen in Mikroemulsionen sind so gering, dass einfallendes Licht nur sehr schwach gestreut wird und diese Emulsionen annähernd durchsichtig erscheinen. Bei Mikroemulsionen wird zum „normalen“ Tensid häufig noch ein Cotensid zugesetzt, welches die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen weiter erniedrigt.[9, 10] Im Gegensatz zu Makroemulsionen sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil, und es kommt nach ihrer Bildung zu keiner Entmischung der beiden Phasen.

2.3 Miniemulsionen

Zur Herstellung einer Miniemulsion wird ein Zweiphasengemisch, bestehend aus nicht-mischbaren polaren und unpolaren Phasen, einem Tensid, sowie einem osmotischen Reagenz, unter Einwirkung von sehr hohen Scherkräften dispergiert. Durch die Verwendung eines osmotischen Reagenzes ist für die Stabilisierung von Miniemulsionen bedeutend weniger Tensid als bei Mikro- und Makroemulsionen notwendig. Die für den Vorgang der Homogenisierung erforderlichen hohen Scherkräfte können zum Beispiel durch einen Hochdruck-Spalthomogenisator bzw. durch einen Ultraschallstab, erzeugt werden. Die Herstellung einer Öl-in-Wasser (O/W)-Miniemulsion ist schematisch in Abbildung 2.3.1 gezeigt.

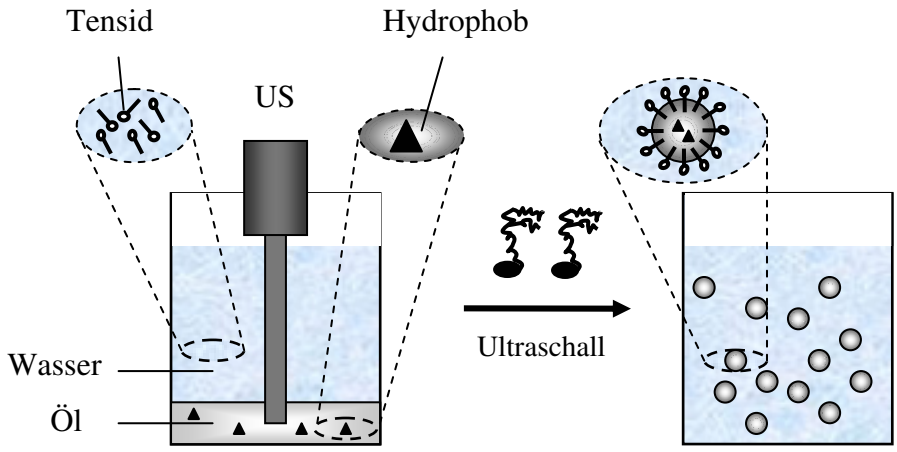


Abbildung 2.3.1. Schema zur Darstellung einer direkten Miniemulsion.

Wird zur Homogenisierung ein Ultraschallstab verwendet, so erzeugt dieser in der Probe Kavitationserscheinungen. Unter Kavitation versteht man einen Prozess, bei dem durch eine sehr energiereiche Kompressionswelle ein partieller Unterdruck in einem System erzeugt wird. Dieser Unterdruck reicht aus, um die Kohäsionskräfte einer Flüssigkeit zu überwinden, wodurch kleine Hohlräume bzw. Dampfbläschen entstehen. Durch einen sich anschließenden Überdruck kollabieren diese Hohlräume wieder. Dies führt dazu, dass sich partiell sehr hohe Drücke und Temperaturen entwickeln.[11, 12] Dieser Prozess wiederholt sich in sehr schneller Reihenfolge, wodurch die Emulsionströpfchen zerrissen und sehr kleine Tröpfchen gebildet werden. Diese Tröpfchen sind jedoch so klein, dass sie aufgrund ihrer großen Oberfläche nicht durch das Tensid stabilisiert werden können und teilweise wieder aggregieren. Um die erzeugten Tröpfchen zu stabilisieren, muss eine Tensidadsorption auf ihrer Oberfläche erfolgen. Die Tröpfchen müssen sich dazu von der Stelle, an der die Kavitationserscheinungen auftreten, wegbewegen. Dies geschieht durch Strömungen, welche zusätzlich durch die Kavitation entstehen.[13] Nach kurzer Ultraschallbehandlung sind die Tröpfchen in Miniemulsionen noch relativ groß und weisen eine breite Größenverteilung auf. Erst nach längerem Ultraschall stellt sich ein Pseudo-Gleichgewichtszustand ein.[14] Bei diesem Gleichgewichtszustand ist die vom Tensid maximal zu stabilisierende Grenzfläche gebildet worden und die Polydispersität der Tröpfchen gering. Dieser Zustand wird als „kritisch stabilisiert“ bezeichnet.[14, 15]

Bei typischen Miniemulsionen ist die verwendete Tensidmenge so gering, dass die Tröpfchen nicht vollständig mit Tensid bedeckt sind und auch keine Mizellen gebildet werden. Dies lässt sich durch Messungen der Grenzflächenspannungen von Miniemulsionen belegen. Die Durchmesser der Tröpfchen, welche durch den Homogenisierungsprozess in Miniemulsionen erzeugt werden, reichen von ca. 50 bis 500 nm. Der entscheidende Parameter, um stabile

Miniemulsionen herzustellen, ist das verwendete Tensid. In direkten (O/W) Miniemulsionen werden hauptsächlich ionische Tenside wie z.B. Natrium-Dodecylsulfat (SDS) verwendet. Mit ionischen Tensiden lassen sich in Miniemulsionen kleinere Tröpfchen herstellen als mit nichtionischen.[14, 16] Aufgrund der Bildung von Kontaktionenpaaren von ionischen Tensiden in organischem Medium, werden in inversen Systemen (W/O) hauptsächlich nichtionische, amphiphile Blockcopolymere zur Stabilisierung verwendet. Weitere Parameter, die für die Größe und Stabilität der Tröpfchen in Miniemulsionen eine Rolle spielen, sind die Viskositäten der kontinuierlichen Phase, das Volumenverhältnis zwischen kontinuierlicher und disperser Phase sowie die Temperatur beim Beschallen.

Allgemein existieren zwei Mechanismen, welche zum Brechen einer Emulsion führen können, die Koaleszenz und die OSTWALD-Reifung. Beide Mechanismen sind in Abbildung 2.3.2 schematisch dargestellt.

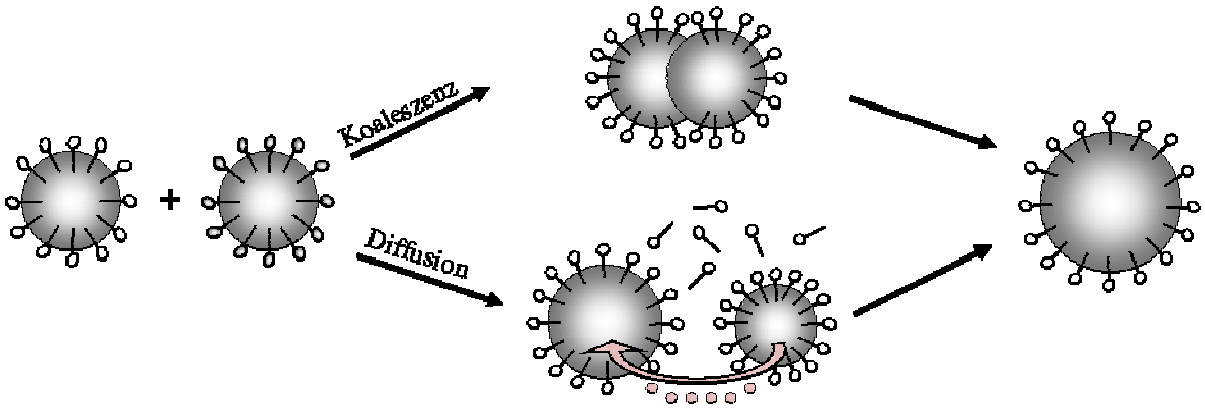


Abbildung 2.3.2. Schematische Darstellung der Alterungsmechanismen bei Emulsionen.

Als Koaleszenz bezeichnet man das Zusammenfließen von Tröpfchen hervorgerufen durch Kollision. Dieser Vorgang kann durch die Wahl geeigneter Tenside verhindert werden. Dabei können Tenside die Tröpfchen entweder elektrostatisch oder aber auch sterisch stabilisieren. Als OSTWALD-Reifung wird das Anwachsen eines größeren Tröpfchens auf Kosten eines kleineren durch Diffusionsprozesse bezeichnet.[17] Die Triebkraft dieses Vorgangs ist der LAPLACE-Druck P_L:

$$P_L = \frac{2\gamma}{r} \tag{2.3.1}$$

mit γ als Grenzflächenspannung und r als Radius des Tröpfchens.

Der LAPLACE-Druck ist in kleineren Tröpfchen höher als in größeren. Dies führt dazu, dass Materie von den kleinen Tröpfchen durch die kontinuierliche Phase in größere Tröpfchen

diffundiert. Die OSTWALD-Reifung wird durch die Größe und Polydispersität der Tröpfchen sowie der Löslichkeit der Tröpfchenkomponenten in der kontinuierlichen Phase beeinflusst. Je geringer die Löslichkeit der Tröpfchenkomponenten in der kontinuierlichen Phase, desto schlechter kann die Tröpfchenkomponente durch die kontinuierliche Phase diffundieren und desto langsamer geht die OSTWALD-Reifung vor sich. Dieser Umstand wird bei Miniemulsionen ausgenutzt. Neben der Tensid-basierten Stabilisierung wird bei Miniemulsionen ein so genanntes osmotisches Reagenz in geringer Konzentration in die disperse Phase zugegeben. Dieses Reagenz weist dabei eine noch schlechtere Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase als die eigentlichen Tröpfchenkomponenten auf, wodurch eine eventuelle Diffusion durch die kontinuierliche Phase quasi ausgeschlossen werden kann. Bei direkten Miniemulsionen wird häufig ein (Ultra)-Hydrophob wie z.B. Hexadekan oder ein perfluorierter Kohlen-Wasserstoff als osmotisches Reagenz verwendet.[18-21] Bei inversen Miniemulsionen werden lipophobe Salze oder Zucker als osmotisches Reagenz eingesetzt.[22] Durch die Zugabe dieses Reagenzes wird in den Miniemulsionströpfchen ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem LAPLACE-Druck entgegenwirkt (vgl. Abbildung 2.3.3).

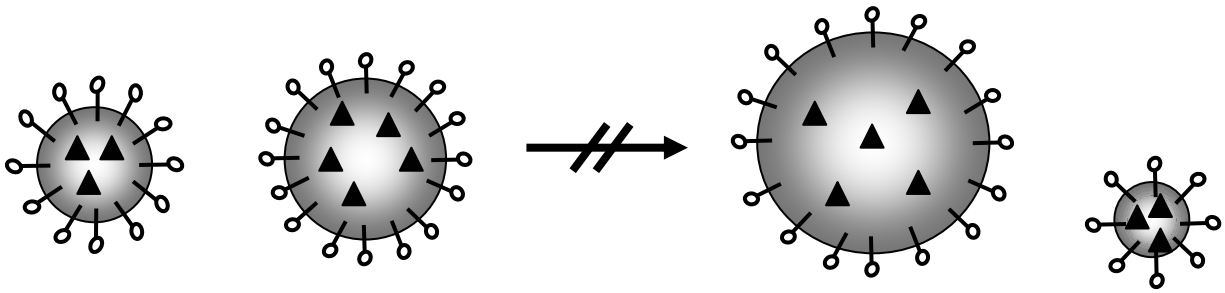


Abbildung 2.3.3. Schema der Unterdrückung der Ostwaldreifung durch den Aufbau eines osmotischen Druckes in Miniemulsionströpfchen.

Der osmotische Druck Π wird durch die VAN´T HOFFSCHE Gleichung beschrieben:

$$\Pi = [B]RT \tag{2.3.2}$$

mit [B] als Konzentration des osmotischen Reagenzes in der dispersen Phase, R als Gaskonstante und T als Temperatur.

Bei einer Diffusion von Material aus dem kleineren in das größere Tröpfchen wird die unlösliche Komponente im kleinen Tröpfchen angereichert. Dadurch steigt der osmotische Druck. Eine Diffusion kann nur solange stattfinden, bis der osmotische Druck im Gleichgewicht mit dem LAPLACE-Druck der jeweiligen Tröpfchen steht. Dies stabilisiert die

Miniemulsionströpfchen. Miniemulsionen werden deshalb in der Literatur häufig als „metastabil“ bezeichnet.

2.4 Kristallisation[23]

Die Kristallisation ist ein Phänomen, das nicht nur in der Natur beobachtet werden kann (das Gefrieren von Wasser zu Eis, die Bildung von Wolken, das Erstarren von Magma aus Vulkanen etc.), sondern welches darüber hinaus auch technisch von großer Bedeutung ist. So werden viele alltägliche Stoffe durch Kristallisation gewonnen. Dazu zählt Kochsalz, welches zum Teil durch Kristallisation aus Meerwasser gewonnen wird, genauso wie Metalle oder das in der Computerindustrie unersetzliche Silizium. Die Kristallisation wird nicht nur zur Gewinnung, sondern darüber hinaus auch zur Reinigung von Stoffen verwendet. Beim Zonenschmelzen werden Stoffe gereinigt, indem ein Teil einer Substanz geschmolzen wird, wieder auskristallisiert und gleichzeitig ein anderer Teil geschmolzen wird. Dabei reichern sich die im Ausgangsmaterial vorhandenen Fremdstoffe in der Schmelze an und können am Ende leicht abgetrennt werden.

Kristallisation bedeutet thermodynamisch den Übergang eines Stoffes aus einem anderen Zustand in den betreffenden kristallisierten Zustand. Eine stabile Phase ist nach den Sätzen der Thermodynamik die Phase, welche in Abhängigkeit von den Parametern Druck und Temperatur den Zustand mit der kleinsten freien Enthalpie darstellt. Dies lässt sich mit so genannten Zustands- oder Phasendiagrammen beschreiben. In Abbildung 2.4.1 ist als Beispiel das Zustandsdiagramm von elementarem Schwefel abgebildet.

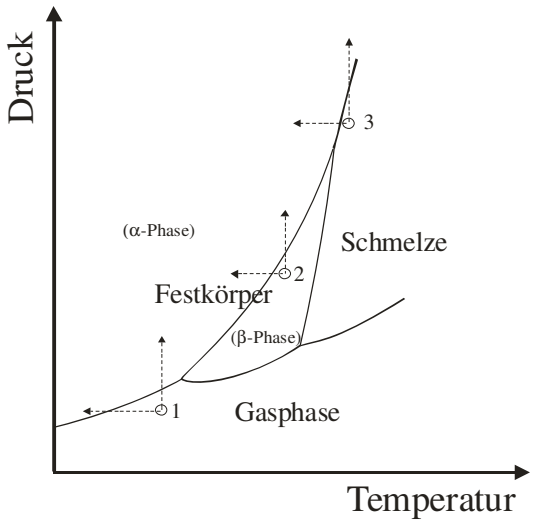


Abbildung 2.4.1. Zustandsdiagramm des elementaren Schwefels (nicht maßstabsgetreu).

Entlang der Phasengrenzlinien im Zustandsdiagramm ist die freie Enthalpie der betreffenden Phasen gleich. Beide Phasen befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht und sind stabil.
Bei der Kristallisation handelt es sich um eine Phasenseparation, welche durch geeignete Wahl der Parameter Druck und Temperatur aus der Gasphase, der Schmelze, oder aber auch aus einer anderen kristallisierten Phase erfolgen kann (Punkte 1,2 und 3 in Abbildung 2.4.1). Bei Mehrstoffsystemen gibt es zusätzlich noch die Kristallisation aus der Lösung.
Der Vorgang der Kristallisation wird im Allgemeinen in mehrere grundlegende Prozesse unterteilt, welche nachfolgend diskutiert werden.

2.4.1 Homogene Keimbildung

Werden in einem Stoffsystem die Zustandsvariablen (Druck, Temperatur) derart verändert, dass im Zustandsdiagramm die betreffende Gleichgewichtskurve überschritten und der Stabilitätsbereich einer Kristallphase erreicht wird, so setzt die Kristallisation im Allgemeinen nicht sofort ein. Es muss zuerst eine gewisse, u. U. bei Lösungen sogar beträchtliche Übersättigung, bzw. bei Reinstoffen eine Unterkühlung erreicht werden, bevor die Kristallisation spontan beginnt. Erst bei bestimmten Überschreitungen kommt es zur spontanen Keimbildung, wobei sich submikroskopische Partikel als Keime der neuen Phase bilden. Diese Keime wachsen dann zu größeren Individuen aus. Das Phänomen der Unterkühlung wurde bereits 1714 von FAHRENHEIT erkannt.[24] Er stellte fest, dass sich sauberes Wasser in einem luftdichten Behälter über Nacht bei -9.4 °C aufbewahren lässt, ohne dass es zur Kristallisation kommt. Durch Kratzen an der Behälterwand oder durch das Einbringen von kleinen Eiskristallen setzte die Kristallisation jedoch sofort ein. Derartige Beobachtungen konnten später ebenso bei anderen Reinstoffen und Lösungen gemacht werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass Unterkühlungen bzw. Übersättigungen nicht beliebig stark sein können und ein Metastabilitätslimit[25] für jedes System existiert.
Diese Phänomene wurden durch folgende, auf GIBBS zurückgehende thermodynamische Betrachtungen verständlich.[26] Ein Vorgang in einem Stoffsystem läuft dann spontan ab, wenn dadurch die freie Enthalpie G des Systems abnimmt. Die Bildung eines Keimes ist mit einer Änderung der freien Enthalpie ΔG_K verbunden, welche sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt. Durch den Übergang eines Teils des Stoffsystems von der höheren molaren freien Enthalpie in die niedrigere, z.B. von einer Schmelze in eine Kristallphase, wird ein negativer Volumen-Beitrag ΔG_V geliefert, der proportional zur Stoffmenge bzw. zum Volumen des Keimes ist. Durch die Bildung des Keimes wird aber auch eine neue

Grenzfläche geschaffen, deren Energie einen positiven Beitrag ΔG_γ liefert. Aufgrund der geringen Größe des Keimes zu Beginn ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr groß, so dass ΔG_γ vergleichbar mit ΔG_V ist und daher nicht vernachlässigt werden kann. Bei einer Keimbildung in kristallinen Phasen kann der Keim zusätzlich noch starken elastischen Kräften der umgebenden Phase ausgesetzt sein, was zu einem weiteren positiven Beitrag ΔG_e führt. Die gesamte Änderung der freien Enthalpie ΔG_K bei der Bildung eines Keimes ergibt sich zu:

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\gamma + \Delta G_e \tag{2.4.1}$$

Bei einer Keimbildung in flüssigen oder gasförmigen Phasen kann ΔG_e vernachlässigt werden. Für einen vereinfachten, kugelförmigen Keim mit dem Radius r_K, dem Volumen $4\pi r_K^3/3$ und der Oberfläche $4\pi r_K^2$ gilt somit:

$$\Delta G_K = \frac{4}{3}\pi \cdot r_K^3 \frac{\Delta g}{v} + 4\pi \cdot r_K^2 \cdot \gamma \tag{2.4.2}$$

mit Δg als Differenz der molaren freien Enthalpien der beiden Phasen (die einen negativen Betrag hat), v als Molvolumen der Kristallphase und γ als spezifischer freier Grenzflächenenergie, die in einem Einstoffsystem mit der Grenzflächenspannung identisch ist. Diese Funktion ist graphisch in Abbildung 2.4.2 dargestellt.

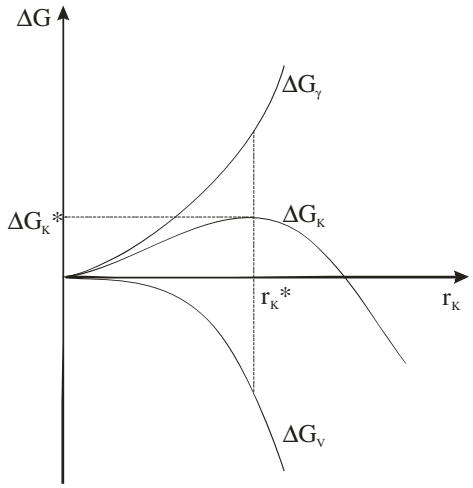


Abbildung 2.4.2. Änderung der freien Enthalpie ΔG_K bei der Bildung eines Keimes als Funktion des Keimradius r_K.

Die Abbildung zeigt, dass bei kleinen Keimradien r_K der Grenzflächenterm ΔG_γ überwiegt, d.h. dass bei der Bildung eines kleinen Keimes die freie Enthalpie des Systems erhöht wird, es muss demnach Arbeit geleistet werden. Bei dem kritischen Keimradius r_K* durchläuft die Funktion ein Maximum. Erreicht ein Keim unter Aufwendung der Keimbildungsarbeit ΔG_K* diese Größe, wird durch sein weiteres Wachstum die freie Enthalpie des Systems wieder erniedrigt. Der Keim ist dann stabil und wird weiter wachsen. Keime mit einem Keimradius kleiner r_K* werden als Subkeime bezeichnet. Ihre Auflösung ist der thermodynamisch wahrscheinlichere Vorgang. Durch Differenzieren der Funktion $\Delta G_K(r_K)$ und Aufsuchen der Extremalwerte ergibt sich für den kritischen Keimradius:

$$r_K^* = -2 \cdot \gamma \cdot \frac{v}{\Delta g} \tag{2.4.3}$$

sowie für die Keimbildungsarbeit:

$$\Delta G_K^* = 16 \cdot \pi \cdot \gamma^2 \cdot \frac{(\Delta g)^2}{v^2} \tag{2.4.4}$$

Die Differenz der molaren freien Enthalpie Δg wächst annähernd proportional mit der Unterkühlung, so dass r_K* und ΔG_K* mit fortschreitender Unterkühlung kleiner werden, was die Keimbildung begünstigt.

Eine weitere, für die Kristallisation eines Systems wesentliche Größe ist die Keimbildungsgeschwindigkeit, welche häufig auch als Keimbildungsrate bzw. Keimbildungshäufigkeit bezeichnet wird.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist die Anzahl der je Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime. Nach VOLMER und WEBER kann die Keimbildungsgeschwindigkeit J durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:[27]

$$J = A_2 \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_K^*}{k_B T}\right] \tag{2.4.5}$$

mit k_B als BOLTZMANN-Konstante.

BECKER und DÖRING begründeten diesen Ausdruck und legten des Weiteren den präexponentiellen Faktor A_2 in ihrer kinetischen Theorie der Keimbildung fest.[28] In dieser

Theorie wird die Keimbildung in mikroskopischer Weise als eine molekulare Kettenreaktion angesehen, bei der die Keime durch das Zusammentreten und das sukzessive weitere Anlagern weiterer Teilchen in Konkurrenz mit der Wiederabtrennung der Teilchen entstehen. In flüssigen Phasen ist für die Diffusion der Teilchen bzw. ihren Übertritt in den Keim eine thermisch aufzubringende Aktivierungsenergie ΔG_D erforderlich. Dadurch wird der präexponentielle Faktor A_2 noch nach Art einer ARRHENIUS-Beziehung für thermisch aktivierte Reaktionen um einen Faktor $(k_B T/h)\exp[-\Delta G_D/k_B T]$ (mit h als PLANKscher Konstante) modifiziert. Durch Einsetzen in Gleichung (2.4.5) erhält man:

$$J = A_2 \cdot k_B \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-\left(\Delta G_K{}^* + \Delta G_D\right)}{k_B T}\right) \tag{2.4.6}$$

Nach dieser Gleichung ist die Keimbildungsgeschwindigkeit bei kleinen Unterkühlungen bzw. Übersättigungen zunächst verschwindend gering und zeigt erst bei einer gewissen *kritischen* Unterkühlung bzw. Übersättigung einen außerordentlich steilen Anstieg. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.4.3 gezeigt. Damit lässt sich auch die Existenz einer metastabilen Übersättigung bzw. Unterkühlung erklären.

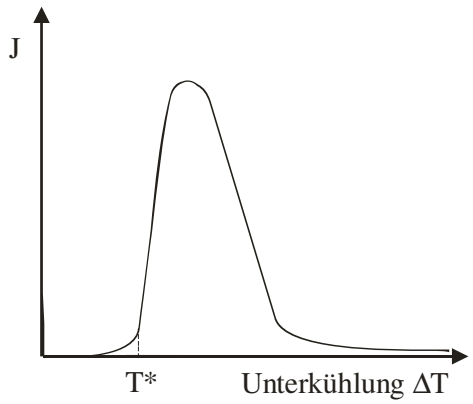


Abbildung 2.4.3. Keimbildungsgeschwindigkeit J in Abhängigkeit von der Unterkühlung.

In vielen Fällen lässt sich die Keimbildungsgeschwindigkeit nicht messen, da die Kristallisation bei zunehmender Unterkühlung zu plötzlich erfolgt. Anstelle einer *kritischen* Unterkühlung wird häufig die Keimbildungstemperatur T^* angegeben. Die Größe von kritischen Keimen bewegt sich bei der *kritischen* Unterkühlung bzw. Übersättigung in der Größenordnung von 100 Teilchen (Atomen, Molekülen). Verfolgt man den Verlauf der Keimbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Unterkühlung (vgl. Abbildung 2.4.3), so fällt auf, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit ein Maximum durchläuft und mit

weiterem Abkühlen auf verschwindend kleine Werte abnimmt. Auf diese Weise kann bei großen Unterkühlungen ein Zustand erreicht werden, bei dem keine Kristallisation mehr stattfindet. Die betreffenden Schmelzen (bzw. Lösungen) befinden sich dann in einem metastabilen, glasartigen Zustand. Dies ist von technischer Bedeutung, da es in Gläsern bei erhöhten Temperaturen eventuell zu einer unerwünschten Entglasung kommen kann. Andererseits lassen sich durch sehr schnelles Unterkühlen selbst Metalle in einem amorphen Zustand verfestigen, was zu völlig neuen Eigenschaften dieser Werkstoffe führt.

2.4.2 Heterogene Keimbildung

Neben der bisher betrachteten homogenen Keimbildung gibt es noch die heterogene Keimbildung, bei der sich Keime an Fremdpartikeln (z.B. Staub), an Unterlagen (Substrate) oder einfach an den Gefäßwänden bilden.[29] Dies ist in Abbildung 2.4.4 gezeigt.

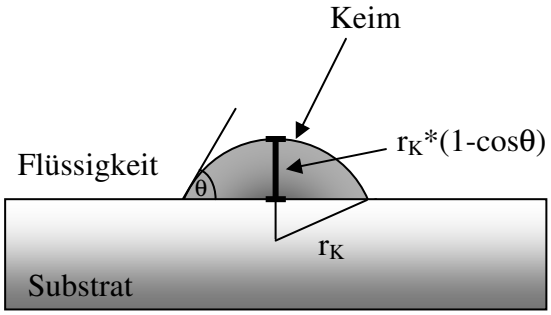


Abbildung 2.4.4. Schema der heterogenen Keimbildung.

Gegenüber der homogenen Keimbildung ist bei der heterogenen Keimbildung die Grenzflächenenergie des Keimes durch seine relativ geringe spezifische Grenzflächenenergie zur Unterlage insgesamt kleiner. Dadurch müssen sich weniger Teilchen zusammenlagern, um durch ein weiteres Wachstum die freie Energie des Systems zu erniedrigen. Der Benetzungswinkel θ spielt dabei eine besondere Rolle:

$$\Delta G_{K(heterogen)}{}^{*} = \Delta G_{K(\mathrm{hom}ogen)}{}^{*} \cdot f(\theta) \tag{2.4.7}$$

wobei:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 + \cos\theta) \cdot (1 + \cos\theta)^2 \tag{2.4.8}$$

Damit wird für jeden Benetzungswinkel $\theta \neq 180$ ° die Keimbildungsarbeit ΔG_K* erniedrigt und damit die Keimbildungsgeschwindigkeit J erhöht. Dies führt dazu, dass für die heterogene Keimbildung die Unterkühlung bzw. Übersättigung in einem System viel geringer sein muss als bei der homogenen Keimbildung. Wenn spezifische, strukturelle Beziehungen zwischen Substrat und Keim (bzw. aufwachsendem Kristall) bestehen, so spricht man von Epitaxie.

2.4.3 Kristallwachstum

Das Kristallwachstum stellt den nächsten Schritt nach der Keimbildung bei der Kristallisation dar. Durch Selbstorganisation an der Grenzfläche zwischen wachsendem Kristall und übersättigter Phase werden die Kristallbausteine (Moleküle, Atome oder Ionen) in das Kristallgitter eingebaut und damit selbst ein Teil des Gitters. Dies ist der Fall, wenn das chemische Potenzial der neu hinzukommenden Gitterbausteine gleich dem des Kristalls ist.[30] Eine allgemeine Gleichung für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit U ist:

$$U = A` \cdot \left(1 - \exp\left[\frac{-\Delta G}{k_B T} \right] \right) \tag{2.4.9}$$

mit ΔG für die Änderung der freien Enthalpie pro Mol und $A`$ als präexponentiellen Faktor, der umgekehrt proportional zur Viskosität ist. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist der Keimbildungsgeschwindigkeit sehr ähnlich. Jedoch wächst ein Kristall weiter, selbst wenn die Übersättigung in Lösung oder Unterkühlung in der Schmelze nur sehr gering ist. Die reziproke Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors $A`$ von der Viskosität kann dazu führen, dass das Kristallwachstum bei sehr starker Unterkühlung aufgrund einer stark ansteigenden Viskosität sogar zum Erliegen kommt.[31]

2.5 Kristallisation in Miniemulsionen

Die physikalischen Eigenschaften von Stoffen in kleinen Tröpfchen, wie sie z.B. in Miniemulsionen vorliegen, können sich stark von ihren Eigenschaften in kontinuierlichen Systemen (im Folgenden als „Bulk“ bezeichnet) unterscheiden. Dies liegt unter anderem an den hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen in kleinen Tröpfchen und den daraus folgenden Oberflächeneffekten.[32]

In Miniemulsionen wird häufig eine Verschiebung der Kristallisationstemperaturen von dispergierten flüssigen Phasen zu tieferen Temperaturen beobachtet.[33] Mit anderen Worten: die Systeme müssen im Vergleich mit der Bulk-Phase viel stärker unterkühlt werden, bevor die Kristallisation einsetzt. Dies wird auf eine Änderung des Kristallisationsmechanismus von heterogen in der Bulk-Phase zu homogen in Miniemulsionströpfchen erklärt.[34, 35] Während in der Bulk-Phase einige wenige heterogene Kristallisationskeime ausreichen, um die Kristallisation zu starten, verteilen sich diese in Miniemulsionen auf sehr viele Tröpfchen. Die Tröpfchenanzahl in Miniemulsionen ist sehr hoch und beträgt in einem Milliliter einer 20 gewichtsprozentigen Miniemulsion ca. 10^{13}-10^{14} Tröpfchen. Da die Tröpfchen in Miniemulsion als eigenständige, voneinander unabhängige „Reaktionskontainer“[36] angesehen werden können, sind nur sehr wenige der Tröpfchen in der Lage, durch heterogene Nukleation zu kristallisieren. Das Kristallisationsverhalten von NaCl-Lösungen sowie von Alkanen in Miniemulsion ist von MONTENEGRO et al. untersucht worden.[33, 37] Dabei war der Anteil an durch Heterogenitäten verursachter Kristallisation der Tröpfchen so gering, dass dies kalorimetrisch nicht zu beobachten war. Abhängig von der Tröpfchengröße konnte im Falle einer NaCl-Lösung eine Verschiebung der Kristallisationstemperatur von -22 °C im Bulk auf ca. -46 °C in Miniemulsion beobachtet werden. Im Falle von Hexadekantröpfchen in Wasser wurde eine Verschiebung von 12 °C auf -4 °C festgestellt werden. Des Weiteren zeigte sich, dass die räumliche Restriktion in Miniemulsionströpfchen, neben der Verschiebung der Kristallisationstemperaturen, einen direkten Einfluss auf die Kristallstruktur haben kann. So gelang beim Verkleinern der Miniemulsionströpfchen auf ca. 100 nm ein Wechsel der Kristallstruktur von Hexadekan von triklin nach orthorhombisch.[37]

Kristallisation von H_2O/$(NH_4)_2SO_4$ in inversen Miniemulsionen

Cirruswolken, im Volksmund auch als Federwolken bekannt, sind Schleierwolken, welche sich je nach geographischer Breite und Jahreszeit in einer Höhe von 6-15 km in der oberen Troposphäre über dem Erdboden befinden. Wolken spielen eine wichtige Rolle für das Klima der Erde.[6, 7] Zum einen wird auf die Erde einstrahlendes Sonnenlicht von diesen gestreut, zum anderen wird langwellige Strahlung, welche von der Erdoberfläche abgestrahlt wird, absorbiert.

Cirruswolken entstehen, wenn sich Eiskristalle in oder auf Aerosolen in der oberen Troposphäre abscheiden.[38-40] Diese Aerosole bestehen aus in Luft fein verteilten Tröpfchen. Die Tröpfchen wiederum bestehen hauptsächlich aus Wasser, jedoch wurden auch Sulfat- und Ammoniumionen nachgewiesen. Dies deutet daraufhin, dass die Zusammensetzung der Aerosole von schwefelsauer [H_2O und H_2SO_4] bis neutral [H_2O und $(NH_4)_2SO_4$] reichen kann.[41] Die Größe der Tröpfchen reicht von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern.

Die optischen Eigenschaften der Cirruswolken werden durch die Bedingungen, welche bei ihrer Bildung vorherrschen, beeinflusst. Zu diesen Bedingungen zählen Druck, Temperatur sowie die Größe und chemische Zusammensetzung der Teilchen in den Aerosolen.

Die Untersuchung der Kristallisation von Wasser in kleinen Tröpfchen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniumsulfat in den Tröpfchen ist von großem Interesse, um die Bildung von Cirruswolken zu verstehen.

BERTRAM et al. sowie ZUBERI et al. haben bereits das Gefrieren von Wasser/Ammoniumsulfat-Tropfen mit einer Größe von ca. 10 µm untersucht.[42, 43] Es sind jedoch keine Arbeiten bekannt, die derartige Teilchen im Nanometerbereich untersucht hätten. Dies mag unter anderem daran liegen, dass Aerosole mit Teilchen dieser Größenordnung nur schwer handhabbar sind. Während das Gefrieren von Tröpfchen im Mikrometerbereich noch mit optischen Methoden zu untersuchen ist, ist dies mit Tröpfchen im Nanometerbereich nicht mehr möglich. Auch gestalten sich kalorimetrische Messungen an Aerosolen als schwierig.

Die Miniemulsionstechnik bietet hier ein Modellsystem, mit dem sich auf einfache Art und Weise Tröpfchen im Nanometerbereich stabil herstellen und kalorimetrisch auf Kristallisationsvorgänge untersuchen lassen.

2.6 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten bezeichnet man „organische“ Salze, die einen relativ niedrigen Schmelzpunkt aufweisen. Zu Beginn der Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten wurden mehrere verschiedene Begriffe für diese Substanzklasse benutzt.[44] So wurden ionische Flüssigkeiten unter anderem auch als „molten salts“, „liquid (organic) salt“ oder „fused salt“ bezeichnet. Inzwischen hat sich die Bezeichnung „room temperature ionic liquid“ (RTIL) durchgesetzt, wobei das Präfix „room temperature“ oftmals weggelassen wird. Im Folgenden wird daher auch die Abkürzung „IL“ verwendet.

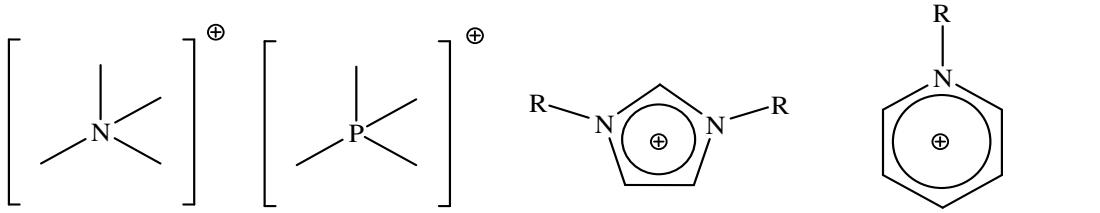
Um ionische Flüssigkeiten von klassischen Salzschmelzen (wie z.B. Kryolith) abzugrenzen, wurde folgende Definition für ionische Flüssigkeiten eingeführt:

Ionische Flüssigkeiten sind Flüssigkeiten die ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind und einen Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen.[45]

Ionische Flüssigkeiten bieten aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften, wie einer hohen Polarität, eines zu vernachlässigenden Dampfdruckes, einer thermischer Stabilität über weite Temperaturbereiche und einer hoher Ionenleitfähigkeit als neue Klasse von Lösungsmittel die Möglichkeit, sie in vielen Feldern der Chemie einzusetzen. So werden sie in der Katalyse,[46, 47] in der Polymersynthese[48, 49] oder als inerte Lösungsmittel in der Elektrochemie verwendet.[50] Ionische Flüssigkeiten werden häufig als „Designer Solvents“ bezeichnet.[51] Dies liegt daran, dass ionische Flüssigkeiten meist aus organischen Kationen und organischen oder anorganischen Anionen bestehen (vgl. Abbildung 2.6.1). Als organische Kationen werden häufig 1-Alkylpyridinium- und N, N-Alkylimidazoliumkationen verwendet. Durch die große Flexibilität bei der Wahl der Alkylkettenlängen und der breiten Palette an Anionen lassen sich die Eigenschaften dieser ionischen Flüssigkeiten quasi designen.

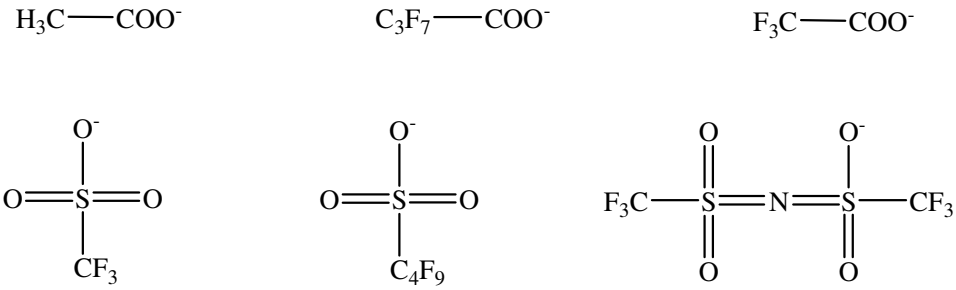
Dialkylimidazolium basierte ionische Flüssigkeiten haben sich gegenüber den 1-Alkylpyridinium basierten ionischen Flüssigkeiten bezüglich ihrer elektrochemischen Stabilität als vorteilhaft erwiesen. Durch die Asymmetrie des Kations wurden zudem Schmelzpunkte von bis zu -95 °C erreicht.[52] Für die Dialkylimidazoliumsalze ist eine abkürzende Schreibweise entwickelt worden, bei der das Kation mit einem Kürzel aus drei Buchstaben bezeichnet wird.[53] Dabei sind die ersten beiden Buchstaben jeweils die Anfangsbuchstaben der unverzweigten Alkylketten (in alphabetischer Reihenfolge), der dritte Buchstabe „I“ steht für Imidazolium. Somit steht für die in dieser Arbeit untersuchten 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalze die Abkürzung [EMI]X.

Kationen:



Ammonium-Ion Phosphonium-Ion N,N-Alkylimdizolium-Ion N-Alkylpyridinium-Ion

organische Anionen:



anorganische Anionen:

BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, $AlBr_4^-$

Abbildung 2.6.1. Auswahl an verschiedenen Kationen und Anionen für ionische Flüssigkeiten.

Den Dialkylimidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten kommt eine weitere seltene und unkonventionelle Eigenschaft zu. Diese ionischen Flüssigkeiten neigen zur Ausbildung ausgedehnter H-Brückenbindungen.[54, 55] Dies führt zu einer Strukturierung in flüssiger Phase,[56, 57] besonders dann, wenn es sich nicht um reine ionische Flüssigkeiten, sondern um "nasse", d.h. um Mischungen von ionischen Flüssigkeiten mit polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser handelt.[58] Aus diesem Grund werden ionische Flüssigkeiten häufig auch als "supramolekulare" Lösungsmittel bezeichnet. Diese Strukturierung kann ausgenutzt werden, um Nanomaterialen mit völlig neuen Eigenschaften darzustellen. ZHOU et al.[59] demonstrierten bei der Hydrolyse von $TiCl_4$ mit Wasser unter Einsatz von 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat als Lösungsmittel die Möglichkeit, 2-3 nm große Anatas-Partikel darzustellen, welche beim Erhitzen auf 80 °C zu sphärischen, schwammartigen Überstrukturen aggregierten. Beim Einsatz von Wasser als Lösungsmittel lässt sich auf diese Weise lediglich amorphes Titanoxid darstellen. Um Anatas zu bilden, muss das amorphe TiO_2 anschließend bei 350 °C calciniert werden.

NAKASHIMA et al. zeigten zudem, dass sich mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten auch hohle TiO_2-Kugeln darstellen lassen.[60]

Eine starke Grenzflächenaktivität und damit verbundene Affinität zu Nanopartikeloberflächen von ionischen Flüssigkeiten kann ausgenutzt werden, um die Hydrophilie bzw. Hydrophobie von Nanopartikel zu steuern. ITOH et al. modifizierten so die Hydrophobie von Gold-Nanopartikeln mit ionischen Flüssigkeiten durch einfachen Anionenaustausch.[61]

Ionische Flüssigkeiten besitzen im Vergleich zu Wasser relativ niedrige Oberflächenspannungen. So wurde die Oberflächenspannung von [BMI]BF_4 bei Raumtemperatur auf ca. 43 mN/m[62], die Oberflächenspannung von [OMI]Br sogar lediglich auf 31 mN/m bestimmt (dazu Wasser im Vergleich: 72 mN/m).

Diese Eigenschaften machen die 1-Alkyl-3-methylimidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten zu viel versprechenden Kandidaten für Emulsionen, bei denen der Einsatz von Wasser unerwünscht ist.

2.7 Anorganische Nanopartikel und Filmbildung

Für anorganische Nanopartikel aus Metallen, Metallsalzen oder Metolloxiden finden sich heutzutage zahlreiche technische Anwendungen. So werden z.B. TiO_2-Partikel in Sonnencremen als Lichtschutz verwendet, Gadolinium-Nanopartikel werden in der Medizintechnik zur Kontrastierung bei Magnetresonanztomographie-Untersuchungen (MRT) benutzt[1, 2] und verschiedene Metalloxide dienen als Pigmente in Farben und Lacken. Unter der Vielzahl an anorganischen Nanopartikeln kommt den Gold-Nanopartikeln eine besondere Stellung zu.

2.7.1 Gold-Nanopartikel

Gold-Nanopartikel, auch Gold-Kolloide genannt, gehören zu den stabilsten Nanopartikeln und wurden bereits im Jahre 500 vor Christus zum Färben von Gläsern und Keramiken verwendet.[5] Das vielleicht bekannteste Beispiel stellt der LYCURGUS-Becher dar, dessen Herstellung auf das Jahr 400-500 vor Christus datiert ist. Aufgrund von Gold-Nanopartikeln erscheint dieser Becher im durchscheinenden Licht grün, während er in reflektiertem Licht rot erscheint. Im 17. Jahrhundert wurden Gold-Kolloide als Heilmittel gegen diverse Krankheiten wie Epilepsie, venöse Probleme oder Krebs und zur Erkennung von Syphilis benutzt.[63]
Heutzutage finden Gold-Nanopartikel Verwendung in einer Vielzahl unterschiedlicher Gebiete. So werden sie in der Katalyse eingesetzt, um CO zu CO_2 zu oxidieren.[64, 65] In der Elektronik sind Gold-Nanopartikel vielversprechende Kandidaten für verschiedene Anwendungen.[66, 67] In der Analytik finden sie unter anderem Verwendung für Sensoren.[68-70] So beschrieben KIM et al. 2001 die Verwendung funktionalisierter Gold-Nanopartikel für die Detektion von Schwermetallionen.[69] Auch ist eine Vielzahl an biologischen Anwendungen für Gold-Nanopartikel denkbar.[71]

2.7.2 Herstellungsmethoden von Gold-Nanopartikeln

Im Jahre 1857 wurde von FARADAY die Bildung tiefroter Dispersionen von kolloidalem Gold durch Reduktion von Tetrachloroaurat ($AuCl_4^-$) mit Phosphor in CS_2 beschrieben. FARADAY untersuchte die optischen Eigenschaften dünner Filme, welche durch Trocknen der oben beschriebenen Dispersionen erhalten wurden, und beobachtete dabei eine reversible Änderung der Farbe, welche durch mechanische Kompression erreicht wurde.[72] In den vergangenen sechzig Jahren wurden verschiedene Methoden zur Herstellung von Gold-Nanopartikeln beschrieben. 1951 wurde von TURKEVITCH eine Methode entwickelt, bei der Gold-Nanopartikel mit einem Größendurchmesser von 20 nm durch Reduktion von $HAuCl_4$ mit

Zitronensäure erhalten werden.[73] FRENS arbeitete 1973 TURKEVITSCHs Methode aus, um Gold-Nanopartikel mit einer vorgegeben Größe zwischen 16 und 147 nm zu erhalten.[74] Dabei wurde das Verhältnis zwischen dem Reduktionsmittel, Tri-Natriumcitrat, und der Goldsäure, $HAuCl_4$, variiert. YONEZAWA erweiterte diese Methode, indem er während der Reduktion zusätzlich ein Stabilisierungsreagenz zugab. Dies führte zur Bildung von Gold-Nanopartikeln, welche mit Mercapto-Verbindungen stabilisiert wurden.[75] Mit der Citrat-Methode lassen sich folglich Gold-Nanopartikel mit variablen Größen darstellen, jedoch ist diese Methode auf Wasser als kontinuierliche Phase beschränkt. Hydrophobisierte Gold-Nanopartikel, in organischen Medien dispergiert, sind von großem Interesse. Sie ermöglichen eine direkte Funktionalisierung und Weiterverarbeitung, wie z.B. eine direkte Verkapselung mit hydrophoben Polymeren. So genannte Kern-Schale-Partikel mit einem Gold-Kern und einer organischen Polymerhülle wurden mit einer breiten Reihe von Funktionalitäten synthetisiert.[76-79] Die Verkapselung von Gold-Nanopartikeln beinhaltet jedoch häufig komplizierte Syntheserouten mit vielen verschiedenen Stufen, bei denen die Gold-Nanopartikel zuerst in hydrophiler Phase dargestellt werden und die Oberfläche erst hinterher funktionalisiert wird. 1994 modifizierten BRUST et al.[80] eine Zwei-Phasen-Methode, welche zuerst von WILCOX et al.[81] beschrieben wurde. Dabei erhält man Gold-Nanopartikel mit hydrophoben Thiolen als Tenside auf der Oberfläche. Sie benutzten Tetraoctylammoniumbromid als Phasentransferreagenz, um sicherzustellen, dass $AuCl_4^-$ aus einer wässrigen in eine Toluol-Phase übergeht. Das Salz wurde mit $NaBH_4$ in Gegenwart von Dodecanthiol als Tensid reduziert. Diese Methode jedoch liefert Gold-Nanopartikel mit beschränkter Größe (< 10 nm) und erfordert den Einsatz hoher Kosten für das Phasentransferreagenz. STOEVA et al.[82] beschrieben 2002 eine „Metallatom-Dispersionstechnik“, die die Kostenprobleme löst, aber auf kleine Partikelgrößen (< 6 nm) beschränkt ist. Eine Methode, bei der Gold-Nanopartikel mit aliphatischen Aminen oder Fettsäuren als Tensiden erhalten werden, wurde kürzlich von JANA et. al.[83] veröffentlicht. Auch hier sind jedoch nur Gold-Nanopartikel mit einer Größe von 1.5-15 nm erhältlich. Etwas größere hydrophobisierte Gold-Nanopartikel mit einer Größe von 6-21 nm sind mit einer Methode von HIRAMATSU und OSTERLOH herstellbar.[84] Dabei wird Oleylamin als Tensid verwendet. Die Synthese von größeren Gold-Nanopartikeln in organischer Phase ist in der Literatur bisher nicht bekannt.

2.7.3 Goldfilme

Die Bildung eines metallischen Films aus Nanopartikeln wird in der Literatur häufig als eine Anordnung dieser Nanopartikel auf einer Oberfläche beschrieben.[85-91] Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Nanopartikel auf einer Oberfläche abzuscheiden. Die einfachste Methode ist, eine Dispersion direkt auf ein Substrat zu tropfen und das Lösungsmittel verdampfen zu lassen (Drop-coating). Dies führt jedoch häufig zu sehr rauen, inhomogenen Filmen. Eine relativ einfache Möglichkeit ist das „Dip-coating“, bei dem ein Substrat in eine Dispersion mit definierter Geschwindigkeit getaucht und wieder herausgezogen wird. Dabei lagern sich die Nanopartikel auf dem Substrat an. Beim „Spin-coating“ werden dispergierte Nanopartikel auf eine Oberfläche aufgebracht, indem eine definierte Menge an Dispersion auf ein Substrat aufgetropft wird. Dieses wird dann mit einer gewissen Geschwindigkeit rotiert, wobei sich die Dispersion und damit die Nanopartikel homogen auf der Oberfläche verteilen. Um wohldefinierte Filme zu erhalten, spielen die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Nanopartikel bzw. Dispersion eine entscheidende Rolle. Die Hydrophilie des Substrats und der Nanopartikel bzw. der Dispersionen ist dabei von großer Bedeutung. Einige hydrophile Substrate lassen sich relativ einfach hydrophobisieren. Silizium und Glas z.B. können mittels Hexamethyldisilazan (HMDS) hydrophobisiert werden.[92] Die in dieser Arbeit vorgestellten Filme jedoch sollen keine einfache Anordnung von Nanopartikeln auf einer Oberfläche darstellen. Vielmehr soll hier unter Filmbildung ein Prozess verstanden werden, bei dem Partikel auf einer Oberfläche durch Temperprozesse ihre räumliche Abgrenzung und Identität verlieren. Die Partikel sind nach dem Tempern nicht mehr definierbar, und ein Film aus “verschmolzenen” Partikeln entsteht.

2.7.4 Indium-Zinn-Oxid (ITO) Filme

Die Entwicklung und Herstellung transparenter, halbleitender und leitender Filme hat aufgrund ihrer enormen technischen Anwendungsmöglichkeiten in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen.[93] Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Filme haben sich dabei aufgrund ihrer dafür besonders geeigneten physikalischen und chemischen Eigenschaften als viel versprechende Systeme erwiesen. ITO-Filme weisen eine sehr hohe Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Bereich auf und sind zudem mit Leitfähigkeiten von bis zu $10^4\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ noch relativ gute elektrische Leiter. Damit sind sie für viele Anwendungen von großem Interesse:[94, 95] ITO Filme werden bereits als transparentes Elektrodenmaterial für Displays, zur Beschichtung von Solarzellen, für Sensoren oder für diverse biologische Vorrichtungen verwendet.[96-98]

2.7.5 Herstellungsmethoden von ITO-Filmen

Die Eigenschaften von ITO-Filmen sind abhängig von der Methode, mit welcher sie hergestellt wurden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich je nach Herstellungsmethode die Morphologien (Dicke, Rauhigkeit, Kristallinität, Korngrenzen etc.) der Filme unterscheiden, was einen direkten Einfluss auf die elektrischen Leitfähigkeiten und optischen Eigenschaften der Filme hat.

In der Literatur sind verschiedenste Methoden zur Herstellung von ITO-Filmen beschreiben worden. Dazu zählen vor allem physikalische Gasphasenabscheidungsmethoden (PVD: physical vapour deposition) sowie chemische Gasphasenabscheidungsmethoden (CVD: chemical vapour deposition). Unter der physikalischen Gasphasenabscheidung versteht man vakuumbasierte Beschichtungsverfahren, bei denen Schichten eines Stoffes durch Kondensation dieses Stoffes auf einem Substrat gebildet werden. Die chemische Gasphasenabscheidung funktioniert ähnlich, nur dass dabei die Schichten aus der Gasphase durch eine chemische Reaktion gebildet werden. Voraussetzung für die CVD-Methode ist, dass flüchtige Verbindungen der Schichtkomponenten existieren, die bei geeigneter Temperatur die Schicht auf dem Substrat abscheiden.

Zu den PVD-Methoden, mit denen ITO-Filme hergestellt werden, gehört das thermische Verdampfen der entsprechenden Oxide bei hohen Temperaturen in einer Vakuumkammer.[99] Eine weitere ähnliche Methode ist das „reaktive Elektronenstrahl-Verdampfen“ (reactive electron-beam evaporation).[100, 101] Auch verschiedene Sputtertechniken, im Deutschen als Kathodenzerstäubung bezeichnet, bei denen Atome aus einem Festkörper, dem Target, durch Beschuss mit energiereichen Ionen eines Arbeitsgases (hauptsächlich Edelgase wie Argon) herausgelöst werden, in die Gasphase übergehen und sich dann auf einem Substrat anlagern, werden für die Herstellung von ITO-Filmen verwendet.[102-104]

All diesen Methoden gemein ist, dass normalerweise Indiumoxid- und Zinnoxid-Pulver durch Pressen und Tempern bei hohen Temperaturen von bis zu 1380 °C zuerst zu Presslingen, so genannten „Pellets“ verarbeitet werden, welche dann als Target dienen.

