

# Synthese und Charakterisierung von photolumineszierenden Metalloxid-Nanopartikeln für Untersuchungen in biologischen Systemen

## Sebastian Kluge

Masterarbeit im Studiengang NanoEngineering  
Betreuer: Prof. Dr. Christof Schulz und Dr. Hartmut Wiggers



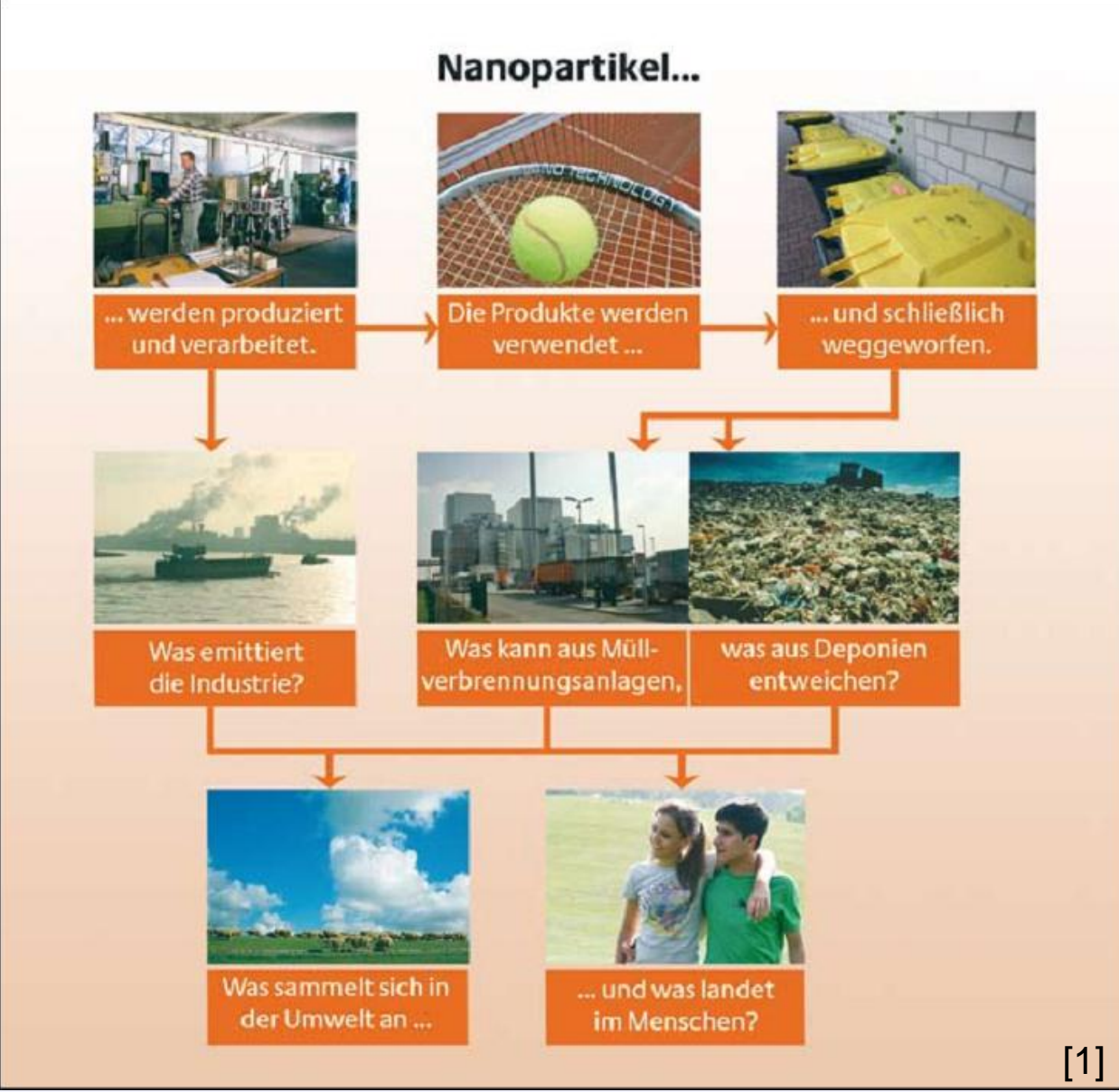
Offen im Denken



### Motivation und Zielsetzung

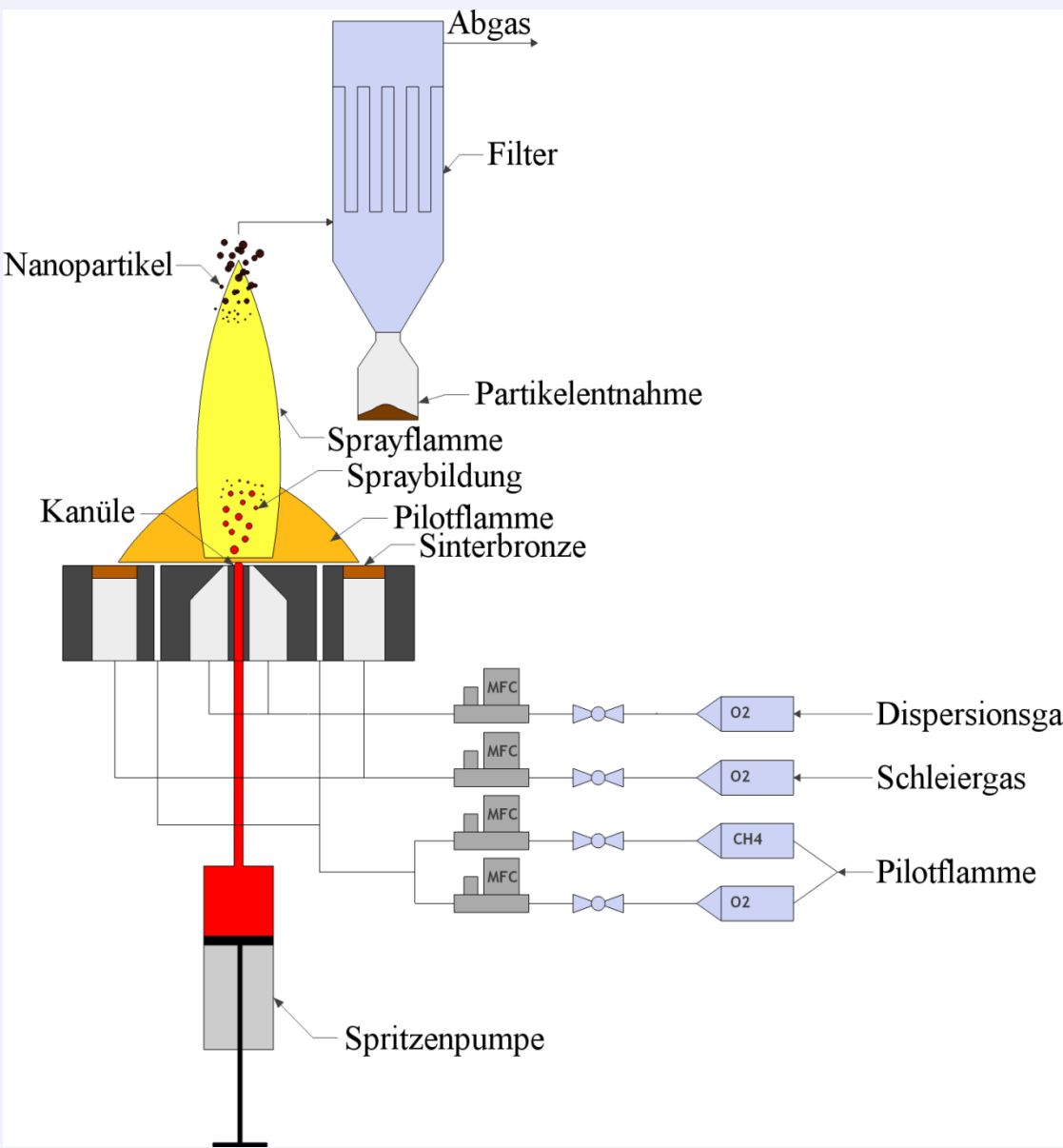


- Motivation**
- Nanomaterialien werden in zunehmendem Maße in modernen Produkten eingesetzt
  - Wechselwirkung mit der Umwelt ist in der Regel nicht bekannt, vor allem Nanopartikel werden kritisch gesehen
  - Obwohl es schon immer natürliche Nanopartikel (NP) gab, ist die Auswirkung von diesen und auch von vielen neuartigen NP auf Mensch und Umwelt bisher nur unzureichend untersucht
  - Um die Wechselwirkungen von NP und biologischen Systemen untersuchen zu können, werden Materialien benötigt, die leicht und eindeutig identifiziert und lokalisiert werden können
  - In dieser Arbeit wird eine einfache Methode vorgestellt, um optisch detektierbare Metalloxid-Nanopartikel herzustellen
- Materialauswahl**
- Metalloxide werden in der Industrie intensiv und vielfältig verwendet
    - Die Herstellung der Partikel mittels Flammensynthese ist dabei von besonderer Relevanz
      - Fokussierung der Untersuchung auf Nanopartikel aus Flammensynthese
  - Grundlegende Untersuchungen zu Einbau und Detektion von NP benötigen ungiftiges und unreaktives Metalloxid
    - Zirkonoxid
  - Stabiler Einbau von geringen Mengen eines optisch detektierbaren Markers mit einem geringen Risiko für Ausbleichen und Herauslösen aus dem Wirtsgitter
    - Dotierung mit einem Selten-Erd-Element zur optischen Detektion