Eine Variante der Sputtertechnik ist das reaktive Sputtern (reactive thermal deposition), bei dem zusätzlich zum Arbeitsgas noch ein Reaktionsgas wie Sauerstoff zugegeben wird. Dabei reagiert dieses Gas mit den gesputterten Atomen aus dem Target, und die Reaktionsprodukte scheiden sich auf dem Substrat ab.[105] Als Target dienen hierbei die Metalle bzw. Legierungen der Metalle selbst.

Eine einfachere und kostengünstigere Methode zur Herstellung dünner ITO-Schichten stellen Sol-Gel-Verfahren dar.[106] Dabei werden Indium- und Zinnsalze in geeigneten polaren

Lösungsmitteln, wie z.B. Acetylaceton bzw. Ethanol, gelöst. Durch Dip-coating werden diese Salzlösungen auf ein Substrat aufgebracht und anschließend bei ca. 300 °C getempert. Dieser Prozess wird mehrmals wiederholt, bis sich ein Film gewünschter Dicke abgeschieden hat. Der Film wird nun erneut bei höheren Temperaturen bis 600 °C getempert, bis sich eine ITO-Schicht gebildet hat.

2003 wurde von TADEN et al. ein Verfahren beschrieben, mit dem sich dünne, homogene anorganische Filme mittels der Miniemulsionstechnik herstellen lassen. Es wurde dabei die Filmbildung von „Red Phosphor“ ($(Y_{0.94}Eu_{0.06})_2O_3$), „Green Phosphor“ ($La_{0.5}Ce_{0.3}Tb_{0.2}PO_4$) und „Blue Phosphor“ ($Ba_{0.95}Eu_{0.06}MgAl_{17}$) auf Silizium-Substraten untersucht. Dazu wurden Vorläufer-Salz-Lösungen in organischen Lösungsmitteln dispergiert und das Wasser nach dem Dispergieren aus den Tröpfchen entfernt. Die Vorläufer-Salz-Dispersionen wurden durch Spin-coaten auf ein Substrat aufgebracht und bei geeigneten Temperaturen getempert, wobei sich die gewünschten dünnen Filme bildeten.[107]

In dieser Arbeit wurde diese Technik für die Bildung von ITO-Filmen angewandt.

3. Relevante Methoden zur Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die für diese Dissertation wichtigsten Analysen und Charakterisierungsmethoden im Einzelnen beschrieben. Der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Messgeräte werden dabei jeweils schematisch dargestellt.

3.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS), auch Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) genannt, handelt es sich um ein Analysenverfahren, mit dessen Hilfe sich Teilchengrößen und Größenverteilungen von kolloidal gelösten Partikeln bzw. Tröpfchen ermitteln lassen. Der messbare Bereich liegt dabei zwischen 1 und ca. 2000 nm.

Wird Laserlicht in eine Dispersion eingestrahlt, wirken die Teilchen in der Dispersion als Streuzentren. Aufgrund der BROWNschen Molekularbewegung bewegen sich die Teilchen und das Streulicht erfährt entsprechend des DOPPLEReffektes, abhängig von Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung, eine Frequenzverschiebung. Diese Frequenzverschiebung führt zu einer symmetrischen Verbreiterung des gestreuten Lichtes.

Die Halbwertsbreite Γ der Frequenzverbreiterung ist proportional zum translatorischen Diffusionskoeffizienten D.

Da die Bewegung der Teilchen in Dispersion sehr langsam ist, ist die Frequenzverbreiterung sehr schmal und lässt sich experimentell nicht direkt auflösen. Das gestreute Licht enthält jedoch alle Informationen über die Diffusion der Teilchen, aus welcher man Rückschlüsse auf deren Größe und Größenverteilung gewinnen kann.

Eine Lösung für dieses Problem liefert das WIENER-KNINTSCHIN-Theorem, welches besagt, dass eine Frequenzverteilung $I(\omega)$ der realen Frequenz durch eine Fourriertransformation in eine Zeit- bzw. Autokorrelationsfunktion $g(t)$ im reziproken Raum umgewandelt werden kann.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Intensität des gestreuten Lichtes in Abhängigkeit mit der Zeit gemessen. Abbildung 3.1.1 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen DLS-Gerätes.

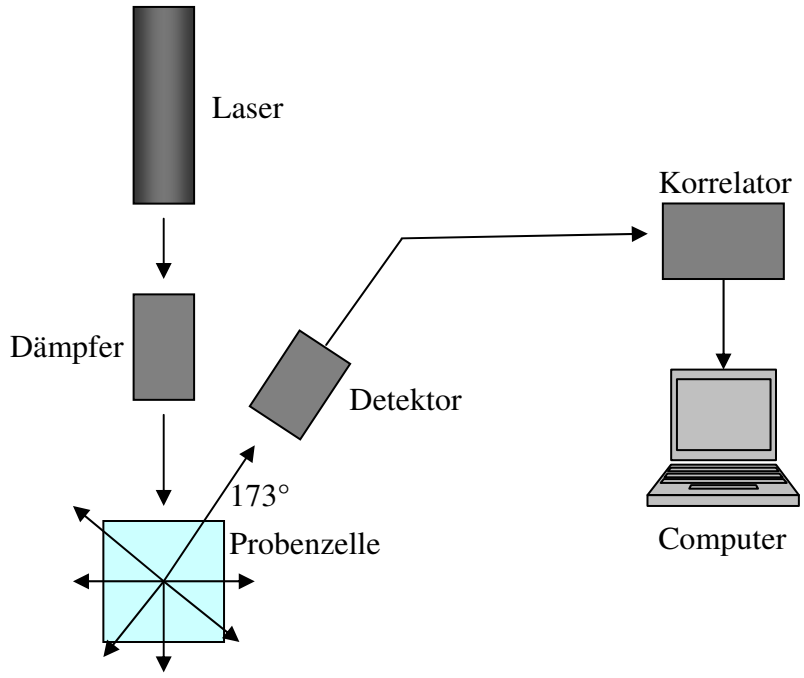


Abbildung 3.1.1. Schematischer Aufbau einer Vorrichtung zur Teilchengrößenbestimmung mithilfe der dynamischen Lichtstreuung. (Schema basierend auf Malvern Zetasizer Nano-ZS ZEN 360).

Es wird eine Korrelationsfunktion erstellt, indem die Intensität *I* zum Zeitpunkt *t* (*I*(t)) mit der Intensität zu einem Zeitpunkt *t*+δt (*I*(t+dt)) verglichen wird. Für große Werte von *t* ist die Intensität *I*(t) unabhängig von *I*(t+dt). Für kleine Werte von *t* sind die Signale ähnlich und korrelieren sehr gut miteinander. Zum Zeitpunkt *t=0* wäre das Signal identisch, die Korrelation also perfekt. Da sich die Teilchen, wie bereits erwähnt, aufgrund der BROWNschen Molekularbewegung bewegen, ändert sich die Intensität mit der Zeit, und die Korrelation nimmt ab.

Je größer die Teilchen sind, desto langsamer bewegen sich diese und die Korrelation nimmt „langsam“ ab, während sich kleine Teilchen schnell bewegen und die Korrelation daher schneller abnimmt. Abbildung 3.1.2 zeigt typische Korrelationsfunktionsverläufe für große und kleine Teilchen.

Für monodisperse, sphärische Partikel, welche nicht miteinander wechselwirken, d.h. bei starker Verdünnung der Dispersion, wird die Autokorrelationsfunktion $c(t)$ durch eine einfache exponentielle Funktion dargestellt:

$$C_{(t)} = A_1 + A_2 \cdot e^{-2q^2 Dt} \qquad (3.1.1)$$

wobei q den Streulichtvektor und D den Diffusionskoeffizient darstellt.

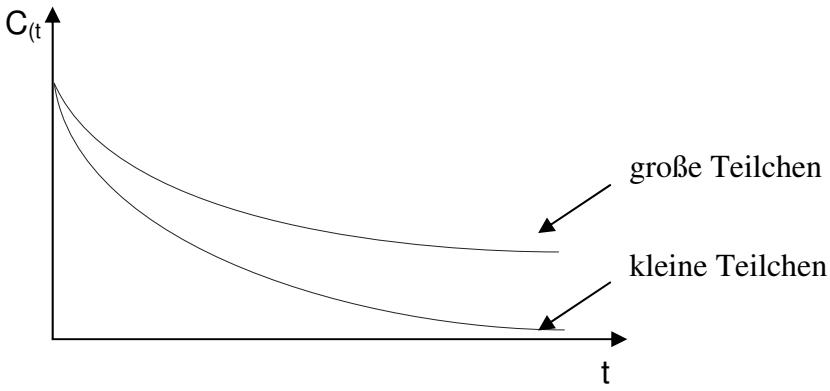


Abbildung 3.1.2. Typische Korrelationsfunktionen großer und kleiner Teilchen bei der dynamischen Lichtstreuung.

Aus der Korrelationsfunktion ist der Diffusionskoeffizient bestimmbar, aus welchem sich über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung der hydrodynamische Radius r_H der Partikel, sowie die Standardabweichung desselben bestimmen lassen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \tag{3.1.2}$$

wobei η die Viskosität des Mediums, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur darstellen.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie stellt eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden von Kolloidpartikeln dar. So lassen sich mit ihrer Hilfe Teilchen im Nanometer-Bereich sichtbar machen.

Für die Abbildung von kleinen Objekten ist nicht die Vergrößerung, sondern das Auflösungsvermögen *d* eines Mikroskops ausschlaggebend. ABBÉ erkannte um 1900, dass das Auflösungsvermögen eines Mikroskops proportional zur Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes ist:

$$d = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin(\alpha/2)} \tag{3.2.1}$$

wobei *n* den Brechungsindex und α den Öffnungswinkel zwischen Objektiv und Probe angeben.

Der Welle-Teilchen-Dualismus ist die Grundlage für die Elektronenmikroskopie. Jedes Materieteilchen, d.h. auch ein Elektron, kann sich ebenso wie eine Welle verhalten. Nach DE BROGLIE ist die Wellenlänge λ vom Impuls *p* des Teilchens abhängig:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \tag{3.2.2}$$

Dabei ist *h* das PLANCKsche Wirkungsquantum, *m* die Masse und *v* die Geschwindigkeit des Teilchens.

Damit ist die Basis für die Nutzung von Elektronen mit viel geringeren Wellenlängen als Licht gelegt. Über die Beschleunigungsspannung werden die Energien und damit die Wellenlängen der Elektronen eingestellt.[108] Für Elektronen mit 100 kV Energie beträgt z.B. die Wellenlänge 0,004 nm. Die Wellenlänge des grünen Lichtes, welches etwa in der Mitte des sichtbaren Spektrums liegt, beträgt ca. 550 nm. Somit ist das Auflösungsvermögen eines TEM praktisch um den Faktor 1000 größer als bei einem Lichtmikroskop (LM).

Der prinzipielle Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist dem eines Lichtmikroskops sehr ähnlich (vgl. Abbildung 3.2.1).

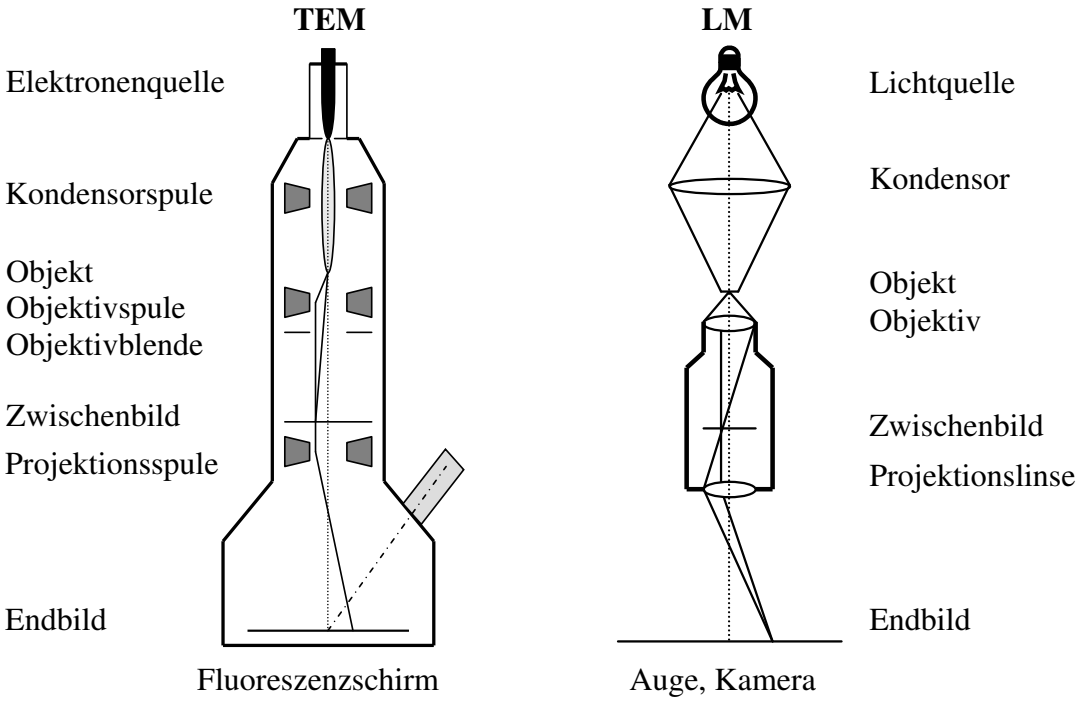


Abbildung 3.2.1. Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronen- und eines Lichtmikroskops.

Anstelle der Lichtquelle (z.B. eine Glühlampe) tritt beim Elektronenmikroskop eine Elektronenquelle mit einer Beschleunigungsspannung von mehreren hundert kV. Kondensor, Objektiv und Projektionslinse werden durch elektromagnetische Linsen ersetzt. Das Endbild wird beim TEM meist auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet.

Im Gegensatz zu optischen Mikroskopen müssen Transmissionselektronenmikroskope unter Hochvakuumbedingungen betrieben werden, die Elektronen könnten ansonsten durch Zusammenstöße mit Luftmolekülen abgelenkt werden.

Beim Durchtritt der Elektronen durch die Probe kommt es nun zur Streuung der Elektronen. Wie groß das Streuvermögen und damit wie gut der Kontrast ist, hängt von der Massendicke (Dichte × Dicke) der Probe ab. Generell gilt, je geringer die mittlere Ordnungszahl der in der Probe vorhandenen Atome ist, desto geringer ist das Streuvermögen und umso schlechter ist der Kontrast. Durch chemische Modifizierung der Proben lässt sich in bestimmten Fällen der Kontrast erheblich verbessern. So können z.B. ungesättigte Polymere mit Osmiumtetraoxid (OsO_4) umgesetzt werden, wodurch die Massendicke und damit der Kontrast der Probe verbessert werden.

3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie lassen sich Oberflächenstrukturen von Objekten bis in den Nanometer-Bereich untersuchen. Im Gegensatz zu Licht- bzw. Transmissions-elektronenmikroskopen, bei denen ein Objekt direkt optisch abgebildet wird, erfolgt die Abbildung im REM durch zeilenweise Abrasterung einer Probe. Dadurch entsteht ein quasi dreidimensionales Bild der Oberflächentopologie.

Eine Anforderung an die Probe ist, dass diese elektrisch leitfähig ist. Elektrisch nicht leitfähige Proben können mit einem leitfähigen Film aus Gold oder Graphit z.B. durch Sputtertechniken versehen werden. Auch sollte die Probe wie bei der Transmissionselektronenmikroskopie vakuumbeständig sein.

Die Auflösung eines Rasterelektronenmikroskopes ist nicht von der Wellenlänge der Elektronen, sondern vom Durchmesser des Strahls abhängig. Je dünner der Elektronenstrahl ist, desto besser ist das Auflösungsvermögen.

Trifft ein Elektronenstrahl auf eine Probe, so wechselwirken die Elektronen abhängig vom Auftreffpunkt mit der Probe. Dabei werden verschiedene Signale erzeugt, welche Informationen sowohl über die Struktur als auch über die Zusammensetzung der Probe enthalten (vgl. Abbildung 3.3.1).

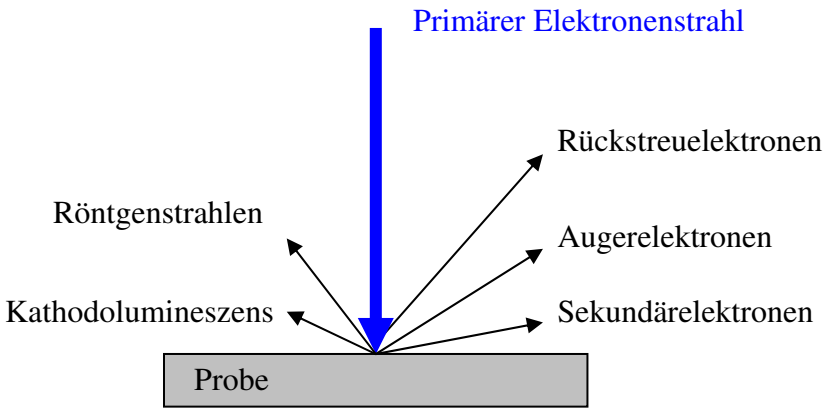


Abbildung 3.3.1. Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit Materie.

Mit geeigneten Detektoren lassen sich die verschiedenen Signale aufzeichnen und nach dem Fernsehprinzip darstellen. Zur Bilddarstellung werden im REM meist die Sekundärelektronen, zum Teil aber auch die Rückstreuelektronen verwendet. Der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3.3.2 schematisch gezeigt. Mit einem durch die Kondensorlinse fokussierten Elektronenstrahl wird die Probe Zeile für Zeile abgerastert. Die Energie des Elektronenstrahls beträgt dabei ca. 0.5 keV bis 30 keV.

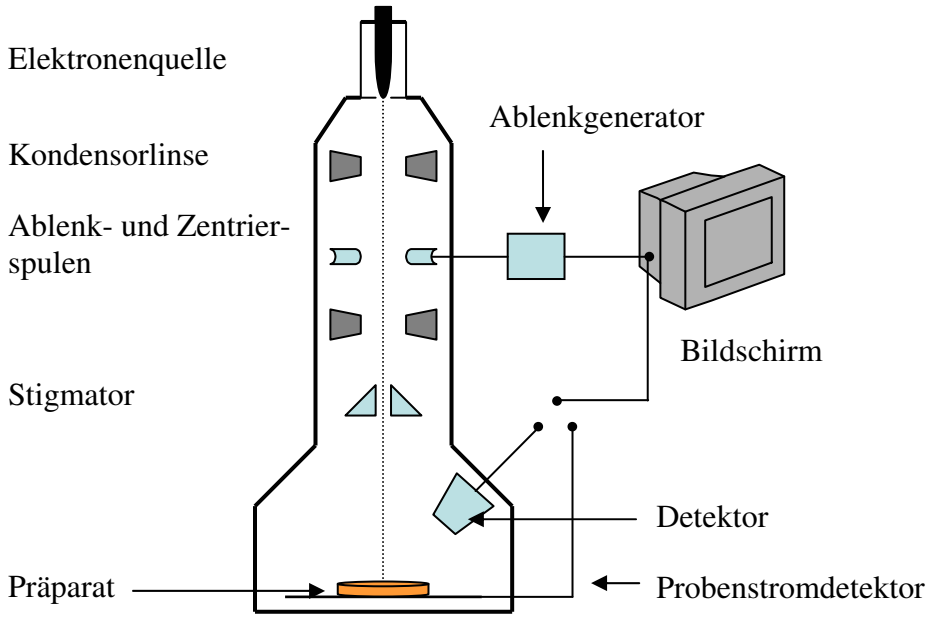


Abbildung 3.3.2. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Über einen Detektor (Szintillator-Photomultiplier-Kombination) werden die von den Primärelektronen in der Probe erzeugten Signale (z.B. Sekundärelektronen) verstärkt. Dabei entspricht ihre Anzahl pro Rasterpunkt der jeweiligen Helligkeit auf einem dazu synchron gerasterten Bildschirm. Dem Detektor zugewandte Probenstellen emittieren deutlich mehr Elektronen. Sie erscheinen auf dem Bildschirm deshalb heller als dem Detektor abgewandte Probenstellen. Es entsteht dabei der Eindruck, dass die Probe einseitig beleuchtet wird, wodurch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dreidimensional plastisch erscheinen.

3.4 Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Untersuchung thermischer Phasenumwandlungen von Stoffen, wie z.B. Schmelz- und Kristallisationsvorgänge, erfolgt heute meist mittels der dynamischen Differentialkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry).

Das Messprinzip einer DSC-Apparatur ist in Abbildung 3.4.1 dargestellt. Es werden zwei voneinander getrennte Heizplatten verwendet, auf denen sich, meist in Aluminiumtiegeln, zum einen die zu messende Probe, zum anderen eine Referenzprobe (Referenzmaterial oder leerer Tiegel) befinden.

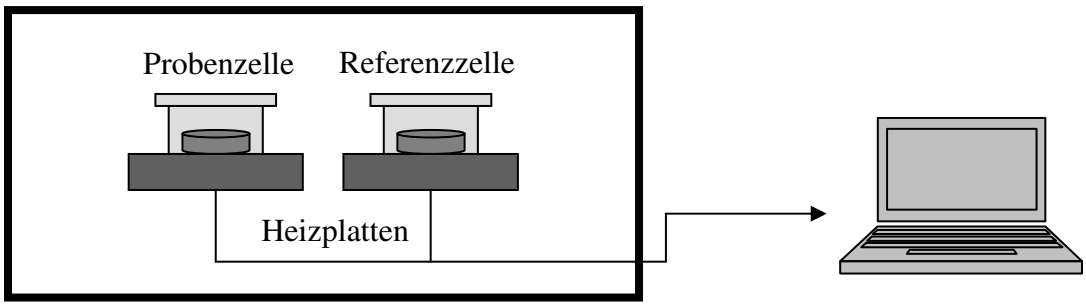


Abbildung 3.4.1. Schematische Darstellung einer DSC-Apparatur.

Beide Tiegel werden mit der gleichen, spezifischen Rate $\beta = \Delta T/\Delta t$ abgekühlt oder aufgeheizt. Während des Experiments muss die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz annähernd Null Kelvin betragen. Es wird nun im DSC gemessen, welcher Wärmeflussunterschied notwendig ist, um beide Proben gleich schnell aufzuheizen bzw. abzukühlen.

Findet in der Probe eine exotherme Phasenumwandlung, z.B. eine Kristallisation, statt, so muss der Probenzelle weniger Energie zugeführt werden, um beide Zellen bei der gleichen Temperatur zu halten. Die eigentliche Messgröße ist folglich der Unterschied in der Heizleistung ΔP beider Heizplatten:

$$\Delta P = P_{\mathrm{Pr}obe} - P_{\mathrm{Re}ferenz} \tag{3.4.1}$$

Der Heizleistungsunterschied ΔP zwischen der Heizleistung der Probenplatte P_{Probe} und der Heizleistung der Referenzplatte $P_{Referenz}$ ist proportional zum Unterschied der Wärmekapazitäten ΔC(T) von Probe und Referenz:

$$\Delta C(T) = C_{\mathrm{Pr}\,obe} - C_{\mathrm{Re}\,ferenz} = \frac{\Delta P(T)}{\beta} \tag{3.4.2}$$

Die Umwandlungsenthalpie ΔH eines Phasenübergangs lässt sich ermitteln, indem über die Temperatur integriert wird:

$$\Delta H = \int C(T) \cdot dT \tag{3.4.3}$$

Mithilfe des DSC lassen sich nicht nur Phasenübergänge erster Ordnung wie das Schmelzen und das Kristallisieren eines Stoffes, sondern auch Phasenübergänge wie der Glasübergang eines Polymers analysieren. Abbildung 3.4.2 zeigt ein typisches DSC-Diagramm eines Polymeren.

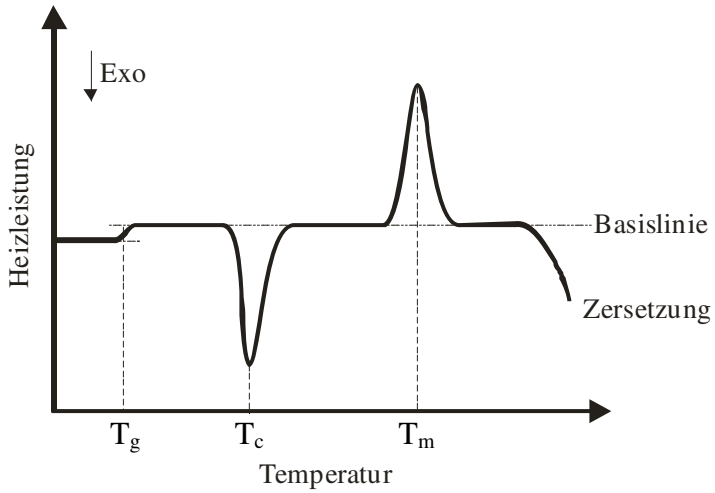


Abbildung 3.4.2. Typisches DSC-Diagramm eines Polymers. (mit T_g Glasübergang; T_c Kristallisationsübergang; T_m Schmelzübergang).

Da die Heizraten bei der DSC einen relativ großen Einfluss auf die Umwandlungstemperaturen aufweisen, ist es notwendig, diese für jede Messung anzugeben. Ein Vorteil der DSC-Methode zur Ermittlung von Phasenübergängen ist die hohe Empfindlichkeit dieser Methode. So genügen schon einige Milligramm einer Probe, um diese zu charakterisieren.

4. Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Alle in dieser Arbeit hergestellten Miniemulsionen wurden in einem konischen Reagenzgefäß (Zentrifugenröhrchen) unter Zuhilfenahme eines Branson digital sonifier 450-D (Mikrospitze: 3 mm) hergestellt.

4.1 Darstellung der Ammoniumsulfat Miniemulsionen

Zur Herstellung der Ammoniumsulfat-Miniemulsionen wurden 5 mg Poly[(butylen-*co*-ethylen)-*b*-poly(ethylen oxid)] (P(B/E-EO)) in 1 g Isopar M, einem paraffinischen Öl, gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 mg einer 12.93%igen wässrigen Ammoniumsulfatlösung gegeben und das Gemisch anschließend mit 5 s Puls, 45 s Pause, 65% Amplitude und variablen Schallzeiten dispergiert. Um einen Temperaturanstieg in der Probe zu verhindern, wurde das Gefäß durchgehend beim Beschallen mit einem Eisbad gekühlt. Um den Tensidgehalt der Dispersionen zu erhöhen, wurde anschließend weiteres P(B/E-EO) vorsichtig unter Schütteln in den Dispersionen gelöst. Die genauen Mengenangaben von zugesetztem Tensid sind im Text angegeben.

4.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Zur Darstellung der ionischen Flüssigkeiten wurde eine 2-stufige Synthese benutzt. In der ersten Stufe wurden Alkyl-methyl-imidazoliumhalogenide hergestellt.[109]. Danach wurde die ionische Flüssigkeit durch einen Anionenaustausch via Salzmetathese dargestellt.[110, 111] Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.2.1 gezeigt.

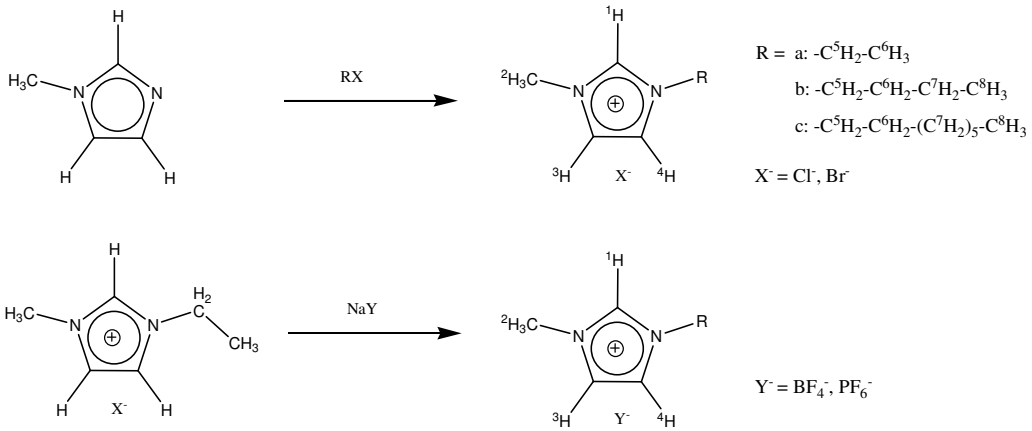


Abbildung 4.2.1. Reaktionsschema zur 2-stufigen Synthese von Imidazolium basierten ionischen Flüssigkeiten.

1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid [EMI]Br.

Zu einer Lösung von 41.1 g N-Methylimidazol (500 mmol) in 50 ml THF wurden 54.5 g Bromethan (500 mmol) zugegeben und 24 h gerührt.

Das Produkt kristallisierte als weißes Pulver aus. Es wurde zweimal mit kleinen Mengen an kaltem Aceton gewaschen, filtriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR.

Ausbeute: 81.4% (77.85 g, 408 mmol)

^{1}H-NMR (DMSO-d^{6}, 300 K, 400.13 MHz): 9.48 (s, 1H, H1); 7.83 and 7.74 (s, 1H, H4; s, 1H, H3); 4.23 (q, 2H, H5); 3.89 (s, 3H, H2); 1.45 (s, 3H, H6)

^{13}C-NMR (DMSO-d^{6}, 300 K, 100.63 MHz): 137.15 (C1); 124.44 (C4); 122.87 (C3); 45.02 (C2); 36.61 (C5); 16.03 (C6)

1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat [EMI]BF_4.

Zu einer Lösung von 76.4 g 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (400 mmol) in 100 ml Aceton wurden 44 g Natriumtetrafluoroborat (400 mmol) zugegeben und das Gemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Natriumbromid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abrotiert. Das flüssige Produkt wurde anschließend am Hochvakuum von Lösungsmittelresten und Wasser befreit.

Ausbeute: 92% (72.85 g, 368 mmol)

^{1}H-NMR (DMSO-d^{6}, 300 K, 400.13 MHz): 9.09 (s, 1H, H1); 7.76 and 7.67 (s, 1H, H4; s, 1H, H3); 4.18 (q, 2H, H5); 3.85 (s, 3H, H2); 1.42 (t, 3H, H6)

^{13}C-NMR (DMSO-d^{6}, 300 K, 100.63 MHz): 136.09 (C1); 123.45 (C4); 121.84 (C3); 44.02 (C2); 35.58 (C5); 14.97 (C6)

1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid [BMI]Cl.

41.1 g N-Methylimidazol (500 mmol) wurden in 50 ml THF gelöst und 46.3 g 1-Chlorbutan (500 mmol) anschließend zugegeben. Das Gemisch wurde für 72 h gerührt und das Lösungsmittel danach am Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 35% (30.59 g, 175 mmol)

^{1}H-NMR (DMSO-d^{6}, 300 K, 400.13 MHz): 9.55 (s, 1H, H1); 7.91 and 7.83 (s, 1H, H4; s, 1H, H3); 4.24 (t, 2H, H5); 3.92 (s, 3H, H2); 1.80 (m, 2H, H6); 1.29 (m, 2H, H7); 0.92 (t, 3H, H8)

^{13}C-NMR (DMSO-d^{6}, 300 K, 100.63 MHz): 137.62 (C1); 124.46 (C4); 123.15 (C3); 49.29 (C2); 36.59 (C5); 32.27 (C6); 19.64 (C7); 14.16 (C8)

1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat [BMI]BF_4.[62]

58.66 g 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (337 mmol) wurden in 400 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung wurden 45.57 g $NaBF_4$ (415 mmol) zugegeben und die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene NaCl wurde abfiltriert, die flüssige Phase mit Aktivkohle versetzt und erneut filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und das Produkt unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 50% (43.19 g, 191 mmol)

^{1}H-NMR (Aceton-d^6, 300 K, 400.13 MHz): 9.40 (s, 1H, H1); 7.82 and 7.75 (s, 1H, H4; s, 1H, H3); 4.39 (t, 2H, H5); 4.07 (s, 3H, H2); 1.94 (m, 2H, H6); 1.39 (m, 2H, H7); 0.95 (t, 3H, H8)

^{13}C-NMR (Aceton-d^6, 300 K, 100.63 MHz): 138.83 (C1); 125.61 (C4); 124.28 (C3); 51.03 (C2); 37.53 (C5); 37.76 (C6); 20.92 (C7); 14.6 (C8)

1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat [BMI]PF_6.[62]

21.82 g 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (125 mmol) wurden in 250 ml CH_2Cl_2 gelöst. Anschließend wurden 23.52 g $NaBF_4$ (140 mmol) zu der Lösung zugegeben und die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde mehrmals mit kleinen Mengen H_2O gewaschen, bis kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte (Nachweis durch $AgNO_3$-Lösung). Nun wurde die organische Phase mit Aktivkohle versetzt, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die ionische Flüssigkeit wurde anschließend unter Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65% (23.06 g; 81 mmol)

^{1}H-NMR (Aceton-d^6, 300 K, 400.13 MHz): 8.69 (s, 1H, H1); 7.45 and 7.40 (s, 1H, H4; s, 1H, H3); 4.06 (t, 2H, H5); 3.76 (s, 3H, H2); 1.63 (m, 2H, H6); 1.09 (m, 2H, H7); 0.65 (t, 3H, H8)

^{13}C-NMR (Aceton-d^6, 300 K, 100.63 MHz): 136.46 (C1); 123.56 (C4); 122.21 (C3); 48.50 (C2); 35.68 (C5); 31.30 (C6); 18.73 (C7); 13.19 (C8)

3-Methyl-1-octylimidazoliumbromid [OMI]Br.[62]

Zu einer Lösung von 8.45 g N-Methylimidazol (103 mmol) in 20 ml THF wurden 19.87 g Bromethan (103 mmol) zugegeben und 96 h bei 75 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das Produkt mit Aktivkohle und 10 ml Aceton versetzt und unter Rückflusskühlung bei 65 °C für 2 h gerührt. Die Aktivkohle wurde anschließend abfiltriert und das Aceton im Hochvakuum abdestilliert.

Ausbeute: 87% (24.65 g, 90 mmol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 K, 400.13 MHz): 9.95 (s, 1H, H1); 7.51 (s, 1H, H4); 7.33 (s, 1H, H3); 4.04 (t, 2H, H5); 3.84 (s, 3H, H2); 1.63 (m, 2H, H6); 1.10 to 0.90 (m, 10H, H7); 0.56 (t, 3H, H8)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 300 K, 100.63 MHz): 136.24 (C1); 123.25 (C4); 121.56 (C3); 49.30 (C2); 35.96 (C5); 30.87 (C6); 29.58 to 21.77 (5C, C7); 13.29 (C8)

4.3 Darstellung der Tetracosan-Miniemulsionen

Die Tetracosan-Miniemulsionen wurden hergestellt, indem zuerst 4 g Tetracosan (11.83 mmol) mit 166 mg Perfluorhexan (0.49 mmol) in der Wärme (ca. 80 °C) vermischt wurden. Anschließend wurde die gewünschte Menge Lutensol AT 50 in 1800 mg [EMI]BF_4 (9.1 mmol) gelöst. Es wurde ein Aliquot von 200 mg der Tetracosan/Perfuorhexan-Mischung zu der [EMI]BF_4 Phase zugegeben und die Mischung bei 65% Amplitude, 90 s Schallzeit, 3 s Puls und 45 s Pause beschallt. Die Menge an verwendetem Tensid ist im Text angegeben. Die Miniemulsionen wurden teilweise während des Ultraschalls gekühlt. Dies ist ebenfalls im Text vermerkt.

4.4 Synthese der Gold-Nanopartikel

Zur Synthese der Gold-Nanopartikel wurden zwei separate Miniemulsionen hergestellt und anschließend vereinigt. Eine Emulsion enthielt dabei Goldsäure ($HAuCl_4*3H_2O$), in der zweiten Emulsion wurde ein geeignetes Reduktionsmittel dispergiert.

Für die erste Miniemulsion wurden 50 mg Hydrogentetrachloroaurat(III)trihydrat (0.127 mmol) in 50 mg H_2O (demin) gelöst und mit einer Lösung von 5 mg des amphiphilen Blockcopolymers P(B/E-EO) in 950 mg eines organischen Lösungsmittels gemischt. Die Mischung wurde bei einer Amplitude von 65% für 90 s mit 3 s Puls und 45 s Pause beschallt. Dabei wurde eine gelbe Miniemulsion erhalten.

Die zweite Miniemulsion wurde hergestellt indem 50 mg Hydrazinhydrat (1 mmol) zu einer Lösung von 5 mg P(B/E-EO) in 950 ml eines organischen Lösungsmittels zugegeben wurde. Die Mischung wurde wie die erste Miniemulsion bei einer Amplitude von 65% für 90 s mit 3 s Puls und 45 s Pause bei Raumtemperatur beschallt. Dabei wurde eine weiße Miniemulsion erhalten.

Beide Miniemulsionen wurden schnell vereinigt, indem die Hydrazinhydrat-Miniemulsion zu der Goldsäure-Miniemulsion gegeben wurde, wobei es zur Reaktion kam und sich die Farbe

innerhalb weniger Sekunden nach rot änderte. Die Farbänderung deutete auf eine Bildung der Gold-Nanopartikel hin.
Anstelle des Hydrazinhydrates wurde zudem noch Zitronensäure als Reduktionsmittel verwendet. In diesem Fall wurden 25 mg einer frisch hergestellten Lösung von Zitronensäure in Wasser (1%) als reduzierende disperse Phase benutzt. Alle Parameter waren dabei gleich wie im Falle des Hydrazinhydrats als Reduktionsmittel. Die eingesetzte Tensidmenge lag bei 10% Tensid bezogen auf die disperse Phase.
Die Farbe der Dispersionen nach dem Vereinigen änderte sich hierbei erst nach ca. 24 h.

Im Falle des Isopar M als organischem Lösungsmittel wurde das Wasser durch Erhitzen der Gold-Nanopartikel-Dispersion auf 95 °C in einem Rundkolben über Nacht entfernt. Der Rundkolben war dabei mit einem mit Silica-Gel gefülltem Trockenrohr versehen. Wurden organische Lösungsmittel verwendet, die einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweisen, wurden die Dispersionen in einem offenen Rundkolben auf 70 °C erhitzt und das organische Lösungsmittel sukzessive nachgefüllt.

4.5 Synthese der ITO-Vorläuferminiemulsionen

Zur Synthese der ITO-Vorläuferminiemulsionen mit einem In/Sn-Verhältnis von 7/3 wurden 250 mg $SnCl_4$ (0.96 mmol) and 646 mg $In(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (2.03 mmol) in 1000 mg HCl (0.1 M) gelöst. Im nächsten Schritt wurde die entsprechende Menge Tensid (Blockcopolymer P(B/E-EO)) in 800 mg eines organischen Lösungsmittels (Cyclohexan oder Isopar M) gelöst. Ein Aliquot von 200 mg der Indium-Zinn-Lösung wurde mit der Tensidlösung vereinigt und bei 65% Amplitude mit 90 s Schallzeit (3 s Schalldauer und 45 s Unterbrechungen) beschallt. Dabei erhielt man stabile weiße Miniemulsionen.
Zur Darstellung der ITO-Precursor-Miniemulsionen mit variablen In/Sn-Verhältnissen wurden die entsprechenden Mengen an Indium- und Zinnsalzen im wie oben angegeben Verhältnis in HCl (0.1 M) gelöst. Das Dispergierungsverfahren war mit dem oben angegeben identisch.
Anschließend wurde das Wasser aus den Miniemulsionströpfchen durch Verdunsten bei 80 °C entfernt. Die Dauer des „Trocknens“ ist an entsprechender Stelle im Text angegeben. Bei Miniemulsionen mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase musste das Lösungsmittel sukzessive nachgefüllt werden, um ein Eintrocknen der Dispersion zu verhindern.

4.6 Herstellung der Gold- und ITO-Filme

Die Gold- und ITO-Filme wurden entweder durch einfaches Auftropfen oder durch Spin-coaten einiger µl der jeweiligen Dispersionen auf ein Substrat und anschließendem Tempern bei geeigneten Temperaturen (650 °C bei Gold, 800 °C bei ITO) im Ofen hergestellt.

Es wurden dabei verschiedene Substrate benutzt. Im Falle der Goldfilme wurden Glimmerplättchen benutzt, welche vorher gereinigt wurden. Dazu wurde auf die Glimmerplättchen ein Stück „Tesafilm“ aufgeklebt und wieder abgezogen, wobei einige Schichten des Glimmerplättchens mit abgezogen wurden und eine saubere Oberfläche entstand.

Die Goldfilme wurden hergestellt, indem 2 µl der jeweiligen Gold-Dispersion auf das gereinigte Glimmer-Substrat aufgetropft wurden. Die dabei entstandenen Gold-Nanopartikel-Filme wurden über Nacht getrocknet und anschließend bei 650 °C im Muffelofen 30 min getempert.

Im Falle der ITO-Filme wurden Siliziumwafer bzw. hydrophobisierte Siliziumwafer als Substrat verwendet. Die Siliziumwafer wurden dabei wie folgt gereinigt: Die Wafer wurden 2 h in Aceton im Ultraschallbad behandelt, mehrmals mit Isopropanol und anschließend mit H_2O (demin) gewaschen. Um die Siliziumoberfläche zu hydrophobisieren, wurden die Wafer mehrere Stunden mit Hexamethyldisilazan-Dämpfen behandelt.[92]

Die Spin-coating-Parameter für die ITO-Filme mit einem In/Sn-Verhältnis von 7/3 wurden für die einzelnen Proben variiert. Die in Abbildung 5.4.8 (a)-(d) gezeigten Filme wurden mit folgenden Parametern auf nicht-hydrophobisierten Silizium-Substraten „gespin-coated“: Es wurden 2*4 µl Dispersion auf das Substrat aufgetropft und mit 500 U/min 120 s rotiert. Die in Abbildung 5.4.8 (e) und (f) gezeigten Filme wurden hergestellt, indem 4 µl Dispersion auf hydrophobisierte Silizium-Wafer aufgetropft und anschließend mit 2000 U/min 30s rotiert wurden.

Die so hergestellten ITO-Precursor-Filme wurden daraufhin im Muffelofen mit einer Heizrate von 13.3 °C von Raumtemperatur auf 800 °C erhitzt. Die Temperdauer betrug bei den in Abbildung 5.4.8 (a) und (b) gezeigten Filmen 2 h, bei den in Abbildung 5.4.8 (c) und (d) gezeigten Filmen 24 h und bei den in Abbildung 5.4.8 (e) und (f) gezeigten Filmen 4 h.

Die ITO-Filme mit einem geringem In/Sn-Verhältnis wurden durch einfaches Auftropfen von 4 µl ITO-Precursor-Miniemulsionen mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase auf hydrophobisierte Silizium-Substrate und anschließendem Tempern bei 800 °C für 4 h hergestellt. Die Heizraten waren ebenfalls 13.3 °C.

4.7 Methoden

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Aufnahme von Höhenbildern einer Oberfläche wurde ein AFM-Gerät der Firma Veeco verwendet. Dabei wurde immer im „tapping-mode“ gearbeitet. Dabei wurde eine Indium-Zinn-Oxid Spitze verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels einer Nanoscope Software.

Dynamische Lichtstreuung

Zur Teilchengrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung wurde ein Malvern Zetasizer Nano-ZS ZEN 360 mit einem festen Winkel von 173 ° und einem roten Laser (633 nm Wellenlänge) verwendet. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte mit einer dispersion technology software 4.0. Die Messungen sind bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt worden. Die Dauer der Messung der einzelnen Proben betrug ca. 5 min. Eventuelle Abweichungen von Temperatur und Dauer der Messungen sind im Text beschrieben.

Dynamische Differenzialkalorimetrie (differential scanning calorimetry)

Alle DSC-Messungen wurden mit einem DSC von Perkin Elmer DSC 7 durchgeführt. Die Kühl- und Heizraten waren für jede Messung konstant 10 K/min. Der Temperaturbereich der Messungen lag bei -120 °C bis 100 °C. Die untersuchten Probenmengen lagen zwischen 3 und 20 mg.

Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem Philips EM400 bei 80 kV durchgeführt. Dazu wurden verdünnte Proben der Dispersionen auf ein mit Kohle beschichtetes 400-mesh Kupfernetz aufgebracht und bei Raumtemperatur für mehrere Stunden getrocknet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden an einem Zeiss DSM 962 mit einer Spannung von 15 kV durchgeführt. Die Proben wurden zur besseren Kontrastierung vor jeder Messung mit einer 20 nm dicken Gold-Paladium (70% Gold, 30% Paladium)-Schicht besputtert. Zum Besputtern der Proben wurde ein Balzers Union MED 010 verwendet, wobei der Stromfluss bei 30 mA lag.

Weitwinkel Röntgenstreuung (WAXS)

Zur Bestimmung von Kristallinitäten wurde ein Brooker D500 mit einer Cu-K_α Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.154$ nm benutzt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter Normaldruck durchgeführt. Die Streuintensität wurde in einem Bereich zwischen 2° und 90° gemessen.

Karl-Fischer-Titration

Zur Bestimmung des Wassergehalts inverser Miniemulsionen wurde ein Mettler Toledo DL 36 KF Coulometer verwendet. Dazu wurden einige µl der Miniemulsionen in das Gerät eingespritzt und der Wassergehalt automatisch titriert.

Grenz-Oberflächenspannungsmessung

Die Ober- und Grenzflächenspannungen wurden mittels eines DCAT 11 Tensiometers von Dataphysics bestimmt. Dabei wurde die DUNÖUY-Ring Methode verwendet. Der Radius des Pt-Ir Ringes war 9.4425 mm, der Durchmesser des Drahtes war 0.37 mm. Die Temperatur bei den Messungen ist im Text angegeben. Zur Messung wurden jeweils ca. 15 ml der zu messenden Flüssigkeiten in eine 25 ml Kristallisierschale gegeben und die Messung nach einstellen der Temperatur durch einen Thermostat gestartet. Im Falle der ionischen Flüssigkeiten wurde zur Messung der Änderung der Oberflächenspannung durch mechanische Beanspruchung ein ca. 1 cm langer Rührfisch verwendet und mit ca. 1000 U/min in der Kristallisierschale gerührt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Flüssig- ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR Spektren wurden an einem Brooker DRX 400 aufgenommen. Im Falle des ^{1}H-NMR wurde mit einer Frequenz von 400.13 MHz, im Falle des ^{13}C-NMR mit einer Frequenz von 100.62 MHz gemessen. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO). Als Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm Win-NMR (Bruker) benutzt.

5. Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Kristallisation von $H_2O/(NH_4)_2SO_4$ in inversen Miniemulsionen

„Und über uns im schönen Sommerhimmel
War eine Wolke, die ich lange sah
Sie war sehr weiß und ungeheuer oben
Und als ich aufsah, war sie nimmer da.“

Bertolt Brecht, Erinnerungen an Marie A.

In diesem Kapitel wird das Kristallisationsverhalten wässriger Ammoniumsulfattröpfchen mit einer Größe zwischen 100 nm und 300 nm in inversen Miniemulsionen mittels DSC-Messungen untersucht. Es soll dabei erforscht werden, ob inverse Miniemulsionen als Modellsysteme für Aerosole dienen können. Im Unterschied zu Aerosolen ist es in Emulsionen und Miniemulsionen notwendig, ein Tensid zu verwenden, welches die Tröpfchen stabilisiert. Als Tensid dient hierbei Poly(ethylen-*co*-butylen-*b*-ethylenoxid) (P(B/E-EO)). Um sicherzustellen, dass die Miniemulsionstechnik als Modellsystem für Aerosole geeignet ist, muss ein eventueller Einfluss des verwendeten Tensids auf die Kristallisation der Tröpfchen untersucht werden.
In diesem Abschnitt der Arbeit wurden somit nicht nur die Einflüsse der Tröpfchengrößen, sondern zusätzlich der Einfluss des Tensids an der Tröpfchenoberfläche auf die Kristallisation untersucht.

5.1.1 Herstellung der Ammoniumsulfat-Miniemulsionen

Standardminiemulsion

Um stabile Ammoniumsulfat-Miniemulsionen herzustellen, wurde zuerst das Tensid in Isopar M gelöst. Isopar M, bestehend aus einem komplexen Gemisch von isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen, ist ein technisches, stark hydrophobes Lösungsmittel, welches aus Rohöl gewonnen wird. Es weist einen hohen Siedebereich mit Siedetemperaturen zwischen 199 °C und 257 °C sowie einen niedrigen Festpunkt von unter -50 °C auf. Das nichtionische Tensid P(B/E-EO) ist ein amphiphiles Blockcopolymer, bestehend aus einem bei Raumtemperatur hydrophilen Polyethylenoxid-Block und einem hydrophoben Polyethylen-*co*-butylen-Block. In dieser Tensidlösung wurde eine Ammoniumsulfatlösung (12.93 % Ammoniumsulfat) emulgiert. Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 5.1.1 schematisch dargestellt.

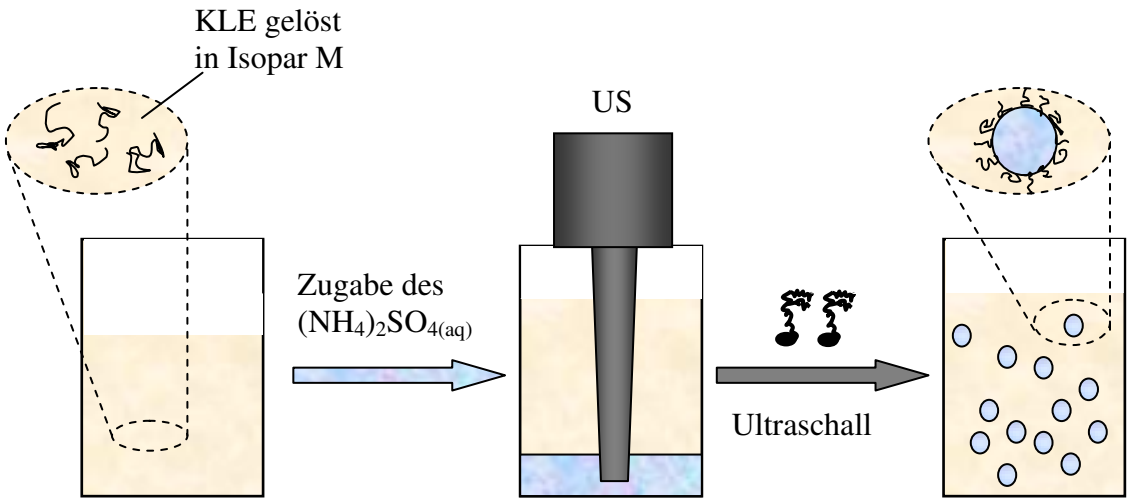


Abbildung 5.1.1. Schematische Darstellung der Herstellung von Ammoniumsulfat-Miniemulsionen.

Zuerst wurde das Tensid in Isopar M gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine 12.93 %ige Ammoniumsulfatlösung gegeben und die Mischung anschließend am Ultraschallstab emulgiert. Durch die Variation der Länge mit der die Mischung beschallt wird, können verschiedene Tröpfchengrößen erhalten werden, dabei gilt: je länger das System beschallt wird, desto kleiner werden die Tröpfchen. Der Zusammenhang zwischen Schallzeiten und Tröpfchengrößen ist in Tabelle 5.1.1 gezeigt.

Tabelle 5.1.1. Tröpfchengrößen der Ammoniumsulfat-Miniemulsionen in Abhängigkeit von den Schallzeiten.

Probe	Tensidmenge [%]	Schallzeit [min]	Durchmesser [nm]
Latex 100	5	20	107
Latex 120	5	16	126
Latex 150	5	10	159
Latex 210	5	6	216
Latex 250	5	4	253
Latex 280	5	2	292

Werden die Mischungen 2 min beschallt, so erhält man Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 290 nm (vgl. Tabelle 5.1.1). Durch Verlängern der Schallzeit nimmt der Tröpfchendurchmesser kontinuierlich ab, wobei nach 20 min Schallzeit Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm erhalten werden.

Variation des Tensidgehalts

Zur Herstellung von Miniemulsionen mit unterschiedlichem Tensidgehalt wurde schrittweise weiteres Tensid (+5%, +5%, +5%, 10%, +10%) zu den Dispersionen zugegeben und unter vorsichtigem Schütteln gelöst. Nach jeder Tensidzugabe wurden die Miniemulsionen am DLS auf ihre Tröpfchengrößen sowie am DSC auf die Kristallisation der Tröpfchen hin untersucht. Durch das vorsichtige Auflösen des Tensids in den Dispersionen wird der Tröpfchendurchmesser in den jeweiligen Dispersionen nicht beeinflusst und bleibt annähernd konstant (vgl. Tabelle 5.1.2).

5.1.2 Allgemeiner Vergleich einer Ammoniumsulfatlösung in „Bulk“ und in Miniemulsion

Zunächst soll das Temperaturverhalten einer Ammoniumsulfatlösung in kontinuierlicher Phase und fein dispergiert in Miniemulsionströpfchen verglichen werden. In Abbildung 5.1.2 sind zwei typische DSC-Kurven einer Ammoniumsulfatlösung sowie einer Ammoniumsulfat-Miniemulsion mit einem Tröpfchendurchmesser von ca. 120 nm gezeigt.

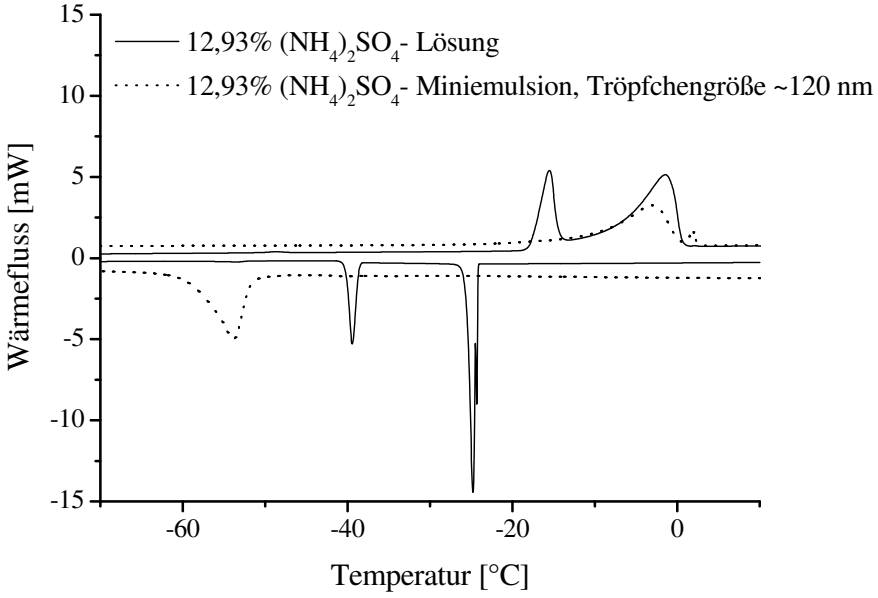


Abbildung 5.1.2. Vergleich des Kristallisations- und Schmelzverhaltens einer Ammoniumsulfatlösung und Ammoniumsulfattröpfchen in Miniemulsion (vgl. Tabelle 5.1.2; Eintrag 1, Latex 120) bestimmt durch DSC-Messungen. Die Kühl- und Heizraten betrugen jeweils 10 K/min.

Beim Abkühlen zeigt eine wässrige Lösung mit 12.93% Ammoniumsulfat (1.1 mol/l) im DSC zwei Kristallisationspeaks bei -24.8 °C und -39.4 °C, welche sich auf die Kristallisation der Lösung bei -24.8 °C sowie einer Phasenänderung bei -39.4 °C zurückführen lassen.
Liegt dagegen die gleiche Lösung in Miniemulsionströpfchen mit Tröpfchengrößen von ca. 120 nm vor, weisen DSC-Messungen der Ammoniumsulfat-Miniemulsion nur noch einen Kristallisationspeak auf, welcher deutlich zu tieferen Temperaturen von ca. -54 °C verschoben ist. Eine Phasenänderung kann dabei in Miniemulsionen nicht mehr beobachtet werden. Der Gefrierpunkt des Isopar M ist bei diesen Temperaturen noch nicht erreicht, und die kontinuierliche Phase bleibt während der Experimente flüssig. Die Gründe für die Verschiebung der Kristallisationstemperaturen in Miniemulsionen zu tieferen Temperaturen werden in den folgenden Abschnitten eingehend beschrieben.
Auch das Schmelzverhalten der Ammoniumsulfattröpfchen in Miniemulsion unterscheidet sich signifikant von dem in einer Ammoniumsulfatlösung. Beim Aufheizen von -70 °C auf 10 °C werden in der „Bulk“-Phase zwei Schmelzpeaks beobachtet. Ein relativ schmaler Peak bei -15.5 °C entspricht dem Schmelzen beim Eutektikum, ein etwas breiterer Peak bei -1.5 °C dem Schmelzen der Eis-Ammoniumsulfat-Phase bei der Gleichgewichtstemperatur. In Miniemulsion verschieben sich die Schmelzpeaks zu höheren Temperaturen. Dabei wird ein breiter Peak bei ca. -4 °C sowie ein kleinerer Peak bei ca. 1 °C beobachtet. Aufgrund der Komplexität der Schmelzvorgänge (es handelt sich dabei um einen Schmelzvorgang von Wasser und gleichzeitigen Lösungsvorgang von Ammoniumsulfat in Wasser) sollen diese für die weiteren Betrachtungen außer Acht gelassen werden, und es werden nur die Kristallisationen betrachten.

5.1.3 Einfluss der Tröpfchenkonzentration in den Miniemulsionen

Um sicherzustellen, dass das Kristallisationsverhalten in den Tröpfchen nicht durch Wechselwirkungen der Tröpfchen untereinander beeinflusst wird und dass die Tröpfchen einzeln nukleieren, wurden zwei Emulsionen mit nahezu gleichen Tröpfchengrößen von ca. 210 nm aber unterschiedlicher Anzahl an Tröpfchen dargestellt und untersucht.
Die DSC-Kurven beider Proben zeigten keinen effektiven Einfluss der Tröpfchenkonzentration auf die Kristallisationstemperaturen (vgl. Abbildung 5.1.3).

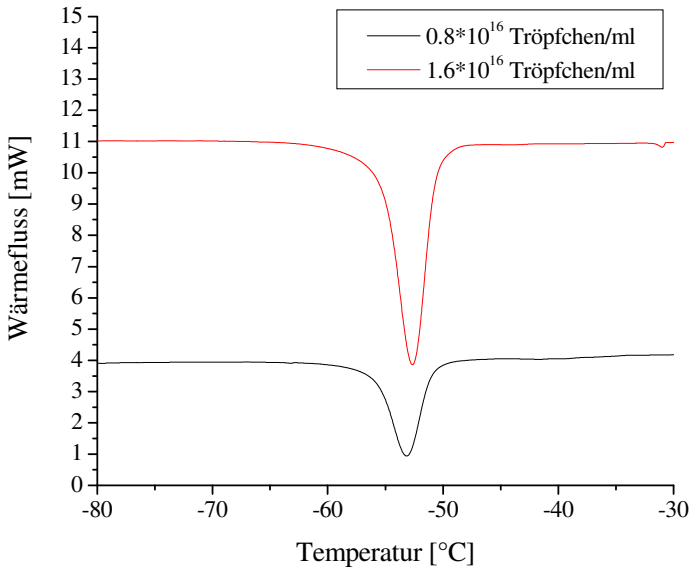


Abbildung 5.1.3. Abhängigkeit der Kristallisation von Ammoniumsulfat-Miniemulsionen von der Tröpfchenkonzentration.

Dies deutet die „Eigenständigkeit“ jedes einzelnen Miniemulsionströpfchens an und stellt sicher, dass jedes Tröpfchen als unabhängiger „Reaktionskontainer“ angesehen werden kann.

5.1.4 Miniemulsionen mit unterschiedlichem Tensidgehalt

Die Konzentration der Ammoniumsulfatlösung war in allen Untersuchungen konstant (12.93%, 1.1 mol). Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Miniemulsionen hergestellt. Als kontinuierliche Phase wurde in allen Fällen Isopar M verwendet. Es wurden 10%ige stabile Miniemulsionen hergestellt. Die Größe der Tröpfchen ist abhängig von der Ultraschalldauer. Die Größen liegen zwischen 100 und 280 nm. Um festzustellen, ob das Tensid einen Einfluss auf die Kristallisation hat, wurde schrittweise weiteres Tensid (+5%, +5%, +5%, +10%, +10%) zu den in Tabelle 5.1.1 charakterisierten Ammoniumsulfat-Miniemulsionen zugegeben und unter vorsichtigem Schütteln gelöst. Nach jeder Tensidzugabe wurden die Miniemulsionen am DLS auf ihre Tröpfchengrößen sowie mit der DSC auf die Kristallisation der Tröpfchen hin untersucht. Tabelle 5.1.2 liefert einen Überblick über die einzelnen Miniemulsionen. Die mittels DLS bestimmten Tröpfchengrößen blieben durch das vorsichtige Lösen des Tensids in der Miniemulsion annähernd konstant. Durch die Tensidzugabe wurde somit die Anzahl an Tensidmolekülen auf der Tröpfchenoberfläche (Bedeckungsgrad) erhöht, ohne dass der Tröpfchendurchmesser dabei signifikant verändert wurde. Dies ist in Abbildung 5.1.4 verdeutlicht.

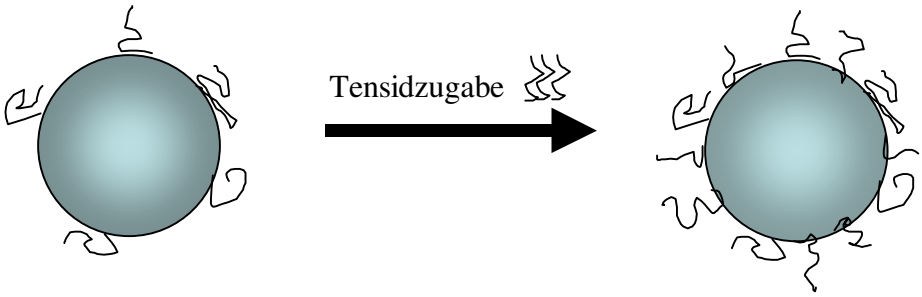


Abbildung 5.1.4. Schematische Darstellung der Erhöhung der Tensidmenge auf den Miniemulsionströpfchen ohne Veränderung der Tröpfchengröße.

Tabelle 5.1.2. Charakterisierung der einzelnen Miniemulsionen.

Durchmesser (Mittelwert) [nm]	Tensid-zugabe [mg]	Durch-messer [nm]	Tröpfchen/ Liter	Tensidmoleküle/ Tröpfchenober-fläche [nm^{-2}]	Tensidmoleküle/ Tröpfchen-volumen [nm^{-3}]	Kristallisations-Temperatur [°C]
Latex 100	+ 0	107	1.18×10^{17}	0.0559	3.14×10^{-3}	-57.1
	+ 5	105	1.19×10^{17}	0.1192	6.81×10^{-3}	-60.3
	+ 5	102	1.26×10^{17}	0.1724	10.14×10^{-3}	-64.2
	+ 5	99	1.32×10^{17}	0.2271	13.76×10^{-3}	-72.6
	+ 10	96	1.39×10^{17}	0.3325	20.79×10^{-3}	-85.3
	+ 10	98	1.26×10^{17}	0.4778	29.26×10^{-3}	nicht messbar
Latex 120	+ 0	126	7.11×10^{16}	0.0630	3.00×10^{-3}	-53.8
	+ 5	123	7.37×10^{16}	0.1359	6.63×10^{-3}	-55.9
	+ 5	120	7.64×10^{16}	0.2028	10.14×10^{-3}	-57.7
	+ 5	121	7.16×10^{16}	0.2852	14.14×10^{-3}	-61.1
	+ 10	118	7.42×10^{16}	0.4477	22.77×10^{-3}	-74.9
	+ 10	117	7.29×10^{16}	0.6193	31.76×10^{-3}	-82.2
Latex 150	+ 0	159	3.65×10^{16}	0.0905	3.41×10^{-3}	-53.2
	+ 5	157	3.66×10^{16}	0.1729	6.61×10^{-3}	-54.1
	+ 5	156	3.59×10^{16}	0.2647	10.18×10^{-3}	-55.8
	+ 5	155	3.52×10^{16}	0.3515	13.61×10^{-3}	-57.7
	+ 10	149	3.80×10^{16}	0.5186	20.88×10^{-3}	-62.5
	+ 10	148	3.72×10^{16}	0.7332	29.73×10^{-3}	-70.6
Latex 210	+ 0	216	1.41×10^{16}	0.1169	3.25×10^{-3}	-52.6
	+ 5	213	1.42×10^{16}	0.2276	6.41×10^{-3}	-54.2
	+ 5	208	1.47×10^{16}	0.3429	9.89×10^{-3}	-55.3
	+ 5	203	1.52×10^{16}	0.4577	13.53×10^{-3}	-57.1
	+ 10	208	1.35×10^{16}	0.7328	21.14×10^{-3}	-61.9
	+ 10	219	1.11×10^{16}	1.0812	29.62×10^{-3}	-67.3
Latex 250	+ 0	253	8.86×10^{15}	0.1353	3.21×10^{-3}	-51.8
	+ 5	264	7.52×10^{15}	0.2879	6.54×10^{-3}	-52.8
	+ 5	247	8.83×10^{15}	0.4038	9.81×10^{-3}	-53.8
	+ 5	237	9.61×10^{15}	0.5320	13.47×10^{-3}	-55.4
	+ 10	235	9.47×10^{15}	0.8034	20.51×10^{-3}	-58.2
	+ 10	240	8.52×10^{15}	1.1238	28.09×10^{-3}	-61.7
Latex 280	+ 0	292	5.76×10^{15}	0.1502	3.09×10^{-3}	-51.6
	+ 5	280	6.29×10^{15}	0.2939	6.29×10^{-3}	-52.5
	+ 5	289	5.51×10^{15}	0.4935	10.24×10^{-3}	-53.8
	+ 5	265	6.87×10^{15}	0.6156	13.94×10^{-3}	-55.0
	+ 10	280	5.59×10^{15}	0.9953	21.33×10^{-3}	-57.2
	+ 10	262	6.54×10^{15}	1.3088	29.97×10^{-3}	-62.8

Zur Berechnung der Tensidmoleküle/Tröpfchenoberfläche wurde für das Tensid eine Molmasse von 10000 g/mol angesetzt, welche mittels GPC-Messung bestimmt wurde. Die Tröpfchen wurden als ideal kugelförmig angenommen. Da die kritische Mizellkonzentration (cmc) bei maximaler Tensidzugabe noch nicht erreicht ist, wurde angenommen, dass sich das gesamte Tensid auf der Tröpfchenoberfläche befindet und kein Tensid in der umgebenden Isopar M Phase gelöst verbleibt (vgl. Tabelle 5.1.3). Die in Tabelle 5.1.2 angegebenen Kristallisationstemperaturen beziehen sich auf die im DSC beim Abkühlen erhaltenen Peakmaxima. Dabei handelt es sich aufgrund der für jede Messung konstant gehaltenen, relativ hohen Abkühlraten von 10 K/min um dynamische Kristallisationspeaks; d.h. das System „hinkt“ dem thermodynamischen Gleichgewicht immer etwas hinter her. Da die Heiz- und Abkühlraten jedoch konstant waren, kann der Effekt, den diese auf die Kristallisations- und Schmelztemperaturen haben, vernachlässigt werden. Die Kristallisationstemperaturen werden in den folgenden Kapiteln näher diskutiert.

5.1.5 Beschreibung der Kristallisation im homogenen Tröpfchen mit klassischer Theorie

Die Verschiebung der Kristallisation in Miniemulsionen zu tieferen Temperaturen wird im Allgemeinen auf eine Änderung der Keimbildung von heterogen in der Bulk-Phase, zu homogen in Miniemulsionströpfchen zurückgeführt. Während in der Bulk-Phase wenige Keime ausreichen, um die (heterogene) Kristallisation des Systems zu induzieren, müssen in einem Milliliter Miniemulsionen ca. 10^{13}-10^{14} einzelne Tröpfchen getrennt voneinander kristallisieren. In jedem dieser Tröpfchen muss unabhängig voneinander ein stabiler Keim entstehen, bevor es zu kristallisieren beginnt. Die Wahrscheinlichkeit, dass „Fremdkeime“ in den Tröpfchen vorliegen und zu heterogener Keimbildung führen, ist dabei sehr gering.[112] Des Weiteren ist das Kristallwachstum auf die Dimension der Tröpfchen beschränkt, so dass auch eine Veränderung der Kristallmorphologie möglich ist.

Je kleiner die Tröpfchen in Miniemulsionen sind, desto stärker ist der Grad der Unterkühlung, der notwendig ist, um die Kristallisation zu starten. Dies ist eine direkte Folge des homogenen Kristallisationsmechanismus und wurde von CAHN und HILLIARD bereits 1959 gezeigt.[113, 114]

Ein Einfluss von Tensid auf die Kristallisation von Tröpfchen in Emulsionen und Miniemulsionen ist in bisherigen Studien nicht offensichtlich. TURNBULL und PEREPEZKO haben eine mögliche Rolle des Tensids als heterogenen Keim diskutiert. Dies würde dazu führen, dass bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration Fremdkeime in ein Miniemulsionssystem eingebracht werden, es zu heterogener Keimbildung kommt und die

Kristallisation somit zu höheren Temperaturen verschoben wird, als es bei homogener Keimbildung der Fall wäre.

Vergleicht man den Verlauf der Kristallisationstemperaturen mit der Tensidzugabe innerhalb einzelner Latexreihen in Tabelle 5.1.2, so fällt auf, dass die Kristallisationstemperaturen mit steigendem Bedeckungsgrad an Tensid zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Dieser Effekt nimmt mit kleiner werdenden Tröpfchengrößen zu. Eine Tensidzugabe von 25% zu der Ausgangsdispersion bei Latex 100 (Tröpfchengröße ca. 100 nm) bewirkt eine Verschiebung der Kristallisationstemperatur von ΔT = 28.2 K (von -57.1 °C auf -85.3 °C), während bei größeren Tröpfchen (Latex 280, Tröpfchengröße ca. 280 nm) eine derartige Tensidzugabe lediglich eine Verschiebung um 5.6 K (von -51.6°C auf 57.2 °C) zur Folge hat. Das Tensid wirkt somit eher kristallisationsinhibierend. Um dieses Ergebnis zu interpretieren, sollen mehrere Erklärungsversuche nachfolgend diskutiert werden.

1. *Hypothese: Verschiebungen der Kristallisationspunkte durch Tensid als Folge einer Änderung der Grenzflächenspannung*

Ein Aspekt bei der Betrachtung des Verlaufes der Kristallisationstemperaturen mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen in Miniemulsionen ist die Änderung der Grenzflächenspannung. MONTENEGRO konnte bei direkten (O/W) Miniemulsionen zeigen, dass eine Änderung der Grenzflächenspannung (durch Zugabe von Tensid) keinen Einfluss auf die Kristallisationstemperaturen hat.[33] Dies ist jedoch für inverse (W/O) Miniemulsionen von vornherein nicht auszuschließen. Mit einer Änderung der Grenzflächenspannung in Miniemulsionen geht eine Änderung des in den Tröpfchen vorherrschenden Druckes einher. Der in kleinen Tröpfchen auftretende LAPLACE-Druck ist gegeben durch:

$$P_L = \frac{2\gamma}{r} \qquad (5.1.1)$$

mit P_L: LAPLACE Druck, γ: Grenzflächenspannung und r: Radius des Tröpfchens.

Durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration in den Miniemulsionen und damit auf den Tröpfchenoberflächen sollte die Grenzflächenspannung der Tröpfchen gegenüber der umgebenden Ölphase so lange abnehmen, bis die kritische Mizellkonzentration (cmc) erreicht ist. Bei einer Tensidzugabe oberhalb der cmc wird kein weiteres Tensid mehr auf der Tröpfchenoberfläche angelagert, die Grenzflächenspannung zwischen Tröpfchen- und

Ölphase bleibt ab diesem Punkt konstant, und es kommt zur Ausbildung zusätzlicher Mizellen in der kontinuierlichen Phase.

Die kritische Mizellkonzentration des Tensids in Isopar M lässt sich aufgrund der niedrigen Oberflächenspannung des Isopar M (ca. 25 mN/m) nicht durch eine einfache Titration von Tensid in Isopar M bestimmen (die Oberflächenspannung des Isopar M nimmt durch Tensidzugabe nicht ab, vgl. Tabelle 5.1.3). Um sicherzustellen, dass die kritische Mizellkonzentration nicht überschritten wurde und alles Tensid auf der Oberfläche der Tröpfchen adsorbiert ist, wurden die Grenzflächenspannungen zwischen der Ammoniumsulfat-Phase und Ölphase (Isopar M), bzw. der Ölphase mit verschiedenen Tensidkonzentrationen, bestimmt. Dazu wurden Tensidlösungen in Isopar M verwendet, deren Konzentration an Tensid den Tensidkonzentrationen der in Tabelle 5.1.2 gezeigten Miniemulsionen entspricht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.1.3 zusammengestellt.

Tabelle 5.1.3. Ober-Grenzflächenspannungen von $(NH_4)_2SO_4$-Lösung (12.93%) und Isopar M/Isopar M + Tensid. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentrationen an Tensid entsprechen denen bei der Herstellung der einzelnen Miniemulsionen in Tabelle 5.1.2.

Probe	Oberflächenspannung [mN/m]	
$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	75.3	
Isopar M	25.5	
Isopar M + Tensid (0.5%)	24.8	
Isopar M + Tensid (1%)	25.0	
Isopar M + Tensid (2%)	24.9	
Isopar M + Tensid (3.6%)	24.8	
Isopar M + Tensid (5%)	24.6	
Probe	Probe	Grenzflächenspannung [mN/m]
Isopar M	$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	47.6
Isopar M + Tensid (0.5%)	$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	43.7
Isopar M + Tensid (1%)	$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	35.2
Isopar M + Tensid (2%)	$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	34.4
Isopar M + Tensid (3.6%)	$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	33.2
Isopar M + Tensid (5%)	$(NH_4)_2SO_4$-Lsg (12.93%)	29.9

Die Oberflächenspannung der Ammoniumsulfatlösung beträgt 75.3 mN/m und ist somit etwas höher als bei reinem Wasser (72 mN/m). Die Oberflächenspannung des Isopar M liegt, wie zu

erwarten, unabhängig von der Menge des eingesetzten Tensids, bei ca. 25 mN/m, da sich das Tensid nicht an der Grenzfläche Isopar M/Luft befindet.

Von entscheidender Bedeutung ist nun die Grenzflächenspannung zwischen kontinuierlicher und disperser Phase. Mit Erhöhung der Tensidkonzentration nimmt die Grenzflächenspannung zwischen Isopar M (kontinuierliche Phase) und der Ammoniumsulfatlösung (disperse Phase) signifikant von 47.6 mN/m auf 29.9 mN/m ab. Mit der stetigen Abnahme der Grenzflächenspannung bei Erhöhung der Tensidkonzentration ist gezeigt, dass die cmc bei den verwendeten Tensidkonzentrationen nicht überschritten wurde.

Hält man die Grenzflächenspannung konstant, indem man bei gleichem Bedeckungsgrad der Tröpfchen mit Tensid arbeitet, so nimmt der LAPLACE-Druck im Inneren eines Tröpfchens mit Abnahme der Tröpfchengröße zu.

Wenn tatsächlich der LAPLACE-Druck eine Rolle spielt, so sollte eine Druckzunahme durch Veränderung der Tröpfchengröße zu einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu tieferen Temperaturen führen. In Abbildung 5.1.5 sind zunächst die Kristallisationstemperaturen der einzelnen Latexreihen (jeweils gleiche Tröpfchengrößen mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad) aus Tabelle 5.1.2 gegen den Bedeckungsgrad der Tröpfchen mit Tensid aufgetragen.

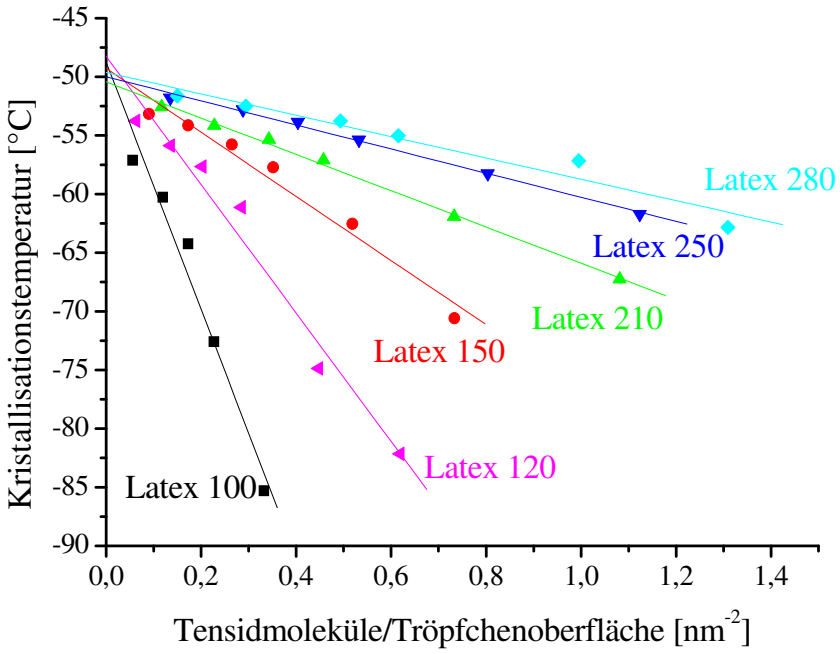


Abbildung 5.1.5. Auftragung der Kristallisationstemperaturen der Latexreihen aus Tabelle 5.1.2 gegen den Bedeckungsgrad (Tensidmoleküle/Tröpfchenoberfläche).

Bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration innerhalb einer Messreihe (Tröpfchen gleicher Größe, aber unterschiedlichem Bedeckungsgrad an Tensid) sinkt die Kristallisationstemperatur. Je größer die Tröpfchen sind, desto geringer ist der Einfluss, den die Tensidbedeckung auf die Verschiebung hat. Bei Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm (Latex 100) bewirkt eine Erhöhung des Bedeckungsgrades von ca. 0.1 auf 0.3 Tensidmoleküle/nm^2 eine Verschiebung der Kristallisationstemperatur (ΔT) um über 25 K (von -57.1 °C auf -85.3 °C). Bei Tröpfchen mit einem Durchmesser von 280 nm (Latex 280) jedoch bewirkt eine Erhöhung des Bedeckungsgrades von ca. 0.2 auf 1.3 Tensidmoleküle/nm^2 lediglich eine Verschiebung um ca. 10 K (von -51.6 °C auf -62.8 °C). Die einzelnen Latexmessreihen lassen sich auf einen Bedeckungsgrad Null extrapolieren. Die auf einen Bedeckungsgrad von Null extrapolierten Werte liegen für jede Tröpfchengröße bei ca. -50 °C. Die bei den einzelnen Tröpfchengrößen erhaltenen Geraden weisen signifikant unterschiedliche Steigungen auf. Die Geradensteigungen sind dabei ein direktes Maß für den Einfluss des Tensids: Je größer die Steigung ist, desto größer ist der Einfluss des Tensids (vgl. Latex 100 mit Latex 250). Auffällig ist, dass die Steigungen der Geraden mit zunehmender Tröpfchengröße ähnlicher werden. Dies bedeutet, dass der effektive Einfluss des Tensids mit größer werdenden Teilchen geringer wird.

Formel zur Berechnung der Kristallisationstemperaturen

Die Kristallisationstemperatur T_C stellt wie in Abbildung 5.1.5 gezeigt offensichtlich eine Funktion des Bedeckungsgrades und der Teilchengröße dar. Ein linearer Ansatz lautet:

$$T_C = -(m \cdot \Theta + b) \tag{5.1.2}$$

mit b *(= 49.4)* als Kristallisationstemperatur der Tröpfchen, wenn kein Tensid vorhanden ist, dem Belegungsgrad Θ, und der Steigung m, welche wiederum eine Funktion der Tröpfchengröße ist. Diese Funktion lässt sich ermitteln, indem man die Absolutbeträge der Steigungen der extrapolierten Geraden aus Abbildung 5.1.5 über die jeweiligen Tröpfchengrößen aufträgt. Diese Auftragung ist in Abbildung 5.1.6 gezeigt.

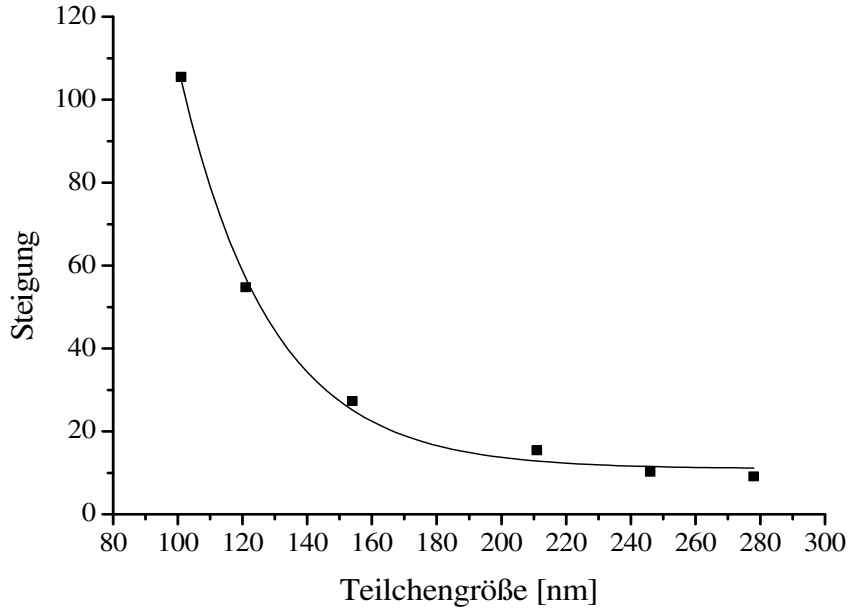


Abbildung 5.1.6. Auftragung der Absolutbeträge der Steigungen der extrapolierten Geraden aus Abbildung 5.1.5.

Die Auftragung der Steigungen zeigt ein exponentielles Verhalten. Es wurde mit Hilfe der Software Origin 6.1 eine exponentiell abnehmende Funktion an die Messpunkte angefittet. Die so erhaltene Funktion lautet:

$$m = 10.99545 + 3445.323 \cdot e^{\frac{-d}{28.02474}} \qquad (5.1.3)$$

mit *m* als Steigung sowie *d* als Tröpfchendurchmesser.
Durch Einsetzen von Gleichung 5.1.3 in die Funktion 5.1.2 erhält man die Formel, mit deren Hilfe sich die Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit von Tröpfchengröße und Tensidkonzentration berechnen lassen:

$$T_C = -(10.99545 + 3445.323 \cdot e^{\frac{-d}{28.02474}} \cdot \Theta + 49.4) \qquad (5.1.4)$$

Die Qualität dieser Formel wurde überprüft, indem sehr viele Emulsionen (insgesamt 50 einzelne Miniemulsionen) mit unterschiedlichem Tensidgehalt und unterschiedlicher Teilchengröße hergestellt wurden, im DSC die Kristallisationstemperaturen bestimmt wurden und diese mit den berechneten verglichen wurden. Der Fehler bei der Berechnung der Kristallisationstemperatur liegt bei durchschnittlich 3%. Somit ist mathematisch eine Formel

gefunden worden, mit deren Hilfe die Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und Teilchengröße berechnet werden kann. Diese Formel ist jedoch empirisch gefunden und lässt sich physikalisch-chemisch nicht herleiten.

Werden nun die Kristallisationstemperaturen bei gleichem Bedeckungsgrad (und damit konstanter Grenzflächenspannung γ) gegen die inverse Tröpfchengröße aufgetragen (vgl. Gl. 5.1.1), so ergeben sich keine Geraden (siehe Abbildung 5.1.7), was bedeutet, dass der LAPLACE-Druck nicht invers linear abhängig von der Kristallisationstemperatur ist.

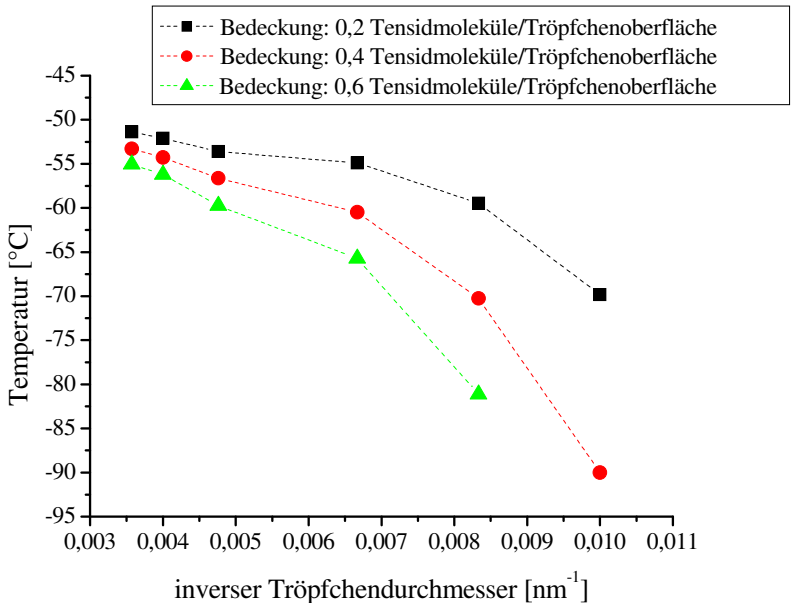


Abbildung 5.1.7. Auftragung der Kristallisationstemperaturen bei gleichem Bedeckungsgrad gegen die inverse Tröpfchengröße.

Zwei Folgerungen können daraus gezogen werden:

(1) Durch die Extrapolation der Systeme unterschiedlicher Tröpfchengrößen auf einen Bedeckungsgrad gleich Null kann geschlossen werden, dass die Kristallisationstemperatur, wenn kein Tensid im System vorhanden ist, von der Tröpfchengröße unabhängig ist. Damit lässt sich empirisch eine Formel zur Berechnung der Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und Teilchengröße herleiten.

Da der in den Tröpfchen herrschende LAPLACE-Druck, an dem Punkt an dem der Bedeckungsgrad gleich Null ist, für jede Tröpfchengröße ein anderer ist, die Kristallisationstemperatur jedoch die gleiche, bedeutet dies, dass die Kristallisationstemperaturen vom LAPLACE-Druck unabhängig sind. Dies widerspricht dem vorgestellten CAHN-HILLIARD-Mechanismus, wonach die Kristallisationstemperatur mit kleiner werdenden Tröpfchen zu tieferen Werten verschoben wird.

(2) Aufgrund der unterschiedlichen Steigungen für die einzelnen Tröpfchengrößen bei der Auftragung der Kristallisationstemperaturen gegen den Bedeckungsgrad sowie der Tatsache, dass die Auftragung der Kristallisationstemperaturen bei gleichem Bedeckungsgrad gegen die inverse Tröpfchengröße keine Geraden ergibt, kann geschlossen werden, dass der LAPLACE-Druck nicht invers linear der Kristallisationstemperatur ist.
Damit liefert die Änderung der Grenzflächenspannung allein keine ausreichende Erklärung für die Verschiebung der Kristallisationstemperaturen mit Erhöhung der Tensidkonzentration.

2. *Hypothese: Verschiebung der Kristallisationspunkte durch Tensid als Folge kolligativer Eigenschaften*

Eine weitere mögliche Erklärung für den Effekt des Tensids als Kristallisationsinhibitor könnte sein, dass der hydrophile Teil des Tensid, bestehend aus Polyethylenoxid-Einheiten, in den Tröpfchen „gelöst“ vorliegt und nur der hydrophobe Teil noch in der umgebenden (dispersen) Phase gelöst verbleibt. Dies würde, wie eine Fremdsalzzugabe, den Gefrierpunkt als kolligative Eigenschaft aller Fremdstoffe in einem System erniedrigen.
Um diese These zu überprüfen, wurde die Anzahl an Tensidmolekülen pro Tropfenvolumen berechnet. Vereinfachend geht man hierbei zunächst davon aus, dass sich das Tensid in den Tröpfchen homogen löst. Wenn der Kristallisationspunkt unabhängig von der Teilchengröße ist, wie die Extrapolation der Geraden in Abbildung 5.1.5 auf einen Bedeckungsgrad von Null gezeigt hat, dann sollte, unabhängig von der Teilchengröße, lediglich die Konzentration an Tensid pro Volumen für die Verschiebung des Kristallisationspunktes verantwortlich sein. In Abbildung 5.1.8 sind die Kristallisationspunkte der Messreihen über die Anzahl an Tensidmolekülen/Tropfenvolumen aufgetragen.

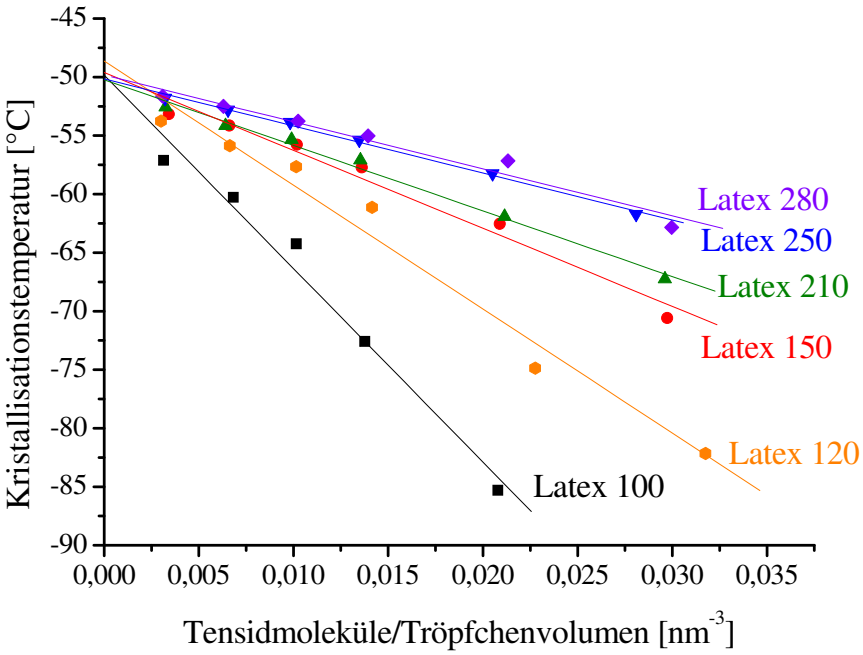


Abbildung 5.1.8. Auftragung der Kristallisationstemperaturen der einzelnen Messungen über die Anzahl an Tensidmolekülen pro Tröpfchenvolumen.

Der Verlauf der Kristallisationstemperaturen über die Tensidkonzentration (Tensidmoleküle/Tröpfchenvolumen) ist dem des Verlaufes der Kristallisationstemperaturen gegen den Bedeckungsgrad sehr ähnlich. Bei konstanten Tröpfchengrößen und steigender Tensidkonzentration sinkt die Kristallisationstemperatur. Dies ist durch die Zunahme an „Fremdstoffen“ (Tensidmolekülen) in den Tröpfchen erklärbar. Je mehr Tensid darin gelöst wird, desto stärker ist der Einfluss des Tensids, und die Kristallisationstemperatur verschiebt sich zu tieferen Werten. Der Effekt ist für kleinere Teilchen stärker als für größere. Eine Extrapolation der einzelnen Latexmessreihen (Tröpfchen gleicher Größe) auf eine Tensidkonzentration von Null liefert, wie im vorangegangen Abschnitt gesehen, eine von der Teilchengröße unabhängige Kristallisationstemperatur von ca. -50 °C.

Die Steigungen der durch Extrapolation erhaltenen Geraden unterscheiden sich signifikant. Jedoch werden diese mit größer werdenden Tröpfchen immer ähnlicher. Bei einem rein kolligativen Phänomen sollten allerdings alle Punkte in Abbildung 5.1.8 auf einer Geraden liegen. Somit liefert auch die Idee, dass das Tensid als „Fremdsalz“ fungiert, keine Erklärung für den Verlauf der Kristallisationstemperaturen mit Veränderung der Tensidkonzentration.

Zusammenfassung

Die in diesem Abschnitt vorgestellten „klassischen“ Modelle zur Erklärung der Verschiebung der Kristallisationstemperaturen mit Veränderung der Tröpfchengröße und Tensidkonzentration liefern keine Erklärung für die in Tabelle 5.1.2 charakterisierten Miniemulsionen. Sie widersprechen zum Teil dem allgemein anerkannten CAHN-HILLIARD-Mechanismus, wonach die Kristallisationstemperatur eines kleinen Tröpfchens von dessen Durchmesser abhängig ist. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass das Tensid einen immensen Einfluss auf die Kristallisation ausübt. Zudem konnte empirisch eine Formel zur Berechnung der Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und Teilchengröße gefunden werden, welche jedoch aus physikalisch chemischer Sicht nicht erklärbar ist.

Somit ist ein neues Modell notwendig um die erhaltenen Ergebnisse zu interpretieren. Dieses soll nachfolgend erläutert werden.

5.1.6 Beschreibung der Kristallisation in Tröpfchen mit Hilfe eines Schalenmodells

Um die Rolle des Tensids zu verstehen, muss die Natur des verwendeten Tensids näher beleuchtet werden. Im Gegensatz zu häufig in O/W-Emulsionen verwendeten ionischen (niedermolekularen) Tensiden ist das bei der Stabilisierung von inversen W/O-Emulsionen verwendete Tensid polymerer Natur.

Niedermolekulare, ionische Tenside wie z. B. SDS (Natrium-Dodecylsulfat) bestehen zumeist aus einer relativ kleinen hydrophilen ionischen Kopfgruppe und einem kurzkettigen hydrophoben Schwanz. Der kurzkettige Schwanz lagert sich in direkten O/W-Miniemulsionen an der Oberfläche der hydrophoben Tröpfchen an, während die hydrophile Kopfgruppe in die umgebende Ölphase hineinragt.

Durch die Anlagerung der kleinen kurzkettigen Schwanzgruppe auf der Tröpfchenoberfläche wird die Kristallisation des Tröpfchens nicht beeinflusst.

Das hier zur Stabilisierung der inversen Miniemulsionen verwendete Blockcopolymere jedoch besitzt viel größere „Kopf“ - und „Schwanz“-Gruppen.

Die Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen von der Teilchengröße und der Tensidmenge lässt sich durch ein Schalenmodell beschreiben, bei dem die polymere Natur des verwendeten Tensids berücksichtigt wird. Dabei löst sich der hydrophile Teil des blockcopolymeren Tensids in den Tröpfchen, während der hydrophobe Teil in der umgebenden Phase gelöst verbleibt. Dadurch entsteht ein Kern-Schale-Tröpfchen mit einer

von PEO-Ketten durchdrungenen Schale. Im Folgenden wird nun das Verhalten der PEO-Ketten in dem Tröpfchen genauer betrachtet.

Das Verhalten von Polymeren an einer Grenzfläche, ähnlich der Grenzfläche, wie sie in Miniemulsionen zwischen den Tröpfchen und der kontinuierlichen Phase vorliegt, wird vereinfachend mit einem „Freien-Energie-Gleichgewichtsmodell“ beschrieben.[115] Für den Tröpfchendurchmesser ausschlaggebend ist der Grad der Streckung und damit die Länge, welche im Folgenden als Höhe *h* bezeichnet werden soll, der in den Tröpfchen gelösten PEO-Polymerketten. Vereinfachend geht man davon aus, dass die Polymerketten an der Grenzfläche, mit einem Bedeckungsgrad Θ [Polymerkette/Oberfläche] fixiert vorliegen und sich nicht entlang der Tröpfchenoberfläche bewegen. Im Falle von flexiblen Polymerketten der Kettenlänge *N* (gemessen in Einheiten der KUHN-Länge *a*), welche an einer Grenzfläche fixiert sind und einem Lösungsmittel ausgesetzt sind, ergeben sich für die Polymerketten zwei gegensätzliche Tendenzen (vgl. Abbildung 5.1.9).

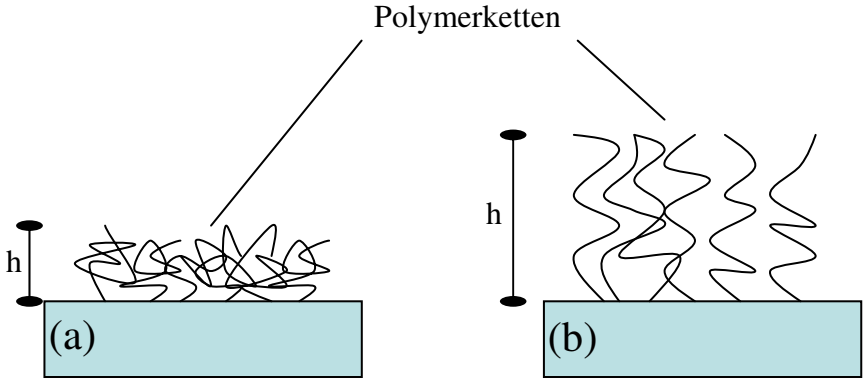


Abbildung 5.1.9. Mögliche Konformationen von Polymerketten fixiert an einer Grenzfläche: **(a)** Knäuel-Konformation, **(b)** gestreckte Konformation.

Zum einen wird die „Konfigurations“-Entropie durch das Annehmen einer random-walk-Konfiguration maximiert (vgl. Abbildung 5.1.9 (a)), d.h. die Polymerketten liegen geknäuelt vor und die Höhe *h* ist gering, zum anderen bringt die Benetzung mit Lösungsmittelmolekülen einen Energiegewinn, was dazu führt, dass die Polymerketten gestreckt vorliegen und die Höhe *h* damit zunimmt (vgl. Abbildung 5.1.9 (b)). Ist der Abstand $\Theta^{-1/2}$ zwischen den Polymerketten sehr viel kleiner als die Dimension der Ketten $R_g = N^{1/2}$, können nicht beide Tendenzen gleichzeitig erfüllt werden, und die Polymerketten liegen mit einer gewissen Höhe *h*, welche sich im Gleichgewicht beider Tendenzen befindet, vor. Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass aufgrund der Nähe der Polymerketten zueinander es auch zu Überlappungen

zwischen zwei oder mehreren Polymerketten kommen kann, was zwar entropisch günstig ist, jedoch energetisch ungünstig ist, da sich an den Stellen der Überlappung keine Lösungsmittelmoleküle befinden können. Auch dies spielt für die Höhe *h* der Polymerkette eine Rolle.

Ein Ansatz, um dieses Verhalten der Polymerketten zu beschreiben, ist die Beschreibung der Polymerketten der Länge *N* als „entropische Federn“ mit einer Federkonstanten k_BT/R_g^2. Dieser Ansatz liefert eine Änderung der freien Energie pro Polymerkette Δf von:

$$\Delta f \sim k_B T \cdot \left[\frac{3h^2}{2Na^2} + wN\left(\frac{N \cdot \Theta}{h} \right) \right] \tag{5.1.5}$$

wobei *w* für einen Volumenausschlussparameter steht, der die Abstoßung der Polymerketten untereinander beschreibt.

Vereinfacht ergibt sich für die Höhe *h* der Polymerketten damit:

$$h \sim N(w\Theta a^2)^{1/3} \tag{5.1.6}$$

Dies bedeutet, dass die Höhe *h* der Polymerketten proportional zur dritten Wurzel des Bedeckungsgrades ($\Theta^{1/3}$) zunimmt.

Auf der Grundlage des oben diskutierten lässt sich nun ein Schalenmodell zur Beschreibung der Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen vom Bedeckungsgrad der Tröpfchen mit Tensid ableiten. Der hydrophile Teil des blockcopolymeren Tensids löst sich in den wässrigen Ammoniumsulfattröpfchen, wobei das Polymer bei erhöhter Tensidkonzentration, wie nach Gleichung 5.1.6 vorausgesagt, gestreckter in das Tröpfchen hineinragt als bei geringerem Tensidgehalt. Dadurch entsteht eine Art Kern-Schale-Struktur mit einem inneren Kern aus „unbeeinflusster Lösung“ und einer Schale, in der die PEO-Ketten vorliegen. Die effektive (unbeeinflusste) Kerngröße und die korrespondierende Schalendicke sind abhängig von der jeweils eingesetzten Konzentration an Tensid. Da das Tensid kristallisationsinhibierend wirkt und das Wasser in diesem Mantel nicht mehr gefriert, muss dieser Mantel auch bei der Kristallisation berücksichtigt werden. Dabei geht man davon aus, dass die Kristallisationstemperatur vom effektiven Durchmesser (d_{eff}) des durch Tensid unbeeinflussten Kerns und nicht vom tatsächlichen (mittels DLS bestimmten) Durchmesser (d_{tat}) der Tröpfchen abhängt. Dies ist in Abbildung 5.1.10 gezeigt.

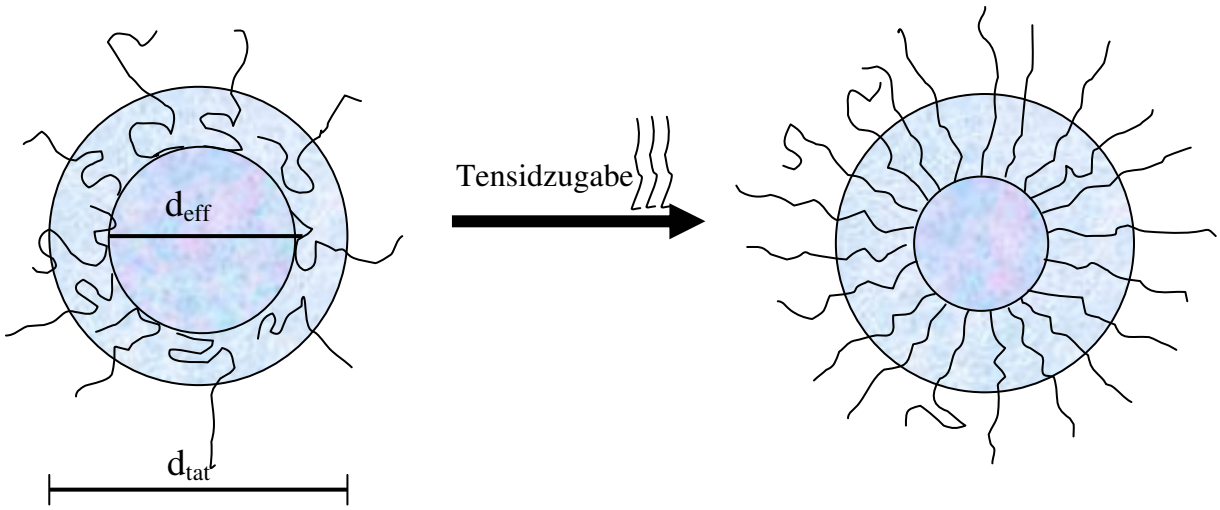


Abbildung 5.1.10. Schematische Darstellung des Schalenmodells.

Im Falle kleiner Tröpfchen bedeutet dies, dass die mit Polymerketten durchdrungene Schale mit einer Erhöhung des Bedeckungsgrades dicker wird. In erster Näherung können die Kettenlänge des Polymers N und die KUHN´sche Kettenlänge a sowie der Abstoßungsparameter w als konstant angenommen werden. Für die Schalendicke, welche der Höhe h in Gleichung 5.1.6 entspricht, ergibt sich dann:

$$h = k' \cdot \Theta^{1/3} \tag{5.1.7}$$

Da man beim Schalenmodell davon ausgeht, dass der effektive Tröpfchendurchmesser r_{eff} der entscheidende Parameter für die Kristallisationstemperatur ist, so sollte über die Kristallisationstemperatur der Tröpfchen der effektive Durchmesser der Tröpfchen bestimmbar sein. Der effektive Durchmesser eines Tröpfchens r_{eff} ergibt sich durch Subtraktion der Dicke der Polymerschale, welche der Höhe h in Gleichung 5.1.6 und Gleichung 5.1.7 entspricht, von dem im DLS gemessenen Tröpfchenradius r_{ges}:

$$r_{eff} = r_{ges} - h \tag{5.1.8}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 5.1.7 in Gleichung 5.1.8 ergibt sich folgende Formel die den effektiven Tröpfchendurchmesser mit dem Bedeckungsgrad verbindet:

$$r_{ges} = k' \cdot \Theta^{1/3} + r_{eff} \tag{5.1.9}$$

Durch eine Isothermen-Auftragung der im DLS gemessenen Tröpfchengrößen (r_{ges}) bei konstanter Kristallisationstemperatur über die dritte Wurzel des Bedeckungsgrades sollte sich

der effektive Tröpfchendurchmesser extrapolieren lassen. Es wurde nun festgestellt, dass die Kristallisationstemperatur nicht wie nach Gleichung 5.1.9 von der dritten Wurzel des Bedeckungsgrades abhängt, sondern sich eine lineare Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen vom Bedeckungsgrad ergibt. Dies ist in Abbildung 5.1.12 gezeigt. Der Grund dafür ist sehr wahrscheinlich, dass Gleichung 5.1.9 streng nur bei Polymerketten auf einer flachen Oberfläche gilt. Die Tröpfchenoberflächen sind jedoch, je nach Tröpfchengröße, stark gekrümmt. Durch diese Krümmung der Oberfläche kommt es zu energetisch ungünstigen Überlappungen der einzelnen Polymerketten (vgl. Abbildung 5.1.11)

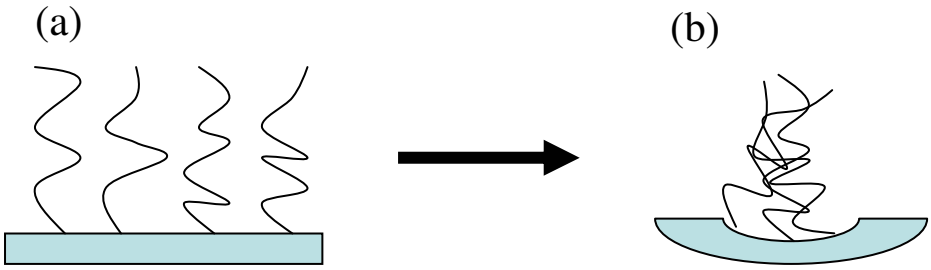


Abbildung 5.1.11. Polymerketten auf Oberfläche adsorbiert: **(a)** ebene Oberfläche, **(b)** gekrümmte Oberfläche.

Diese energetisch ungünstigen Überlappungen bei gekrümmten Oberflächen führen dazu, dass die Ketten gestreckter vorliegen, als es bei geraden Oberflächen der Fall ist. Aus diesem Grund ist der effektive Tröpfchendurchmesser stärker vom Bedeckungsgrad abhängig als dies durch Gleichung 5.1.9 vorausgesagt wird. Durch die stärkere Krümmung der Oberfläche von kleineren Tröpfchen als bei größeren nimmt dieser Effekt mit Abnahme der Tröpfchengröße zu.

Es wird nun überprüft, ob mit Hilfe dieses Modells die Kristallisationstemperatur gemäß dem CAHN-HILLIARD-Mechanismus von der effektiven Tröpfchengröße abhängt.

Mit dem Schalenmodell lassen sich die Ergebnisse der Miniemulsionsreihen in Tabelle 5.1.2 qualitativ sehr gut erklären. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration auf der Oberfläche eines Tröpfchens bei konstantem Gesamttröpfchendurchmesser führt dann zu einer Verkleinerung des effektiven Durchmessers, wodurch ein Absinken der Kristallisationstemperatur erklärbar ist.