### Flammen-Spray-Pyrolyse von dotiertem ZrO<sub>2</sub>

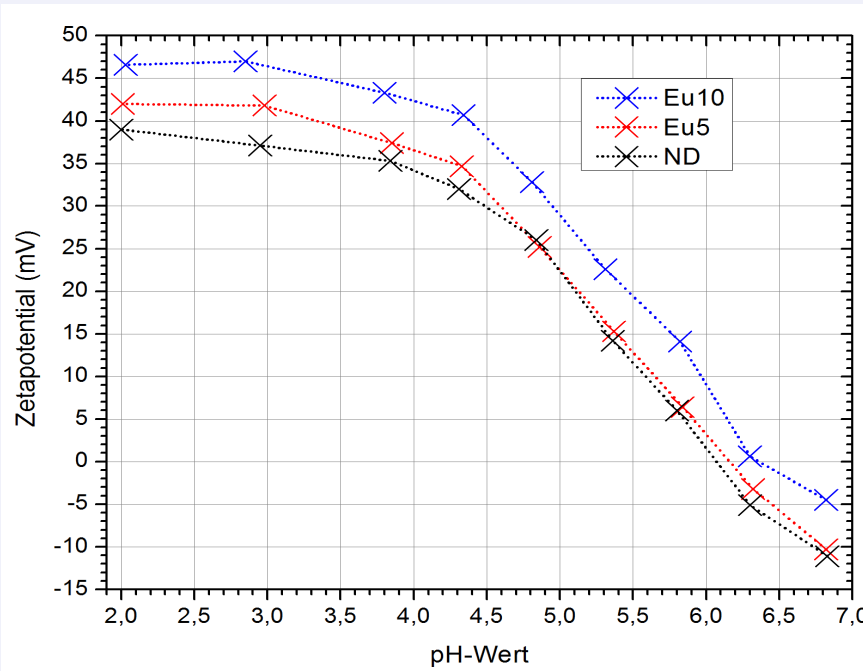
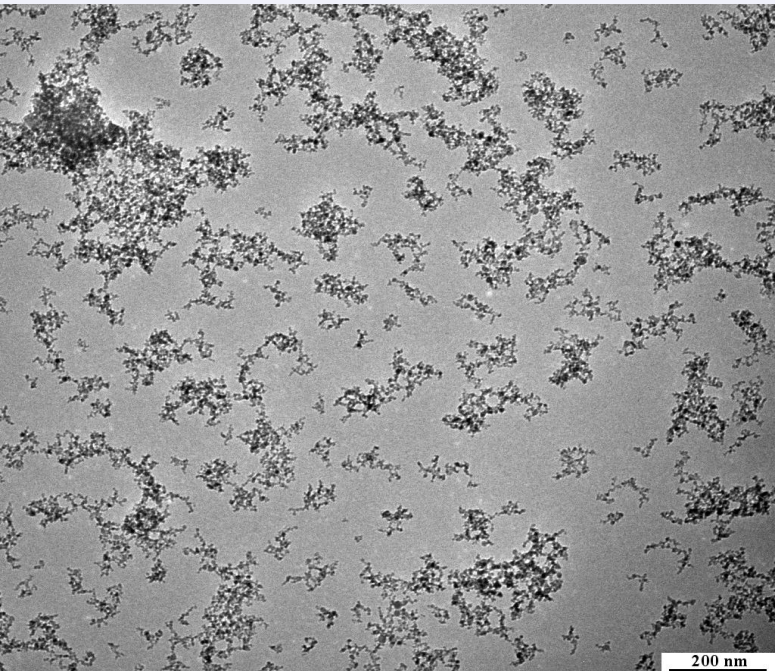
- Syntheseverfahren**
- Flammen-Spray-Pyrolyse erlaubt die Herstellung von beinahe jedem binären nanopartikelärem Material
  - Großes Auswahl von Materialien und Dotierstoffen durch Auswahl von Prekursoren und Lösungsmitteln
  - Einstellung von Partikelgröße und Morphologie durch Variation der Reaktionsbedingungen von Umgebungsdruck bis Unterdruck
  - Gezielte Synthese von stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Oxiden durch Variation des Brennstoff/Oxidator-Verhältnisses
  - Einfache Skalierbarkeit des Prozess zur Herstellung größerer Materialmengen