Der Effekt des Tensids auf der Oberfläche wird umso stärker je kleiner der tatsächliche Durchmesser des Gesamttröpfchens ist. Da das Platzangebot in dem Mantel eines kleinen Tröpfchens viel kleiner ist als bei einem größeren Tröpfchen, führt eine Erhöhung der

Tensidkonzentration schneller dazu, dass das Tensid gestreckt in den Mantel hineinragt. Der effektive Tröpfchendurchmesser nimmt bei kleiner Gesamttröpfchengröße damit bei Tensidzugabe schneller ab. Dies kann somit eine Erklärung für die unterschiedlichen Steigungen der Geraden in Abbildung 5.1.5 sowie in Abbildung 5.1.8 sein. Da bei größeren Tröpfchen mehr Tensid notwendig ist, um den effektiven (inneren) Tröpfchendurchmesser zu verringern und damit der Einfluss des Tensids immer geringer wird, werden die Geradensteigungen bei großen Tröpfchen immer kleiner und ähnlicher.

Bestimmung des effektiven Tröpfchendurchmessers

Wie bereits erwähnt, wurde für die Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen vom Bedeckungsgrad eine lineare Abhängigkeit gefunden. Die Extrapolation der einzelnen Messreihen gegen einen Bedeckungsgrad von Null ergeben die effektiven Tröpfchendurchmesser r_{eff} in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur (vgl. Abbildung 5.1.12).

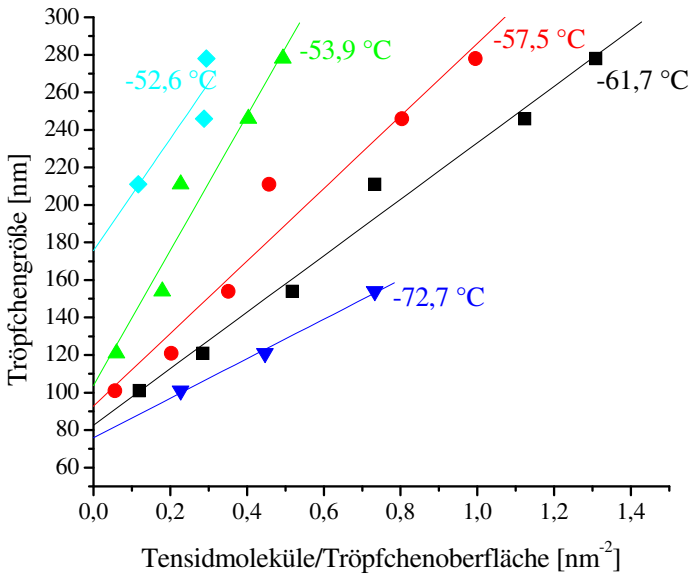


Abbildung 5.1.12. Isothermen-Auftragung der Tröpfchengrößen gegen den Bedeckungsgrad.

Mit Abnahme der effektiven Tröpfchengröße verschiebt sich die Kristallisationstemperatur zu tieferen Werten (siehe Abbildung 5.1.13). Mit Ausnahme des Punktes, der durch Extrapolation bei –52.6 °C erhalten wurde (siehe Abbildung 5.1.12), kann in erster Näherung eine Gerade gefunden werden, die im Einklang mit dem CAHN-HILLIARD-Mechanismus steht (vgl. Abbildung 5.1.13).

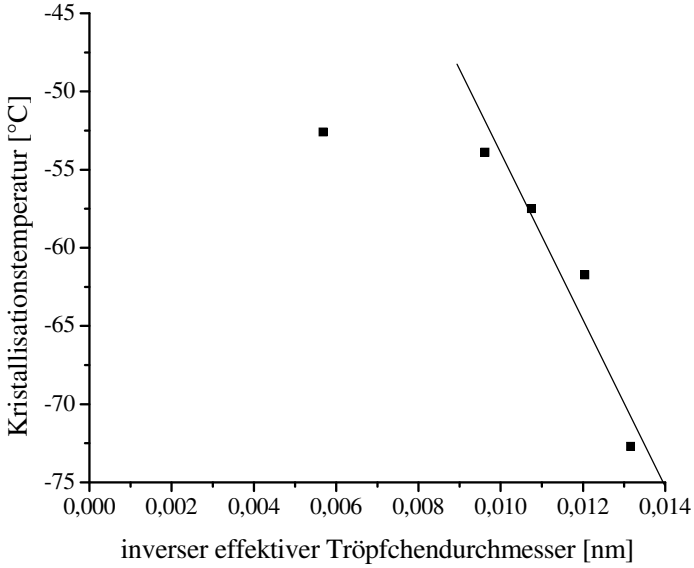


Abbildung 5.1.13. Auftragung des inversen effektiven Tröpfchendurchmessers gegen die Kristallisationstemperatur.

Wärmemengen

Ein weiterer Aspekt bei der Betrachtung der Kristallisation ist die Kristallisationswärme, welche beim Gefrieren der Tröpfchen frei wird. Bei gleich bleibenden Gesamttröpfchendurchmesser (d_{tat}) sagt das Schalenmodell voraus, dass mit einer Erhöhung der Tensidkonzentration die Schale dicker wird. Dadurch nimmt der effektive Durchmesser ab und es gefriert im Vergleich zur Ausgangs-Tensidkonzentration weniger Wasser. Dieser Effekt sollte wiederum für kleinere Tröpfchen größer sein als für größere (siehe Schema Abbildung 5.1.14).

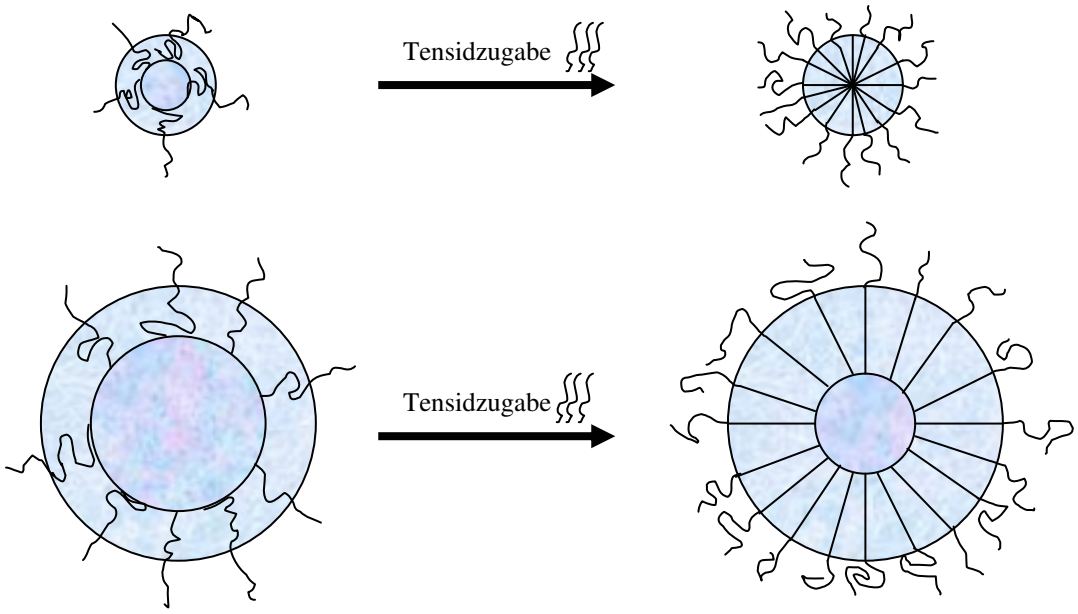


Abbildung 5.1.14. Schematische Darstellung des Verhaltens des effektiven Tröpfchendurchmessers bei Tensidzugabe zu kleinen und großen Tröpfchen.

Genau dieses Verhalten wird gefunden. Für Tröpfchengrößen von 100 nm und 280 nm wird jeweils ein lineares Verhalten der Wärmemengen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (siehe Abbildung 5.1.15 und Abbildung 5.1.16) gefunden. Bei kleinen Tröpfchen kann es sogar dazu kommen, dass bei hohen Tensidkonzentrationen das Tensid soweit in die Tröpfchen hineinragt, dass diese vollständig mit PEO-Ketten „ausgefüllt“ sind und es nicht mehr zur Kristallisation der Tröpfchen kommt (siehe Latex 100, Abbildung 5.1.15).

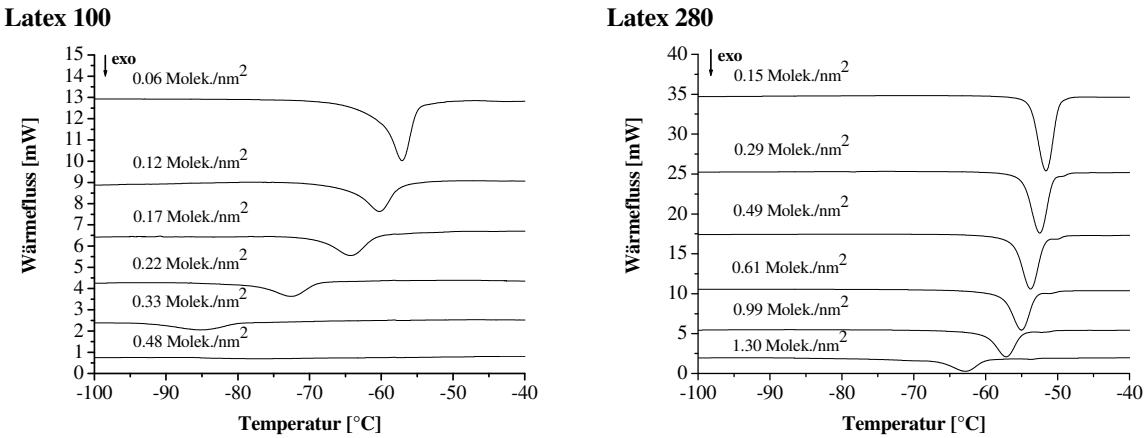


Abbildung 5.1.15. DSC-Abkühlkurven von Latex 100 sowie Latex 280.

So wurde in der Messreihe Latex 100 nach maximaler Tensidzugabe beim Abkühlen auf -120 °C im DSC keine Kristallisation mehr beobachtet. (siehe Latex 100, Abbildung 5.1.15). Bei großen Tröpfchen hingegen sollte es eine „kritische“ Tensidkonzentration geben, bei der das Tensid maximal gestreckt in das Tröpfchen hineinragt und eine weitere Tensidzugabe nicht mehr zu einer Verkleinerung des effektiven Tröpfchendurchmessers führt. Diese kritische Tensidkonzentration könnte geringer sein als die cmc der Miniemulsionen bei der kein weiteres Tensid auf der Oberfläche angelagert wird. Genau dieses Verhalten wird bei den Miniemulsionen mit Tröpfchengrößen von 280 nm gefunden (vgl. Abbildung 5.1.16).

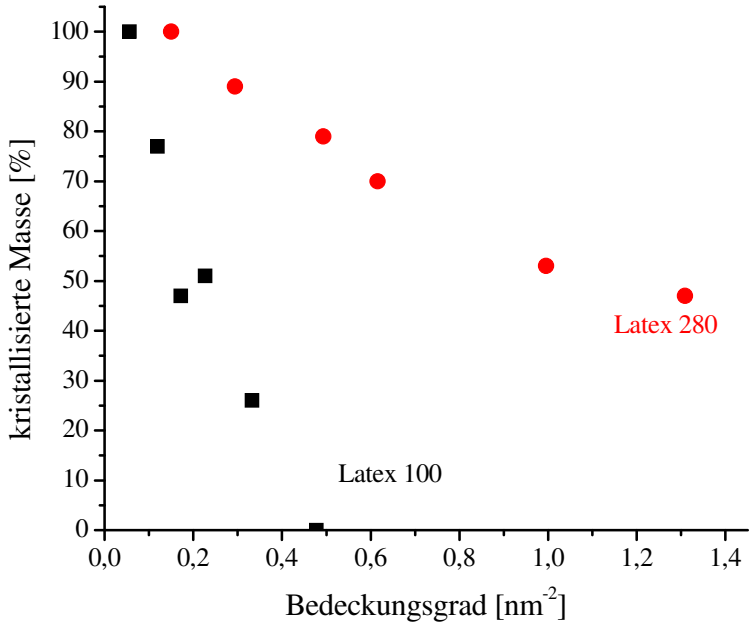


Abbildung 5.1.16. Verlauf der Kristallisationswärmen mit Tensidzugabe.

Während die Abnahme der kristallisierten Masse in der Latxreihe 100 linear verläuft, so scheint diese Abnahme bei Latex 280 einem Grenzwert entgegen zu streben. Dies erhärtet die Annahme, dass eine kritische Tensidkonzentration existiert. Im Falle von Tröpfchen mit einem Gesamtdurchmesser von 280 nm beträgt dieser Wert etwa 1.3 Tensidmoleküle pro Tröpfchenoberfläche [nm^{-2}].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das hier vorgestellte neue Schalenmodel zur Tensidstabilisierung von inversen Miniemulsionen mit Blockcopolymeren die Kristallisationsphänomene, wie die Verschiebung der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von Tröpfchengröße und Tensidgehalt zu tiefen Temperaturen und die Abnahme der im DSC gemessenen Wärmemengen, welche direkt der insgesamt kristallisierten Tröpfchenmasse zugeordnet werden können, sehr gut beschreibt.

Durch die Möglichkeit, den effektiven inneren Durchmesser der Tröpfchen zu extrapolieren, lässt sich die Kristallisationstemperatur der Ammoniumsulfattröpfchen in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße im Nanometerbereich bestimmen. Damit ist eine Methode gefunden, mit der sich Kristallisationsphänomene in diesem Größenbereich kalorimetrisch verfolgen lassen. Die Miniemulsionstechnik kann folglich als Modellsystem für Aerosole dienen und damit zur Untersuchung der Wolkenbildung einen wichtigen Beitrag leisten.

5.2 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat als kontinuierliche Phase in Miniemulsionen

„Fest gemauert in der Erden
steht die Form, aus Lehm gebrannt
heute muss die Glocke werden…“

Friedrich Schiller, Das Lied von der Glocke

Die Kristallisation von n-Alkanen [Hexadekan ($C_{16}H_{34}$) und Tetracosan ($C_{24}H_{50}$)] in Miniemulsion mit Wasser als kontinuierlicher Phase wurde bereits von MONTENEGRO beschrieben.[37, 116] In diesem Abschnitt soll nun das Kristallisationsverhalten eines dieser n-Alkane (Tetracosan) in Miniemulsion mit ionischen Flüssigkeiten als kontinuierlicher Phase untersucht und mit den von MONTENEGRO erhaltenen Daten verglichen werden. Dabei soll die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der kontinuierlichen Phase die Kristallisation von emulgierten Stoffen gezielt zu beeinflussen, untersucht werden. Um einen eventuellen Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die Kristallisation von darin emulgierten Tröpfchen zu untersuchen, wurden zuerst verschiedene ionische Flüssigkeiten mittels einer Zwei-Stufen-Synthese dargestellt und hinsichtlich ihrer für die Emulgierung wichtigen Eigenschaften wie Ober- und Grenzflächenspannungen charakterisiert.
Anschließend wurde n-Tetracosan in einer ionischen Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat) unter zu Hilfenahme von wenig Tensid emulgiert und die Kristallisation des Tetracosans mittels DSC-Messungen untersucht. Als Tensid erwies sich das nichtionische Lutensol AT 50, bestehend aus einem C_{16}/C_{18}-Fettsäurealkohol und einer Polyethylenoxid-Einheit ($(EO)_{50}$), als geeignet.

5.2.1 Darstellung der ionischen Flüssigkeiten

Für die Darstellung der ionischen Flüssigkeiten wird eine Zwei-Stufen-Syntheseroute verwendet. Dazu werden im ersten Schritt Alkyl-methylimidazoliumhalogenide dargestellt.[117] Im zweiten Schritt erfolgt eine Salzmetathese bei der das Anion ausgetauscht wird.[118, 119] Das Reaktionsschema der Darstellung der ionischen Flüssigkeiten ist in Abbildung 5.2.1 gezeigt.

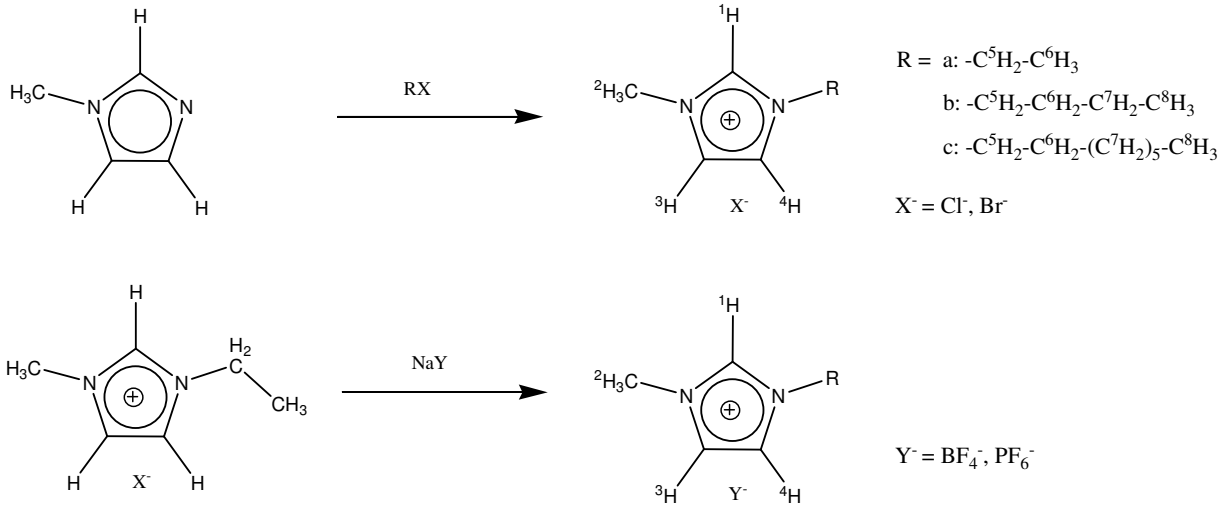


Abbildung 5.2.1. Reaktionsschema zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methylimidazolium basierten ionischen Flüssigkeiten.

Da eine Aufreinigung der ionischen Flüssigkeiten schwierig ist (ionische Flüssigkeiten können aufgrund des fast nicht vorhandenen Dampfdruckes nur schwer destilliert werden), ist bei der Darstellung der ionischen Flüssigkeiten besonders darauf zu achten, dass bereits die Edukte sehr rein und im der Reaktion entsprechenden, exakten molaren Verhältnis zueinander eingesetzt werden. Die Überprüfung der Reinheiten der dargestellten ionischen Flüssigkeiten erfolgte mittels NMR-Analysen, wobei keine signifikanten Mengen an Fremdstoffen in den Spektren zu beobachten waren.

5.2.2 Ober-und Grenzflächenspannungen verschiedener ionischer Flüssigkeiten

Im ersten Teil der Experimente wurden die Ober- und Grenzflächenspannungen verschiedener ionischer Flüssigkeiten mittels eines DUNOÜY-Ring-Tensiometers bestimmt. Von den 1-Alkyl-3-methylimidazolium basierten ionischen Flüssigkeiten ist bekannt, dass diese eine Strukturierung in flüssiger Phase aufweisen, besonders dann, wenn es sich um Mischungen dieser ionischen Flüssigkeiten mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser handelt. Diese Strukturierung kann eventuell durch „mechanische Belastung“ wie z.B. Rühren oder Schütteln aufgehoben oder verändert werden. Dies kann prinzipiell einen Einfluss auf die Ober- und Grenzflächenspannungen der ionischen Flüssigkeiten haben. Aus diesem Grund wurde im ersten Schritt der Einfluss von mechanischem Rühren auf die Oberflächenspannung für verschiedene ionische Flüssigkeiten (1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([EMI]BF_4); 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMI]BF_4); 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat ([BMI]PF_6); 3-Methyl-1-octylimidazoliumbromid ([OMI]Br)) bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wurden die ionischen Flüssigkeiten in eine

Kristallisierschale gegeben und nach 15 min Rühren die Oberflächenspannungen gemessen. Anschließend wurden die ionischen Flüssigkeiten 12 h ruhen gelassen und erneut die Oberflächenspannungen bestimmt. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen sind in Abbildung 5.2.2 gezeigt.

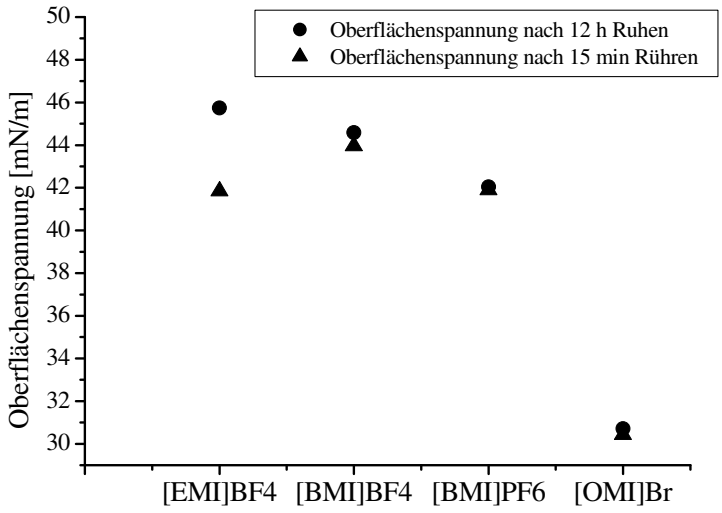


Abbildung 5.2.2. Einfluss von mechanischer Beanspruchung (15 min Rühren) auf die Oberflächenspannung verschiedener ionischer Flüssigkeiten bei Raumtemperatur.

In Abbildung 5.2.2 ist deutlich zu erkennen, dass das Rühren lediglich bei $[EMI]BF_4$ einen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat. Durch das Rühren erniedrigt sich die Oberflächenspannung signifikant um etwa 4 mN/m von ca. 46 mN/m auf ca. 42 mN/m. Dies bedeutet, dass eine Strukturierung der ionischen Flüssigkeit durch das Rühren zerstört oder verändert wird. Ein Einfluss durch das Rühren auf ionische Flüssigkeiten mit längeren Alkyl-Seitenketten ist nicht erkennbar, jedoch sinkt die Oberflächenspannung mit wachsender Alkylkettenlänge von 46 mN/m bei einem Ethylrest auf 31 mN/m bei einem Octylrest ab. Damit nimmt das $[EMI]BF_4$ in dieser Reihe eine besondere Stellung ein.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 vom Wassergehalt.

[EMI]BF_4 ist stark hygroskopisch. Der Zusatz an polaren Lösungsmitteln zu ionischen Flüssigkeiten (wie z.B. [BMI]BF_4) kann die Neigung zur Strukturbildung verstärken. Dies wiederum hat einen Einfluss auf die Ober- und Grenzflächenspannungen der ionischen Flüssigkeiten. Aus diesem Grund wurde die Oberflächenspannung von [EMI]BF_4 in Abhängigkeit vom Wassergehalt bestimmt. Dazu wurde Wasser in definierten Mengen zu [EMI]BF_4 zutitriert, die Lösung kurz (ca. 30 s) gerührt und anschließend die Oberflächenspannung gemessen. Dies wurde bis zu Mischungsverhältnissen von etwas über 50% Wasser in [EMI]BF_4 durchgeführt. Zusätzlich wurde [EMI]BF_4 in Wasser titriert. Die Vorgehensweise war dabei dieselbe, nur dass in diesem Fall das Wasser vorgelegt und das [EMI]BF_4 zugegeben wurde. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden beide Messreihen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2.3 gezeigt.

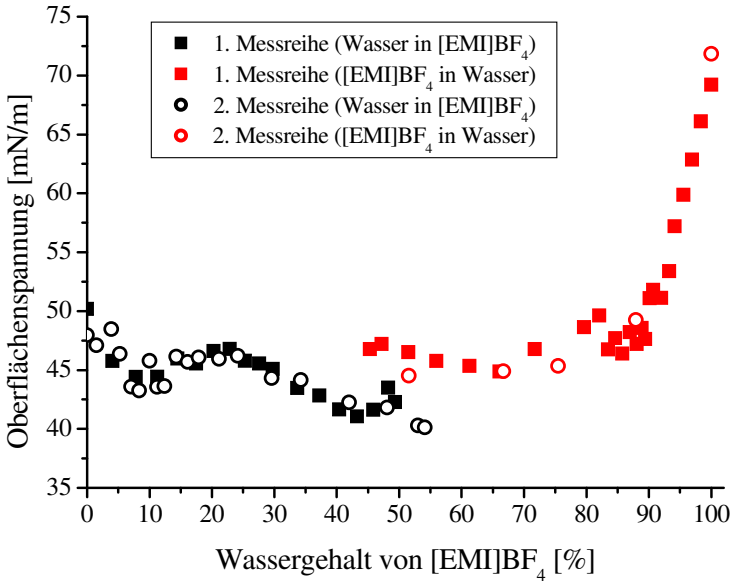


Abbildung 5.2.3. Oberflächenspannung von [EMI]BF_4/Wasser-Mischungen bei Raumtemperatur. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Oberflächenspannung, wenn Wasser zu [EMI]BF_4 zutitriert wurde; die roten Punkte repräsentieren die Oberflächenspannung, wenn [EMI]BF_4 zu Wasser zutitriert wurde.

In Abbildung 5.2.3 ist zu erkennen, dass die Richtung, aus der titriert wurde, für die Oberflächenspannung eines Wasser/[EMI]BF_4-Gemisches bei einem Wassergehalt von 40-60% eine Rolle zu spielen scheint. So liegen die Werte für die Oberflächenspannung bei einer 1:1 Mischung, wenn das [EMI]BF_4 zum Wasser zugegeben wird, mit ca. 47 mN/m deutlich über den Werten, welche erhalten werden, wenn Wasser in [EMI]BF_4 gegeben wird (43 mN/m). Ebenso auffällig ist, dass, wenn Wasser in [EMI]BF_4 titriert wird, die Oberflächenspannung zunächst von ca. 50 mN/m auf 43 mN/m abnimmt. Ab einem Wassergehalt von 10% steigen die Werte für die Oberflächenspannung jedoch wieder an und erreichen bei ca. 22% Wassergehalt ein Maximum, bei dem die Werte bei ca. 47 mN/m liegen. Danach sinken sie wieder ab, bis der Wasseranteil überwiegt und die Oberflächenspannung wieder ansteigt.

Das ungewöhnliche, unstetige Verhalten der Oberflächenspannung einer 1:1 Mischung aus [EMI]BF_4 mit Wasser wurde durch nachfolgendes Experiment genauer untersucht. Dazu wurde eine ca. 50%ige Lösung von [EMI]BF_4 in Wasser hergestellt und der Einfluss von mechanischer Beanspruchung auf die Oberflächenspannung untersucht. Beide Flüssigkeiten wurden dazu miteinander vermischt und ca. 10 min gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Direkt nach dem Rühren wurde die Oberflächenspannung dieser Mischung gemessen, wobei erneut ein zeitabhängiger Verlauf der Oberflächenspannung dieser Mischung beobachtet werden konnte (vgl. Abbildung 5.2.4 (a)). Dabei sank die Oberflächenspannung von ca. 44.5 mN/m direkt nach dem Rühren innerhalb von 50 min auf 41 mN/m ab. Dieser Wert blieb auch über Nacht konstant. Die Lösung wurde nun für 1 min bei 1000 U/min gerührt und erneut die Oberflächenspannung gemessen. Nach dem Rühren betrug die Oberflächenspannung 42.5 mN/m und lag damit etwas über dem Ausgangswert. Nach einer Stunde wurde wieder ein Wert von 41 mN/m gemessen. Nun wurde die Lösung erneut, jedoch für längere Zeit (1 h) gerührt und die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (vgl. Abbildung 5.2.4 (b)). Dabei zeigte sich, dass die Oberflächenspannung innerhalb von 90 min auf ca. 49 mN/m anstieg. Eine Messung dieser Probe nach weiteren 12 h zeigte, dass die Oberflächenspannung konstant bei diesem hohen Wert blieb.

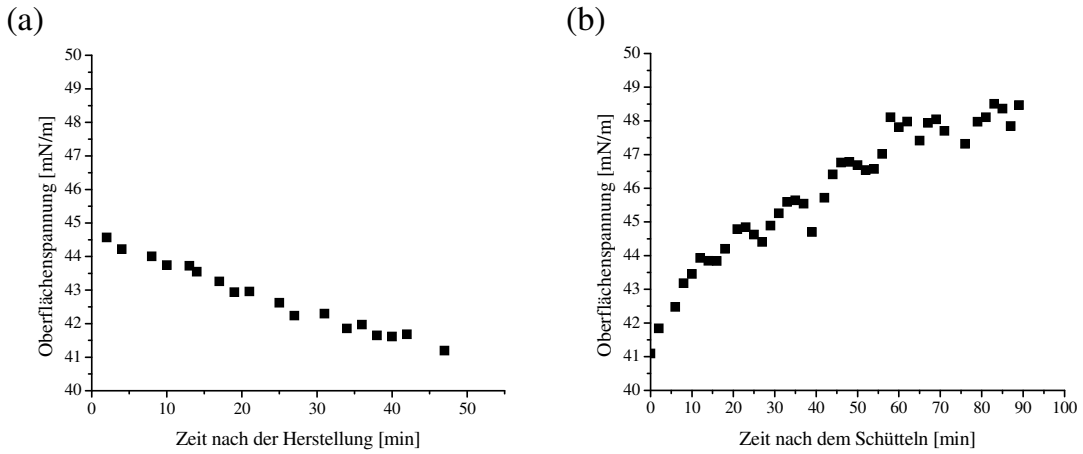


Abbildung 5.2.4. Verlauf der Oberflächenspannung einer 1:1-Mischung von [EMI]BF_4/Wasser mit der Zeit; **(a)** Messungen nach der Herstellung der Mischung und kurzem Rühren; **(b)** Messungen nach langem Rühren (ca. 1h).

Dieses ungewöhnliche Verhalten kann mit einer Änderung der Strukturierung innerhalb der [EMI]BF_4/Wasser-Lösung erklärt werden. Nach dem Vereinigen beider Flüssigkeiten bildet sich innerhalb von 50 min eine Struktur aus, bei der die Oberflächenspannung der Lösung 41 mN/m beträgt. Durch die Zufuhr von Energie (in Form von langem Rühren) wird eine Strukturänderung in der Lösung ausgelöst. Dieser Vorgang vollzieht sich dann relativ langsam innerhalb von 1.5 h.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 von der Temperatur

Im nächsten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 ermittelt. Dazu wurden [EMI]BF_4-Proben auf verschiedene Temperaturen erwärmt und mehrere Stunden bei diesen Temperaturen ruhen gelassen, anschließend wurden die Oberflächenspannungen bestimmt. Trägt man die Oberflächenspannungen der „geruhten“ [EMI]BF_4-Proben über die Temperatur auf, so stellt man fest, dass die Oberflächenspannung mit Erhöhung der Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 5.2.5 gezeigt.

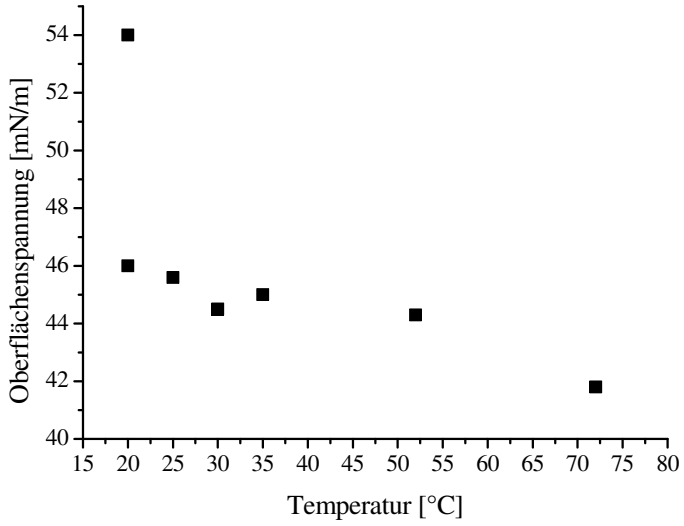


Abbildung 5.2.5. Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von “geruhtem” [EMI]BF_4.

Die Oberflächenspannung von „geruhtem“ [EMI]BF_4 nimmt dabei annähernd konstant von 46 mN/m bzw. 54 mN/m bei 20 °C auf ca. 42 mN/m bei 72 °C ab. Dieser Verlauf entspricht der EÖTVÖSschen Regel, wonach mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung eines Stoffes absinkt. Die Tatsache, dass die Werte für die Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 bei 20 °C um 8 mN/m differieren, deutet auf zwei verschieden strukturierte Phasen des [EMI]BF_4 bei dieser Temperatur. Wie bereits in Abbildung 5.2.2 gezeigt, reagiert die Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 sensitiv auf äußere Einflüsse wie mechanische Beanspruchung durch Rühren und ist deshalb von der Vorbehandlung der Probe abhängig.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 von der mechanischen Beanspruchung und der Temperatur

Das Verhalten der Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 bei mechanischer Beanspruchung wurde im nächsten Schritt auf eine Temperaturabhängigkeit hin untersucht. Dazu wurden [EMI]BF_4 Proben bei verschiedenen Temperaturen (25 °C, 30 °C, 35 °C, 52 °C und 74 °C) wiederum für 12 h geruht und daraufhin die Oberflächenspannung gemessen. Anschließend wurden die Proben 15 min gerührt und die Oberflächenspannung erneut gemessen. Um festzustellen, wie lange es dauert, bis der Ausgangswert der Oberflächenspannung wieder erreicht wird, wurden nun zeitabhängige Messungen der Oberflächenspannungen durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen wurde dieser Vorgang wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2.6 graphisch gezeigt.

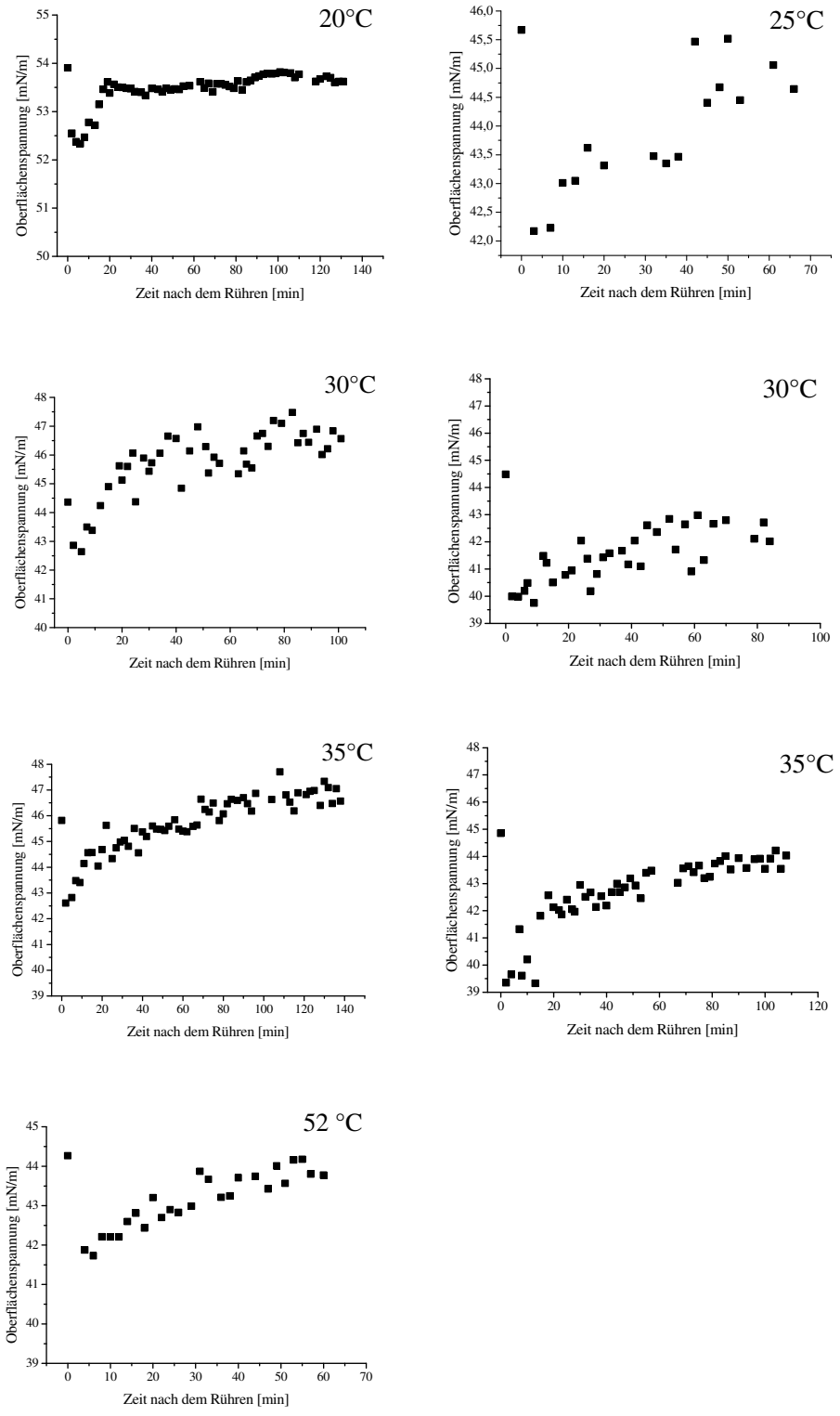


Abbildung 5.2.6. Zeitabhängiger Verlauf der Oberflächenspannung von [EMI]BF_4 nach Rühren bei verschiedenen Temperaturen.

Bei einer Temperatur von 20 °C wird die Oberflächenspannung durch das Rühren um ca. 2 mN/m (von 54 mN/m auf ca. 52 mN/m) abgesenkt und steigt nach ca. 20 min wieder auf den Ausgangswert. Die Werte für die Oberflächenspannung bei 20 °C sind im Vergleich mit den bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen zusätzlich deutlich erhöht (von 46 mN/m auf 54 mN/m). Wie bereits erwähnt, ist zu erwarten, dass sich diese Temperatur in dem Bereich einer Phasenumwandlung in der ionischen Flüssigkeit befindet. Dies könnte die hohen Werte für die Oberflächenspannung bei 20 °C erklären. Um dies zu überprüfen, wurden mehrere Messungen bei 20 °C durchgeführt, wobei die gemessenen Werte tatsächlich immer entweder bei ca. 46 mN/m oder bei 54 mN/m lagen. Phasenumwandlungen lassen sich grundsätzlich mittels kalorimetrischer Messungen wie DSC ermitteln, jedoch konnten durch DSC-Messungen keine Phasenumwandlungen des $[EMI]BF_4$ beobachtet werden. Da die Heizraten aller (hier angeführten) DSC-Messungen mit 10 K/min jedoch relativ hoch waren, können Phasenumwandlungen des $[EMI]BF_4$, welche offensichtlich sehr langsam verlaufen, auch nicht ausgeschlossen werden.

Bei einer Temperatur von 25 °C lagen die ermittelten Werte für die Oberflächenspannung bei ca. 45.5 mN/m, d.h. nahe den 46 mN/m bei 20 °C. Durch das Rühren sinkt die Oberflächenspannung um ca. 3.5 mN/m auf 42 mN/m ab und steigt etwas langsamer als bei 20 °C innerhalb von 40 min auf den Ausgangswert vor dem Rühren.

Wird die Temperatur nun auf 30 °C bzw. 35 °C erhöht, so ändern sich die Ausgangswerte kaum und liegen zwischen 44.5 mN/m und 46 mN/m. Bei beiden Temperaturen werden jedoch bei zwei verschiedenen Messungen völlig unterschiedliche Verläufe der Oberflächenspannung nach dem Rühren beobachtet. Im einen Fall ändert sich die Oberflächenspannung durch das Rühren relativ schwach um ca. 2.5 mN/m (bei 30 °C von 44.5 mN/m auf 42.5 mN/m, bei 35 °C von 45.5 auf 42.5 °C) und steigt danach auf einen Wert von 47.5 mN/m, welcher weit über dem Ausgangswert liegt. Im anderen Fall nimmt die Oberflächenspannung jeweils um ca. 5 mN/m ab (bei 30 °C von 44.5 mN/m auf 39.5 mN/m, bei 35 °C von 45 mN/m auf 39.5 mN/m) und steigt sehr langsam wieder dem Ausgangswert entgegen. Auch dies lässt sich durch Änderungen in der Struktur des $[EMI]BF_4$ in flüssiger Phase erklären.

Bei 52 °C entspricht der Relaxationsverlauf wieder dem „normalen“ Verlauf, wie er bei den anderen Temperaturen beobachtet wurde. Dabei sinkt die Oberflächenspannung nach dem Rühren um 3 mN/m von 44.5 mN/m auf 41.5 mN/m und steigt innerhalb einer Stunde wieder auf den Ausgangswert.

Diese Ergebnisse sind sehr außergewöhnlich. Eine durch Rühren induzierte Änderung der Oberflächenspannung, welche sich nach einem Sprung zusätzlich relativ langsam mit der Zeit ändert, wird in herkömmlichen Lösungsmitteln wie z.B. Wasser oder organischen Lösungsmitteln nicht beobachtet.

Wie bereits erwähnt, ist $[EMI]BF_4$ stark hygroskopisch. So spielt vermutlich auch die Luftfeuchtigkeit beim Bestimmen der Oberflächenspannung eine gewisse Rolle. Abschließend lässt sich jedoch sagen, dass bei allen Temperaturen durch das Rühren die Oberflächenspannung absinkt. Dies deutet tatsächlich auf eine Zerstörung oder Umwandlung einer gewissen Strukturierung des $[EMI]BF_4$ hin. Die unterschiedlichen Verläufe des Ansteigens der Oberflächenspannung nach dem Rühren bei 30 °C und 35 °C sowie der Sprung der Oberflächenspannung zwischen 20 °C und 25 °C deuten des Weiteren auf eine Phasenumwandlung des $[EMI]BF_4$ bei diesen Temperaturen. Die Phasenumwandlungen könnten kinetisch stark gehemmt sein, wodurch die verschiedenen Verläufe erklärt werden könnten. So wird im einen Fall durch das Rühren die eine Phase gebildet, im anderen Fall die andere.

Abschließend lässt sich sagen, dass $[EMI]BF_4$ unter den Alkyl-imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten in Bezug auf die Oberflächenspannung und damit auch auf Grenzflächenspannungen eine Sonderstellung einnimmt. Die Oberflächenspannung dieser ionischen Flüssigkeit ist von vielen Parametern abhängig. Dazu zählen die Temperatur, die Vorbehandlung (gerührt oder nicht gerührt) sowie aufgrund der Hygroskopie der Wassergehalt des $[EMI]BF_4$. Alle diese Parameter müssen beachtet werden, wenn $[EMI]BF_4$ als kontinuierliche Phase in Miniemulsionen verwendet wird. Für die Bildung und Stabilität von Miniemulsionen spielt die Grenzflächenspannung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase eine große Rolle (vgl. Abschnitt 2.2 und Abschnitt 2.3).

Aus diesem Grunde wurde im nächsten Schritt die Grenzflächenspannung zwischen einem n-Alkan (Hexadekan) und $[EMI]BF_4$ bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (vgl. Abbildung 5.2.8).

Grenzflächenspannung zwischen $[EMI]BF_4$ und n-Alkanen

Als Modellsystem zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen n-Alkanen und $[EMI]BF_4$ wurde zunächst die Grenzflächenspannung zwischen $[EMI]BF_4$ und Hexadekan untersucht. Auf die Messung der Grenzflächenspannung zwischen $[EMI]BF_4$ und Tetracosan, welches für anschließende Kristallisationsversuche verwendet wurde, wurde verzichtet. Dies hat folgenden Grund: Während Tetracosan einen Schmelzpunkt von ca. 50 °C aufweist, ist

Hexadekan bei Raumtemperatur noch flüssig. Dies macht temperaturabhängige Messungen der Grenzflächenspannung möglich.

Die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen ergibt sich in erster Näherung aus der Differenz der Oberflächenspannung beider flüssiger Phasen. Deshalb wurde zusätzlich die Oberflächenspannung des Hexadekans bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (vgl. Abbildung 5.2.7)

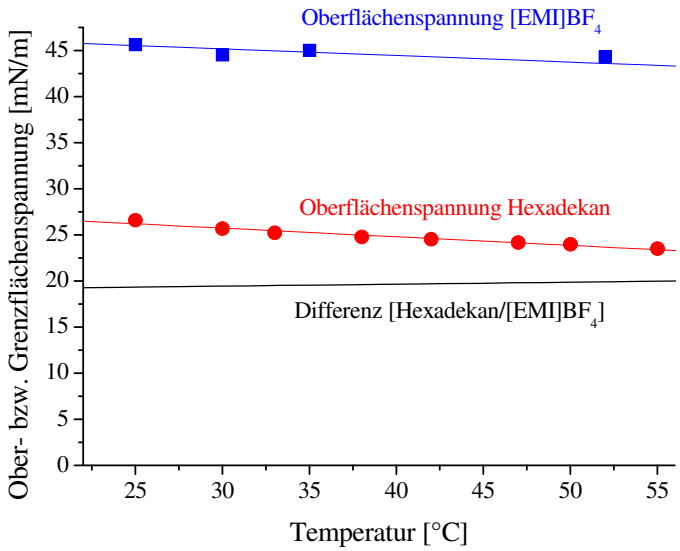


Abbildung 5.2.7. Oberflächenspannung von Hexadekan und $[EMI]BF_4$ bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Grenzflächenspannung beider Phasen gegeneinander (in erster Näherung durch Differenz beider Geraden).

Die Oberflächenspannung des Hexadekans nimmt wie erwartet gemäß der EÖTVÖSschen Regel mit einer Temperaturerhöhung linear von 26.5 mN/m bei 25 °C auf 23.5 mN/m bei 55 °C ab. Subtrahiert man die für Hexadekan und $[EMI]BF_4$ extrapolierten Geraden in Abbildung 5.2.7 voneinander, so erhält man in erster Näherung die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen, welche über einen weiten Temperaturbereich annähernd konstant bei ca. 19 mN/m liegt. In Abbildung 5.2.8 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen der Grenzflächenspannung zwischen $[EMI]BF_4$ und Hexadekan gezeigt.

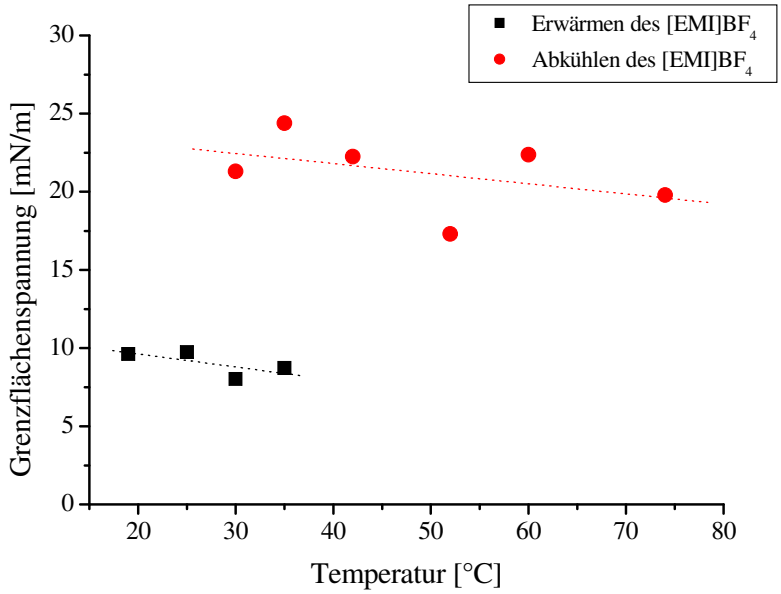


Abbildung 5.2.8. Grenzflächenspannungen zwischen Hexadekan und $[EMI]BF_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 5.2.8 ist zu erkennen, dass ein Sprung im Verlauf der Grenzflächenspannung zwischen 30 °C und 35 °C mit der Temperatur auftritt. Die Lage dieser sprunghaften Änderung der Grenzflächenspannung hängt dabei von der Richtung der Temperierung ab. Wurde von Raumtemperatur aus erwärmt, so ergeben sich relativ niedrige Werte von ca. 8 mN/m für die Grenzflächenspannung, wurde von höheren Temperaturen (ca. 70 °C) aus abgekühlt, so liegen die Werte für die Grenzflächenspannung bei ca. 21 mN/m, d.h. in dem Bereich, welcher sich in erster Näherung durch die Differenz beider Oberflächenspannungen ergibt (vgl. Abbildung 5.2.7). Eine sprunghafte Änderung der Werte für die Grenzflächenspannung ist jedoch beim Abkühlen bzw. Aufheizen alleine nicht beobachtet worden. Da Hexadekan keinerlei Strukturierung in flüssiger Phase aufweist, kann für die unterschiedlichen Werte der Grenzflächenspannung nur das $[EMI]BF_4$ verantwortlich sein. Das bedeutet, dass zwei separate Phasen des $[EMI]BF_4$ existieren, welche je nach Richtung, entweder beim Aufheizen oder beim Abkühlen vorliegen. Die Tatsache, dass beide Phasen beim Abkühlen bzw. Aufheizen nicht spontan ineinander übergehen, zeigt die kinetische Stabilität der einzelnen Phasen. Dies steht absolut im Einklang mit den beobachteten Verläufen der Oberflächenspannungen des $[EMI]BF_4$ bei 30 °C und 35 °C (vgl. Abbildung 5.2.6), bei denen zwei unterschiedliche Verläufe der durch das Rühren induzierten Änderung der Oberflächenspannungen gemessen werden konnten. So lag die Oberflächenspannung des geruhten $[EMI]BF_4$ bei 30 °C bei 44.5 mN/m und wurde durch den Einfluss des Rührens in

einem Fall auf 40 mN/m stark abgesenkt und stieg sehr langsam wieder dem Ausgangswert entgegen, im anderen Fall wurde durch das Rühren die Oberflächenspannung zuerst nur schwach auf ca. 43 mN/m abgesenkt und stieg dann mit der Zeit auf Werte von ca. 47.5 mN/m, welche über dem Ausgangswert lagen. Dasselbe Verhalten wurde für $[EMI]BF_4$ bei 35 °C beobachtet. Dies zeigt eindeutig die Existenz zweier kinetisch stabiler Phasen des $[EMI]BF_4$ bei diesen Temperaturen, welche für den Sprung in der temperaturabhängigen Grenzflächenspannung zwischen $[EMI]BF_4$ und Hexadekan verantwortlich sind.
Abschließend lässt sich sagen, dass die Temperatur in diesem System eine entscheidende Rolle für die Grenzflächenspannung spielt. Dies ist bei der Herstellung der im folgenden Abschnitt diskutierten Tetracosan-Miniemulsionen berücksichtigt worden.

5.2.3 Kristallisation von Tetracosan in Miniemulsionen mit $[EMI]BF_4$ als kontinuierlicher Phase

MONTENEGRO zeigte bereits dass durch die Restriktion auf kleine Dimensionen, d.h. dadurch dass Miniemulsionströpfchen im Nanometerbereich vorliegen, die Kristallisation von n-Alkanen in Miniemulsionströpfchen beeinflusst werden kann.[37] Es zeigte sich vor allem bei der Kristallisation von Tetracosan in Miniemulsion, dass durch diese Restriktion, abhängig vom Tröpfchendurchmesser, andere Kristallstrukturen des Tetracosans, als es bei Tetracosan in der „Bulk"-Phase der Fall ist, erhalten werden können. Eine derartige Änderung der Kristallstruktur wurde bei Hexadekan nicht gefunden. Aus diesem Grund wurde für die Kristallisationsversuche in $[EMI]BF_4$-Miniemulsionen ausschließlich Tetracosan als disperse Phase verwendet. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, welchen Einfluss die Art der kontinuierlichen Phase auf die Kristallisation von emulgierten Tröpfchen hat. Dabei sind kontinuierliche Phasen, wie das $[EMI]BF_4$, welches selbst eine gewisse Strukturierung aufweist, viel versprechende Kandidaten, welche einen Einfluss auf die Kristallisation in kleinen Tröpfchen haben können.
Aufgrund seiner asymmetrischen Struktur weist das Ethyl-methylimidazoliumkation schwache amphiphile Eigenschaften auf, wobei das Imidazoliumkation als hydrophiler Kopf und der Ethylrest als hydrophobe Schwanzgruppe angesehen werden können. Die tensidischen Eigenschaften des $[EMI]BF_4$ sind allerdings aufgrund des kurzen Ethylrestes noch nicht ausreichend ausgeprägt, um hydrophobe Stoffe wie z.B. Hexadekan oder Tetracosan ohne Zusatz eines weiteren Tensids in Miniemulsionen zu stabilisieren. So wurden bei dem Versuch, Tetracosan in $[EMI]BF_4$ ohne den Zusatz von Tensid zu dispergieren, keine stabilen Dispersionen erhalten. Aus diesem Grund musste zur Herstellung von Tetracosan-

Miniemulsionen mit $[EMI]BF_4$ ein Tensid verwendet werden. Das für Miniemulsionen häufig verwendete ionische Tensid SDS (Natrium-Dodecylsulfat) ist nicht in $[EMI]BF_4$ löslich. Als geeignetes Tensid erwies sich das nichtionische Lutensol AT 50, bestehend aus einem C_{16}/C_{18}-Fettsäurealkohol und einer Polyethylenoxid-Einheit ($(EO)_{50}$), als geeignet.

5.2.3.1 Herstellung der Tetracosan-Miniemulsionen mit $[EMI]BF_4$ als kontinuierlicher Phase

Zur Darstellung der Tetracosan-Miniemulsionen wurde im ersten Schritt das Tensid in $[EMI]BF_4$ gelöst. Als hydrophobes, osmotisches Reagenz wurde Perfluorhexan verwendet. Die disperse Phase war bei allen dargestellten Teracosan-Miniemulsionen eine Mischung aus Tetracosan und Perfluorhexan (4% bezogen auf Tetracosan). Beide Phasen wurden vereinigt und mit Hilfe eines Ultraschallstabes mit variablen Schallzeiten beschallt. Der Schmelzpunkt des Tetracosans beträgt ca. 50 °C. Um das Tetracosan emulgieren zu können, muss dieses flüssig in den Miniemulsionen vorliegen. Die Wärme, welche während der Ultraschallbehandlung frei wird, reicht aus um das System, selbst bei einer Kühlung mittels eines Eisbades, auf ca. 65 °C zu erwärmen. Dabei schmilzt das Tetracosan und lässt sich somit ohne zusätzliche Wärmezufuhr von außen emulgieren. Durch dieses Verfahren wurden stabile weiße Tetracosan-Miniemulsionen erhalten. In Abbildung 5.2.9 ist der Miniemulsionsprozess schematisch dargestellt.

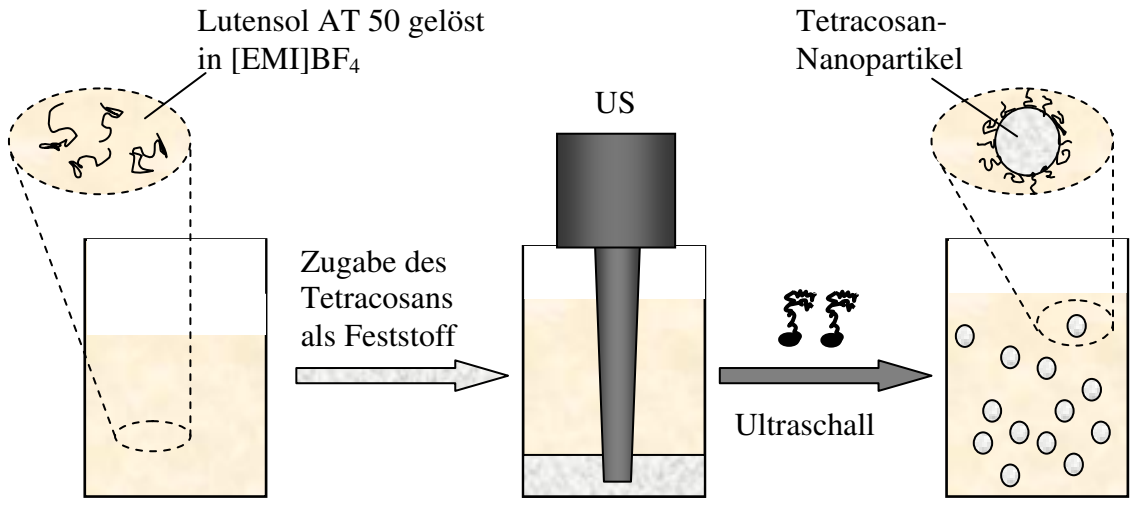


Abbildung 5.2.9. Schema der Darstellung der Tetracosan-Miniemulsionen.

5.2.3.2 Charakterisierung der Tetracosan-Miniemulsionen mit [EMI]BF_4 als kontinuierlicher Phase

Einfluss der Tensidmenge auf die Partikelgrößen

Im ersten Teil der Experimente wurde der Einfluss des Tensids bzw. der verwendeten Tensidmenge auf die Größe der Tetracosan-Nanopartikel in Miniemulsion untersucht. Dazu wurden bei der Herstellung der Tetracosan-Miniemulsionen verschiedene Mengen an Tensid verwendet. Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt. Um die Vergleichbarkeit der erhaltenen Daten zu gewährleisten, wurden alle Parameter, welche auf die Partikelgrößen einen Einfluss haben können (wie z.B. die Schallzeiten und Amplitude), konstant gehalten. Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Temperaturempfindlichkeit des [EMI]BF_4 bezüglich der Ober- und Grenzflächenspannung ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Miniemulsionen während der Darstellung nicht zusätzlich gekühlt wurden. Da die Tetracosan-Nanopartikel bei Raumtemperatur fest vorliegen (vgl. DSC-Messungen Abbildung 5.2.12), sind DSC-Messungen der Partikelgrößen in den Tetracosan-Miniemulsionen leicht möglich. Die Ergebnisse der DLS-Messungen sind in Abbildung 5.2.10 gezeigt.

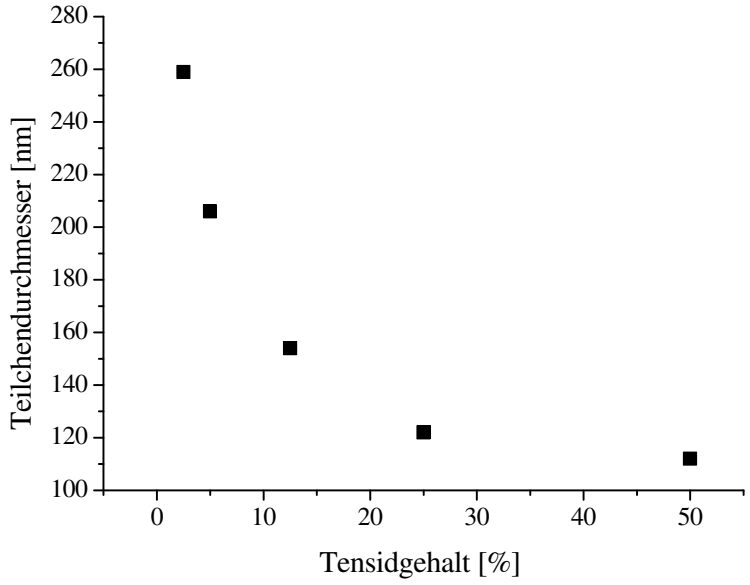


Abbildung 5.2.10. Abhängigkeit der Teilchengröße vom Tensidgehalt (bezogen auf die disperse Phase) von Tetracosan-Nanopartikeln in [EMI]BF_4 als kontinuierlicher Phase.

Wie erwartet, wird eine deutliche Abhängigkeit der Partikelgrößen vom Tensidgehalt der Tetracosan-Miniemulsionen beobachtet. Mit steigendem Tensidgehalt werden die Tetracosan-Nanopartikel kleiner. Bei einer Tensidmenge von 2.5% (bezogen auf die disperse Phase) werden Tetracosan-Nanopartikel mit einer Größe von 260 nm erhalten. Wird der Tensidgehalt auf 25% erhöht, so erhält man Partikel mit einer Größe von ca. 120 nm. Eine weitere Tensidzugabe verringert die Partikelgrößen nur noch unwesentlich. So werden bei 50% Tensid, Partikel mit einer Größe von 115 nm erhalten. Dies bedeutet, dass bei 25% Tensid eine Sättigung der Oberfläche erreicht wird und keine weitere Verringerung der Partikelgrößen möglich ist.
Wie bereits erwähnt, spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Ober- und Grenzflächenspannung des $[EMI]BF_4$ und damit auch eine wichtige Rolle für den Dispergierungsprozess. Deshalb wurde im nächsten Schritt der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößen der Tetracosanpartikel bei deren Herstellung untersucht.

Einfluss der Temperatur auf die Partikelgrößen

Um festzustellen, wie sich die Temperaturbehandlung auf die „Emulgiereigenschaften" des $[EMI]BF_4$ auswirkt, wurden mehrere Tetracosan-Miniemulsionen mit gleicher Tensidmenge, aber unterschiedlicher Temperaturbehandlung hergestellt. In Tabelle 5.2.1 sind neben den Tensidmengen, Schallzeiten und Partikelgrößen auch die Temperaturen (T_S), welche bei der Ultraschallbehandlung auftraten, gezeigt.

Tabelle 5.2.1 Temperatureinflüsse auf die Partikelgrößen in Tetracosan-Miniemulsionen.

Probe	Tensidmenge [mg]	Schallzeit [s]	T_S [°C]	Teilchendurchmesser [nm]
01	10	90	>65	205
02	10	90	<65	54
03	50	120	<65	55

T_S: Temperatur der Dispersion direkt nach dem Ultraschall bestimmt.

Vergleicht man Probe 01 mit Probe 02 in Tabelle 5.2.1 miteinander, so liegt der Unterschied bei der Herstellung darin, dass im einen Fall während des Beschallens die Probe mit einem Eisbad gekühlt wurde und die Temperatur in diesem System nicht über 65 °C anstieg. Durch die Eiskühlung werden bei Probe 02 Partikel mit einem Durchmesser von ca. 55 nm erhalten, d.h. bedeutend kleiner als die 200 nm bei Probe 01, bei der während der

Ultraschallbehandlung nicht gekühlt wurde. Des Weiteren lässt sich beim Vergleich von Probe 02 mit Probe 03 feststellen, dass die Temperatur während der Ultraschallbehandlung wohl eine noch bedeutendere Rolle als die verwendete Tensidmenge spielt. So wurden bei beiden Proben trotz des sehr unterschiedlichen Tensidgehalts (10% Tensid in Probe 03 und 50 % Tensid in Probe 04) die gleichen Teilchengrößen von ca. 55 nm gemessen. Auch die Tatsache, dass Probe 04 etwas länger beschallt wurde als Probe 03, führte nicht zu kleineren Partikeln. Vergleichsmessungen, bei denen die Schallzeiten auf bis zu 10 min erhöht wurden, zeigten, dass die Schallzeit keinen Einfluss auf die Größe der Tetracosanpartikel hat, wenn das System während der Herstellung mit einem Eisbad gekühlt wurde. Es wurde nun eine zu Abbildung 5.2.10 analoge Messreihe, d.h. die Abhängigkeit der Teilchengrößen von der Tensidmenge, untersucht. Im Unterschied zur Herstellung der Dispersionen in Abbildung 5.2.10 wurden die Proben jedoch während der Ultraschallbehandlung mit einem Eisbad gekühlt. Die Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung dieser Messreihe mittels DLS sind in Abbildung 5.2.11 mit den in Abbildung 5.2.10 gezeigten verglichen.

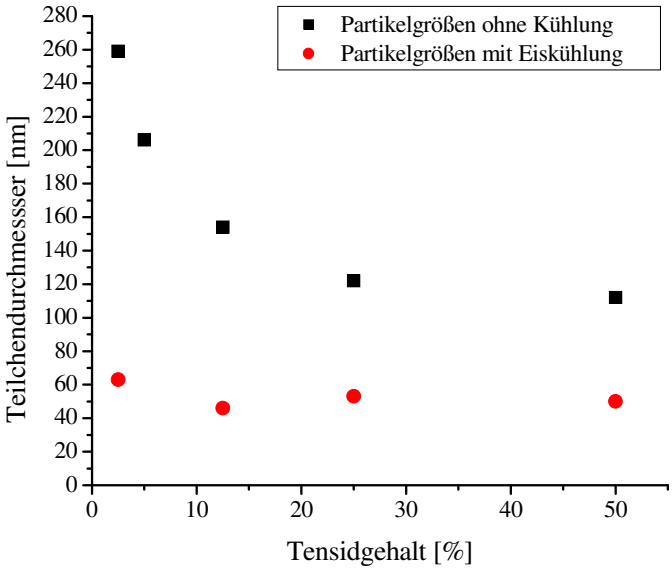


Abbildung 5.2.11. Vergleich der Partikelgrößen von Tetracosan-Miniemulsionen in Abhängigkeit vom Tensidgehalt und der Temperatur bei der Herstellung.

Werden während der Herstellung der Tetracosan-Dispersionen die Systeme mit einem Eisbad gekühlt, so ist keine ausgeprägte Abhängigkeit der Teilchengrößen der Tetracosanpartikel von der eingesetzten Tensidmenge mehr zu erkennen. Eine Erhöhung des Tensidgehalts von 2.5% auf 50% führt lediglich zu einer Abnahme der Teilchengrößen von ca. 60 nm auf 50 nm.

Die Tatsache, dass die Teilchengrößen wenn gekühlt wird, schon bei 2.5% Tensid von 260 nm auf 60 nm absinken, deutet daraufhin, dass das [EMI]BF_4 bei niedrigen Temperaturen selbst starke tensidische Eigenschaften aufweist. Da es sich auch beim Tetracosan um ein langkettiges n-Alkan handelt, kann davon ausgegangen werden, dass wie im Fall von Hexadekan und [EMI]BF_4, hier ebenfalls ein solch sprunghafter Übergang der Grenzflächenspannungen vorliegt (siehe auch Abbildung 5.2.8). Aufgrund der Tatsache, dass der Schmelzpunkt von Tetracosan in der Bulk-Phase bei ca. 50 °C liegt, sind Messungen der Grenzflächenspannung zwischen [EMI]BF_4 und Tetracosan bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes nicht möglich. Die Kristallisationstemperatur des [EMI]BF_4 wird durch das Emulgieren von ca. 50 °C auf ca. 35 °C abgesenkt (vgl. Abbildung 5.2.12). Diese Temperatur befindet sich in dem in Abbildung 5.2.8 gezeigten Temperaturbereich, bei dem zwei verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen des [EMI]BF_4 vermutet werden. Dies erklärt die starke Temperaturabhängigkeit der Teilchengrößen. Bei niedrigen Grenzflächenspannungen ist weniger Energie notwendig, um neue Grenzflächen zu schaffen, was dem Vorgang des Emulgierens entspricht. Aus diesem Grund wird bei gleichem Energieeintrag in das System mehr neue Grenzfläche geschaffen und die Partikel werden kleiner. Die Aufgabe des Tensids die Grenzflächenspannung zu erniedrigen, entfällt nun, da die Grenzflächenspannung bei niedrigen Temperaturen von vornherein sehr gering ist. Deshalb wirkt sich auch eine Erhöhung der Tenisdkonzentration bei tiefen Temperaturen nicht mehr so stark auf die Partikelgrößen aus.

5.2.3.3 DSC-Untersuchungen von Tetracosan-Miniemlsionen mit [EMI]BF_4 als kontinuierlicher Phase

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, stellt das 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat eine ionische Flüssigkeit mit außergewöhnlichen Eigenschaften dar. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, ob sich diese Eigenschaften des [EMI]BF_4 auch auf die Kristallisation von darin emulgierten Stoffen auswirken können. Dazu wurde die Kristallisation von in [EMI]BF_4 verteilten Tetracosan-Nanopartikeln mittels DSC-Messungen untersucht. In Abbildung 5.2.11 sind DSC-Diagramme von Bulk-Tetracosan und von Tetracosan-Nanopartikeln in Wasser (mit SDS als Tensid) mit einer Größe von 200 nm gezeigt.

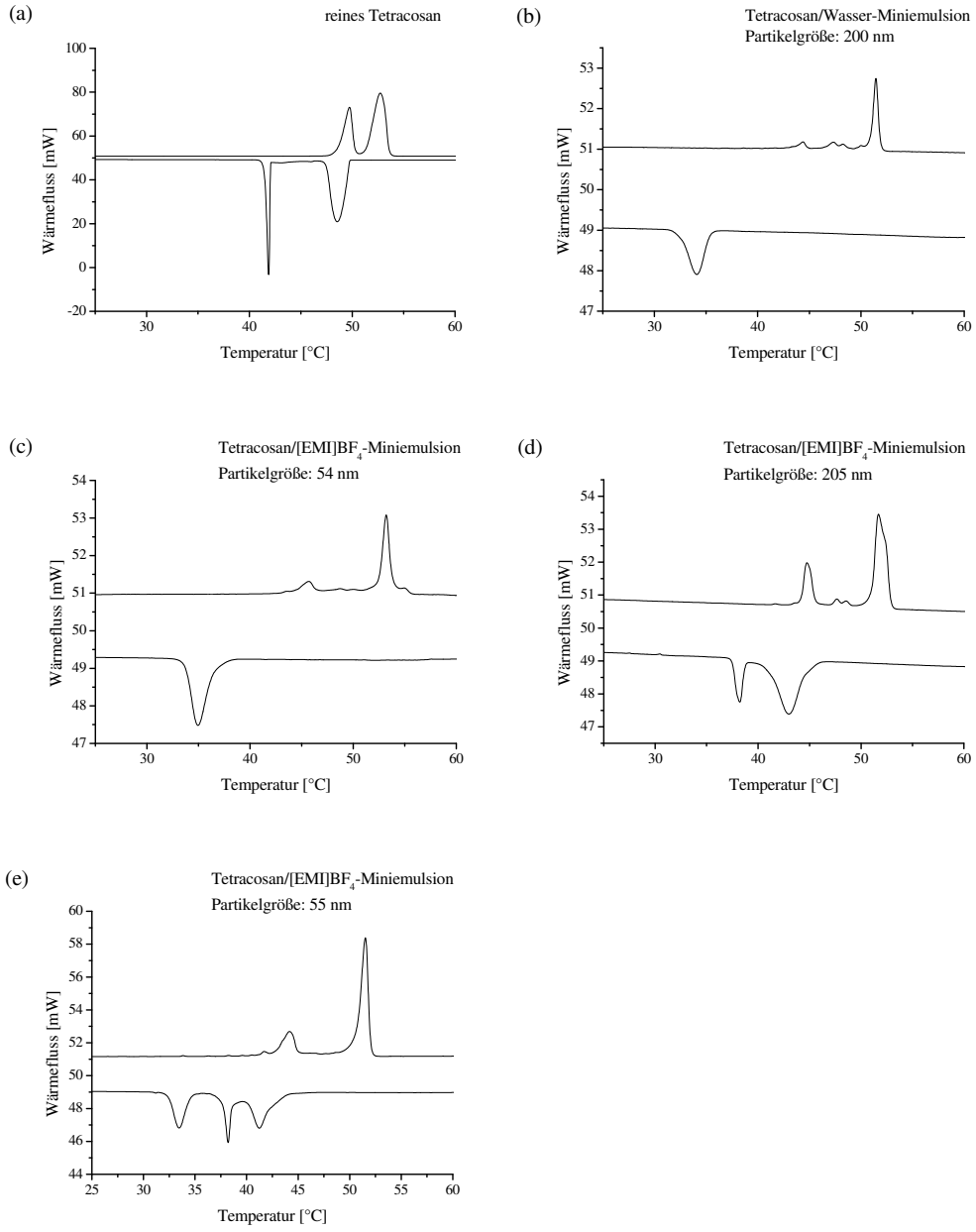


Abbildung 5.2.12. DSC-Diagramme von **(a)** reinem Tetracosan; **(b)** Tetracosan/Wasser-Miniemulsion; **(c)** Tetracosan/[EMI]BF_4-Miniemulsion (vgl. Tabelle 5.2.1, Eintrag 02; Miniemulsion bei der Herstellung gekühlt); **(d)** Tetracosan/[EMI]BF_4-Miniemulsion (vgl. Tabelle 5.2.1, Eintrag 01; Miniemulsion bei der Herstellung nicht gekühlt); **(e)** Tetracosan/[EMI]BF_4-Miniemulsion (vgl. Tabelle 5.2.1, Eintrag 03; Miniemulsion bei der Herstellung nicht gekühlt, jedoch direkt nach Herstellung mit CO_2/Aceton gequencht).

Die mittels DLS bestimmten Partikelgrößen sind in den Diagrammen angegeben.

Wird reines Tetracosan, wie in Abbildung 5.2.12 (a) gezeigt, abgekühlt, so sind zwei Kristallisationspeaks im DSC zu beobachten. Ein erster Übergang bei ca. 48 °C entspricht der Bildung einer Rotator-Phase, ein zweiter Übergang bei ca. 42 °C entspricht der Ausbildung einer triklinischen Kristallstruktur des Tetracosans.[37] In Miniemulsion mit Wasser als kontinuierlicher Phase (vgl. Abbildung 5.2.12 (b)) tritt die Kristallisation nur noch in einem Schritt bei ca. 34 °C auf. MONTENEGRO konnte zeigen, dass die Teilchengröße einen entscheidenden Einfluss auf die in Miniemulsionströpfchen gebildete Kristallstruktur hat.[37] So wurde für Teilchengrößen von ca. 560 nm bei 25 °C die (wie im Bulk stabile) triklinische Kristallstruktur gefunden. Wurde die Teilchengröße jedoch auf ca. 150 nm beschränkt, so wurde bei 25 °C eine orthorhombische Kristallstruktur gefunden.

Auch das Schmelzverhalten der Tröpfchen wird durch die Emulgierung beeinflusst. Beim Aufheizen der Bulk-Phase kann ein erster Peak bei ca. 50 °C beobachtet werden. Dies entspricht der Umwandlung der triklinen Phase in die Rotator-Phase. Ein zweiter Peak bei ca. 52 °C stellt dann den eigentlichen Schmelzpeak der Bulk-Phase dar.

Beim Hochheizen der Miniemulsionströpfchen können multiple Übergänge beobachtet werden. Die Lage des Schmelzpeaks jedoch ist nicht verschoben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Kinetik des Schmelzens allein von einem Energieaustausch der Tröpfchen (und der Bulk-Phase) mit der umgebenden Phase bei einem festen Schmelzpunkt abhängt, während die Kristallisation im Gegensatz dazu spontan und weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt.[120] Für den ersten Übergang beim Hochheizen (bei ca. 45 °C) in die Rotator-Phase wird in Miniemulsion nun weniger Energie benötigt, wie ein Vergleich der Enthalpien der Übergänge in Miniemulsion mit der Enthalpie im Bulk-System zeigt. Dies kann damit erklärt werden, dass die Moleküle in den Tröpfchen vermutlich leichter mobilisiert werden können. Auch ein von THURN-ALBRECHT et al. diskutierter Verlust von Ordnung während des Hochheizens kann für die geringeren Wärmemengen in Miniemulsion in Betracht kommen.[121]

Wird nun [EMI]BF_4 als kontinuierliche Phase zur Herstellung von Tetracosan-Miniemulsionen benutzt, so wird je nach Art der Herstellung ein unterschiedliches Kristallisations- und Schmelzverhalten der Tetracosanpartikel beobachtet. Wurde die Miniemulsion bei der Herstellung mit einem Eisbad gekühlt, so sind die erhaltenen DSC-Diagramme den DSC-Diagrammen der mit Wasser als kontinuierlicher Phase hergestellten Tetracosan-Miniemulsionen sehr ähnlich (vgl. Abbildung 5.2.12 (b) und Abbildung 5.2.12 (c)). Die Größe der Tetracosanpartikel betrug dabei ca. 55 nm, womit diese deutlich kleiner als die in Abbildung 5.2.12 (b) gezeigten Partikel mit einer Größe von ca.

200 nm waren. Beide Male jedoch wird ein Kristallisationspeak bei ca. 35 °C beobachtet. Auch das Schmelzverhalten dieser Tetracosan-Miniemulsion mit [EMI]BF_4 entspricht dem der Miniemulsion mit Wasser als kontinuierlicher Phase.

Wurde jedoch während der Herstellung nicht gekühlt, so ergeben sich im DSC beim Abkühlen einer Tetracosan-Miniemulsion mit Teilchengrößen von ca. 200 nm zwei Kristallisationspeaks bei ca. 43 °C und bei ca. 38 °C deren Form der Peaks, welche beim Abkühlen von Bulk-Tetracosan erhalten werden, entspricht. Die Lage der Peaks ist im Vergleich zum Bulk-System um ca. 5 °C zu tieferen Temperaturen verschoben (vgl. Abbildung 5.2.12 (d)). Die relative Lage der Peaks zueinander ist jedoch dieselbe wie in der Bulk-Phase. Auch beim Aufheizen dieser Tetracosan-Miniemulsion ist der Verlauf des Schmelzvorgangs ein etwas anderer. Es tritt ein im Vergleich zur Miniemulsion mit Wasser als kontinuierlicher Phase etwas vergrößerter Peak bei 45 °C auf. Die Lage dieses Peaks ist jedoch dieselbe wie bei der Tetracosan-Miniemulsion mit Wasser. Dies deutet auf einen erhöhten Energiebedarf zur Umwandlung in die Rotator-Phase hin.

Um den Einfluss der Temperatur bei der Herstellung der Tetracosan-Miniemulsionen auf die Kristallisation weiter zu verifizieren, wurde zusätzlich eine Tetracosan-Miniemulsion (mit 25% Tensid) ohne Kühlung hergestellt, jedoch direkt nach der Darstellung in einer Trockeneis-Aceton-Mischung abgeschreckt. Eine anschließende Teilchengrößenmessung mittels DLS ergab Teilchengrößen von ca. 50 nm. Das DSC-Diagramm dieser Probe ist in Abbildung 5.2.12 (e) gezeigt. Dabei treten beim Abkühlen sogar drei Phasenübergänge bei 41 °C, 38 °C sowie 33 °C auf. Da im DLS nur monomodale Größenverteilungen gefunden wurden, können die Peaks nicht mit dem Vorliegen unterschiedlicher Partikelgrößen erklärt werden. Dies deutet daher auf tatsächliche Phasenübergänge und damit auf die Bildung neuer Strukturen des in [EMI]BF_4 dispergierten Tetracosans hin. Welcher Art diese Übergänge und diese Strukturen sind, kann an dieser Stelle nicht mit Bestimmtheit erläutert werden, da dazu die Aufnahme temperaturabhängiger Röntgenspektren notwendig wäre. Die Aufnahme derartiger Pulverdiffraktogramme bei verschiedenen Temperaturen war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat eine ionische Flüssigkeit mit einzigartigen Eigenschaften darstellt. So wurde vor allem für die in Bezug auf die Verwendung dieser ionischen Flüssigkeit als kontinuierliche Phase in Miniemulsion wichtigen Eigenschaften festgestellt, dass die Ober- und Grenzflächenspannung des [EMI]BF_4 nicht nur von der Temperatur, sondern zusätzlich von der Vorbehandlung, wie z.B. dem Rühren der Flüssigkeit mit einem Rührfisch, abhängig sind. Dabei zeigte sich

zusätzlich, dass der Wassergehalt des [EMI]BF_4, bedingt durch dessen starke Hygroskopie, eine weitere wichtige Rolle in Bezug auf Ober-und Grenzflächenspannungen spielt. Wird nun [EMI]BF_4 als kontinuierliche Phase in Miniemulsion verwendet, so konnte gezeigt werden, dass die Temperatur, bei welcher Stoffe in diesem System emulgiert werden, einen immensen Einfluss nicht nur auf die Teilchengrößen, sondern auch auf die Kristallisation der emulgierten Tröpfchen hat.

5.3 Gold-Nanopartikel in Miniemulsionen

„Es ist nicht alles Gold was glänzt…“,

alte Volksweisheit

„…manchmal aber glänzt es nicht
und ist trotzdem Gold…“

Wie in Abschnitt 2.7.1 erwähnt, stellen Gold-Nanopartikel eines der interessantesten Forschungsgebiete der Nanotechnologie dar. Es sind unterschiedlichste Verfahren entwickelt worden, um hydrophile Gold-Nanopartikel verschiedener Partikelgröße und Morphologie in stabilen wässrigen Dispersionen herzustellen. Stabile Gold-Nanopartikel-Dispersionen in organischer Phase stellen jedoch immer noch eine große Herausforderung an den Synthetiker dar. So sind in der Literatur wenige Möglichkeiten beschrieben, um hydrophobe Gold-Nanopartikel einfach und kostengünstig darzustellen. Vor allem in Bezug auf Partikelgrößen über 20 nm Durchmesser ist bis heute keine Methode entwickelt worden, die direkt hydrophobe Gold-Nanopartikel liefert. Hydrophobe Gold-Nanopartikel sind jedoch aufgrund einer Vielzahl an Weiterverarbeitungsmöglichkeiten, wie z.B. einer direkten Verkapselung mit hydrophoben Polymeren, von großem Interesse.
Im folgenden Abschnitt wird die Herstellung von hydrophoben Gold-Nanopartikeln durch Reduktion von Goldsäure ($HAuCl_4$) in inversen Miniemulsionen beschrieben. Dabei werden verschiedene Einflüsse, wie z.B. die Art der verwendeten kontinuierlichen Phase (Cyclohexan, Isopar M, Pentan und Toluol), die Tensidmenge sowie das verwendete Reduktionsmittel in Bezug auf Partikelgrößen, Partikelverteilungen und Partikelmorphologien untersucht. Des Weiteren wird auf die Filmbildung von Gold-Nanopartikeln auf Glimmer als Substrat durch Tempern von Gold-Nanopartikel-Schichten bei Temperaturen von 650 °C, d.h. weit unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes von Gold (1064 °C), näher eingegangen.

5.3.1 Herstellung von Gold-Nanopartikeln in Miniemulsionen

Die Herstellung von Gold-Nanopartikeln in inverser Miniemulsion ist schematisch in Abbildung 5.3.1 gezeigt. Es wird eine Drei-Stufen-Synthese genutzt, bei der zwei voneinander unabhängige Miniemulsionen separat hergestellt werden. In einer Miniemulsion ist dabei der „Goldlieferant“, die wässrige $HAuCl_4$-Lösung, dispergiert, in einer zweiten Miniemulsion das Reduktionsmittel (Hydrazinhydrat oder wässrige Zitronensäurelösung). Als Tensid dient hierbei P(B-E/EO). Versuche mit Lubrizol, einem NH_2-terminierten Copolymer

(Polyisobutylen-*co*-ethylenamin) als Tensid, führten nicht zur Bildung von stabilen Miniemulsionen. Dies liegt an den sehr niedrigen pH-Werten der Goldsäurelösungen (pH~2), da die NH_2-Gruppen des Tensids bei diesen Bedingungen protoniert werden und damit die Möglichkeit verlieren, die kleinen Tröpfchen effektiv zu stabilisieren. Die Größen der Miniemulsionströpfchen wurden mittels DLS bestimmt und liegen bei ca. 500 nm. Auf den Einsatz eines zusätzlichen, für Miniemulsionen typischen osmotischen Reagenzes konnte verzichtet werden, da bei den Goldsäure-Miniemulsionen die Goldsäure selbst als osmotisches Reagenz dient und die Hydrazinhydrat-Miniemulsionen direkt nach ihrer Herstellung mit den Goldsäure-Miniemulsionen vereinigt werden, wobei sich die Miniemulsionen vermischen, das Reduktionsmittel durch die kontinuierliche Phase diffundiert und es zur Reaktion mit der Goldsäure kommt. Je nach Art des verwendeten Reduktionsmittels ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch oder sehr langsam.

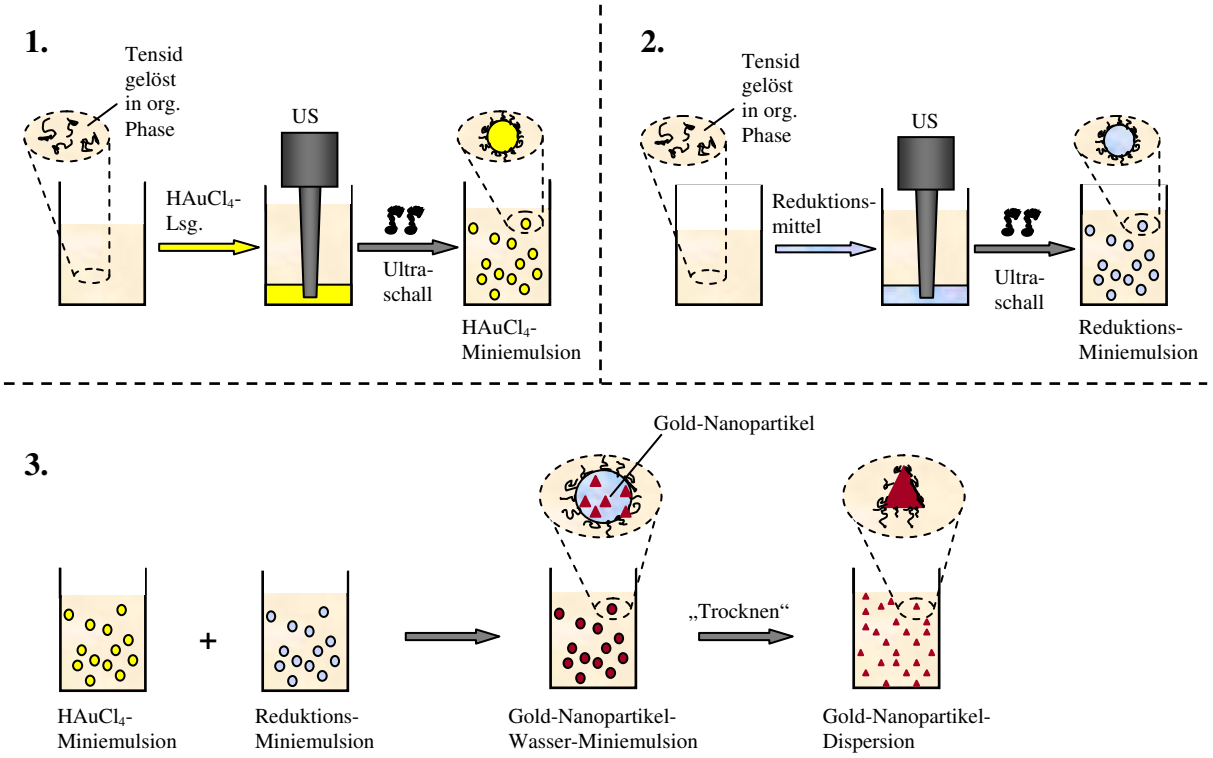


Abbildung 5.3.1. Schematische Darstellung des 3-stufigen Herstellungsprozesses von Gold Nanopartikeln in Miniemulsionen.

Der Verlauf der Reaktion kann schon anhand einer Änderung der Farbe der vereinigten Miniemulsionen verfolgt werden. So schlägt die Farbe der vereinigten Dispersionen bei der Bildung von Gold-Nanopartikeln vom gelblich-braunen ins rötlich-blaue um. Die Größe der gebildeten Gold-Nanopartikel kann ebenfalls an der Farbe abgeschätzt werden. Allgemein

gilt, je kleiner die Gold-Nanopartikel sind, desto rötlicher ist die Dispersion. Mit zunehmender Teilchengröße verschiebt sich die Farbe der Dispersion ins Blaue.
Wird zur Reduktion der Goldsäure Hydrazinhydrat verwendet, findet die Reduktion innerhalb weniger Millisekunden unter starker Gasentwicklung (N_2) gemäß folgender Reaktionsgleichung statt:

$$4\ Au^{3+} + 3\ N_2H_4 + 12\ OH^- \longrightarrow 4\ Au + 3\ N_2 + 12\ H_2O$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel aus zwei Gründen sehr hoch. Zum einen ist das Hydrazinmolekül ein sehr starkes Reduktionsmittel, zum anderen diffundiert es aufgrund seiner geringen Polarität und geringen Größe sehr leicht und schnell durch die organische Phase. Wird zur Reduktion Zitronensäure benutzt, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten bedeutend langsamer. Erst nach 24 h ist die Reaktion beendet. Mögliche Gründe für die niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Reduktion der Goldsäure in Miniemulsion mit Zitronensäure sind zum einen, dass die Zitronensäure ein bedeutend schwächeres Reduktionsmittel als das Hydrazin ist, zum anderen ist die Diffusion durch die organische Phase aufgrund der Größe und der Polarität der Zitronensäuremoleküle im Vergleich zum Hydrazinhydrat deutlich erschwert. Das Reduktionsmittel kann, sofern es in der organischen Phase löslich ist, auch direkt zu den Goldsäure-Dispersionen gegeben werden. Jedoch besteht dann die Gefahr, dass das Reduktionsmittel nicht homogen in den Dispersionen verteilt wird und es zu einem Überschuss an einigen Stellen in den Dispersionen kommt. Dies führt zu inhomogenen Größenverteilungen der Gold-Nanopartikel. Die Dispergierung des Reduktionsmittels in organischer Phase erlaubt den Systemen (Goldsäure-Miniemulsion und Reduktionsmittel-Miniemulsion), sich zu durchmischen, bevor die Reaktion stattfindet und verbessert somit die Größenverteilung der Gold-Nanopartikel.

5.3.2 Charakterisierung der Gold-Nanopartikel-Dispersionen

Die Partikelgrößen in Miniemulsionen sind im Allgemeinen von verschiedenen Parametern wie der Ultraschall-Amplitude und der Schalldauer abhängig. Diese Geräte-Parameter wurden während der Experimente konstant bei 65% Amplitude sowie 90 s Schalldauer gehalten, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. In den ersten Experimenten wurden Parameter bezüglich der Zusammensetzung des Systems, welche einen Einfluss auf Partikelgröße und Morphologie haben können, untersucht. Die Konzentration an Tensid

bestimmt hauptsächlich die Größe der Miniemulsionströpfchen und sollte damit auch die Größe der Gold-Nanopartikel in Dispersion bestimmen.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss des Tensids auf die Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln als kontinuierlicher Phase untersucht. Dazu wurden die Teilchengrößen der Gold-Nanopartikel in Dispersion am DLS gemessen. Das nach der Reduktion der Goldsäure noch vorhandene Wasser in den Dispersionen erschwert die Messung der Größe der Gold-Nanopartikel mit der dynamischen Lichtstreuung. Es handelt sich, wenn Wasser im System vorhanden ist, um ein Dreiphasensystem, mit einer organischen Phase, einer Wasserphase sowie Gold-Nanopartikeln. Dabei ist nicht klar, in welcher Phase sich die Gold-Nanopartikel befinden und ob mit dem DLS die Größe der Wassertröpfchen, der Goldpartikel oder beides gleichzeitig gemessen wird. Aus diesem Grund musste vor den Messungen das Wasser entfernt werden.

Wurde Isopar M als hochsiedende, kontinuierliche Phase verwendet, so wurde die Dispersion ca. 12 h bei 95 °C „getrocknet“. Im Falle von organischen Lösungsmitteln, deren Siedepunkte unterhalb des Siedepunkts von Wasser lagen, wurden die Dispersionen bei 70 °C „getrocknet“, wobei sukzessive Lösungsmittel zugegeben werden musste, um ein Eintrocknen der Dispersionen zu verhindern. Mit Ausnahme von Toluol als kontinuierlicher Phase stellte der Trockenvorgang keine Probleme bezüglich der Dispersionsstabilität dar. Bei Toluol war das Trocknen nicht möglich, da beim Erhitzen die Dispersionen instabil wurden und die Partikel verklumpten und ausfielen. Dies liegt vermutlich an der temperaturabhängigen Löslichkeit des verwendeten Tensids in Toluol. So kann es bei höheren Temperaturen dazu kommen, dass das Blockcopolymer in Toluol unlöslich wird.

Der Restwassergehalt der Dispersionen wurde an einer repräsentativen Probe mittels KARL-FISCHER-Titration bestimmt. Aufgrund der gleichen Trockenbehandlung wurde davon ausgegangen, dass die ermittelten Werte für alle Dispersionen gelten. Die durch Reduktion mit $N_2H_4*H_2O$ hergestellten Gold-Nanopartikel-Dispersionen sind in Tabelle 5.3.1 charakterisiert.

Tabelle 5.3.1. Einfluss der Tensidkonzentration auf die Partikelgröße von Gold-Nanopartikeln, hergestellt durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, nach dem Trocknen der Dispersionen.

Probe	Kont. Phase	Em I a) Tensidmenge [%]	Em II b) Tensidmenge [%]	Partikel-durchmesser c) [nm]	Halbwertsbreite d)		Wassergehalt e) [ppm]
					[nm]	%	
1	Isopar M	1	2.8	487	104	21	~900
2	Isopar M	2.9	5.3	327	112	35	
3	Isopar M	4.8	9.7	273	147	54	
4	Isopar M	10	20.8	217	60	28	
5	Cyclohexan	1.2	1.75	452	32	17	~200
6	Cyclohexan	2.2	4.2	232	70	30	
7	Cyclohexan	5.1	10.4	215	102	47	
8	Cyclohexan	9	19.4	155	58	38	
9	Pentan	0.9	2	337	15	4	~300
10	Pentan	2.1	3.9	164	33	20	
11	Pentan	5.2	9.8	237	74	31	
12	Pentan	9.9	19.6	264	83	31	
13	Toluol	1.4	2.2	250	167	67	~12500
14	Toluol	2.5	4.7	307	184	60	
15	Toluol	5	9.9	266	137	52	
16	Toluol	10.1	18.2	232	112	48	

a) Em I: Tensidmenge bezogen auf Gesamtmasse an disperser Phase (Goldsäure+Wasser) in den Dispersionen.
b) Em II: Tensidmenge bezogen auf Gesamtmasse an disperser Phase (Hydrazinhydrat) in den Dispersionen.
c) Mittels DLS bestimmte Partikelgröße der Gold-Nanopartikel.
d) Halbwertsbreite der DLS-Peaks.
e) Wassergehalt der "getrockneten" Dispersionen mittels KARL-FISCHER-Titration bestimmt.

Neben Partikelgrößen und Wassergehalt der Dispersionen sind in Tabelle 5.3.1 die Tensidkonzentrationen der Goldsäure-Miniemulsionen (Em I) sowie der Hydrazinhydrat-Miniemulsionen (Em II) angegeben. Die Konzentrationen der Reaktanden wurde während der Experimente konstant bei 50 mg $N_2H_4*H_2O$ (1 mmol) in 950 mg organischer Phase und 50 mg $HAuCl_4*3H_2O$ (0.127 mmol) gelöst in 50 mg Wasser pro 950 mg organischer Phase gehalten. Damit wurde das Reduktionsmittel in ca. achtfachem Überschuss verwendet, um sicherzustellen, dass die Reaktion vollständig verläuft. Auch die Halbwertsbreite der im DLS ermittelten Peaks ist in Tabelle 5.3.1 angegeben. Die Halbwertsbreiten geben dabei die Größenverteilungen der Partikel in den Dispersionen an. In Abbildung 5.3.2 sind Verläufe der Partikelgrößen gegen die Tensidkonzentrationen graphisch gezeigt.

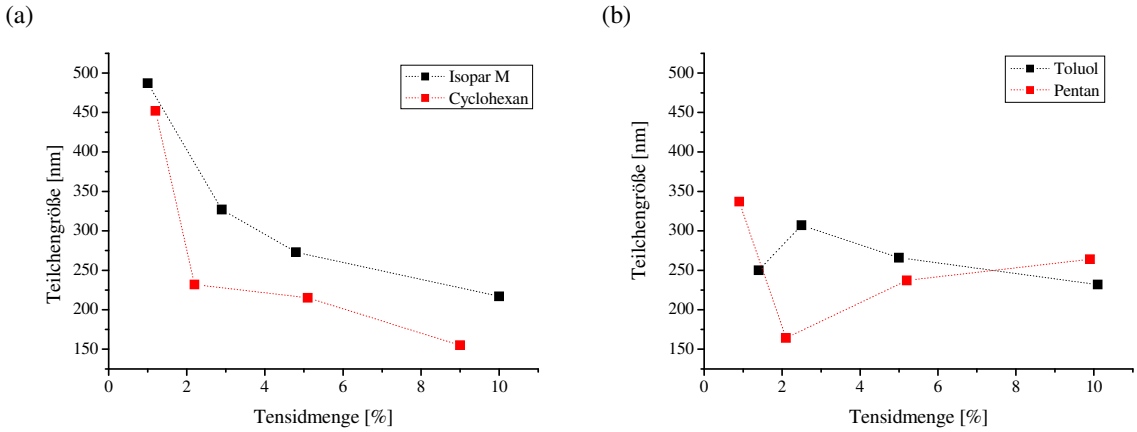


Abbildung 5.3.2. Einfluss der Tensidkonzentration in den „Ausgangs"-Miniemulsionen auf die Teilchengröße der Gold-Nanopartikel in unterschiedlichen organischen Phasen; **(a)** Isopar M und Cyclohexan; **(b)** Pentan und Toluol.

Wurden Isopar M bzw. Cyclohexan als kontinuierliche Phasen verwendet, so konnte eine stetige Abnahme der Teilchengrößen mit Zunahme der Tensidkonzentration beobachtet werden (vgl. Abb. 5.3.2 (a)). Dabei nahmen die mittels DLS bestimmten Partikelgrößen von ca. 490 nm bei Isopar M bzw. ca. 450 nm bei Cyclohexan bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration von 5% (bezogen auf den Anteil an disperser Phase in den Ausgangsdispersionen) auf 10%, auf ca. 220 nm bei Isopar M, bzw. ca. 150 nm bei Cyclohexan ab. Eine stetige Abnahme der Teilchengrößen mit Erhöhung der Tensidkonzentration konnte im Falle von Toluol und Pentan als kontinuierlicher Phase jedoch nicht beobachtet werden. Wie bereits erwähnt, konnte das Restwasser aus den Toluol-Dispersionen nicht entfernt werden. Dies macht eine Interpretation der mittels DLS bestimmten Teilchendurchmesser und Größenverteilungen schwierig, da nicht klar ist, inwiefern das Restwasser die Messergebnisse verfälscht. Bei Pentan als kontinuierlicher Phase konnte zwar das Wasser entfernt werden, jedoch ist die Löslichkeit des verwendeten Tensids in n-Alkanen nicht besonders hoch. So zeigt eine Erhöhung der Tensidkonzentration von 1% auf 2% zunächst ein Absinken der Teilchengrößen von zunächst ca. 340 nm auf ca. 160 nm, eine weitere Erhöhung der Teniskonzentration scheint jedoch zu einer stetigen Vergrößerung der Partikeldurchmesser von ca. 240 nm bei 5% Tensidgehalt und 260 nm bei 10% Tensidgehalt zu führen. Dies könnte aufgrund der schlechten Löslichkeit des Tensids n-Pentan auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen sein. Dadurch wurden mittels DLS eventuell nicht die Durchmesser der Primärpartikel, sondern die Durchmesser der Aggregate

bestimmt. Betrachtet man die Größenverteilungen der in Pentan dargestellten Gold-Nanopartikel, so fällt auf, dass die Halbwertsbreiten mit steigender Tensidkonzentration stark zunehmen (von 4% auf 31%). Die Größenverteilung wird also breiter, was die Annahme der Aggregatbildung erhärtet.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Konzentration der Reaktanden in den Tröpfchen in Isopar M als kontinuierlicher Phase auf die Reaktion untersucht. Die Tensidkonzentrationen wurden konstant bei 5% (bezogen auf die disperse Phase) in den Goldsäure-Miniemulsionen bzw. 10% in den Hydrazinhydrat-Miniemulsionen gehalten. Die Partikeldurchmesser wurden mittels DLS bestimmt, nachdem die Dispersionen wie bereits früher erwähnt getrocknet wurden. Die Dispersionen sind in Tabelle 5.3.2 charakterisiert und die Ergebnisse in Abbildung 5.3.3 graphisch dargestellt.

Tabelle 5.3.2. Einfluss der Konzentration an Reaktanden in den „Ausgangs"-Miniemulsionströpfchen auf die Partikelgrößen der Gold-Nanopartikel.

Probe	Kont. Phase	$HAuCl_4*3H_2O$ a) [mg]	$N_2H_4*H_2O$ b) [mg]	Partikel-Durchmesser c) [nm]	Halbwertsbreite d)	
					[nm]	%
17	Isopar M	2.3	3.6	117	57	49
18	Isopar M	10.4	14.8	262	108	41
19	Isopar M	25.4	25.9	284	118	42
20	Isopar M	48.5	51.5	273	147	54
21	Isopar M	97.6	100.1	306	148	48

a) Menge an in Wasser gelöster Goldsäure.
b) Menge an dispergiertem Hydrazinhydrat.
c) Teilchendurchmesser mittels DLS bestimmt.
d) Halbwertsbreite der DLS-Peaks.

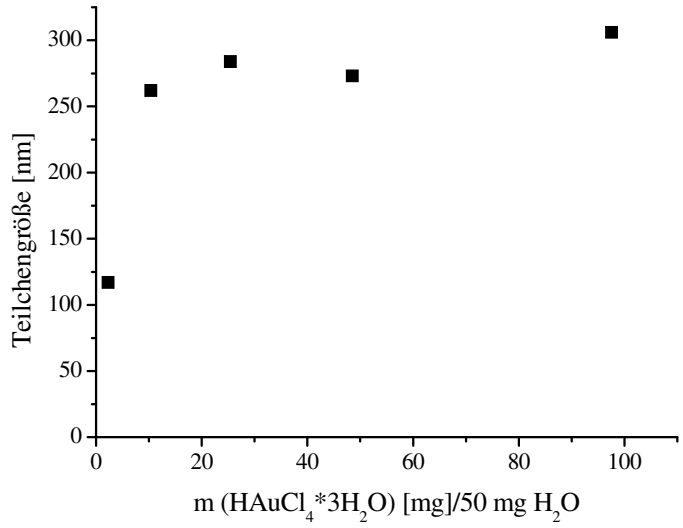


Abbildung 5.3.3. Einfluss der Konzentration an Goldsäure in den Miniemulsionströpfchen auf die Partikelgrößen der Gold-Nanopartikel in Isopar M als kontinuierlicher Phase.

Eine Erhöhung der Konzentration an Au(III)-Ionen in den Tröpfchen führt zu größeren Gold-Nanopartikeln. Dies macht die Integrität der einzelnen Tröpfchen deutlich. Würde pro Tröpfchen jedoch genau ein Gold-Nanopartikel gebildet, so sollte eine Erhöhung der Konzentration zu einer Vergrößerung der Partikel nach folgendem Gesetz führen:

$$c \sim d^{1/3} \tag{5.3.1}$$

mit der Konzentration an Goldsäure c und dem Partikeldurchmesser d.
In Abbildung 5.3.3 ist deutlich zu erkennen, dass diese Proportionalität nicht zutrifft. Dies bedeutet, dass bei höheren Goldsäurekonzentrationen die Anzahl an pro Goldsäuretröpfchen gebildeten Gold-Nanopartikeln zunimmt, obwohl die relative Größenverteilung konstant bleibt (vgl. Tabelle 5.3.2). Der Feststoffgehalt der Gold-Dispersionen kann durch Erhöhung der Konzentration an Goldsäure in den Miniemulsionen bis auf ca. 3% Gold in den Dispersionen eingestellt werden. Dies ist im Vergleich zu wässrigen Goldkolloid-Systemen, bei denen der Goldgehalt in Dispersion meist unter 1% liegt, ein sehr hoher Wert.

5.3.3 Charakterisierung der Gold-Nanopartikel

Die Charakterisierung der Gold-Nanopartikel erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Abhängig von der jeweils verwendeten kontinuierlichen organischen Phase und dem verwendeten Reduktionsmittel ändert sich die Morphologie der Gold-Nanopartikel. So wurden Gold-Nanopartikel unterschiedlicher Morphologien erhalten. In Abbildung 5.3.4 sind TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln gezeigt, welche in vier unterschiedlichen organischen Phasen mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel hergestellt wurden. Es handelt sich dabei um TEM-Aufnahmen, welche den Proben 3, 7, 11 und 15 in Tabelle 5.3.1 zugeordnet sind.

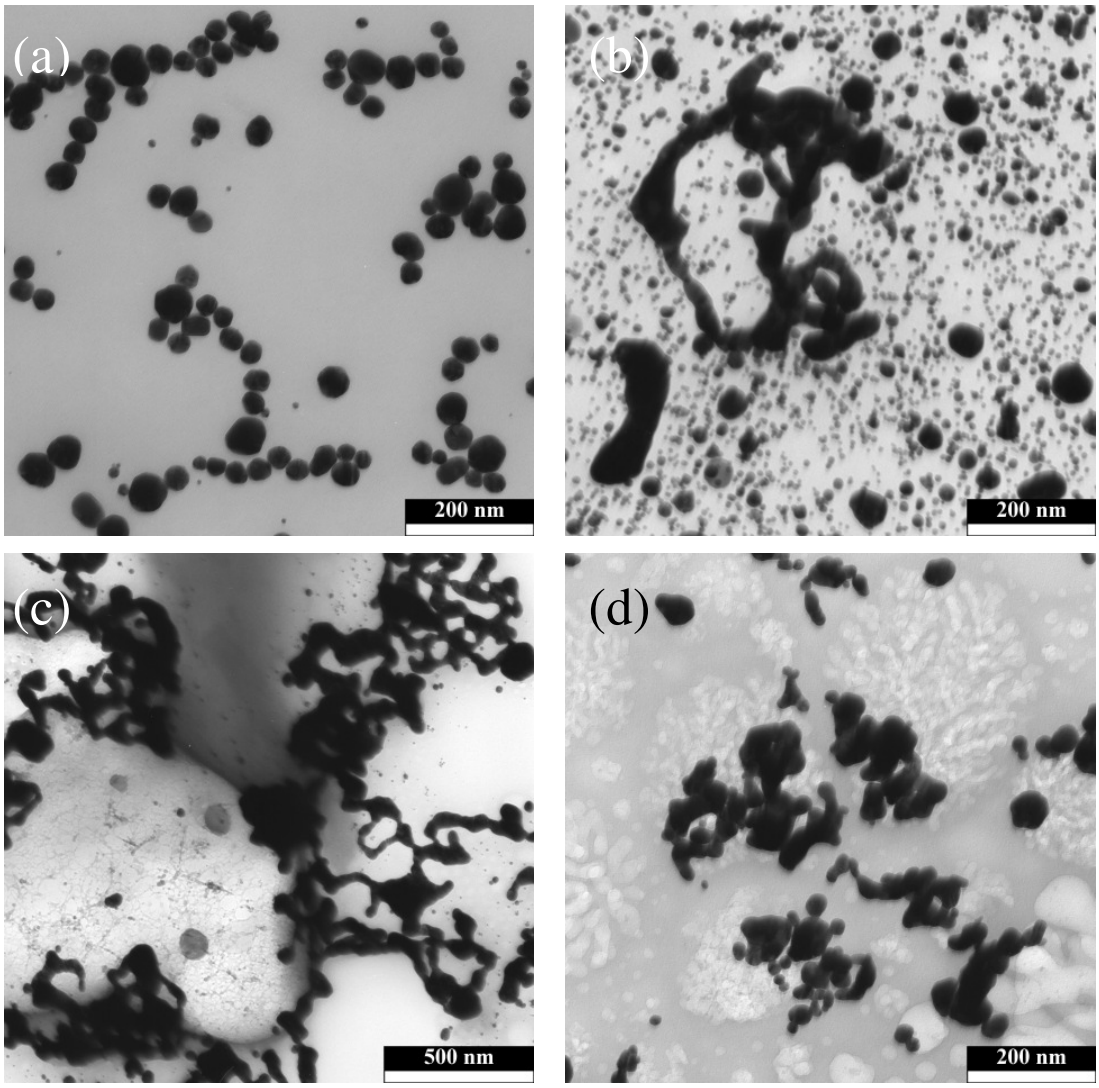


Abbildung 5.3.4. TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln hergestellt durch Reduktion von Goldsäure mit $N_2H_4*H_2O$ in verschiedenen kontinuierlichen Phasen.
(a) Partikel in Isopar M hergestellt (vgl. Eintrag 3 in Tabelle 5.3.1).
(b) Partikel in Cyclohexan hergestellt (vgl. Eintrag 7 in Tabelle 5.3.1).
(c) Partikel in Pentan hergestellt (vgl. Eintrag 11 in Tabelle 5.3.1).
(d) Partikel in Toluol hergestellt (vgl. Eintrag 15 in Tabelle 5.3.1).

Isopar M als kontinuierliche Phase führt zu annähernd sphärischen Gold-Nanopartikeln in einem Größenbereich von 10-70 nm (vgl. Abbildung 5.3.4. (a)). In Cyclohexan als kontinuierlicher Phase wurden neben relativ kleinen runden auch größere Gold-Nanopartikel gefunden, welche eine verklebte Struktur aufweisen. Pentan als kontinuierliche Phase führt zur Bildung dünner, wenige Nanometer breiter, fadenförmiger Strukturen. In Abbildung 5.3.4 (c) sind diese Strukturen gezeigt. Es kann dabei nicht mehr von einzelnen Gold-Nanopartikeln gesprochen werden. In Toluol entstehen durch die Reduktion der Goldsäure mit Hydrazinhydrat Gold-Nanopartikel mit einer Größe von bis zu 100 nm. Die Morphologien sind sehr vielfältig und wenig definiert. Neben runden werden auch „gestreckte“ Gold-Nanopartikel im TEM beobachtet. Die mittels TEM-Aufnahmen erhaltenen Partikelgrößen der Gold-Nanopartikel in Isopar M liegen etwas unter den im DLS erhaltenen Werten. Mehrere Gründe können dafür verantwortlich sein. Zum einen wird im DLS der hydrodynamische Durchmesser ermittelt, welcher nicht mit dem im TEM abgebildeten Hartkugeldurchmesser übereinstimmen muss, zum anderen wird bei der Auswertung der Lichtstreu-Messungen von runden Partikeln ausgegangen. Dies trifft jedoch nur für Gold-Nanopartikel zu, die in Isopar M als kontinuierlicher Phase hergestellt werden. Die Größen aggregierter Strukturen wie sie in Cyclohexan und n-Pentan beobachtet werden, sind im DLS schwer zu detektieren. So lässt sich bei den Strukturen wie sie bei Pentan beobachtet werden nicht mehr von definierten Gold-Nanopartikeln mit einem definierten Durchmesser reden. Auch die Bildung von Aggregaten in den Dispersionen ist eine Fehlerquelle bei der Detektion von Teilchengrößen im DLS. Die Morphologien der Gold-Nanopartikel stehen vermutlich in direktem Zusammenhang mit der Stabilisierung der Tröpfchen durch das verwendete Tensid. Tröpfchen in inversen Miniemulsionen mit Isopar M als kontinuierlicher Phase werden durch das verwendete Tensid sehr gut stabilisiert. Die runde Form der Gold-Nanopartikel in Isopar M ist möglicherweise aus diesem Grund bedingt und spiegelt die Individualität jedes einzelnen Tröpfchens wieder. P(B-E/EO) ist in n-Alkanen weniger gut löslich. Die Möglichkeit der Stabilisierung von Tröpfchen deswegen auch schlechter als in Isopar M. Dies könnte dazu führen, dass die Individualität der Tröpfchen in n-Pentan verloren geht und netzwerkartige Strukturen in Emulsion gebildet werden. Dies ist eine mögliche Erklärung für die netzwerkartige Morphologie der in n-Pentan dargestellten Partikel. Auch die sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hydrazinhydrat sind ein Indiz für diese Annahmen. Die Reaktion erfolgt so schnell, dass die Form der Tröpfchen in Miniemulsion quasi eingefroren wird. Die so dargestellten Gold-Nanopartikel sind, wie aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist, sehr polykristallin. In Isopar M hergestellte Gold-

Nanopartikel wurden mittels HR-TEM (hochauflösende Transmissions-elektronenmikroskopie) untersucht. In Abbildung 5.3.5 sind HR-TEM-Aufnahmen dieser Partikel gezeigt.

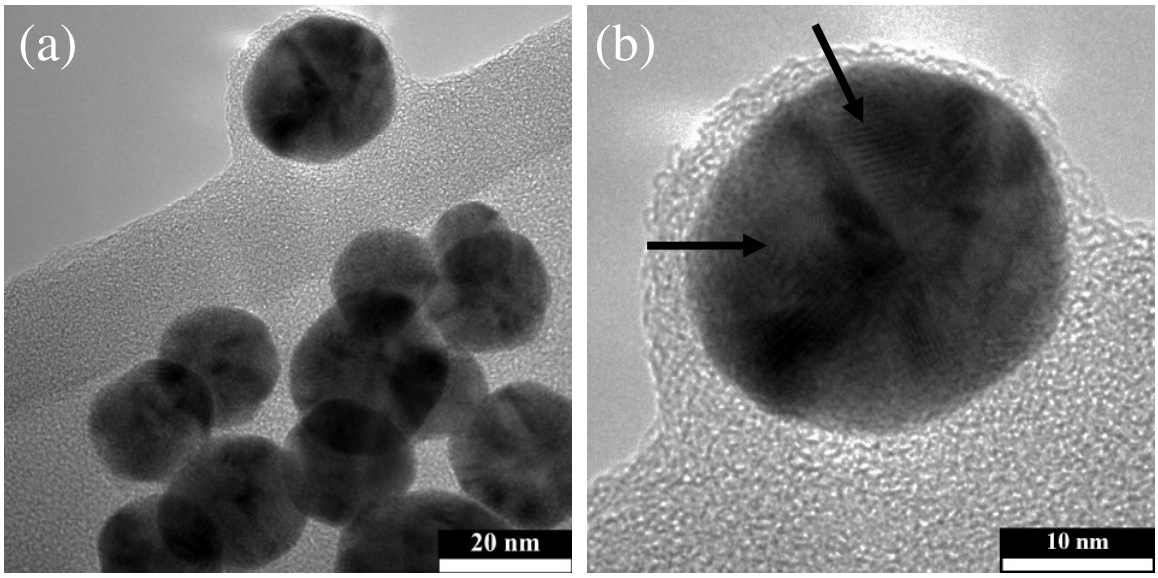


Abbildung 5.3.5. HR-TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln welche durch Reduktion von Goldsäure mit Hydrazinhydrat in Isopar M hergestellt wurden; **(a)** Übersicht, **(b)** Vergrößerung eines Gold-Nanopartikels (in der Übersicht der Gold-Nanopartikel oben in der Mitte); die Pfeile deuten auf die Netzebenen der einzelnen Gold-Kristallite in dem Nanopartikel.

In den HR-TEM-Aufnahmen ist deutlich die Polykristallinität der Partikel zu erkennen. Vor allem in der Vergrößerung eines Gold-Nanopartikels (vgl. Abbildung 5.3.5 (b) mit Pfeilen markiert) sind die einzelnen Netzebenen der Kristallite, aus denen dieser Gold-Nanopartikel aufgebaut ist, zu erkennen. Der Partikel ist des Weiteren von einer Art Film umgeben. Dabei handelt es sich vermutlich um das Tensid, welches beim Trocknen der Dispersion auf der Oberfläche einen Polymer-Film ausbildet. Der polykristalline Aufbau eines solchen Gold-Nanopartikels spiegelt die sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Reduktion der Goldsäure mit Hydrazinhydrat wieder.

Im Gegensatz zu Hydrazinhydrat erfolgt die Reduktion mit Zitronensäure sehr langsam. Die langsame Reaktion führt zu hochkristallinen, großen Partikeln unterschiedlichster Morphologien (vgl. Abbildung 5.3.6). Die Herstellungsmethode entspricht der der Reduktion mit Hydrazinhydrat, bei der zwei separate Miniemulsionen, eine mit dem Goldlieferant $HAuCl_4$, die andere mit dem Reduktionsmittel, hergestellt und anschließend vereinigt werden. Die Reduktion erfolgt durch sehr langsame Diffusion des Reduktionsmittels durch die

kontinuierliche organische Phase. Die durch Reduktion mit Zitronensäure erhaltenen Gold-Dipsersionen in Isopar M sind stabil. Versuche, Gold-Nanopartikel durch Reduktion mit Zitronensäure in Toluol, n-Pentan oder Cyclohexan darzustellen, schlugen aufgrund der geringen Diffusionsraten der Zitronensäure durch die kontinuierlichen Phasen fehl, bzw. waren die Reaktionszeiten so langsam, dass über mehrere Tage hinweg keine Reaktion (zu sehen an einer Farbänderung) zu beobachten war. TEM-Aufnahmen von mit Zitronensäure in Isopar M als kontinuierlicher Phase dargestellten Gold-Nanopartikel sind in Abbildung 5.3.6 gezeigt.

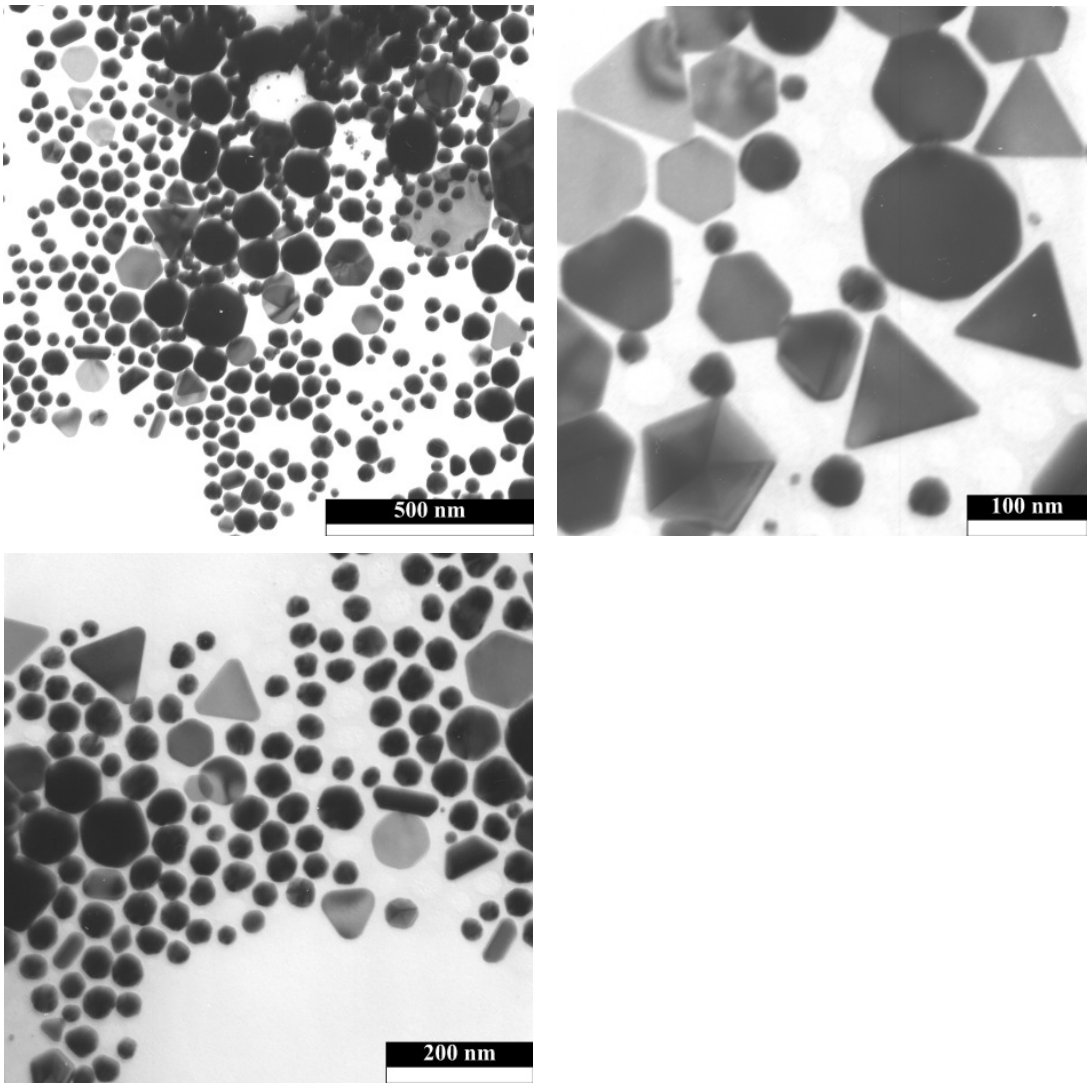


Abbildung 5.3.6. Gold-Nanopartikel dargestellt durch Reduktion von $HAuCl_4$-Miniemulsionen mit Zitronensäure in Isopar M (mittels DLS bestimmte Teilchengrößen: ca. 150 nm). Alle Parameter bei der Herstellung entsprechen Eintrag 3, in Tabelle 5.3.1. (mittels DLS bestimmte Teilchengrößen: ca. 150 nm).

Zitronensäure ist ein viel schwächeres Reduktionsmittel als Hydrazinhydrat. Die Polarität der Zitronensäure beeinflusst die Diffusion durch die kontinuierliche Phase und führt zu einer Erhöhung der Reaktionszeiten von Millisekunden auf Stunden im Vergleich zum Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel. Da die Reaktionszeiten viel höher sind, werden weniger Keime gebildet und die gebildeten Keime haben mehr Zeit zum Wachsen. Dies ist eine Erklärung für die beobachteten hochkristallinen und hochsymmetrischen Gold-Nanopartikel.
Die Morphologien der mit Zitronensäure dargestellten Gold-Nanopartikel sind von den mit Hydrazinhydrat hergestellten Gold-Nanopartikeln sehr verschieden (vgl. Abb. 5.3.4 und Abb. 5.3.6). Die Morphologien der mit Zitronensäure dargestellten Gold-Nanopartikeln reichen von fast runden Partikeln, Dreiecken[122, 123] mit Kantenlängen zwischen 50 nm und 120 nm, hexagonalen Formen[124] mit Kantenlängen bis zu 40 nm, pentagonalen Formen[125, 126] mit Kantenlängen zwischen 30 nm und 70 nm, sowie Stäbchen[127] mit einer Länge von 100 nm und sind ebenso wie die Morphologien der mit Hydrazinhydrat hergestellten Gold-Nanopartikel (runde, und "verklebte"[128] Strukturen) in der Literatur bekannt. Eine Methode bei der "Vorkeime"[129] zum gezielten Wachstum von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Morphologien in wässrigem Medium verwendet wurden, wurde von SAU und MURPHY veröffentlicht.[124] Sie fanden heraus, dass die Morphologien und Dimensionen der Gold-Nanopartikel vom Zusammenspiel verschiedener Faktoren wie der Konzentration der Keime, Tenside und Reaktanden abhängen.
Abschließend zur Charakterisierung der Gold-Nanopartikel soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Miniemulsionstechnik eine einfache Methode zur Darstellung von Gold-Nanopartikeln in organischem Medium liefert. Die Größen und Morphologien der Gold-Nanopartikel lassen sich gezielt durch die Wahl des Reduktionsmittels, der Tensidmenge und der Art der kontinuierlichen Phase einstellen.

5.3.4 Filmbildung von Gold-Nanopartikeln

Die Bildung von Metallfilmen aus Nanopartikeln wird in der Literatur häufig mit einer spezifischen Anordnung der Partikel auf einer Oberfläche gleichgesetzt. [85-91, 130] In dieser Arbeit soll unter Filmbildung von Nanopartikeln ein Prozess verstanden werden, bei dem Partikel auf einer Oberfläche zunächst noch definiert und sichtbar vorliegen, bei der Filmbildung durch Temperprozesse, wie bei Latexdispersionen, jedoch ihre Identität verlieren und als „verschmolzener" dünner Film vorliegen.
Anisotropien der Formen und polydisperse Größenverteilungen können zu starken Verbreiterungen des Schmelzpunktes bzw. des Schmelzbereiches von Stoffen führen.[131] Nicht

nur bei Gold-Nanopartikeln spielen zusätzlich die Größen der Nanopartikeln eine entscheidende Rolle für das Schmelzverhalten.[132] Je kleiner die Partikel sind, desto niedriger sind die Temperaturen, die diese zum Schmelzen bringen. Die Verschiebung des Schmelzpunktes für Nanopartikel wird für Partikel < 100 nm signifikant.[133,134] Werden nun dünne Nanopartikelschichten definiert auf einer Oberfläche abgeschieden und bei geeigneten Temperaturen getempert, so können die Nanopartikel durch das Tempern verschmelzen und dünne Schichten auf einer Oberfläche hergestellt werden. Dies erlaubt die Bildung von dünnen Filmen aus Nanopartikeln bei relativ niedrigen Temperaturen.

Um eine definierte Filmbildung zu untersuchen, wurde zunächst das thermische Verhalten der Gold-Nanopartikel untersucht. Dazu wurden DTA/TGA-Messungen an Gold-Nanopartikeln durchgeführt. Die kontinuierliche organische Phase der Gold-Dipsersionen wurde zuvor durch Erhitzen auf geeignete Temperaturen (120 °C im Falle des Toluols) entfernt und die Gold-Nanopartikel als Pulver gemessen. Exemplarisch ist die DTA/TGA-Kurve von Gold-Nanopartikeln, hergestellt in Toluol, in Abbildung 5.3.7 gezeigt.

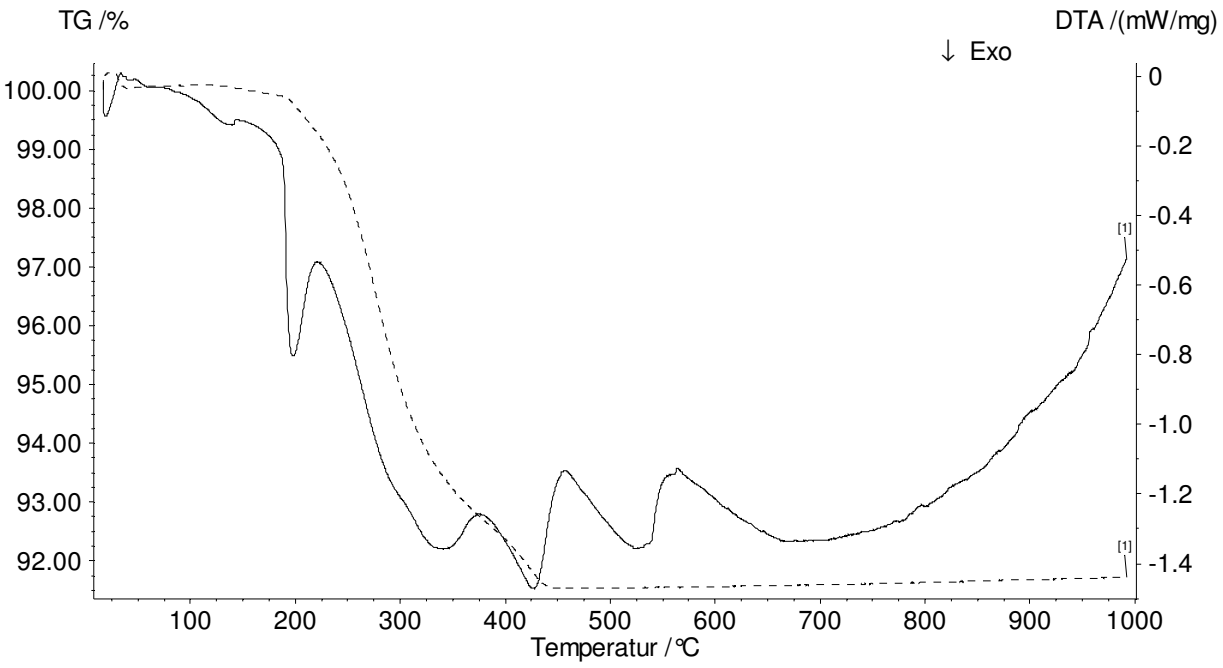


Abbildung 5.3.7. DTA/TGA-Analyse von in Toluol hergestellten Gold-Nanopartikeln (vgl. Eintrag 15 in Tabelle 5.3.1). Die gestrichelte Linie stellt die TGA-Analyse dar, die DTA-Analyse ist durch die durchgezogene Linie dargestellt.

Während die TGA-Kurve eine stetige Abnahme ab ca. 200 °C zeigt, welche dem Zersetzen des Tensids entspricht, sind in der DTA-Kurve mehrere Peaks zu erkennen. Eine

Interpretation der Peaks unterhalb 450 °C ist schwierig, da der Zersetzungsvorgang mit Schmelzvorgängen überlagert sein könnte. Der Kurvenverlauf oberhalb dieser Temperatur kann ausschließlich den Gold-Nanopartikeln zugeordnet werden, ist jedoch aufgrund der Breite der Peaks schwer zu interpretieren. Der ermittelte Feststoffgehalt (Goldgehalt) der Gold-Nanopartikel-Tensid-Mischung von 92% liegt über dem theoretisch errechneten von 70%. Dies kann an der Probennahme liegen, da das Tensid beim Trocknen etwas verklebt und damit die Probennahme erschwert. Aufgrund des Peaks zwischen 450 °C und 600 °C wurden Gold-Nanopartikel, welche in Toluol als disperser Phase hergestellt wurden, bei verschiedenen Temperaturen für 30 min getempert und mittels Röntgenstreuung untersucht. Die Ergebnisse der WAXS-Messungen sind in Abbildung 5.3.8 gezeigt.

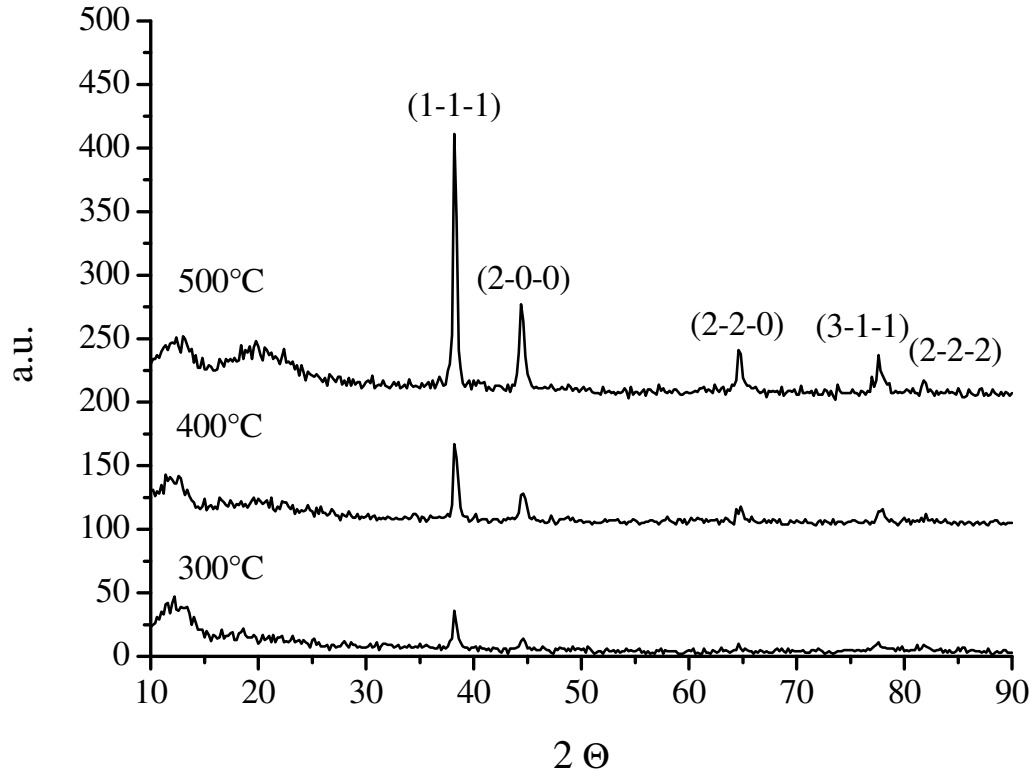


Abbildung 5.3.8. Pulverdiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen getemperten Gold-Nanopartikeln mit Indizierung der Reflexe.

Die Intensität der Reflexe nimmt mit Erhöhung der Temper-Temperatur zu. Dies bedeutet, dass die Kristallinität der Partikel mit dem Tempern durch ein Ausheilen von Fehlstellen bei erhöhten Temperaturen zunimmt. Mithilfe der SCHERRER-Gleichung lassen sich aus den Röntgendaten die Kristallitgrößen d_K der Gold-Nanopartikel berechnen:

$$d_K = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos\Theta} \qquad (5.3.2)$$

Dabei steht K für den Formfaktor der Kristallite (~1.1), λ für die Wellenlänge (1.54051 Å für die verwendete Cu K_α-Strahlung), $\beta_{1/2}$ für die Halbwertsbreite und Θ für die Position des zur Auswertung verwendeten Peaks im Pulverdiffraktogramm.

Die Kristallitgrößen wurden für die getemperten Gold-Nanopartikel ermittelt, wobei zusätzlich bei einer Probe das Toluol bei 120 °C verdampft und für diese ungetemperte Probe ebenfalls die Kristallitgrößen aus dem Pulverdiffraktogramm ermittelt wurden. Die mit der SCHERRER-Gleichung erhaltenen Kristallitgrößen sind in Tabelle 5.3.3 angegeben.

Tabelle 5.3.3. Kristallitgrößen von getemperten Gold-Nanopartikeln.

Temperatur [°C]	Peakposition [2 Θ]				Durchschnittliche Kristallitgröße [nm]
	38	44	64	77	
	Kristallitgröße [nm]				
120	22	17	18	18	19
300	21	14	16	20	18
400	32	23	21	30	26
500	27	20	20	19	22

Die Kristallitgrößen bleiben durch den Tempervorgang relativ konstant. Dies bedeutet, dass durch das Tempern zwar die Kristallinität der Proben, nicht aber die Größe der Kristallite verändert wird. Die so ermittelten Kristallitgrößen mit im Durchschnitt ca. 20 nm sind etwas größer sind als die im HR-TEM erhalten Kristallitgrößen von ca. 10 nm (vgl. Abbildung 5.3.5). Dies liegt zum einen daran, dass die im HR-TEM analysierten Gold-Nanopartikel in Isopar M als kontinuierlicher Phase dargestellt wurden, während die hier untersuchten Partikel in Toluol dargestellt wurden, zum anderen werden im HR-TEM nur einige wenige ausgewählte Partikel beobachtet und die mittels SCHERRER-Gleichung erhaltenen Werte sind über viele Partikel gemittelt.

5.3.5 Charakterisierung der mittels Miniemulsionstechnik dargestellten Gold-Filme

Ziel war es dünne, homogene und glatte Gold-Filme auf einem Substrat durch Tempern bei relativ niedrigen Temperaturen aus den zuvor charakterisierten Gold-Nanopartikeln darzustellen.

Im ersten Schritt wurden Gold-Filme durch einfaches Auftropfen einiger µl Gold-Dispersion (mit Toluol als kontinuierlicher Phase, vgl. Tabelle 5.3.1, Eintrag 15) auf Glimmer als Substrat dargestellt. Das Substrat wurde zuvor gereinigt. Die so präparierten Filme wurden über Nacht an der Luft getrocknet und anschließend 30 min bei 650 °C getempert. In Abbildung 5.3.9 sind Aufnahmen eines ungetemperten sowie eines getemperten Filmes abgebildet.

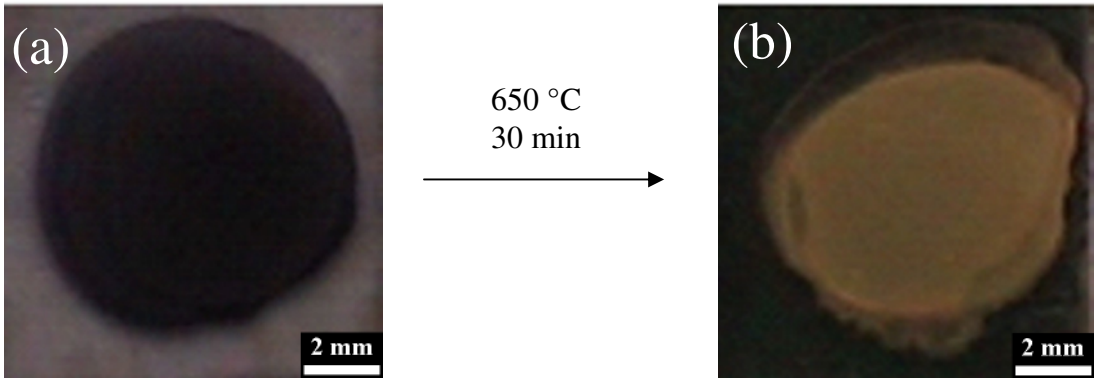


Abbildung 5.3.9. **(a)** Aufnahme eines Gold-Nanopartikel-Filmes auf Glimmer vor dem Tempern.
(b) Aufnahme eines Gold-Nanopartikel-Filmes auf Glimmer nach dem Tempern bei 650 °C.

Die Änderung der Farbe des in Abbildung 5.3.9 gezeigten Gold-Filmes zeigt deutlich die Bildung eines metallischen Filmes. Es ist an dieser Stelle zu betonen, dass der Schmelzpunkt von Gold bei 1064 °C liegt. Umso erstaunlicher ist die Bildung eines Gold-Filmes bereits bei 650 °C. Die Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit von Gold-Filmen aus Miniemulsionen, welche durch Tempern von Gold-Nanopartikel-Filmen bei 650 °C hergestellt wurden, wurde mittels REM-Untersuchungen genauer untersucht. Dazu wurden Goldfilme aus Miniemulsionen mit den vier zuvor vorgestellten organischen kontinuierlichen Phasen auf die gleiche Weise wie der in Abbildung 5.3.9 gezeigte Film dargestellt. Auf die Untersuchung der Filmbildung der durch Reduktion mit Zitronensäure dargestellten, hochkristallinen Gold-Nanopartikel wurde verzichtet, da diese aufgrund ihrer Größe und

Form keine glatte, dicht gepackte Gold-Nanopartikel-Schicht ausbilden können. REM-Aufnahmen der Gold-Filme sind in Abbildung 5.3.10 gezeigt.

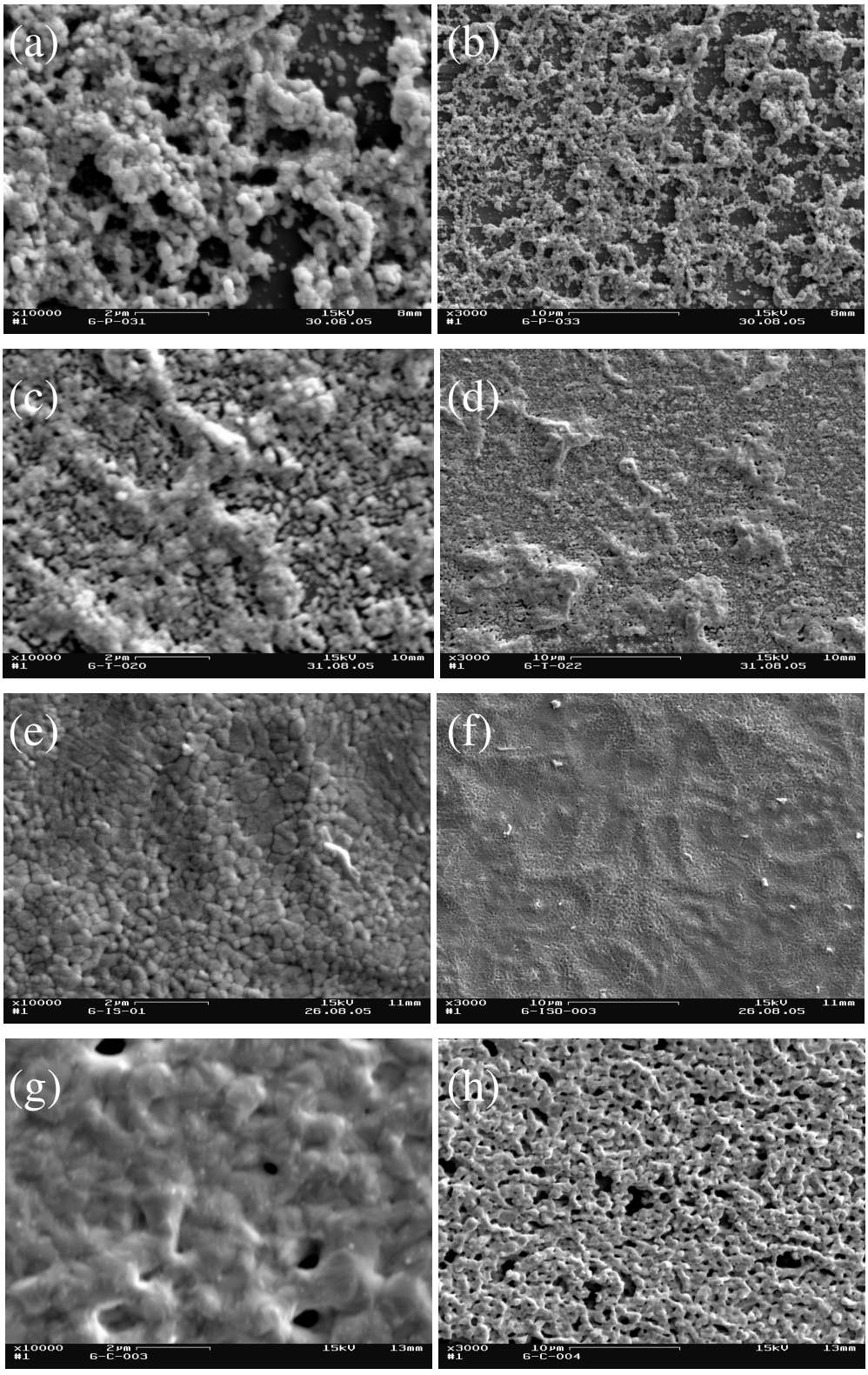


Abbildung 5.3.10. REM-Aufnahmen von getemperten Gold-Nanopartikeln (650 °C) dargestellt aus Dispersionen mit verschieden org. Phasen (vgl. Tabelle 5.3.1, Einträge 3, 7, 11, 15); **(a), (b)** aus Pentan; **(c), (d)** aus Toluol; **(e), (f,)** aus Isopar M; **(g), (h)** aus Cyclohexan.

Die Morphologien und Oberflächenbeschaffenheiten der Gold-Filme differieren je nach für die Darstellung verwendeter Gold-Dispersion. Grundsätzlich gilt jedoch, dass unabhängig von der Form der Gold-Nanopartikel (vgl. Abbildung 5.3.4) nach dem Tempern keine einzelnen Nanopartikel mehr vorliegen. Die Nanopartikel verlieren durch das Tempern ihre Identität und verschmelzen zu miteinander verbundenen Systemen. Wurden die Filme aus Pentan und Toluol (vgl. Abbildung 5.3.10 (a), (b) und (c), (d)) hergestellt, so sind die erhaltenen Filme sehr inhomogen und rau. Es bildet sich keine glatte Goldschicht auf dem Substrat aus. Vielmehr sind Löcher und Risse unter dem REM zu erkennen. Die Gold-Filme, welche aus Dispersionen mit Isopar M und Cyclohexan als kontinuierlicher Phase hergestellt wurden, weisen eine deutlich andere Morphologie auf. Besonders die Filme aus Isopar M (vgl. Abbildung 5.3.10 (e), (f)) sind deutlich homogener und glatter. Damit ist gezeigt, dass sich aus Gold-Nanopartikeln durch Temperprozesse bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes von Bulk-Gold metallische Goldfilme darstellen lassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Miniemulsionstechnik eine neue Syntheseroute zur Darstellung von Gold-Nanopartikeln in organischen Medien bietet. Die Teilchengrößen lassen sich, ebenso wie die Morphologien der Gold-Nanopartikel, durch geeignete Wahl der kontinuierlichen Phasen und der zur Reduktion der Goldsäure verwendeten Reduktionsmittel gezielt steuern. Dabei ist es gelungen, hydrophobe sphärische Gold-Nanopartikel mit einer Größe von bis zu 70 nm direkt darzustellen. Dies war mit den bisher in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden nicht möglich. Auch andere Morphologien der Gold-Nanopartikel wie verklebte Strukturen und hochkristalline, geometrische Formen konnten mittels der Miniemulsionstechnik hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil der Miniemulsionstechnik ist der sehr hohe Feststoffgehalt der Dispersionen, der mit ca. 3% weit über den bisher in der Literatur beschriebenen Feststoffgehalten von meist unter 1% liegt. Es konnte zudem gezeigt werden, dass sich durch Tempern bei 650 °C aus den Gold-Nanopartikeln homogene, metallische Gold-Filme herstellen lassen.

5.4 Indium-Zinn-Oxid-Filme (ITO) aus Miniemulsionen

„Energie“

Capt. Jean-Luc Picard alias Patrick Stewart

5.4.1 Herstellung der Indium-Zinn-Oxid (ITO) Vorläufer-Miniemulsion und Filmbildung

Zur Herstellung von ITO-Filmen wurde eine in Abbildung 5.4.1 schematisch gezeigte, erstmals von TADEN[107] zur Herstellung von homogenen anorganischen Filmen aus Miniemulsionen beschriebene Synthesestrategie verwendet. Dabei wurden Indium(III)nitrat und Zinn(IV)chlorid in verdünnter HCl (0.1 M) gelöst. Zinn(IV)chlorid kann nicht in Wasser gelöst werden, da es in Wasser sofort hydrolysiert und kolloidales SnO_2 gebildet wird. Dies ist jedoch an dieser Stelle noch nicht erwünscht, da die Umwandlung von $SnCl_4$ zu SnO_2 den Einbau des Zinns in die zu bildenden ITO-Filme erschweren würde. Die Verhältnisse von Indium zu Zinn wurden variiert, um die Auswirkungen auf die Kristallinität der Partikel, die Partikelmorphologie und die Filmbildung zu untersuchen. Die Indium-Zinn-Salzlösung wurde anschließend in Isopar M bzw. Cyclohexan dispergiert. Als Tensid wurde das amphiphile Blockcopolymer P(B-E/EO) verwendet. Der Einsatz eines weiteren speziellen osmotischen Reagenzes zur Stabilisierung der Miniemulsionen war hierbei nicht nötig, da die dispergierten Salze direkt als solches fungieren.

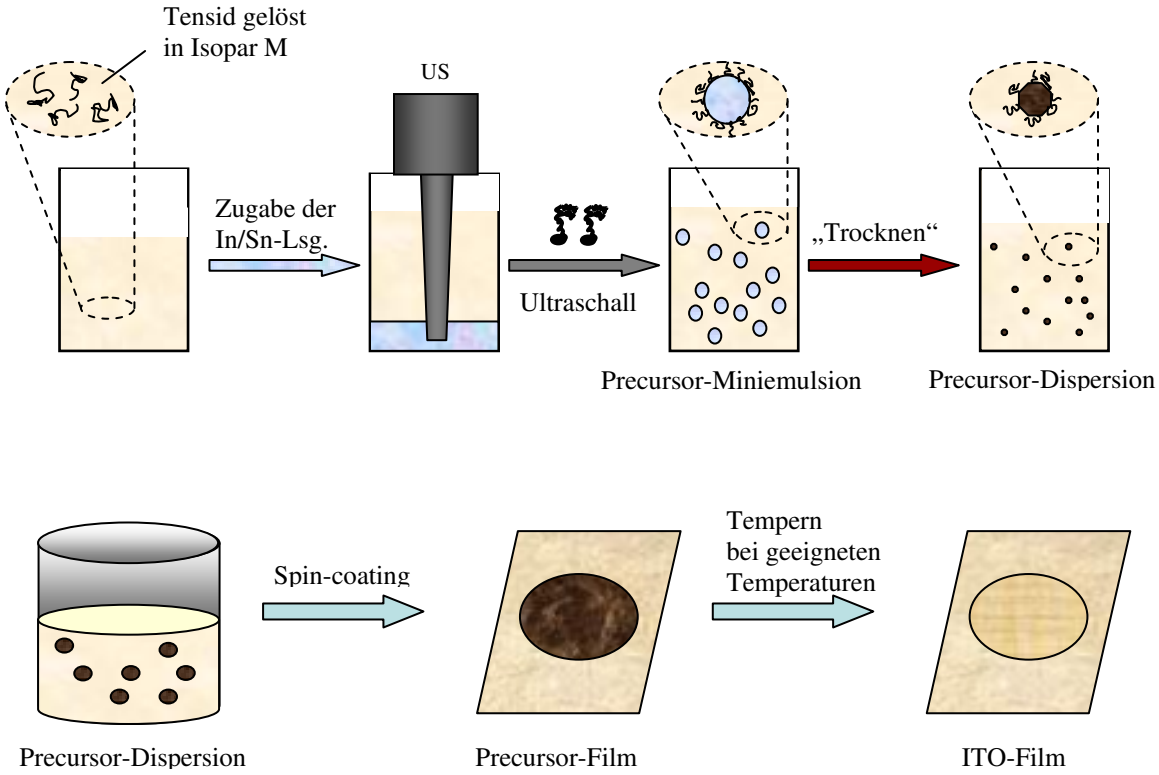


Abbildung 5.4.1. Synthese der ITO-Vorläufer-Miniemulsion und Herstellungsprozess von ITO-Filmen.

Die so erhaltenen Vorläufer-Miniemulsionen, im Folgenden auch als Precursor-Miniemulsionen bezeichnet, wurden anschließend einem Trocknungsprozess unterzogen. Dabei wurde das Wasser aus den Miniemulsionströpfchen entfernt, indem die Emulsionen auf 80 °C erhitzt wurden. Um ein Eintrocknen der Miniemulsionen zu vermeiden, wurde bei Cyclohexan als kontinuierliche Phase das verdampfte Lösungsmittel sukzessive nachgefüllt. Die getrockneten Dispersionen wurden anschließend mittels KARL-FISCHER-Titration auf ihren Restwassergehalt untersucht. Das Entfernen des Wassers aus den Miniemulsionströpfchen sollte gewährleisten, dass bei der späteren Filmbildung beim Tempern kein Wasser mehr verdampft und somit keine „Bläschen“ und Risse in den ITO-Filmen vorkommen. Die Teilchengröße der beim „Trocknen“ entstandenen ITO-Precursor-Partikel wurde durch dynamische Lichtstreuung bestimmt und die Partikel mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Kristallinität der ITO-Precursor-Partikel spielt für die Filmbildung eine entscheidende Rolle. Um dünne, homogene ITO-Filme herzustellen, ist es wichtig, dass die ITO-Precursor-Partikel nicht kristallin, sondern weitgehend amorph vorliegen. Dies gewährleistet, dass die Kristallisation erst beim Tempern und Umwandeln der ITO-Precursor-Filme in die ITO-Filme stattfindet. Würden die ITO-

Precursor-Partikel bereits kristallin vorliegen, so würden beim Umwandeln in die ITO-Phase lediglich ITO-Partikel und keine homogenen Filme gebildet. Aus diesem Grund wurde die Kristallinität der ITO-Precursor-Partikel mittels WAXS-Messungen (wide angle X-ray scattering; Röntgen-Weitwinkelstreuung) untersucht. Die ITO-Precursor-Filme wurden dargestellt, indem einige µl der Dispersionen auf Silizium bzw. hydrophobisiertem Silizium als Substrat entweder durch Spin-coaten oder durch einfaches Auftropfen aufgebracht wurden. Die dabei erhaltenen ITO-Precursor-Filme wurden anschließend bei geeigneten Temperaturen getempert und auf ihre Morphologie mittels REM und AFM untersucht. Für eine bessere Übersicht werden die einzelnen Indium-Zinn-Verhältnisse im Folgenden getrennt betrachtet.

5.4.2 Charakterisierung der ITO-Precursor-Miniemulsionen mit einem Indium-Zinn-Verhältnis von 7/3

Zunächst wurden der Einfluss der kontinuierlichen Phase, d.h. der Einfluss der organischen Lösungsmittel Isopar M und Cyclohexan, sowie der Einfluss der Tensidmengen auf die Tröpfchengrößen (vor dem Trocknen), die Partikelgrößen (nach dem Trocknen) und die Partikelmorphologien mittels dynamischer Lichtstreuung und Transmissions-elektronenmikroskopie untersucht. Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erwähnt, sind Tröpfchen- und Partikelgrößen in Miniemulsionen im Allgemeinen abhängig von Parametern wie der beim Beschallen verwendeten Amplitude des Ultraschalls, der Schallzeiten sowie der eingesetzten Tensidmengen. Zum Einstellen der Tröpfchen- bzw. Partikelgrößen wurden die Tensidmengen variiert. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die „Geräteparameter“ Schallzeit und Amplitude während der Experimente konstant bei 65% Amplitude und 90 s Schallzeit gehalten. Des Weiteren wurde überprüft, ob sich eine Erhöhung des Anteils an disperser Phase von 10% auf 20% auf die Partikelgrößen auswirkt.

Die Messung von Tröpfchengrößen in Miniemulsionen stellt sich für flüssig/flüssig Systeme als schwierig dar. Die mittels DLS erhaltenen Tröpfchengrößen der ungetrockneten ITO-Precursor-Miniemulsion können aber als Hinweis auf die tatsächlichen Tröpfchengrößen gesehen werden. In Abbildung 5.4.2 sind die Tröpfchengrößen von ungetrockneten ITO-Precursor-Miniemulsionen mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase in Abhängigkeit vom Tensidgehalt gezeigt.

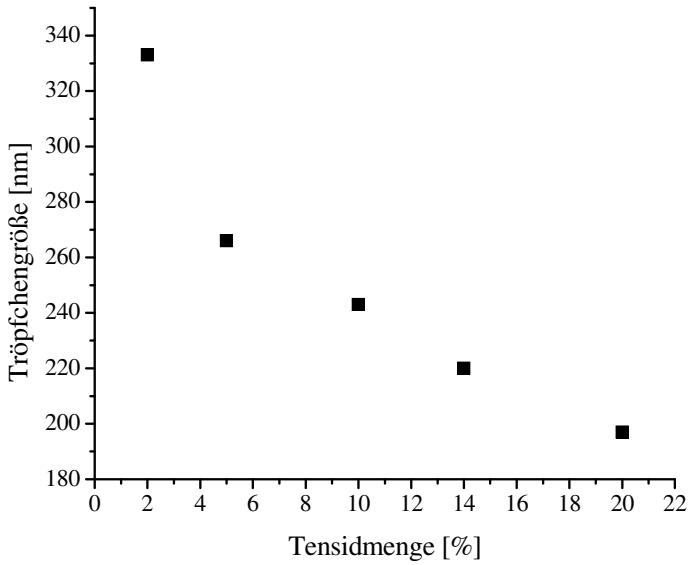


Abbildung 5.4.2. Tröpfchengrößen in ITO-Precursor-Miniemulsionen mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase (10% disperse Phase) in Abhängigkeit vom Tensidgehalt (vgl. Tabelle 5.4.2).

Mit Erhöhung der Tensidmenge in den Miniemulsionen nimmt der Tröpfchendurchmesser deutlich ab. So werden für eine Miniemulsion mit 2% Tensidgehalt (bezogen auf die disperse Phase) Tröpfchengrößen von ca. 330 nm gefunden, welche mit Erhöhung der Tensidmenge kontinuierlich auf ca. 200 nm, bei einem Tensidgehalt von 20% abnehmen.

Durch das Trocknen wird den Tröpfchen das Wasser entzogen. Dies führt dazu, dass das Volumen der Tröpfchen und damit der Durchmesser der Tröpfchen abnimmt. Diese Abnahme des Durchmessers findet solange statt, bis soviel Wasser entfernt wird, dass nicht mehr von Tröpfchen, sondern von Partikeln gesprochen werden muss. Die Stabilität der Miniemulsion bzw. der entstehenden Dispersionen wurde durch den Trockenvorgang nicht beeinflusst.

Der Übergang von der Miniemulsion in die Dispersion wurde untersucht, indem Proben desselben Tensidgehaltes mit unterschiedlichem Wassergehalt hergestellt wurden und mittels DLS die Tröpfchengrößen (vor dem Trocknen) bzw. die Teilchengrößen (nach dem Trocknen) bestimmt wurden. Der Wassergehalt wurde durch KARL-FISCHER-Titration bestimmt. Die Entwicklung der Tröpfchengrößen (bei hoher Wasserkonzentration) und Partikelgrößen (bei niedriger Wasserkonzentration) mit Abnahme des Wassergehaltes ist für eine repräsentative Probe mit 10% disperser Phase, bei der Isopar M als kontinuierliche Phase verwendet wurde, in Tabelle 5.4.1 gezeigt.

Tabelle 5.4.1. Wasser- und Feststoffgehalt von ITO-Precursor-Miniemulsionen bzw. ITO-Precursor-Dispersionen (10% disperse Phase bei der Herstellung).

Probe	Kont. Phase	Tensid-gehalt [%]	Teilchengröße [nm]	Trocken-dauer	Wassergehalt [ppm]	Feststoffgehalt [%]
17	Isopar M	~ 5	273	0	65281	---
17´	Isopar M	~ 5	166	12 h	6672	3.2
18	Isopar M	~ 5	119	48 h	667	3.6

Zu Beginn ist der Wassergehalt der Miniemulsion noch relativ hoch (ca. 65000 ppm), nimmt jedoch durch das Trocknen nach ca. 48 h auf ca. 700 ppm ab. Bei hohen Wasserkonzentrationen beträgt die Tröpfchengröße ca. 270 nm und nimmt nach dem Trocknen auf ca. 120 nm ab. Um sicherzustellen, dass der Trocknungsvorgang nach 48 h abgeschlossen ist, wurde diese Probe erneut für 24 h getrocknet und die Partikelgrößen bestimmt. Die Größe und die Größenverteilung der Partikel änderten sich dabei nicht mehr. Es wurde zusätzlich der Feststoffgehalt der Dispersionen mittels Thermogravimetrieanalyse bestimmt. Der Feststoffgehalt nimmt von 3.2% auf 3.6% mit der Trockendauer etwas zu, was durch den Verlust an etwas Isopar M während des Trocknens erklärt werden kann.

Da der Restwassergehalt der Dispersionen nach dem Trocknen nur noch 700 ppm beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass nach dem Trocknen fest/flüssig Dispersionen vorliegen und durch die dynamische Lichtstreuung verlässlichere Werte für die Teilchengrößen in diesen Dispersionen geliefert werden, als dies bei den Miniemulsionen vor dem Trocknen der Fall ist.

Da mit dem Tensidgehalt in den Dispersionen die Größe der Tröpfchen eingestellt werden kann und die Stabilität der Dispersionen durch den Trockenvorgang nicht beeinflusst wird, wird mit dem Tensidgehalt auch die Größe der ITO-Precursor-Partikel eingestellt. Tabelle 5.4.2 gibt einen Überblick über die dargestellten ITO-Precursor-Miniemulsionen und ITO-Precursor-Dispersionen.

Tabelle 5.4.2. Charakterisierung der ITO-Precursor-Dispersionen, bzw. der ITO-Precursor- Miniemulsionen mit einem In/Sn-Verhältnis von 7/3.

Probe	Kontinuierliche Phase	Tensidgehalt [%]	Teilchengröße [nm]	Anteil an disperser Phase [Gew%]	Wasser-gehalt [ppm]
01	Isopar M	2	235	20	~ 700
02	Isopar M	5	136	20	~ 700
03	Isopar M	10	93	20	~ 700
04	Isopar M	15	77	20	~ 700
05	Isopar M	20	71	20	~ 700
06	Isopar M	2	233	10	~ 700
07	Isopar M	5	175	10	~ 700
08	Isopar M	10	115	10	~ 700
09	Isopar M	15	92	10	~ 700
10	Isopar M	20	76	10	~ 700
11	Cyclohexan	2	333*	10	“ungetrocknet”
12	Cyclohexan	5	266*	10	“ungetrocknet”
13	Cyclohexan	10	243*	10	“ungetrocknet”
14	Cyclohexan	14	220*	10	“ungetrocknet”
15	Cyclohexan	20	197*	10	“ungetrocknet”
16	Cyclohexan	10	160	20	~ 700

* Tröpfchengrößen in ITO-Precursor-Miniemulsionen vor dem Trocknen (vgl. Abbildung 5.4.2).

Die in Tabelle 5.4.2 angegebenen Tensidmengen beziehen sich auf das Verhältnis von Tensid zu dispergierter In/Sn-Salzlösung. Wie bereits in Abbildung 5.4.2 gezeigt, werden die Tröpfchen mit zunehmender Tensidmenge kleiner. Durch das Entfernen des Wassers aus den Tröpfchen nehmen auch die Partikelgrößen mit steigendem Tensidgehalt ab. Für eine 20 %ige Dispersion in Isopar M mit einem Tensidgehalt von 2%, wurde eine Partikelgröße von 235 nm bestimmt. Eine Erhöhung des Tensidgehaltes auf 20% ermöglichte eine Verkleinerung der Partikel auf ca. 70 nm. Bei den 10%igen Dispersionen liegen die gemessenen Werte etwas über den Werten für die 20%igen Dispersionen. Dieses Verhalten ist graphisch in Abbildung 5.4.3 gezeigt. Da die Grenzflächenspannung zwischen disperser und kontinuierlicher Phase mit zunehmendem Tensidgehalt abnimmt und damit weniger Energie benötigt wird, um neue Grenzflächen zu schaffen, ist die Abnahme der Tröpfchen- und Partikelgrößen mit zunehmendem Tensidgehalt ein erwartetes Verhalten.

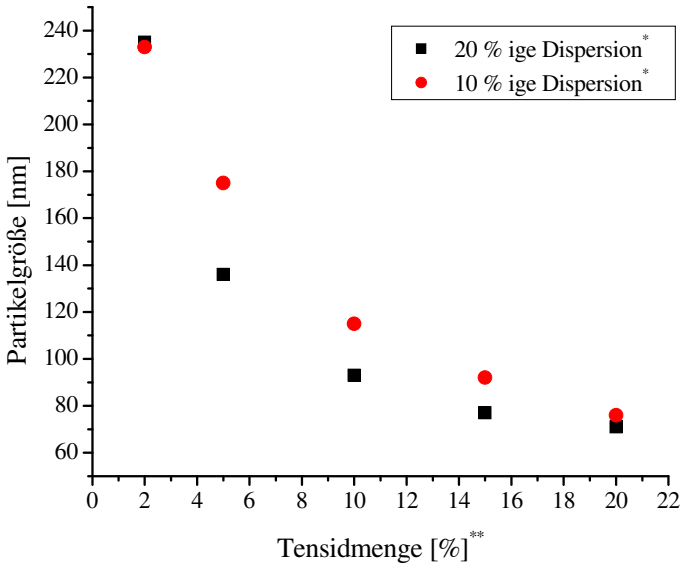
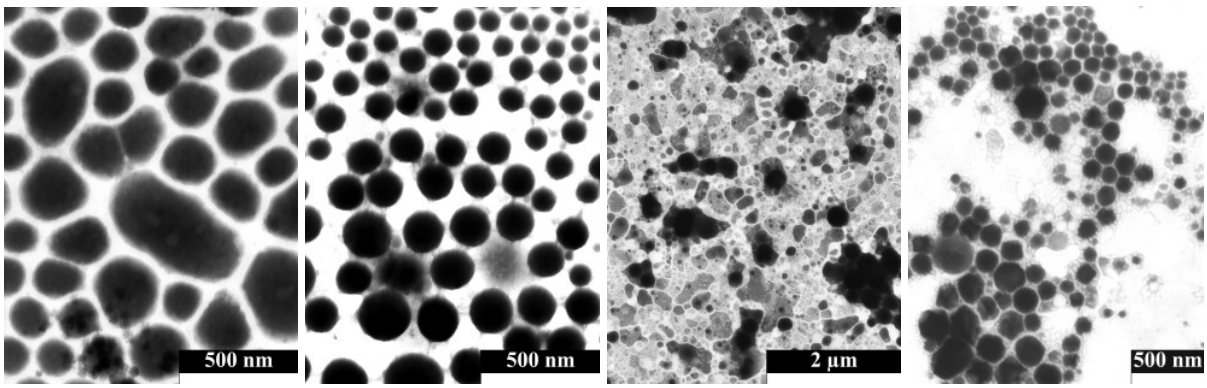


Abbildung 5.4.3. Abnahme der Partikelgrößen mit Erhöhung des Tensidgehaltes (vgl. Tabelle 5.4.2 Einträge 01-10) *Verhältnis von disperser zu kontinuierlicher Phase. ** Tensidmenge bezogen auf disperse Phase.

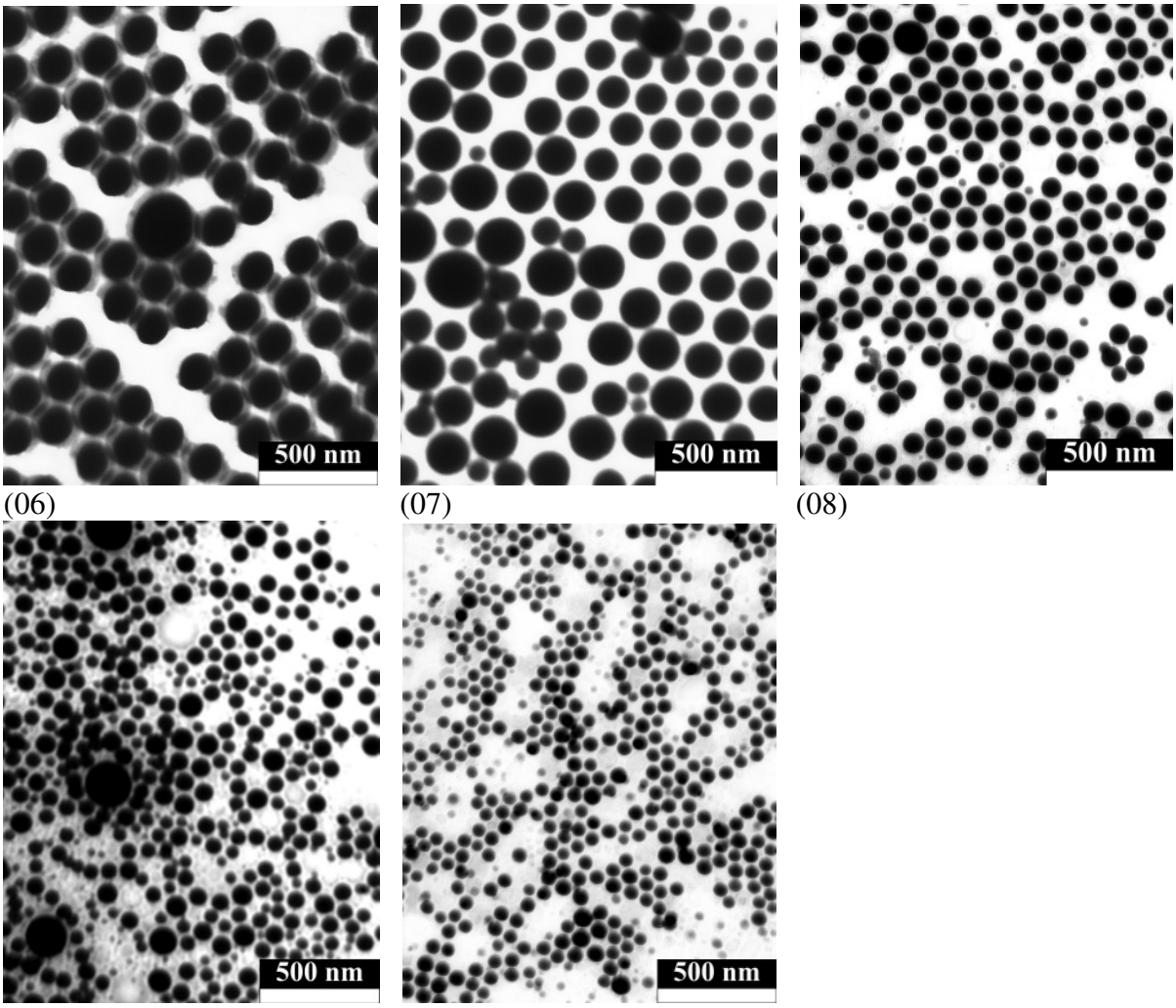
Die Morphologien der Partikel wurden mittels TEM-Aufnahmen untersucht. Abbildung 5.4.4 zeigt TEM-Aufnahmen von ITO-Precursor-Partikeln aus Dispersionen vor und nach dem Trocknen.



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 5.4.4. TEM-Aufnahmen zum Vergleich der Morphologien von „ITO-Precursor-Partikeln“ vor (**(a)**, **(c)**) und nach (**(b)**, **(d)**) dem Trocknen der Dispersionen; **(a)**, **(b)** Partikel in Isopar M dargestellt (vgl. Tabelle 5.4.1, Einträge 17 und 17´); **(c)**, **(d)** Partikel in Cyclohexan dargestellt (vgl. Tabelle 5.4.2, Eintrag 13).

Die in Isopar M hergestellten Partikel (Abbildung 5.4.4 (a) und (b)) weisen nach dem Trocknen eine deutlich andere Morphologie auf als vor dem Trocknen. Nach dem Trocknen sind die Partikel annähernd rund, während sie vor dem Trocknen auf der TEM-Aufnahme keine einheitliche Form aufweisen. Dies liegt daran, dass im Fall der ungetrockneten Partikel die Partikel noch sehr viel Wasser enthielten, d.h. dass es sich beim Auftragen der ungetrockneten Dispersion eigentlich um flüssig/flüssig Miniemulsionen handelte. Sehr wahrscheinlich ist, dass die Miniemulsionströpfchen beim Aufbringen der Miniemulsion auf dem TEM-Grid spreiteten und dadurch keine einheitliche Form aufweisen. Die Bildung eines homogenen, einheitlichen Films ist bei diesem „Spreitprozess“ aufgrund der hohen Verdünnung der Proben bei der Präparation des TEM-Grids nicht zu erwarten.
Dasselbe gilt auch für die in Cyclohexan dargestellten ITO-Precursor-Partikel (Abbildung 5.4.4 (c) und (d)), die nach dem Trocknen ebenfalls rundliche Formen aufweisen. Da die Partikel nach dem Trocknen eine sphärische Form aufweisen und dies die energetisch stabilste Form von Tröpfchen in Emulsionen ist, ist anzunehmen, dass die TEM-Aufnahmen der ungetrockneten Partikel nicht die Form der Tröpfchen in der Miniemulsion widerspiegeln. Die mittels DLS für die ITO-Precursor-Partikel bestimmten Teilchengrößen nach dem Trockenprozess stimmen sehr gut mit den im TEM beobachteten Größen überein. Dies ist in Abbildung 5.4.5 für ITO-Precursor-Partikel (in Isopar M dargestellt) nach 72 h Trocknen gezeigt.



(06) (07) (08)

(9) (10)

Abbildung 5.4.5. Größenvergleich von ITO-Precursor-Partikeln (in Isopar M dargestellt) durch Variation des Tensidgehaltes nach 72 h Trocknen (vgl. Tabelle 5.4.2, Einträge 06- 10).

So wurden mit der dynamischen Lichtstreuung für die in Abbildung 5.4.4 (06) gezeigten Partikel Durchmesser von ca. 230 nm und für die in Abbildung 5.4.4 (10) gezeigten Partikel Durchmesser von 76 nm gemessen. Dies stimmt sehr gut mit den im TEM beobachteten Größen überein.

Wie bereits erwähnt, sind die Morphologie und Kristallinität der ITO-Precursor-Partikel für die Bildung eines ITO-Filmes aus den Precursor-Partikeln sehr wichtig. Zur Bildung eines ITO-Filmes müssen die Partikel amorph vorliegen, da kristalline Precursor-Partikel lediglich zu ITO-Partikeln und nicht zur Bildung eines Films geeignet sind. Da auf den TEM-Aufnahmen nur runde Partikel beobachtet werden konnten, ist anzunehmen, dass diese Partikel amorph vorliegen. Um dies zu verifizieren, wurden die ITO-Precursor Partikel mittels Röntgenstreuung untersucht. Die kontinuierliche Phase wurde entfernt, indem die

Dispersionen mehrere Tage auf 80 °C erhitzt wurden. Es wurden keine scharfen Signale in den Pulverdiagrammen beobachtet, was die Annahme, dass die Partikel amorph vorliegen, bestätigte (vgl. Abbildung 5.4.7).

5.4.3 Filmbildung der ITO-Precursor Partikel mit einem Indium-Zinn-Verhältnis von 7/3

Die Eigenschaften von ITO-Filmen sind abhängig von der Mikrostruktur der Filme. In diesem Abschnitt soll die Filmbildung der ITO-Precursor-Partikel, welche ein Verhältnis von Indium zu Zinn von 7/3 aufweisen, erläutert werden. Dazu wurden mehrere Analysenmethoden wie die differentielle Thermoanalyse (DTA) gekoppelt mit Thermogravimetrieanalyse (TGA), Röntgenstreuung (WAXS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraft-mikroskopie (AFM) zur Untersuchung der Filmbildung verwendet. Um festzustellen, bei welchen Temperaturen sich die Precursor-Salze in die entsprechenden Oxide umwandeln und Indium-Zinn-Oxid-Filme entstehen, wurden zunächst DTA/TGA-Messungen an ITO-Precursor-Partikeln vorgenommnen. Dazu wurde die kontinuierliche Phase einer in Cyclohexan hergestellten ITO-Precursor-Dispersion durch Verdampfen des Cyclohexans entfernt und das erhaltene Pulver für die Messung verwendet. Der Messbereich der DTA/TGA-Messung lag zwischen 25 °C und 1100 °C. In Abbildung 5.4.5 sind die Ergebnisse gezeigt.

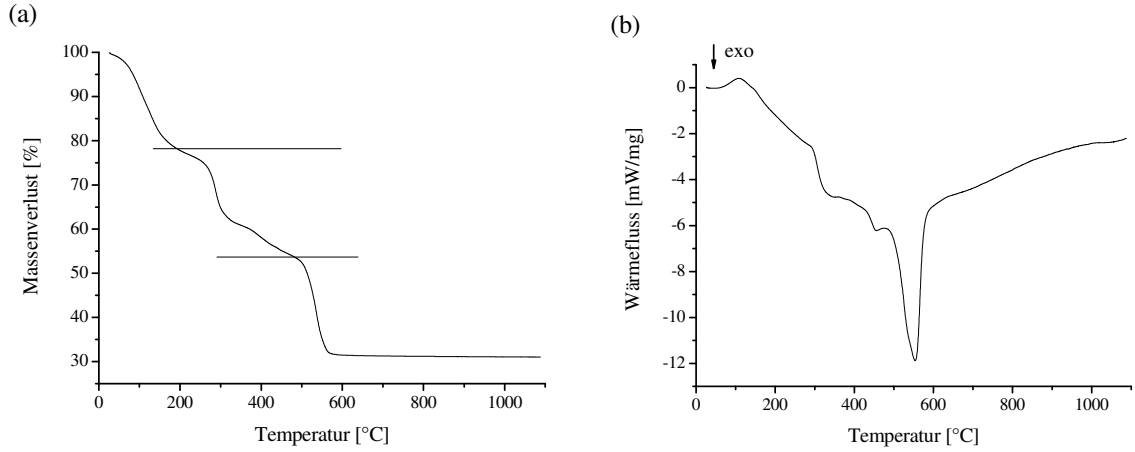


Abbildung 5.4.6. TGA/DTA-Analyse von ITO-Precursor Partikeln (vgl. Tabelle 5.4.2, Eintrag 16). **(a)** TGA-Analyse; **(b)** DTA-Analyse.

Die TGA-Kurve zeigt eine stufenweise Umwandlung und Zersetzung der Salze in die Oxide. Die erste Stufe bis ca. 200 °C kann dem Verlust an Wasser und HCl zugeordnet werden, während die zweite Stufe bis ca. 450 °C die Zersetzung des Tensids darstellt. Bei ca. 500 °C

beginnt die Umwandlung in die Oxide. Die DTA-Kurve weist ein scharfes Signal bei 550 °C auf und zeigt keine Änderungen des Wärmeflusses oberhalb dieser Temperatur mehr. Auch die TGA-Kurve zeigt keinen Massenverlust mehr oberhalb dieser Temperatur, was die Umwandlung bei 550 °C in die Oxide bekräftigt. Eine exakte Auswertung der Stufen im TGA-Diagramm ist sehr schwierig, da die Zersetzungsprozesse des Tensids mit den Umwandlungsprozessen der Salze in die Oxide überlagert sind.

Das thermische Verhalten der ITO-Precursor-Partikel und der ITO-Partikel wurde auch mittels WAXS-Messungen untersucht. Dazu wurden ITO-Precursor-Dispersionen mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase, wie oben beschrieben, eingetrocknet und die erhaltenen Pulver 2 h bei verschiedenen Temperaturen (500 °C, 800 °C) getempert. Die Ergebnisse der WAXS-Messungen sind in Abbildung 5.4.7 dargestellt.

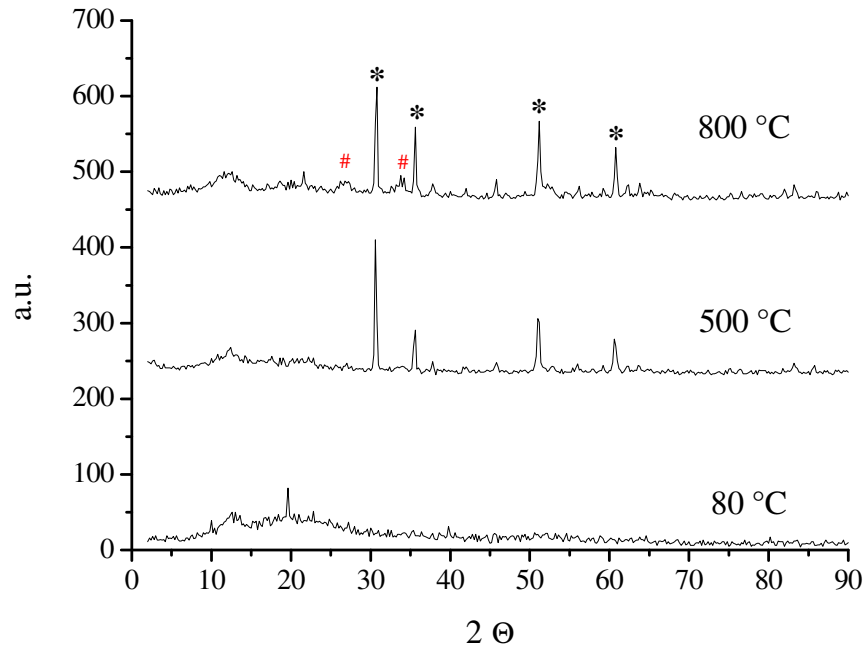


Abbildung 5.4.7. Pulverdiagramme von ITO-Precursor-Partikeln (in Cyclohexan als kontinuierlicher Phase dargestellt) und ITO (vgl. Tabelle 5.4.2, Eintrag 12; * In_2O_3, # SnO_2).

Wie bereits erwähnt, sind für die bei 80 °C getrockneten, amorphen Precursor-Partikel keine scharfen Reflexe im Pulverdiagramm zu erkennen. Die getemperten Proben weisen jedoch scharfe Signale auf, was auf eine hohe Kristallinität deutet.

Bei den bei 500 °C getemperten Proben sind eindeutig In_2O_3-Reflexe bei Winkeln (2Θ) von 30.7 °, 35.6 °, 51.3 ° und 60.8 ° im Diagramm zu erkennen. SnO_2 jedoch scheint hier nicht

vollständig gebildet worden zu sein, da die SnO_2-Reflexe, welche bei 800 °C getemperten Proben bei Winkeln (2Θ) von 26.7 ° und 33.7 ° erscheinen, nicht sehr ausgeprägt sind. Aus den Pulverdiagrammen lässt sich mittels Integration aller Peakflächen, welche entweder Indiumoxid oder Zinnoxid zugeordnet werden können, das Verhältnis von Indiumoxid zu Zinnoxid quantifizieren. Dabei zeigt sich, dass bei 500 °C ca. 83 Gew% In_2O_3 und 17 Gew% SnO_2 vorliegen. Bei 800 °C sind die SnO_2-Reflexe deutlich zu erkennen. Die Quantifizierung ergab 72 Gew% In_2O_3 und 28 Gew% SnO_2. Dies entspricht dem Verhältnis der eingewogenen Indium- und Zinnsalze und die Umwandlung der Salze in die Oxide ist bei 800 °C vollständig.

Im nächsten Schritt wurde die Filmbildung der ITO-Precursor-Partikel auf Substraten untersucht. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität wurden Silizium-Wafer sowie hydrophobisierte Silizium-Wafer als Substrate benutzt. Da die kontinuierliche Phase der Dispersionen eine niedrige Polarität aufweist, soll durch die Hydrophobisierung die Benetzung der Substrate durch die Dispersionen verbessert werden. Die Dispersionen wurden durch Spin-coating auf das Substrat aufgebracht und anschließend 2-24 h bei 800 °C im Muffelofen getempert. Die dabei erhaltenen ITO-Filme wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zur Filmbildung wurden ausschließlich ITO-Precursor-Dispersionen mit Cyclohexan als kontinuierlicher verwendet. Der niedrige Siedepunkt des Cyclohexans gewährleistet, dass das Lösungsmittel beim Spin-coating-Prozess bereits verdampft und sich ein trockener Precursor-Film auf dem Substrat abscheidet. Isopar M mit einem Siedebereich von ca. 200 °C verdampft nicht während des Spin-coating-Prozesses. Um zu verhindern, dass beim Tempern durch das Verdampfen von Isopar M Inhomogenitäten in den ITO-Filmen entstehen, müssten ITO-Precursor-Filme, welche aus Isopar M hergestellt wurden, vor dem Temperprozess mehrere Tage trocknen. Aus diesem Grund wurde auf die Filmbildung aus Isopar M-Dispersionen verzichtet. In Abbildung 5.4.8 sind REM-Aufnahmen der ITO-Filme gezeigt.

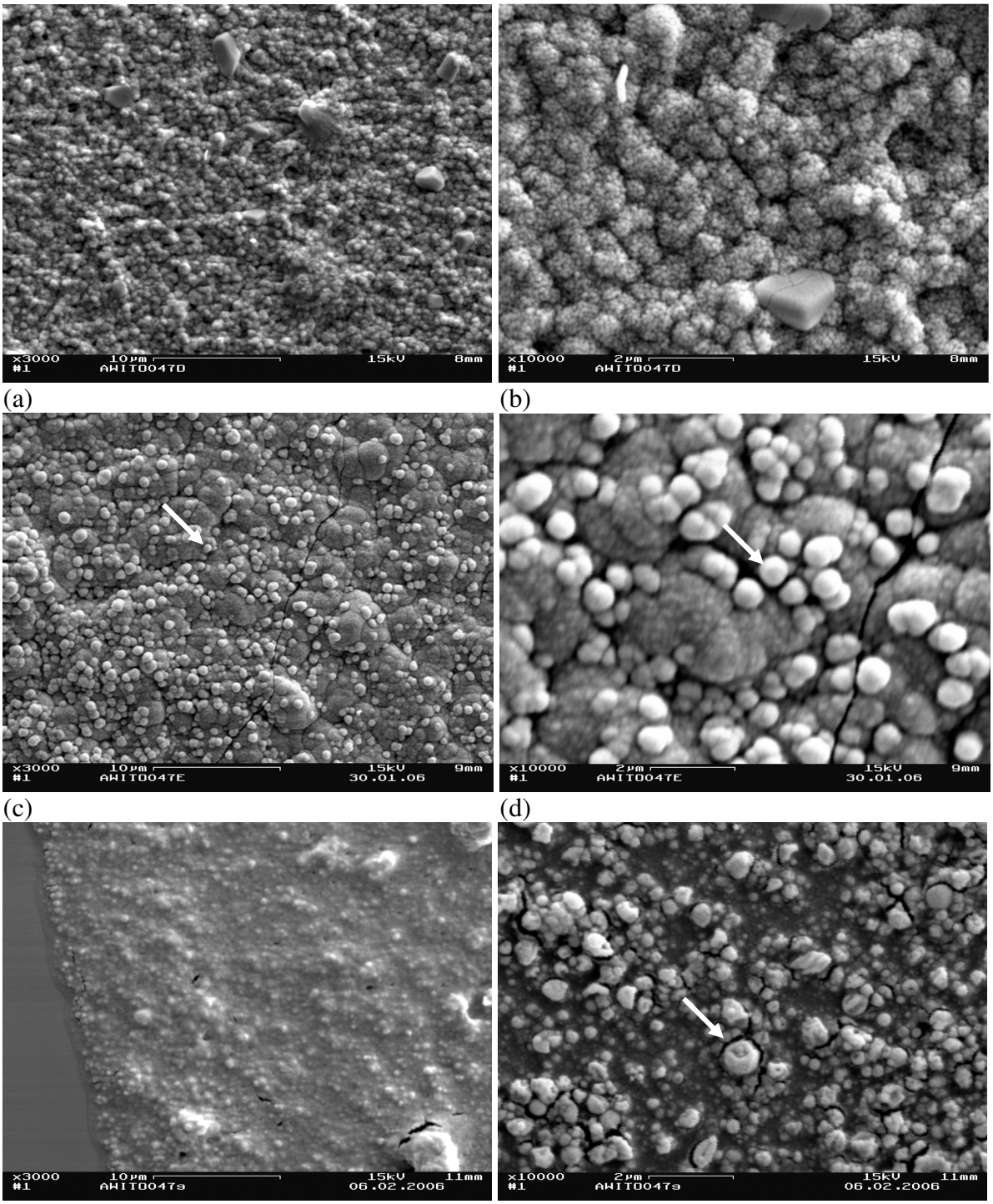


Abbildung 5.4.8. REM-Aufnahmen von ITO-Filmen welche aus Cyclohexan-Precursor-Dispersionen durch Tempern bei 800 °C hergestellt wurden (vgl. Tabelle 5.4.2, Eintrag 16). **(a)**-**(d)** hydrophiler Silizium-Wafer als Substrat; **(e)** und **(f)** hydrophobisierter Silizium-Wafer als Substrat). Die Temperdauer der Proben variiert zwischen 2 h ((**a**) und (**b**)), 24 h ((**c**) und (**d**)) und 4 h ((**e**) und (**f**)). Die Pfeile markieren einzelne SnO_2-Partikel auf den Filmen.

Die REM-Aufnahmen zeigen polykristalline, körnige Filme. Es ist zu erkennen, dass das Spreiten der Dispersionen auf den hydrophobisierten Substraten (vgl. Abb. 5.4.8 (a)-(d)) ausgeprägter ist als auf den unbehandelten, hydrophoben Substraten (vgl. Abb. 5.4.8 (e) und (f)). Die in den Abbildungen 5.4.8 (c), (d) und (f) gezeigten ITO-Filme weisen partikuläre Strukturen mit Größen von ca. 0.3-1 µm auf einem von diesen partikulären Strukturen abgetrennten Film auf (mit einem Pfeil im Bild angedeutet). Aufgrund der Tatsache, dass das Verhältnis zwischen Indium und Zinn relativ gering ist, mit anderen Worten dadurch, dass sehr viel Zinn in diesen Systemen vorhanden ist, ist anzunehmen, dass es sich bei diesen Partikeln hauptsächlich um Zinnoxid-Partikel handelt. Da lediglich 4-8 Atomprozent Zinn in Indiumoxid löslich[135] sind, ist es wahrscheinlich, dass das überschüssige Zinn eine extra Phase bildet und es zu einer Entmischung und Phasenseparation bei der Bildung des ITO-Filmes kommt. Die Temperdauer spielt für die Filmmorphologie eine große Rolle. Die Entmischung der SnO_2-Phase ist auf den nicht hydrophobisierten Substraten erst nach längerer Temperdauer ausgeprägt. Nach 2 h Tempern sind auf dem hydrophilen Substrat wurmartige Erhebungen auf grobkörnigeren, ca. 1 µm großen Partikeln zu erkennen. Nach 24 h Tempern sind diese Erhebungen jedoch verschwunden, und es haben sich ca. 800 nm große Zinnoxid-Partikel gebildet. Es ist anzunehmen, dass diese wurmartigen Erhebungen eine Vorstufe der Zinnoxid-Partikel darstellen und bei längerem Tempern verschmelzen. Der ITO-Film unter den Partikeln ist nach 24 h Tempern deutlich glatter als nach 2 h Tempern. Die 1 µm großen Partikel sind deutlich größer geworden und nur noch schwer abgrenzbar. Die Filmdicke auf den hydrophobisierten Substraten ist von vornherein geringer als bei den hydrophoben Substraten. Dies führt dazu, dass die Entmischung schon nach 2 h deutlich ausgeprägt ist. Dabei hat sich ein glatter ITO-Film gebildet, der jedoch, bevorzugt an den Stellen der Entmischung, Risse aufweist.

Um die Morphologie der in Abbildung 5.4.8 mit einem Pfeil markierten Zinnoxid-Partikel mit Zinnoxid-Partikeln bzw. Zinnoxid-Filmen zu vergleichen, wurde eine Precursor-Miniemulsionen hergestellt, welche lediglich Zinnchlorid enthielt. Diese Miniemulsion wurde benutzt, um Zinnoxid-Partikel bzw. Zinnoxid-Filme, gleich den oben gezeigten Filmen, darzustellen. Dies ist in Abbildung 5.4.9 gezeigt. Die Morphologie des reinen Zinnoxid-Films bzw. der Zinnoxid-Partikel ist der der in Abbildung 5.4.8 (f) gezeigten Zinnoxid-Partikel sehr ähnlich. Reine Indiumoxid-Filme konnten mit der hier vorgestellten Methode aufgrund einer Instabilität der Miniemulsionen mit reinem Indiumnitrat beim Trocknen nicht erhalten werden. Da die Filme vor der Untersuchung mittels REM mit einer 20 nm dicken Gold-Schicht besputtert wurden, konnte die genaue Zusammensetzung der Zinnoxid-Partikel durch

Elektronenstreuexperimente (EDX) nicht untersucht werden. Höhere Auflösungen der REM-Bilder, wie sie für eine EDX-Analyse notwendig gewesen wären, konnten ohne diesen Sputterprozess aufgrund von Oberflächenlaufladungen nicht erreicht werden.

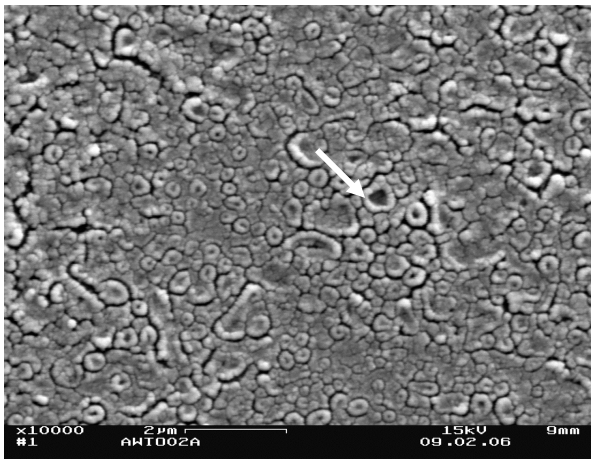


Abbildung 5.4.9. REM-Aufnahme eines SnO_2-Filmes auf hydrophobisiertem Silizium. Der Pfeil markiert eine Stelle ähnlicher Morphologie wie sie bei den ITO-Filmen gefunden wurde (vgl. Abb. 5.4.8 (f)).

Zur weiteren Charakterisierung der ITO-Filme wurden die Filme mittels AFM auf ihre Rauigkeit untersucht. Abbildung 5.4.10 zeigt ein AFM-Höhenbild eines ITO-Films, welcher aus einer Cyclohexan-Vorläufer-Dipersion nach dem Tempern erhalten wurde (vgl. Abbildung 5.4.7 (a) und (b)).

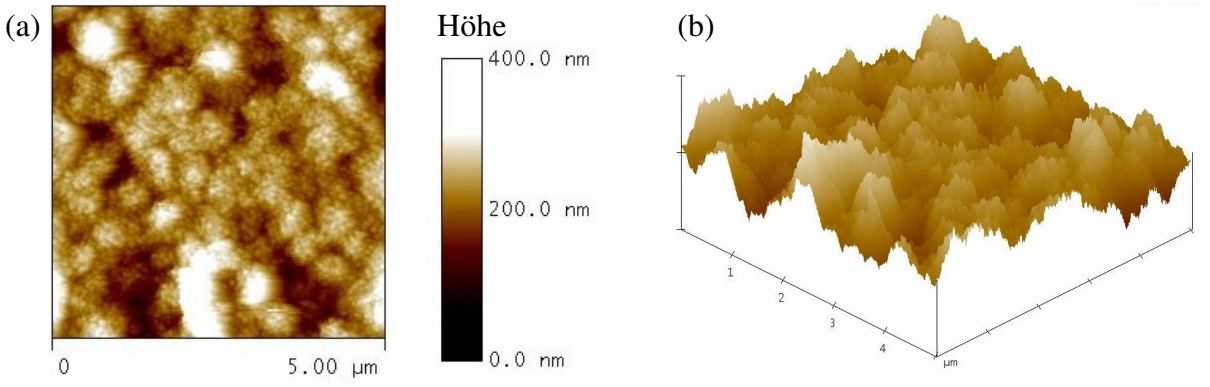


Abbildung 5.4.10. AFM-Höhenbild eines ITO-Films nach Tempern. **(a)** in der Aufsicht und **(b)** in der Seitenansicht (vgl. Abb. 5.4.8 (a) und (b)).

Die Rauigkeit einer Oberfläche kann mit dem so genannten RMS-Wert angegeben werden. Dabei handelt es sich um das quadratische Mittel der Rauigkeit einer Oberfläche (englisch *rms-roughness: root-mean-squared roughness*).

Wie auf dem AFM-Höhenbild zu erkennen ist, ist der ITO-Film mit einer Rauigkeit von 69 nm (RMS-Wert) relativ uneben. Auch scheinen die im REM beobachteten wurmartigen Erhebungen erkennbar zu sein. In Abbildung 5.4.11 ist zusätzlich noch eine Sektionsanalyse dieses ITO-Filmes gezeigt. Dabei ergibt sich eine Oberflächenrauigkeit entlang der Sektionslinie von 43 nm.

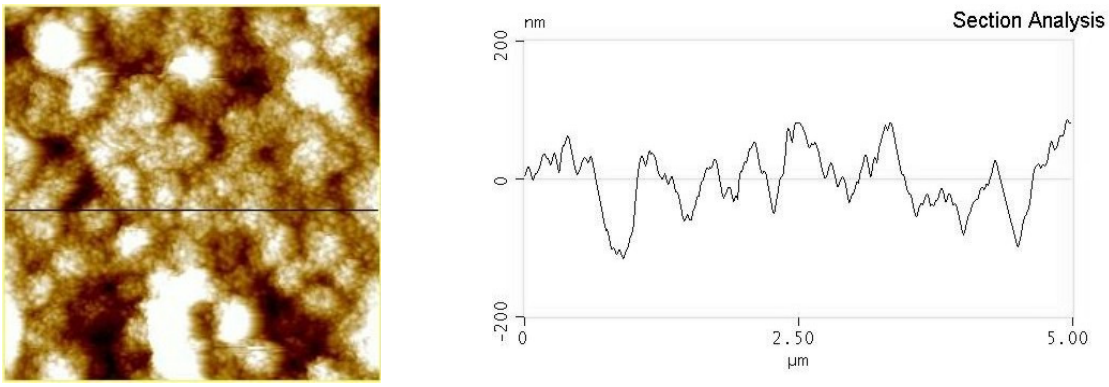


Abbildung 5.4.11. Sektionsanalyse eines AFM-Höhenbildes eines ITO-Filmes (vgl. Abbildung 5.4.10).

Die Oberfläche der ITO-Filme ist somit bisher nicht sehr glatt, kann, wie im folgenden gezeigt wird, jedoch durch die Variation einiger Parameter bei der Herstellung der Filme bedeutend verbessert werden.

5.4.4 Charakterisierung der ITO-Precursor-Miniemulsionen mit verschiedenen Indium-Zinn-Verhältnissen

Im nächsten Schritt wurden die Verhältnisse von Indium zu Zinn verändert und die Auswirkungen auf die Partikelmorphologie und die Filmbildung untersucht. Dabei wurde der Zinnanteil in den Dispersionen schrittweise gesenkt. Es wurden ITO-Precursor-Miniemulsionen dargestellt, deren Indium/Zinn-Verhältnis (Gewicht) bei 60/1, 25/1, 20/1 und 13/1 lag. Als kontinuierliche Phasen wurden hierbei wiederum Isopar M und Cyclohexan verwendet. Das Wasser in den Dispersionen wurde, wie oben beschrieben, entfernt. Eine Charakterisierung der Miniemulsionen ist in Tabelle 5.4.3 gezeigt. Der Wassergehalt der Dispersionen betrug nach dem Trocknen ca. 700 ppm. Die Bestimmung der Partikeldurchmesser erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung.

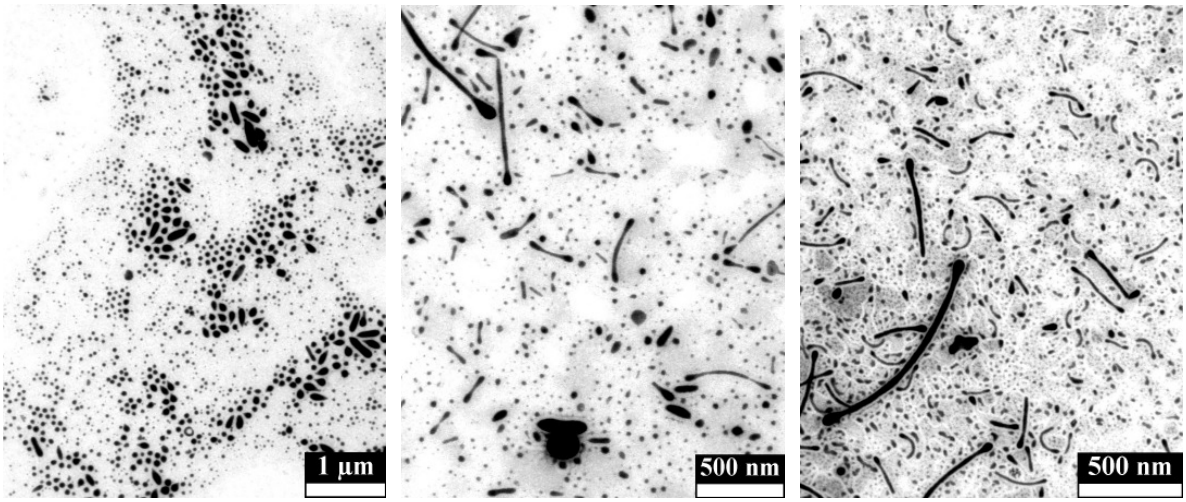
Tabelle 5.4.3. Zusammensetzung von "getrockneten" ITO-Precursor-Dispersionen mit einem Wassergehalt von 700 ppm, sowie unterschiedlichen In/Sn-Verhältnissen.

Probe	Kontinuierliche Phase	Tensidmenge* [%]	Partikelgröße** [nm]	Anteil disperser Phase* [%]	Verhältnis In/Sn [%]
21	Cyclohexan	10	140	20	25/1
19	Cyclohexan	10	150	20	20/1
20	Cyclohexan	10	160	20	13/1
24	Isopar M	10	120	10	60/1
22	Isopar M	20	150	10	25/1
23	Isopar M	20	120	10	13/1

* bei Herstellung, ** bei 700 ppm Wassergehalt.

Wurde Cyclohexan als kontinuierliche Phase verwendet, so wurden, bezüglich des Anteils an disperser Phase, ausschließlich 20 Gew%ige Dispersionen hergestellt, bei denen die Partikeldurchmesser bei gleich bleibender Tensidmenge mit der Erhöhung des Zinnanteils in der dispersen Phase von 140 nm auf 160 nm zunimmt (vgl. Proben 21, 19 und 20 in Tabelle 5.4.3). Wurde Isopar M als kontinuierliche Phase verwendet, so wurden, bezüglich des Anteils an disperser Phase, ausschließlich 10 Gew%ige Dispersionen dargestellt, bei denen die Partikeldurchmesser zwischen 120 und 150 nm lagen. Die mit dem DLS bestimmten Teilchengrößen der ITO-Precursor-Partikel in Cyclohexan und Isopar M sind somit vergleichbar groß.

Die Morphologie der Partikel wurde durch TEM-Aufnahmen untersucht. In Abbildung 5.4.12 sind TEM-Bilder von getrockneten ITO-Precursor-Partikeln mit unterschiedlichem In/Sn-Verhältnis, welche in Cyclohexan als kontinuierlicher Phase dargestellt wurden, gezeigt.



(a) (b) (c)

Abbildung 5.4.12. TEM-Aufnahmen von in Cyclohexan als kontinuierlicher Phase dargestellten ITO-Precursor-Partikeln mit unterschiedlichem In/Sn-Verhältnis. **(a)** In/Sn-Verhältnis: 13/1 (vgl. Eintrag 20 in Tabelle 5.4.3); **(b)** In/Sn-Verhältnis: 20/1 (vgl. Eintrag 19 in Tabelle 5.4.3); **(c)** In/Sn-Verhältnis: 25/1 (vgl. Eintrag 21 in Tabelle 5.4.3).

Betrachtet man die in Abbildung 5.4.12 ((a)-(c)) gezeigten ITO-Precursor-Partikel, welche in Cyclohexan als kontinuierlicher Phase dargestellt wurden, so fällt auf, dass die Morphologien der Partikel abhängig vom In/Sn-Verhältnis variiert. So weisen die Partikel mit einem relativ hohen Zinnanteil von ca. 8% (vgl. Abbildung 5.4.12 (a)) runde bis gestreckt ovale Formen mit einer Größe von ca. 100 nm auf. Wird der Zinnanteil auf 5% bzw. 4% erniedrigt (vgl. Abbildung 5.4.12 (b) und (c)), so sind die Partikel nicht mehr rundlich, sondern es bilden sich deutlich gestreckte, wurmartige Partikel, an deren Enden Verbreiterungen zu erkennen sind. Die Länge dieser gestreckten Partikel variiert von 50 nm bis zu 1 µm, während die Breite einige Nanometer nicht überschreitet. Die wurmartige Form dieser Partikel deutet auf eine zunehmende Kristallinität der Partikel mit dem Erniedrigen des Zinnanteils hin. Die Neigung zur Kristallisation der Partikel mit einer Erniedrigung des Zinnanteils wurde auch für ITO-Precursor-Partikel, welche in Isopar M als kontinuierlicher Phase hergestellt wurden, gefunden.

In Abbildung 5.4.13 ist eine TEM-Aufnahme von ITO-Precursor-Partikeln mit einem In/Sn-Verhältnis von 25/1 Gew%, welche in Isopar M als kontinuierlicher Phase dargestellt wurden, gezeigt.

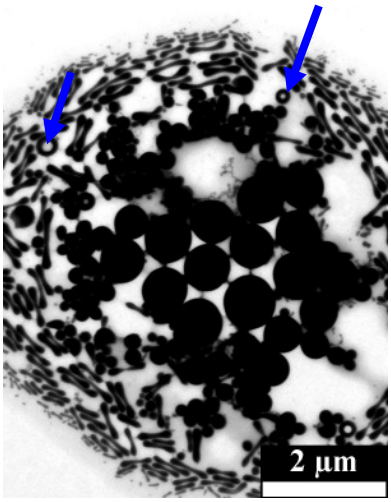


Abbildung 5.4.13. TEM-Aufnahme von in Isopar M als kontinuierlicher Phase dargestellten ITO-Precursor-Partikeln mit einem In/Sn-Verhältnis von 25/1 (vgl. Eintrag 22 in Tabelle 5.4.3). Die blauen Pfeile markieren hohle Partikel, welche den Übergang von amorph (runde Partikel) in kristallin (hantelförmige Partikel) darstellen.

Der Zinnanteil in den in Abbildung 5.4.13 gezeigten Partikeln beträgt ca. 4%. Die Morphologie der Partikel reicht von sphärisch mit einem Durchmesser von ca. 700 nm (in der Mitte der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.4.13) bis zu hantelförmigen Stäbchen mit einer Länge von ca. 500 nm und einer Breite von wenigen Nanometern. Die Enden dieser Partikel sind etwas verbreitert (am Rand der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.4.13). Die Morphologie dieser Partikel ist der in Abbildung 5.4.12 gezeigten (in Cyclohexan dargestellten Partikel) Morphologien sehr ähnlich. Zudem sind in Abbildung 5.4.13 noch sphärische, jedoch hohle Partikel zu erkennen (in Abbildung 5.4.13 mit einem Pfeil markiert). Diese Partikel stellen wahrscheinlich den Übergang der Partikel vom amorphen Zustand (sphärische Partikel) in den kristallinen Zustand (hantelförmige Partikel) dar. Die Kristallisation der Partikel wird sehr wahrscheinlich durch das Entfernen des Wassers aus den Partikeln eingeleitet. Die Frage, ob die Partikel bereits in Dispersion kristallisieren oder erst nach dem Aufbringen der Dispersion auf das TEM-Grid und dem anschließenden Trocknen an der Luft, lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig beantworten.

Um die Kristallinität der Partikel zu überprüfen, wurden WAXS-Messungen an getrockneten Precursor-Partikeln vorgenommen. Dazu wurde die organische Phase (Isopar M bzw. Cyclohexan) bei 80 °C verdampft und das erhaltene Pulver untersucht. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.4.14 gezeigt. Dabei sind keine spezifischen

Signale, die einem bestimmten Indium-Zinn-Salz zugeordnet werden können, in den Pulverdiffraktogrammen zu erkennen. Die genaue Zusammensetzung der Indium-Zinn-Precursor-Partikel ist somit nicht verifizierbar. Die im TEM beobachtete Morphologie der Partikel deutet dennoch auf kristalline Partikel hin.

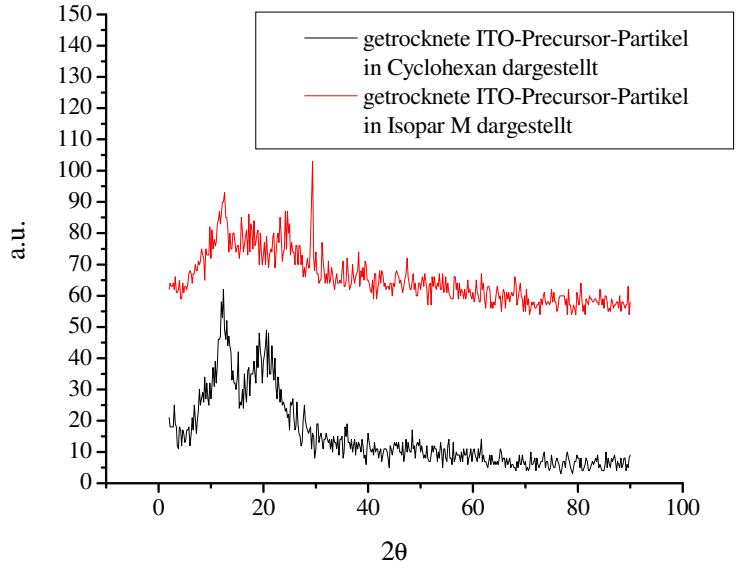


Abbildung 5.4.14. WAXS-Messungen an getrockneten ITO-Precursor-Partikeln mit niedrigem Zinngehalt. In Cyclohexan dargestellte Partikel mit einem In/Sn-Verhältnis von 25/1 (vgl. Eintrag 21 in Tabelle 5.4.3); in Isopar M dargestellte Partikel mit einem In/Sn-Verhältnis von 13/1 (vgl. Eintrag 23, in Tabelle 5.4.3).

Wie bereits erwähnt, ist es für die spätere Filmbildung von entscheidender Bedeutung dass die Partikel bzw. der Precursor-Partikel-Film amorph vorliegen. Aus diesem Grund wurden zur Filmbildung der ITO-Filme mit geringem Zinnanteil, trotz der Gefahr der Bläschenbildung durch das Verdampfen von Wasser beim Temperprozess, auf das Entfernen des Wassers aus den Dispersionen verzichtet und diese direkt nach dem Dispergieren auf die Bildung dünner ITO-Filme hin untersucht. In Tabelle 5.4.4 sind die hierfür verwendeten Dispersionen genauer charakterisiert.

Tabelle 5.4.4. Charakterisierung der ungetrockneten ITO-Precursor Dispersionen mit geringem Zinnanteil.

Probe	Kontinuierliche Phase	Tensidmenge [%]	Tröpfchen-durchmesser [nm]	Anteil disperse Phase [%]	Verhältnis In/Sn [%]
26	Cyclohexan	10	256	10	10/1
27	Cyclohexan	10	284	10	20/1

Die in Tabelle 5.4.4 charakterisierten Miniemulsionen wurden, wie bereits erwähnt, nicht getrocknet. Aus diesem Grund sind in Tabelle 5.4.4 keine Teilchendurchmesser, sondern Tröpfchengrößen angegeben. Die mit der dynamischen Lichtstreuung bestimmten Tröpfchendurchmesser liegen in einem Bereich von ca. 260-280 nm und sind somit unabhängig vom In/Sn-Verhältnis vergleichbar groß mit den Tröpfchendurchmessern der in Abschnitt 5.4.2 vorgestellten Precursor-Miniemulsionen mit einem In/Sn-Verhältnis von 7/3.

4.4.5. Filmbildung der ITO-Precursor-Partikel mit verschiedenen Indium-Zinn-Verhältnissen

ITO-Precursor-Filme wurden durch einfaches Auftropfen von einigen µl der Vorläufer-Miniemulsion mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase auf hydrophobisierten Silizium-Substraten und anschließendem Tempern bei 800 °C für 4 h hergestellt und mittels REM untersucht. In Abbildung 5.4.15 ist exemplarisch ein so erhaltener ITO-Precursor-Film gezeigt.

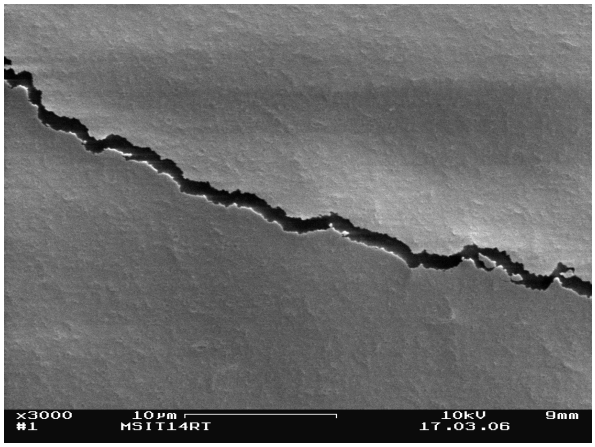


Abbildung 5.4.15. ITO-Precursor-Film (aus Cyclohexan als kontinuierlicher Phase) mit einem In/Sn-Verhältnis von 10/1 vor dem Tempern (vgl. Eintrag 26 in Tabelle 5.4.4).

Der Film ist sehr glatt, weist jedoch einen Riss in der Mitte auf, der allerdings erst durch die Untersuchung der Probe durch den Elektronenstrahl des REM entstanden ist. In Abbildung 5.4.16 sind REM-Aufnahmen von ITO-Filmen nach dem Tempern bei 800 °C, welche aus Cyclohexan dargestellt wurden, gezeigt.

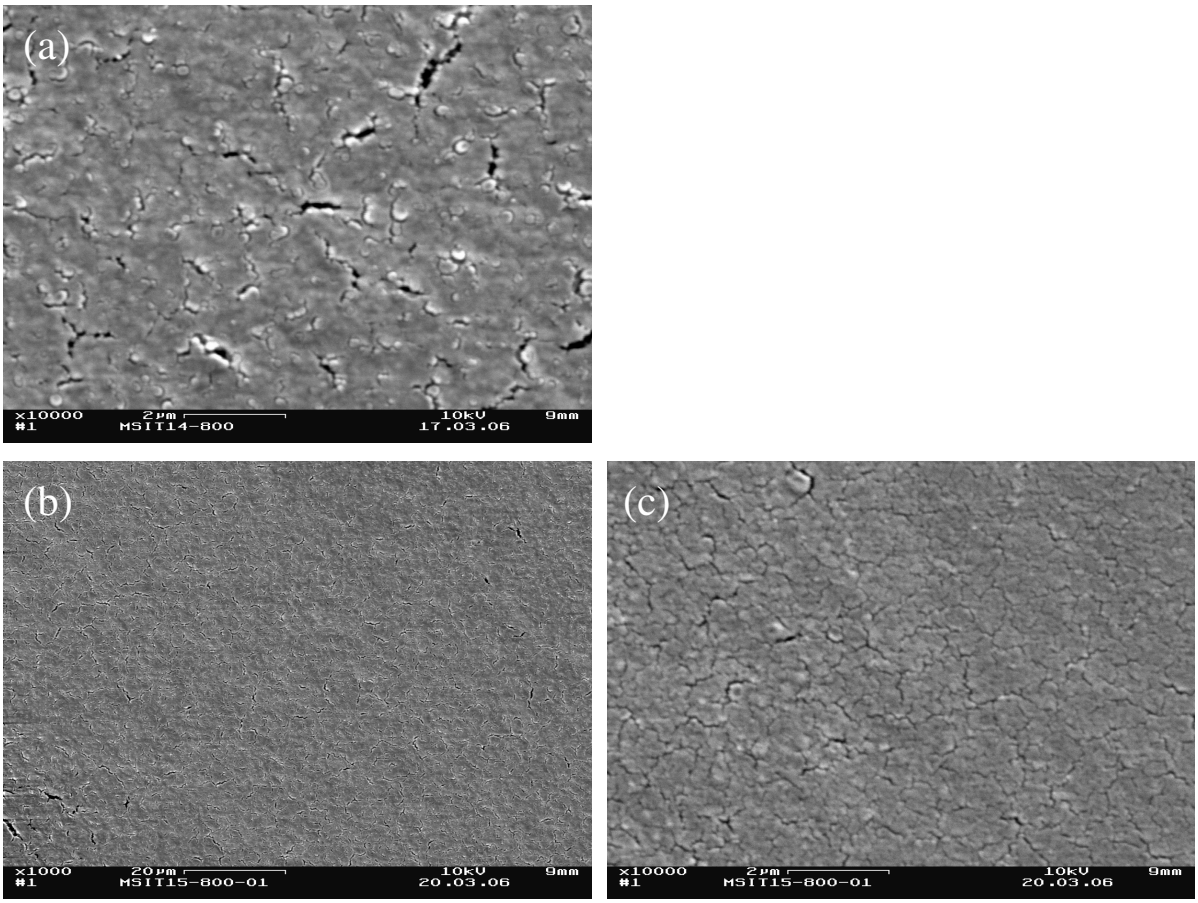


Abbildung 5.4.16. REM-Aufnahmen von ITO-Filmen mit geringem Zinnanteil aus „ungetrockneten“ Dispersionen erhalten; **(a)** ITO-Film mit einem In/Sn-Verhältnis von 10/1 (vgl. Eintrag 26 in Tabelle 5.4.4, sowie Abbildung 5.4.15); **(b)**, **(c)** ITO-Film mit einem In/Sn-Verhältnis von 20/1 (vgl. Eintrag 27 in Tabelle 5.4.4).

Die in Abbildung 5.4.16 gezeigten ITO-Filme (aus Cyclohexan-Precursor-Miniemulsionen dargestellt) mit einem geringen In/Sn-Verhältnis sind deutlich glatter als die in Abbildung 5.4.8 gezeigten ITO-Filme mit höherem Zinnanteil. Eine Entmischung und Phasenseparation wird hier nicht beobachtet. Ein geringerer Zinnanteil erweist sich für die Filmbildung in Bezug auf Homogenität von Vorteil. So sind die in Abbildung 5.4.16 (b) und (c) gezeigten Filme mit einem Zinnanteil von ca. 5% deutlich homogener als der in Abbildung 5.4.16 (a) gezeigte ITO-Film dessen Zinnanteil bei ca. 10% liegt.

Auch die ITO-Filme mit einem geringen Zinnanteil wurden mittels AFM-Messungen auf ihre Oberflächenrauigkeit untersucht. In Abbildung 5.4.17 sind AFM-Höhenbilder eines ITO-Filmes mit geringem Zinnanteil gezeigt (vgl. Abb. 5.4.16 (a))

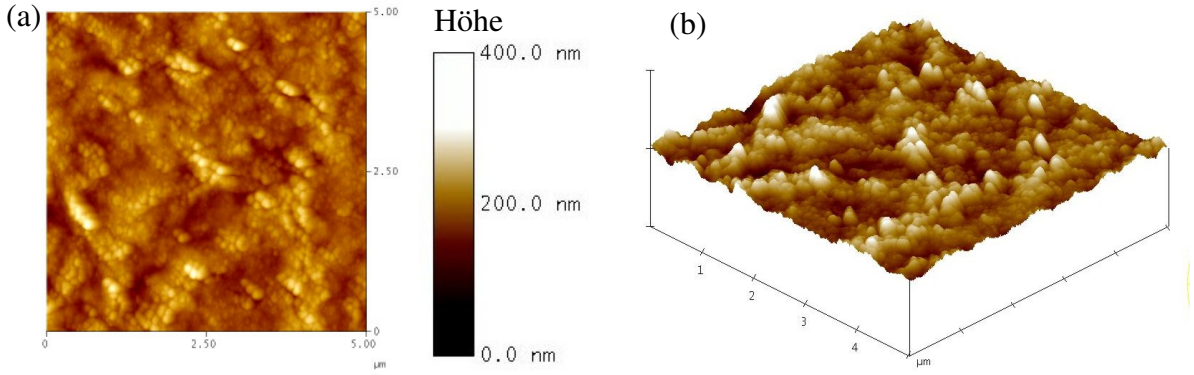


Abbildung 5.4.17. AFM-Höhenbild eines ITO-Films mit geringem Zinnanteil (ca. 10%) nach dem Tempern **(a)** in der Aufsicht und **(b)** in der Seitenansicht (vgl. Abbildung 5.4.16 (a)).

Die Berechnung der Rauigkeit des ITO-Filmes, welcher in Abbildung 5.4.17 gezeigt ist, ergab einen RMS-Wert (quadratische Rauigkeit) von 17 nm, welcher im Vergleich mit den ITO-Filmen mit relativ hohem Anteil an Zinn, welche einen RMS-Wert von 69 nm aufwiesen (vgl. Abschnitt 5.4.3), um den Faktor 4 glatter ist.
In Abbildung 5.4.18 ist zusätzlich eine Sektionsanalyse des AFM-Höhenbildes aus Abbildung 5.4.17 gezeigt. Diese ergab eine Oberflächenrauigkeit von 7 nm, welche sogar um den Faktor 6 glatter ist als die Sektionsanalyse der ITO-Filme mit hohem Zinnanteil.

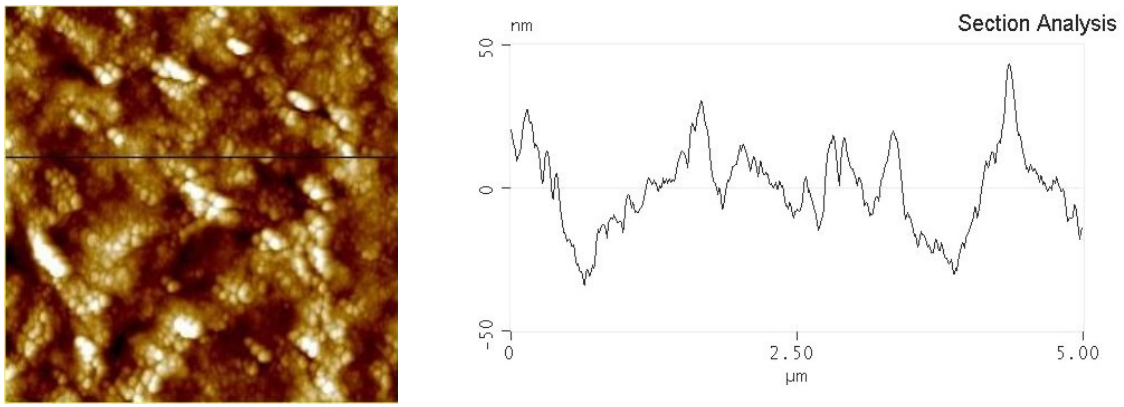


Abbildung 5.4.18. Sektionsanalyse eines AFM-Höhenbildes eines ITO-Filmes mit geringem Zinnanteil (vgl. Abb. 5.4.16 (a) und Abb. 5.4.17).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Miniemulsionstechnik eine einfache, kostengünstige und reproduzierbare Methode zur Darstellung von Indium-Zinn-Oxid-Filmen unterschiedlicher Zusammensetzung liefert. Dabei werden in einem „Dispergierungsprozess“ Indium- und Zinnsalze in organischen Lösungsmitteln dispergiert. Dies liefert amorphe Precursor-Nanopartikel, deren Größen durch den Tensidgehalt in der Dispersion eingestellt werden können. Durch das Aufbringen (z.B. durch Spin-coating) dieser Precursor-Dispersionen auf geeignete Substrate lassen sich amorphe Precursor-Filme herstellen, welche durch Tempern bei ca. 800 °C in die eigentlichen dünnen, kristallinen ITO-Filme umgewandelt werden. Da der in Indiumoxid lösliche Anteil an Zinn (feste Lösung) bei ca. 6-8 Atomprozent liegt, sind ITO-Filme mit höheren Zinnanteilen in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit deutlich rauer, denn dabei bilden sich wahrscheinlich separate Zinnoxid-Phasen aus, welche von dem eigentlichen ITO-Film separiert vorliegen. Wird der Anteil an Zinn jedoch gering gehalten, so sind homogene und glatte ITO-Filme herstellbar.

6. Zusammenfassung

6.1 Zusammenfassung (deutsch)

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Themengebiete bearbeitet, welche sich mit Kristallisationsphänomenen, sowie der Herstellung dünner anorganischer Filme mittels der Miniemulsionstechnik beschäftigen. Dabei wurden die Einflüsse von unterschiedlichen kontinuierlichen Phasen, sowie der Einfluss des Tensids auf die Kristallisation von kleinen Tröpfchen in Miniemulsion untersucht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass zur Bildung kristalliner homogener ITO-Filme die Kristallisation von ITO-Vorläufer-Partikeln in Miniemulsion unterdrückt werden kann, damit die Kristallisation erst bei der Umwandlung von dünnen, amorphen ITO-Vorläufer-Filmen in kristalline ITO-Filme stattfindet.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Miniemulsionstechnik eine Methode liefert, welche als Modellsystem für wässrige Aerosole dienen kann. Dabei wurde festgestellt, dass die Kristallisation wässriger Tröpfchen in inversen Miniemulsionen, im Gegensatz zu der Kristallisation von in direkten Miniemulsionen fein verteilten Stoffen, nicht nur von der Tröpfchengröße, sondern zusätzlich von der Menge an eingesetztem Tensid abhängt. Dabei ergab sich eine auf den ersten Blick erstaunliche Abhängigkeit der Kristallisation, dass das Tensid nicht als heterogener Keim fungiert und damit die Kristallisationstemperaturen zu höheren Werten verschoben werden, sondern, dass das Tensid kristallisationsinhibierend wirkt und die Kristallisationstemperaturen wässriger Ammoniumsulfattröpfchen zu tieferen Werten verschoben werden. Um dieses Phänomen beschreiben zu können, wurde ein neues Modell zur Stabilisierung von wässrigen Tröpfchen in Miniemulsion durch ein blockcopolymeres Tensid entwickelt. Die Ursache für die Verschiebung der Kristallisationstemperaturen mit einer Erhöhung der Tensidkonzentration liegt darin, dass sich der hydrophile Teil des Polymers in den wässrigen Tröpfchen löst, der hydrophobe Teil jedoch in der umgebenden Ölphase verbleibt. Der Grad der Streckung des Blockcopolymers nimmt dabei mit steigender Tensidkonzentration auf der Tröpfchenoberfläche zu, wodurch das Tensid weiter in das Tröpfchen hineinragt. Es entsteht eine Art Schale, deren Dicke mit steigender Tensidkonzentration zunimmt. Diese mit Tensid durchdrungene Schale kristallisiert aufgrund der kristallisationsinhibierenden Wirkung des Tensids nicht. Dadurch nimmt die effektive Größe des wässrigen Tröpfchens, welches vom Tensid unbeeinflusst ist, mit einer Erhöhung der Tensidkonzentration in der Miniemulsion ab, und die Kristallisationstemperatur dieses „unbeeinflussten“ Tröpfchens verschiebt sich gemäß dem CAHN-HILLIARD-Mechanismus, wonach mit kleiner werdenden Tröpfchen die Kristallisation zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Wird nun diese Schale berücksichtigt, so können direkte Rückschlüsse auf die Kristallisation von wässrigen Tröpfchen, abhängig allein von der Tröpfchengröße und chemischen Zusammensetzung des Tröpfchens getroffen werden. Dies entspricht der Situation von Tröpfchen in Aerosolen wie z.B. in Cirruswolken, welche nicht mit einem Tensid stabilisiert sind. Damit ist die Miniemulsionstechnik als Modellsystem für Aerosole geeignet und kann zur Erforschung der Wolkenbildung einen wichtigen Beitrag leisten.

Durch hohe Grenzflächen-zu-Volumen Verhältnisse sowie durch die Beschränktheit auf die Dimension von Nano-Tröpfchen in Miniemulsionen können Stoffe in völlig anderen Kristallstrukturen als in Bulk-Phase kristallisieren. Wie sich im Rahmen dieser Arbeit gezeigt hat, gibt es einen weiteren Parameter, durch welchen die Kristallisation von Tröpfchen in Emulsion beeinflusst werden kann: Die umgebende Phase der Tröpfchen. Ionische Flüssigkeiten wie einige N-Alkyl-methylimidazolium-Salze weisen eine gewisse Neigung zur Strukturbildung in flüssiger Phase, wie z.B. zur Bildung flüssigkristalliner Phasen, auf. In dieser Arbeit wurde eine ionische Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat) bezüglich ihrer für die Emulgierung wichtigen Eigenschaften wie Ober- und Grenzflächenspannungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass das [EMI]BF_4 im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln ein anderes Verhalten aufweist. So konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenspannung des [EMI]BF_4 äußerst sensitiv auf mechanische Beanspruchung (z.B. einfaches Rühren) und die Grenzflächenspannung zwischen [EMI]BF_4 und Hexadekan äußerst sensitiv auf Temperaturschwankungen reagieren. DSC-Untersuchungen der Kristallisation von in [EMI]BF_4 dispergiertem Tetracosan zeigten deutliche Unterschiede zu in Wasser dispergiertem Tetracosan. Dies deutet auf die Ausbildung anderer Strukturen von in [EMI]BF_4 emulgiertem Tetracosan als in Wasser emulgiertem Tetracosan hin. Kristallisationsprozesse spielen auch für die Darstellung anorganischer Nanopartikel, wie zum Beispiel von Gold-Nanopartikeln, eine Rolle.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Miniemulsionstechnik zur Darstellung von hydrophoben Gold-Nanopartikeln in organischen Phasen geeignet ist. Durch die Reduktion von in organischen Lösungsmitteln (Isopar M, Toluol, n-Pentan und Cyclohexan) emulgierter Goldsäure ($HAuCl_4$) konnten Gold-Nanopartikel verschiedener Größen und Morphologien dargestellt werden. Die Morphologien konnten gezielt durch geeignete Wahl der Parameter wie z.B. verwendetes Lösungsmittel oder Reduktionsmittel eingestellt werden. Dabei wurden erstmals annähernd sphärische Gold-Nanopartikel in organischer Phase mit einer Größe von bis zu 70 nm erhalten. Die Feststoffgehalte der dargestellten Dispersionen lagen mit ca. 3% weit über den bei Gold-Nanopartikel

Dispersionen sonst üblichen Feststoffgehalten von ca. 1%. Des Weiteren konnte ein außergewöhnliches Temperverhalten der Gold-Nanopartikel beobachtet werden. Durch das Aufbringen einiger µl der Gold-Dispersionen auf geeignete Oberflächen wie z.B. Glimmer wurden Gold-Nanopartikel-Filme erhalten welche durch Tempern bei 650 °C in metallische Gold-Filme umgewandelt werden konnten. Die Bildung eines metallischen Gold-Filmes bei 650 °C, d.h. weit vom eigentlichen Schmelzpunkt von Gold, von 1064 °C, entfernt, stellt eine Alternative zu den sonst üblichen Herstellungsverfahren von Gold-Filmen, wie z.B. Sputtertechniken dar.

Die Bildung von homogenen anorganischen Filmen mittels Miniemulsionstechnik ist nicht nur auf die Bildung von metallischen Gold-Filmen beschränkt. So wurde in dieser Arbeit die Bildung von dünnen Indium-Zinn-Oxid Filmen durch Tempern von zunächst amorphen Precursor-Nanopartikel-Filmen beschrieben. Die Darstellung der Precursor-Nanopartikel erfolgte durch Dispergieren von Indium/Zinn-Salzen in organischen Phasen wie Cyclohexan oder Isopar M. Die Größe dieser Precursor-Partikel konnte durch die Menge an verwendetem Tensid eingestellt werden. Auch das Verhältnis von Indium zu Zinn konnte beliebig variiert werden. Die Umwandlung der amorphen Precursor-Nanopartikel-Filme in die kristallinen ITO-Filme erfolgte bei ca. 550 °C. Um sicherzustellen, dass die Umwandlung vollständig ablief, wurden die dargestellten ITO-Filme jedoch bei etwas höheren Temperaturen von 800 °C getempert. Abhängig vom Verhältnis von Indium zu Zinn unterscheiden sich die ITO-Filme deutlich in ihrer Homogenität und Oberflächenrauhigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Verhältnissen von Indium zu Zinn (70/30) sehr raue ITO-Filme erzeugt werden. Da Zinn nur bis ca. 6-8 Atomprozent in Indiumoxid lösbar ist, d.h. ein Mischkristall nur bis zu diesem Zinnanteil stabil ist, wurde angenommen, dass die beobachteten Inhomogenitäten an der Bildung separater Zinnoxid-Phasen liegen. Wurde der Zinnanteil in den Filmen so gewählt, dass diese 6-8 Atomprozent Zinn nicht überschritten wurden, wurden deutlich glättere und homogenere ITO-Filme erhalten.

Abschließend lässt sich sagen, dass diese Arbeit neue Einblicke in Kristallisationsprozesse von Nanopartikeln erlaubt. Die Kristallisation von Nanopartikeln ist dabei nicht nur von rein akademischem Interesse. Sie träg auch zu einem besseren Verständnis der Bildung von Wolken bei, welche nicht nur für das aktuelle Wetter, sondern auch für das Klima der Erde wichtig sind. Auch lassen sich durch gezielte Beeinflussung und Steuerung der Kristallisation in Miniemulsion Materialien mit neuen Eigenschaften darstellen. Für die Industrie von bedeutendem Interesse ist die Entwicklung neuer Verfahren zur Bildung homogener, anorganischer Schichten, wobei mit Indium-Zinn-Oxid als halbleitendem transparentem

Material ein System untersucht wurde, welches schon heute eine Vielzahl praktischer Anwendungen findet.

6.2 Summary

In this work, four different topics concerning crystallization phenomena in miniemulsions and the production of thin inorganic films from nanoparticles on surfaces were discussed. Therefore not only the influences of the continuous phase but also the influences of surfactants on the crystallization in miniemulsion were investigated. For the formation of homogenous crystalline ITO-films, the crystallization of dispersed ITO-precursor particles had to be suppressed so that the crystallization sets in when ITO-precursor particle films are annealed and form the ITO-films.

It could be shown that the miniemulsion technique offers a method which can work as a model system for aqueous aerosols. Aqueous ammonium sulphate droplets of defined sizes were prepared via the miniemulsion technique and the crystallization of these droplets was investigated via DSC measurements. It was found that unlike the crystallization of droplets in direct (O/W) miniemulsions, the crystallization in inverse (W/O) miniemulsions is dependant not only on the droplet size but also on the concentration of the polymeric surfactant in the dispersions. The role of surfactant on a droplet surface was not yet clear. It was assumed that it could act as nucleus on the surface of a droplet and therefore induce heterogeneous nucleation. This should lead to higher values of the crystallization temperatures as it would be the case if the crystallization is induced by homogeneous nucleation. However, the crystallization is influenced in this way that with increasing the amount of the blockcopolymeric surfactant P(B/E-EO) in the emulsions (without changing the droplet sizes), the crystallization temperature of aqueous ammonium sulphate droplets is shifted to lower values. This means that the surfactant acts as a crystallization inhibitor. To describe this phenomenon, a new model for the stabilization of aqueous ammonium sulphate droplets in inverse miniemulsions using a polymeric surfactant was introduced. It was found that a core-shell model is suitable to describe the observed DSC-results. The hydrophilic part of the blockcopolymeric surfactant is dissolved in the droplet creating a shell which is influenced by the surfactant and does not crystallize anymore because of the colligative properties of the surfactant dissolved in this shell. With increasing the amount of surfactant the polymer chains are more elongated and therefore the size of the shell is increased. The effective size of the uninfluenced droplet core is dependant on the amount of surfactant. According to the CAHN-HILLIARD-mechanism, the crystallization temperatures are dependant on the droplet size: the smaller the droplets are, the higher is the degree of undercooling necessary to induce the crystallization.

If this shell is taken in account, it is possible to investigate the size-dependant crystallization of aqueous droplets of different compositions in miniemulsions and to draw conclusions to the crystallization of aqueous aerosols (which are not stabilized by a surfactant) as they exist in clouds.

Due to the high surface to volume ratios and the restriction to the dimensions in nanometer sized droplets, materials can be driven to crystallize in other crystal structures as it would be the case in normal bulk-phase. In this work, it could be shown that the crystallization of the droplets in miniemulsions is also dependant on the surrounding continuous phase leading to new structures and materials. Ionic liquids like N-alkyl-methylimidazolium based salts tend to the formation of structures inside the liquid phase. In this work, 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ([EMI]BF_4) was investigated regarding the for the emulsification important properties like the surface- and interfacial tensions. Compared to common solvents the [EMI]BF_4 exhibits an astonishing behaviour. It could be shown that the surface tension of the [EMI]BF_4 is sensitive to mechanical stress (e.g. stirring) and the interfacial tension between [EMI]BF_4 and hexadecane is extremely sensible to temperaturechanges. First DSC measurements of tetracosane emulsified in [EMI]BF_4 exhibited conspicuous differences to tetracosane dispersed in water. This leads to the assumption that different structures compared to bulk-tetracosane and tetracosane dispersed in water can be achieved in miniemulsion with [EMI]BF_4 as continuous phase. Crystallization processes are also very important for the production of inorganic nanoparticles, e.g. gold nanoparticles, in miniemulsions.

In another part of this work it could be shown that the miniemulsion technique is suitable to produce hydrophobic gold nanoparticles dispersed in organic solvents. By reducing auric acid ($HAuCl_4$) which is dispersed in organic solvents (Isopar M, cyclohexane, toluene, n-pentane) gold-nanoparticles of different sizes and morphologies can be produced. The morphologies of the gold-nanoparticles can be well directed by adjusting parameters like the reducing agent (hydrazine hydrate, citric acid) or the organic solvent used as continuous phase. For the first time, almost round-shaped gold nanoparticles with a size of nearly 70 nm could be produced in organic phases without the use of a phase-transfer agent. The solid contents of the dispersion (up to 3%) is rather high compared to the solid contents of gold nanoparticles dispersions (~ 1%) produced by other methods than the miniemulsion technique. Also an intriguing temperature behaviour of the gold-nanoparticles was found. If a layer of gold nanoparticles on mica-substrates is annealed at 650 °C, far below the melting temperature of bulk-gold (1064 °C), the particles loose their identity and melt together. This offers the possibility to produce thin metallic films from gold dispersions at relatively mild conditions

and presents an alternative to the sputter-techniques normally used for the formation of metallic gold-films.

The formation of homogenous inorganic films via miniemulsion technique is not only limited to the formation of metallic gold-films. It was found that thin indium-tin-oxide films (ITO-films) can be produced by annealing thin films of precursor nanoparticles consisted of indium-tin salt nanoparticles. The precursor nanoparticles were prepared by miniemulsification of indium-tin salts dissolved in aqueous HCl (0.1 M) in organic solvents like cyclohexane or Isopar M. The sizes of the precursor nanoparticles could be well adjusted by varying the amount of surfactant used for the stabilization of the nanoparticle dispersion. The ratios of indium to tin could also easily be adjusted by varying the amounts of indium and tin salts dissolved in the dispersed phase. The precursor films were produced by spin coating the precursor dispersions on appropriate substrates like e.g. silicon. The conversion temperature of the precursor films to the ITO-films was found to be ~550 °C. To ensure the conversion the films prepared in this work were annealed at 800 °C. Dependant on the ratios of indium to tin in the precursor-nanoparticles, the obtained films differ in their homogeneity and roughness. Only 6-8 % tin are soluble in In_2O_3 forming solid solutions. This is why higher amounts of tin in the films lead to phase separation and inhomogeneities leading to an increase of the film roughness. Using lower amounts of tin, homogenous and relatively smooth ITO-films could be produced.

Recapitulatory, this work provides a new insight into the crystallization processes of nanoparticles in inverse miniemulsions. The crystallization of nanoparticles is not only of academic interest. Also a better understanding of the formation of clouds, not only responsible for the actual weather, but also important for earth´s climate can now be investigated using the miniemulsion technique. The properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as new continuous phase for miniemulsions were investigated and first experiments using this ionic liquid point to the possibility that new structures of tetracosane nanoparticles can be produced by using $[EMI]BF_4$ as continuous phase in tetracosane-miniemulsions.

Not only the well directed formation of inorganic nanoparticles of different shapes but also the formation of homogenous inorganic or metallic films is of high industrial interest. It could be shown that the miniemulsion technique offers a new route to produce gold and ITO films.

7. Anhang

7.1 Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
AFM	Atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
[BMI]	Butyl-methylimidazolium
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DSC	Dynamische Differenzialkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
[EMI]	Ethyl-methylimidazolium
IL	Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LM	Lichtmikroskop
MRT	Magnetresonanztomographie
NMR	Nuclear magnetic resonance
[OMI]	Octyl-methylimidazolium
O/W	Öl in Wasser
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SDS	Natrium-Dodecylsulfat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
US	Ultraschall
WAXS	Wide angle X-ray scattering (Röntgen Weitwinkelstreuung)
W/O	Wasser in Öl

7.2 Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
γ	Grenzflächenspannung	mN/m
P_L	LAPLACE-Druck	N/m
r	Radius	nm
Π	osmotischer Druck	
R	allgemeine Gaskonstante (8.31)	J/Kmol
T	Temperatur	°C
G	freie Enthalpie	J
v	molares Volumen	l/mol
k_B	BOLTZMANN-Konstante ($1.381*10^{-23}$)	J/K
J	Keimbildungsgeschwindigkeit	
U	Kristallwachstumsgeschwindigkeit	
h	PLANKsche Konstante ($6.626*10^{-34}$)	Js
θ	Benetzungswinkel	°
Γ	Halbwertsbreite	
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
t	Zeit	s
q	Streulichtvektor	
η	Viskosität	ms/m^2
β	Heizrate	K/s
P	Heizleistung	
C	Wärmekapazität	J/Kmol
H	Enthalpie	J

7.3 Chemikalien

Chemikalie	**Herkunft, Reinheit**
1-Brombutan	Merck, 98 %
1-Bromethan	Merck, 99 %
1-Bromoctan	Merck, 98 %
Cyclohexan	Merck, ~ 99 %
HCl (0.1 M)	Merck, Abweichung 0.02 %
$HAuCl_4*3H_2O$	Hydrogen-tetrachloroaurat(III)trihydrat, Sigma-Aldrich, ~ 99,9 %
Isopar M	Caldic Deutschland, technisches Produkt Kohlenwasserstoff
$In(NO_3)_3*H_2O$	Indium(III)nitrat, Alfa Aesar, 99.99 %
1- Methylimidazol	Merck, 99 %
$NaBF_4$	Natrium-tetrafluoroborat, Aldrich, 98 %
$Na(PF_6)$	Natrium-hexafluorophosphat, Aldrich, 98 %
$N_2H_4*H_2O$	Hydrazin-hydrat, Merck, ~ 100 %
$(NH_4)_2SO_4$	Ammoniumsulfat, Fluka ~ 99 %
n-Pentan	Merck, ~ 99 %
$SnCl_4$	Zinn(IV)chlorid, Alfa Aesar , 99.99 %
Tensid: Lutensol AT 50	BASF, technisches Produkt
Tensid: P(B/E-EO)	Geschenk von H. Schlaad[136]
Toluol	Merck, ~ 98 %
Zitronensäure	Merck, ~ 99 %

8. Literatur

(1) Turner, J. L.; Pan, D.; Plummer, R.; Chen, Z.; Whittaker, A. K.; Wooley, K. L., Synthesis of Gadolinium-Labeled Shell-Crosslinked Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1248-1254.
(2) Caravan, P.; Ellison, J. J.; McMurry, T. J.; Lauffer, R. B., Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chem. Rev.* 1999, 99, 2293-2352.
(3) Hilger, I.; Hergt, R.; Kaiser, W. A., Use of magnetic nanoparticle heating in the treatment of breast cancer. *Proc.-Nanobiotechnol.* 2005, 152, 33-39.
(4) Hilger, I.; Andra, W.; Hergt, R.; Hiergeist, R.; Schubert, H.; Kaiser, W. A., Electromagnetic Heating of Breast Tumors in Interventional Radiology: In Vitro and in Vivo Studies in Human Cadavers and Mice. *Radiology* 2001, 218, 570-575.
(5) Daniel, M. C.; Astruc, D., Gold Nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004, 104 No1, 293-346.
(6) Liou, K. N., Influence of cirrus clouds on weather and climate processes: a global perspective. *Mon. Weather Rev.* 1986, 114, 1167-1199.
(7) Ramanathan, V.; Pitcher, E. J.; Malone, R. C.; Blackman, L. J., The Response of a Spectral General Circulation Model to Refinements in Radiative Processes. *J. Atmos. Sci.* 1983, 40, 605-630.
(8) Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R., *Dispersionen und Emulsionen*. ed.; Steinkopf: Darmstadt, 1997; 'Vol.' p 1-4.
(9) Attwood, D.; Florence, A. T., *Surfactant Systems-Their chemistry, pharmacy and biology*. ed.; Chapman and Hall: London, 1980; 'Vol.' 11, p.
(10) Ruckenstein, E.; Krishnan, R., Effect of Electrolytes and Mixtures of Surfactants on the Oil-Water Interfacial Tension and Their Role in Formation of Microemulsions. *J. Colloid Interf. sci.* 1980, 76, 201-210.
(11) Mason, T. G.; Bibette, J., Shear Rupturing of Droplets in Complex Fluids. *Langmuir* 1997, 13, 4600-4613.
(12) Taleyarkhan, R. P.; West, C. D.; Cho, J. S.; R. T. Lahey, J.; Nigmatulin, R. I.; Block, R. C., Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation. *Science* 2002, 295, 1868-1873.
(13) Brösel, S.; Schubert, H., Investigations on the role of surfactants in mechanical emulsification using a high pressure homogenizer with an orifice valva. *Chem. Eng. Process.* 1999, 38, 533-540.
(14) Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization. *Macromolecules* 1999, 32, 2679-2683.
(15) Landfester, K., Recent developments in miniemulsions - formation and stability mechanisms. *Macromol. Symp.* 2000, 150, 171-178.
(16) Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M., Miniemulsion polymerization: applications and new materials. *Macromol. Symp.* 2000, 151, 549-555.
(17) Ostwald, W. Z., *Phys. Chem.* 1901, 37, 385.
(18) Fontenot, K.; Schork, F. J., Batch polymerization of methyl methacrylate in mini/macroemulsions. *J. Appl. Polym. Sci* 1993, 49, 633-655.
(19) Landfester, K.; Bechthold, N.; Förster, S.; Antonietti, M., Evidence for the preservation of the particle identity in miniemulsion polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 81-84.

(20) Postel, M.; Riess, J. G.; Weers, J. G., Fluorocarbon Emulsions-The Stability Issue. *Artif. Cells Blood Substit. Immob. Biotechnol.* 1994, 22, 991-1005.
(21) Lowe, K. C., *Artif. Cells Blood Substit. Immob. Biotechnol.* 2000, 28, 25.
(22) Landfester, K.; Willert, M.; Antonietti, M., Preparation of Polymer Particles in Nonaqueous Direct and Inverse Miniemulsions. *Macromolecules* 2000, 33, 2370-2376.
(23) Kleber, W.; Bautsch, H. J.; Bohm, J., *Einführung in die Kristallographie*. ed.; Verlag Technik Berlin: Berlin, 1998; 'Vol.' 18, p 199-204.
(24) Fahrenheit, D. B., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 1724, 39, 78.
(25) Kelton, K. F., Crystal Nucleations in Liquids and Glasses. *Solid State Phys.* 1991, 45, 75-177.
(26) Gibbs, J. W., *Trans. Connect. Acad.* 1876, 3, 108.
(27) Volmer, M.; Weber, A., Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem.* 1926, 119, 277-300.
(28) Becker, R.; Döring, W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* 1935, 24, 719-752.
(29) Turnbull, D., Kinetics of Heterogeneous Nucleation. *Journal of Chemical Physics* 1950, 18, 198-203.
(30) Markov, I. V., *Crystal growth for beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. ed.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 1995; 'Vol.' p 422.
(31) Shelby, J. E., *Introduction to Glass Science and Technology*. ed.; The Royal Society of Chemistry: 1997; 'Vol.' p.
(32) Vanfleet, R. R.; Mochel, J. M., Thermodynamics of melting and freezing in small particles. *Surface science* 1995, 341, 40-50.
(33) Montenegro, R.; Antonietti, M.; Mastai, Y.; Landfester, K., Crystallization in Miniemulsion Droplets. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 5088-5094.
(34) McClements, D. J.; Dungan, S. R.; German, J. B.; Simoneau, C.; Kinsella, J. E., Droplet Size and Emulsifier Type Affect Crystallization and Melting of Hydrocarbon-in-Water Emulsions. *J. Food Sci.* 1993, 58, 1148.
(35) Kaneko, N.; Horie, T.; Ueno, S.; Yano, J.; Katsuragi, T.; Sato, K., Impurity effects on crystallization rates of n-hexadecane
in oil-in-water emulsions. *J. Cryst. Growth* 1999, 197, 263-270.
(36) Landfester, K., The generation of nanoparticles in miniemulsions. *Advanced Materials* 2001, 13, (10), 765-768.
(37) Montenegro, R.; Landfester, K., Metastable and Stable Morphologies during Crystallization of Alkanes in Miniemulsion Droplets. *Langmuir* 2003, 19, 5996 -6003.
(38) Heymsfield, A. J.; Sabin, R. M., Cirrus Crystal Nucleation by Homogeneous Freezing of Solution Droplets. *j. Atmos. Sci.* 1989, 4, 2252-2264.
(39) Sassen, K.; Dodd, G. C., Haze Particle Nucleation Simulations in Cirrus Clouds, and Applications for Numerical and Lidar Studies. *J. Atmos. Sci.* 1989, 46, 3005-3014.
(40) DeMott, P. J.; Meyers, M. P.; Cotton, W. R., Parameterization and Impact of Ice initiation Processes Relevant to Numerical Model Simulations of Cirrus Clouds. *J. Atmos. Sci.* 1994, 51, 77-90.
(41) Talbot, R. W.; Dibb, J. E.; Loomis, M. B., Influence of vertical transport on free tropospheric aerosols over the central USA in springtime. *Geophys. Res. Lett.* 1998, 25, 1367-1370.
(42) Bertram, A. K.; Koop, T.; Molina, L. T.; Molina, M. J., Ice Formation in (NH4)2SO4-H2O Particles. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 584-588.
(43) Zuberi, B.; Bertram, A. K.; Koop, T.; Molina, L. T.; Molina, M. J., Heterogeneous Freezing of Aqueous Particles Induced by Crystallized (NH4)2SO4, Ice, and Letovicite. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 6458-6464.

(44) Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071-2084.
(45) Seddon, K. R., Ionic Liquids for Clean Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997, 68, 351-356.
(46) Dupont, J.; Souza, R. F. d.; Suarez, P. A. Z., Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3667-3692.
(47) Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S., Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 480-483.
(48) Zhao, Y.-L.; Zhang, J.-M.; Jiang, J.; Chen, C.-F.; Xi, F., Atom transfer radical copolymerization of n-hexylmaleimide and styrene in an ionic liquid. *J. Polym. Sci. A* 2002, 40, 3360 - 3366.
(49) Kubisa, P., Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 3-12.
(50) Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A., The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 3881-3886.
(51) Freemantle, M., NEW HORIZONS FOR IONIC LIQUIDS. *Chem. Eng. News* 2001, 79, 21-25.
(52) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L., Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263-1264.
(53) Freudenberger, J. C. Beiträge zum beta-Silyleffekt in Carbokationen und zur Ionenparrbildung in Ionischen Flüssigkeiten
NMR spektroskopische und computerchemische Untersuchungen. Dissertation, Universität Ulm, Ulm, 2003.
(54) Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.-M.; Welton, T.; Zora, J. A., Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans* 1995, 3467 - 3472.
(55) Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T., Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans* 1994, 3405 - 3413.
(56) Mele, A.; Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D. P., The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of CHO and CHF Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate (p 4364-4366). *Angew. Chem. Int. Edit.* 2003, 42, 4364-4366).
(57) Saha, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, A.; Hamaguchi, H.-o., Crystal Structure of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride. A Clue to the Elucidation of the Ionic Liquid Structure. *Chem. Lett.* 2003, 32, 740-.
(58) Schröder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marke, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; Souza, R. F. d.; Dupont, J., Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *J. New. J. Chem.* 2000, 24, 1009 - 1015.
(59) Zhou, Y.; Antonietti, M., Synthesis of Very Small TiO2 Nanocrystals in a Room-Temperature Ionic Liquid and Their Self-Assembly toward Mesoporous Spherical Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14960-14961.
(60) Nakashima, T.; Kimizuka, N., Interfacial Synthesis of Hollow TiO2 Microspheres in Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6386-6387.

(61) Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y., Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3026-3027.
(62) Schatzinger, A. Heterophasenpolymerisation in ionischen Flüssigkeiten. Diplomarbeit, Universität Ulm, Ulm, 2004.
(63) Antonii, F., *Panacea Aurea-Auro Potabile*. ed.; Bibliopolio Frobeniano: Hamburg, 1618; 'Vol.' p.
(64) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B., Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO2, -Fe2O3, and Co3O4. *J. Catal* 1993, 144, 175-192.
(65) Pietron, J. J.; Stroud, R. M.; Rolison, D. R., Using Three Dimensions in Catalytic Mesoporous Nanoarchitectures. *Nano Lett.* 2002, 2, 545-549.
(66) Klein, D. L.; McEuen, P. L.; Katari, J. B. E.; Roth, R.; Alivisatos, A. P., An approach to electrical studies of single nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 2574-2576.
(67) Sato, T.; Ahmed, H.; Brown, D.; Johnson, B. F. G., Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain. *J. Appl. Phys.* 1997, 82, 696-701.
(68) Krasteva, N.; Besnard, I.; Guse, B.; Bauer, R. E.; Mullen, K.; Yasuda, A.; Vossmeyer, T., Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications. *Nano Lett.* 2002, 2, 551-555.
(69) Kim, Y. J.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T., Gold Nanoparticle-Based Sensing of "Spectroscopically Silent" Heavy Metal Ions. *Nano Lett.* 2001, 1, 165-167.
(70) Mirkin, C. A., Programming the Assembly of Two- and Three-Dimensional Architectures with DNA and Nanoscale Inorganic Building Blocks. *Inorg. Chem.* 200, 39, 2258-2272.
(71) Niemeyer, C. M., Nanopartikel, Proteine und Nucleinsäuren: Die Biotechnologie begegnet den Materialwissenschaften. *Angew. Chem.* 2001, 113, 4254-4287.
(72) Faraday, M., Experimental relations of Gold (and other materials) to Light. *Philos. Trans.* 1857, 147, 145-148.
(73) Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hiller, J., Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 1951, 11, 55-75.
(74) Frens, G., Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature* 1973, 241, 20-22.
(75) Yonezawa, T.; Kunitake, T., Practical preparation of anionic mercapto ligand-stabilized gold nanoparticles and their immobilization. *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Asp* 1999, 149, 193-199.
(76) Boal, A. K.; Ilhan, F.; DeRouchey, J. E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T. P.; Rotello, V. M., Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *nature* 2000, 404, 746-748.
(77) Watson, K. J.; Zhu, J.; Nguyen, S. B. T.; Mirkin, C. A., Hybrid nanoparticles with block copolymer shell structures. *J. AM. CHEM. SOC* 1999, 121, 462-463.
(78) Song, Q.; Ai, X.; Wang, D.; Hong, X.; Wei, L.; Yang, W.; Liu, F.; Bai, Y.; Li, T.; Tang, X., Preparation of gold/triblock copolymer composite nanoparticles. *J. Nanoparticle Res* 2000, 2, 381-385.
(79) Marinakos, S. M.; L. C., I., Brousseau; Jones, A.; Feldheim, D. L., Template Synthesis of One-Dimensional Au, Au-Poly(pyrrole), and Poly(pyrrole) Nanoparticle Arrays. *Chem Mater.* 1998, 10, 1214-1219.
(80) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 801-802.
(81) Wilcox, J. P.; Williamson, R. L.; Baughman, R., Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles. *J.Chem.Phys.* 1993, 98, 9933-9950.

(82) Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Drageieva, I., Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Gold Colloids by the Solvated Metal Atom Dispersion Method and Digestive Ripening and Their Organization into Two- and Three-Dimensional Structures. *J. AM. CHEM. SOC* 2002, 124, 2305-2311.
(83) Jana, N. R.; Peng, X. G., Single-Phase and Gram-Scale Routes toward Nearly Monodisperse Au and Other Noble Metal Nanocrystals. *J. AM. CHEM. SOC* 2003, 125, 14280-14281.
(84) Hiramatsu, H.; Osterloh, F. E., A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants. *Chem Mater.* 2004, 16, 2509-2511.
(85) Musick, M. D.; Keating, C. D.; Lyon, L. A.; Botsko, S. L.; Pena, D. J.; Holliway, W. D.; McEvoy, T. M.; Richardson, J. N.; Natan, M. J., Metal Films Prepared by Stepwise Assembly. 2. Construction and Characterization of Colloidal Au and Ag Multilayers. *Chem Mater.* 2000, 12, 2869-2881.
(86) Korgel, B. A.; Fitzmaurice, D., Condensation of Ordered Nanocrystal Thin Films. *Physical Review Letters* 1998, 80, 3531-3534.
(87) Supriya, L.; Claus, R. O., Colloidal Au/Linker Molecule Multilayer Films: Low-Temperature
Thermal Coalescence and Resistance Changes. *Chem Mater.* 2005, 17, 4325-4334.
(88) Hu, K.; Brust, M.; Bard, A. J., Characterization and Surface Charge Measurement of Self-Assembled CdS Nanoparticle Films. *Chem Mater.* 1998, 10, 1160-1165.
(89) Fendler, J. H., Self-Assembled Nanostructured Materials. *Chem Mater.* 1996, 8, 1616-1624.
(90) Andres, R. P.; Bielefeld, J. D.; Henderson, J. I.; Janes, D. B.; Kolagunta, V. R.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W. J.; Osifchin, R. G., Self-Assembly of a Two-Dimensional Superlattice of Molecularly Linked Metal Clusters. *Science* 1996, 273, 1690-1693.
(91) Prevo, B. G.; Joseph C. Fuller, I.; Velev, O. D., Rapid Deposition of Gold Nanoparticle Films with Controlled
Thickness and Structure by Convective Assembly. *Chem Mater.* 2005, 17, 28-35.
(92) Marinova, K. G.; Christova, D.; Tcholakova, S.; Efremov, E.; Denkov, N. D., Hydrophobization of Glass Surface by Adsorption of
Poly(dimethylsiloxane). *Langmuir* 2005, 21, 11729-11737.
(93) Chopra, K. L.; Mayor, S.; Pandya, D. K., Transparent Conductors-A Status Review. *Thin Solid Films* 1983, 102, 1-46.
(94) Vossen, J. L., Transparent Conducting Films. *Phys. Thin Films* 1977, 9, 1-71.
(95) Boort, H. J. V.; Groth, R., Low-pressure sodium lamps with indium oxide filter. *Philips Tech. Rev.* 1968, 29, 17-18.
(96) Balasubramanian, N.; Subrahmanyam, A., Studies on evaporated indium tin oxide (ITO)/Silicon junctions
and an estimation of ITO work function. *J. Electrochem. Soc* 1991, 138, 322-324.
(97) Luff, B. J.; Wilkinson, J. S.; Perrone, G., Indium tin oxide overlayered waveguides for sensor applications. *Appl. Opt.* 1997, 36, 7066-7072.
(98) Tamisier, L.; Caprani, A., Electrochemical study of the Fe(CN)6 4-/ Fe(CN)6 3-couple at the ITO/NaCl interface. *Electrochim. Acta* 1987, 32, 1365-1369.
(99) George, J.; Menon, C. S., Electrical properties of thermally evaporated indium oxide thin films. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1995, 33, 700-705.
(100) Rauf, I. A., Structure and properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by reactive electron-beam evaporation with a zone-confining arrangement. *Journal of Applied Physics* 1996, 79, 4057-4065.

(101) Hamberg, I.; Granqvist, C. G., Evaporated Sn-doped In2O3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics* 1986, 60, 123-160.
(102) Ray, S.; Banerjee, R.; Basu, N.; Batabyal, A. K.; Barua, A. K., Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *J. Appl. Phy.* 1983, 54, 3497-3501.
(103) Nadaud, N.; Nanot, M.; Boch, P., Sintering and electrical properties of Titania- and Zirconia-Containing In2O3-SnO2 (ITO) Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, 77, 843-846.
(104) Suzuki, T.; Yamazaki, T.; Takahashi, K.; Kageyama, T.; Oda, H., Ion-beam sputtering apparatus for deposition of multilayered films. *J. Mater. Sci. Lett.* 1988, 7, 79-80.
(105) Thilakan, P.; Kalainathan, S.; Kumar, J.; Ramssamy, P., Deposition and characterization of indium oxide and indium tin oxide semiconducting thin films by reactive thermal deposition technique. *J. Electron. Mater.* 1995, 24, 719-724.
(106) Alam, M. J.; Cameron, D. C., Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process. *Thin Solid Films* 2000, 377-378, 455-459.
(107) Taden, A. Kristallisationsphänomene in Miniemulsionssystemen: Geordnete Strukturen und Anwendungen für die Enzymatische Polymerisation. Dissertation, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung Universität Potsdam, Golm, 2003.
(108) Spiradek-Hahn, K.; Brabetz, M., Transmissionselektronenmikroskopie-der Blick in die Werkstoffe. *It´s T.I.M.E* 2002, 02/02, 70-76.
(109) Begtrup, M.; Larsen, P., Alkylation, Acylation and Silylation of Azoles. *Acta Chemica Scandinavica* 1990, 44, 1050-1057.
(110) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F. D.; Dupont, J., The use of new ionic liquids in two phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron* 1996, 15, 1217-1219.
(111) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F. d.; Dupont, J., Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru (2) and Co (2) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta* 1997, 255, 207-209.
(112) Walstra, P.; Berensteyn, E. C. H., *Neth. Milk. Dairy J.* 1975, 29, 35-.
(113) Cahn, J. W.; Hilliard, J. E., Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *J. Chem. Phys* 1958, 28, 258-267.
(114) Cahn, J. W.; Hilliard, J. E., Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid. *J. Chem. Phys* 1959, 31, 688-699.
(115) Milner, S. T., Polymer Brushes. *Science* 1991, 251, 905-914.
(116) Montenegro, R. Crystallization, Biomimetics and Semiconducting Polymers in Confined Systems. Dissertation, Universität Potsdam, Golm, 2003.
(117) Begtrup, M.; Larsen, P., Alkylation, Acylation and Silylation of Azoles. *Acta Chem. Scand.* 1990, 44, 1050-1057.
(118) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F. d.; Dupont, J., The use of new ionic liquid in two-phase catalytic hydrogenation reaction by Rhodium complexes. *Polyhedron* 1996, 15, 1217-1219.
(119) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F. d.; Dupont, J., Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *J. Inorg. chim. acta* 1997, 255, 207-209.
(120) Dumas, J. P.; Krichi, M.; Strub, M.; Zeraouli, Y., Model for the heat transfers during the transformations inside an emulsion-I. Crystallization of the undercooled droplets. *Int. J. Heat Mass Transfer* 1994, 37, 737-746.

(121) Röttele, A.; Thurn-Albrecht, T.; al., J.-U. S. e., Thermodynamics of Formation, Reorganization, and Melting of Confined
Nanometer-Sized Polymer Crystals. *Macromolecules* 2003, 36, 1257-1260.
(122) Chen, S.; Wang, Z. L.; Ballato, J.; Foulger, S. H.; Carroll, D. L., Monopod, Bipod, Tripod, and Tetrapod Gold Nanocrystals. *J. AM. CHEM. SOC* 2003, 125, 16186-16187.
(123) Metraux, G. S.; Cao, Y. C.; Jin, R.; Mirkin, C. A., Triangular Nanoframes Made of Gold and Silver. *Nano Lett.* 2003, 3, 519-522.
(124) Sau, T. K.; Murphy, C. J., Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. *J. AM. CHEM. SOC* 2004, 126, 8648-8649.
(125) Porel, S.; Singh, S.; Radhakrishnan, T. P., Polygonal gold nanoplates in a polymer matrix. *Chem. Comm.* 2005, 18, 2387-2389.
(126) Yacaman, M.; Ascencio, J.; Liu, H.; Torresdey, J., Structure shape and stability of nanometric sized particles. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2001, 19, 1091-1103.
(127) Gole, A.; Murphy, C. J., Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. *Chem Mater.* 2004, 16, 3633-3640.
(128) Hu, J.; hang, Y.; Liu, B.; Liu, J.; Zhou, H.; Xu, Y.; Jiang, Y.; Yang, Z.; Tian, Z.-Q., Synthesis and Properties of Tadpole-Shaped Gold Nanoparticles. *J. AM. CHEM. SOC* 2004, 126, 9470-9471.
(129) Christopher J. Johnson; Erik Dujardin; Sean A. Davis; Murphy, C. J.; Mann, S., Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *J. Mater. Chem* 2002, 12, 1765-1770.
(130) Giersig, M.; Mulvaney, P., Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir* 1993, 9, 3408-3413.
(131) Dick, K.; Dhanasekaran, T.; Zhang, Z. Y.; Meisel, D., Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles. *J. AM. CHEM. SOC* 2002, 124, 2312-2317.
(132) Buffat, P.; Borel, J.-P., Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A* 1976, 13, 2287-2298.
(133) Castro, T.; Reifenberger, R.; Choi, E.; Andres, R. P., Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Phys. Rev. B* 1990, 42, 8548-8556.
(134) Heilmann, A.; Werner, J., In situ observation of microstructural changes of embedded silver particles. *J. Thin Solid Films* 1998, 317, 21-26.
(135) Frank, G.; Köstlin, H.; Rabenau, A., X-Ray and Optical Measurements in the In2O3-SnO2 System. *Phys. Status Solidi* 1979, 52, 231-238.
(136) Schlaad, H.; Kukula, H.; Rudloff, J.; Below, I., Synthesis of w,w-Heterobifunctional Poly(ethylene glycol)s by Metal-Free Anionic Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules* 2001, 34, 4302-4304.

Danksagung

Mein Dank gilt allen die mir während der Entstehung dieser Arbeit zur Seite standen. Ganz besonders danke ich:

An der Universität Ulm:

Prof. Dr. Katharina Landfester, nicht nur für die Möglichkeit diese Arbeit in ihrer Abteilung unter ihrer fachlichen Betreuung anzufertigen, sondern ganz besonders für ihre Menschlichkeit und ihr Verständnis in „nicht universitären Fragen".

Prof. Dr. Nicola Hüsing für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Marian Kazda, Prof. Dr. Peter Reineker sowie PD. Dr. Jürgen Schatz für die Bereitschaft mich beim Kolloquium zu prüfen.

Dr. Ulrich Ziener für die fachlichen Diskussionen und die Hilfe bei der „Literaturbeschaffung".

Der gesamten Abteilung Organische Chemie III, für die angenehme Atmosphäre im Labor, Büro und bei zahlreichen Grillfeten.

Besonders zu erwähnen sind hierbei Dr. Clemens Weiß (mein Bruder im Geiste), Verena Holzapfel, Stefan Ellinger, Maria Kohnle (für die Denk- und Rauchpausen), Andreas Schatzinger (und nicht nur dafür, dass ich ohne sein Verständnis von Computern oftmals auf verlorenem Posten gewesen wäre) sowie Eyk Schreiber.

Auch gebührt mein Dank „meinem Semester", allen voran Dr. Lutz Schäffler sowie Dr. Timo Sörgel, Tilmann Fahlbusch, Oliver Eberhard, Sonja Bartenschlager.

Auch den „Technikern", vor allem Marlies Fritz und „Sekretärinnen", vor allem Christine Urban danke ich für ihr stets offenes Ohr.

Allen „Kochknechten" die in den Mitarbeiterpraktika zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Christine Sommerfeld, die mir mit ihrer Freundschaft durch so manch schwierige Zeit half.

Privat:

Meiner Mutter (nicht nur für ihre stetigen Erinnerungen, fleißig zu sein), meiner Schwester und meinem Bruder.

Meinen Freunden von „The Monument" für die vielen Proben und Konzerte und dafür, mir immer zu zeigen, dass wir leben!

Matthias Sorg, Hubert Sponholz, Klaus Schühle und Michael Häussler unter anderem für die Skatabende und allen, die ich hier vergessen habe.

Lebenslauf

Andreas Paul Weiss
Donaustr.6
89231 Neu-Ulm

19. Februar 1978
ledig

Hochschule	
12.2003 – 12.2006	Promotion an der Universität Ulm (Arbeitskreis Organische Chemie III, Prof. Dr. Katharina Landfester) *Thema der Dissertation*: Kristallisationsphänomene in Miniemulsion und Bildung anorganischer Filme aus Nanopartikeln
09.1998 – 09.2003	Grund- und Hauptstudium der Chemie an der Universität Ulm 10.2000 Vordiplom (Gesamtnote 2.3) 09.2003 Diplom (Gesamtnote 1.4) *Thema der Diplomarbeit*: Elektrische und magnetische Eigenschaften von Natrium/Mangan/Cobalt-Vanadaten vom Klinopyroxentyp
Zivildienst	
09.1997 – 10.1998	Zivildienst als Pflegehelfer in der Abteilung für Urologie in der Virngrundklinik Ellwangen
Schule	
06.1997	Abitur (Gesamtnote 2.5)
1988 – 1997	Peutinger Gymnasium Ellwangen (Baden-Württemberg)
1984 – 1988	Grundschule Schrezheim-Ellwangen

Wissenschaftliche Publikationen und Präsentationen

Poster:	Katharina Landfester, Luis Madrigal, Andreas Weiss; Statusworkshop 2004
16./17.09.04	Kompetenznetzwerk Funktionelle Nanostrukturen in Bad Herrenalb.
	Projekt B2 „Periodische Nanostrukturen: Herstellung, Eigenschaften und Bestrahlungseffekte“
Poster:	Andreas Weiss, Luis Madrigal, Ulrich Ziener, Katharina Landfester;
26./27.11.04	Towards Molecular Electronics in Ulm.
	“Preparation of Gold and Silver Nanoparticles via Miniemulsion Technique”
Poster:	Andreas Weiss, Ulrich Ziener, Katharina Landfester;
8.-12.10.05	Trends in Nanoscience, Kloster Irsee.
	“Film formation of gold nanoparticles obtained by miniemulsion technique in low boiling organic solvents”

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

_____

Andreas Weiss