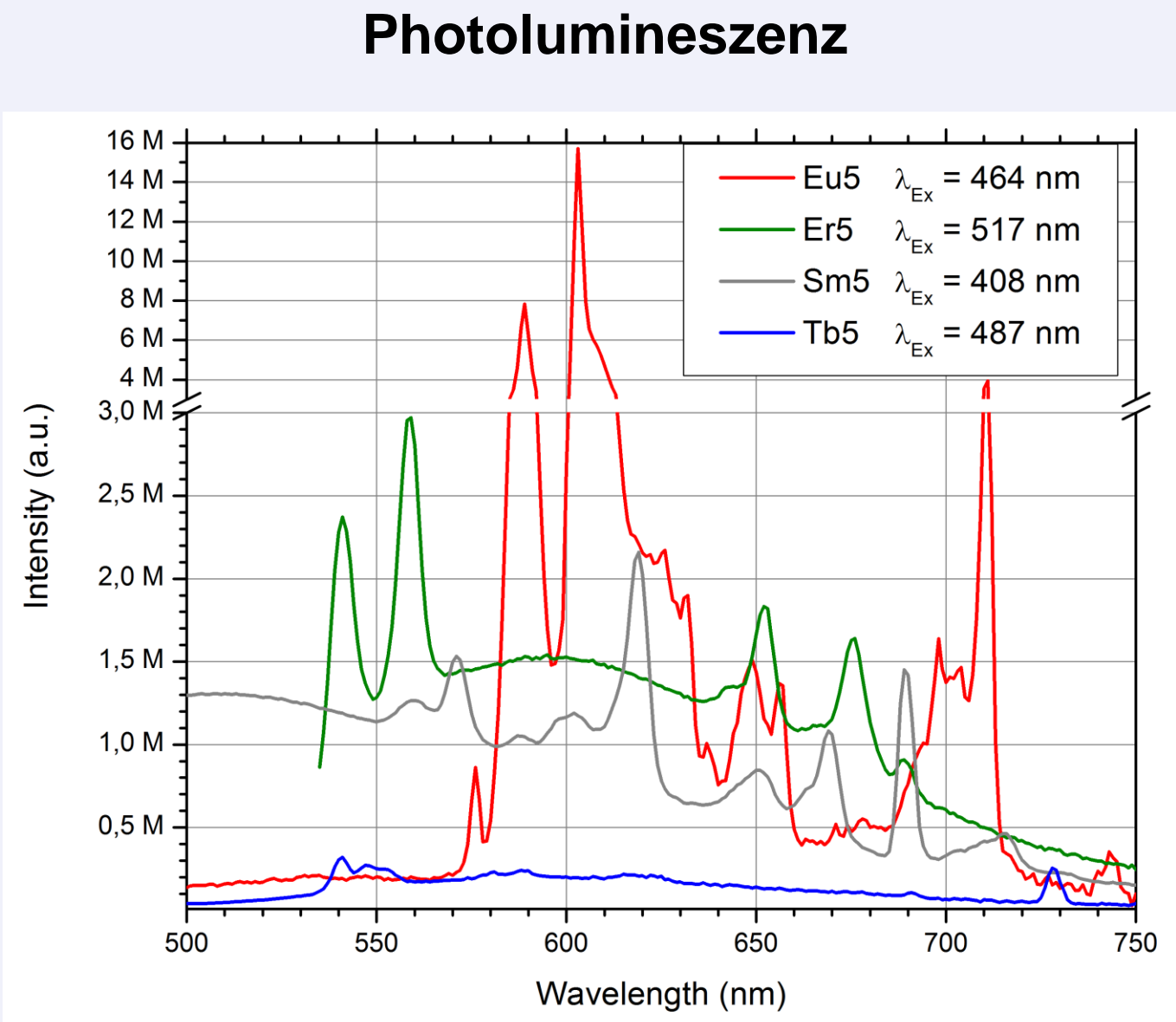
- Funktionsweise**
- Pilotflamme aus Methan und Sauerstoff
  - Zündung des Sauerstoff/Lösungsmittel/Prekursor-Sprays durch Pilotflamme
    - Zersetzen der Prekursoren (Ausgangssubstanzen)
    - Entstehen der Nanopartikel aus der Gasphase
  - Die Nanopartikel-Eigenschaften lassen sich kontrollieren über Variation von:
    - Zusammensetzung und Konzentration der Prekursorlösung
    - Flussrate der Prekursorlösung
    - Flussrate des Dispersionsgases
  - Geringe Konzentrationen an Dotierstoff sollte die chemischen Eigenschaften der Partikel im Wesentlichen nicht verändern
- Verwendete Präkursorlösung**
- 0,5 mol/l Zr-n-propoxid in n-Propanol
  - Zugabe von bis zu 10 at% eines Seltenerd (SE) Salzes (SE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) für die Dotierung der Metalloxid (MO) Nanopartikel (z.B. 0,025 (Eu5) und 0,05 (Eu10) mol/l Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)

### Charakterisierung (TEM, Zeta)

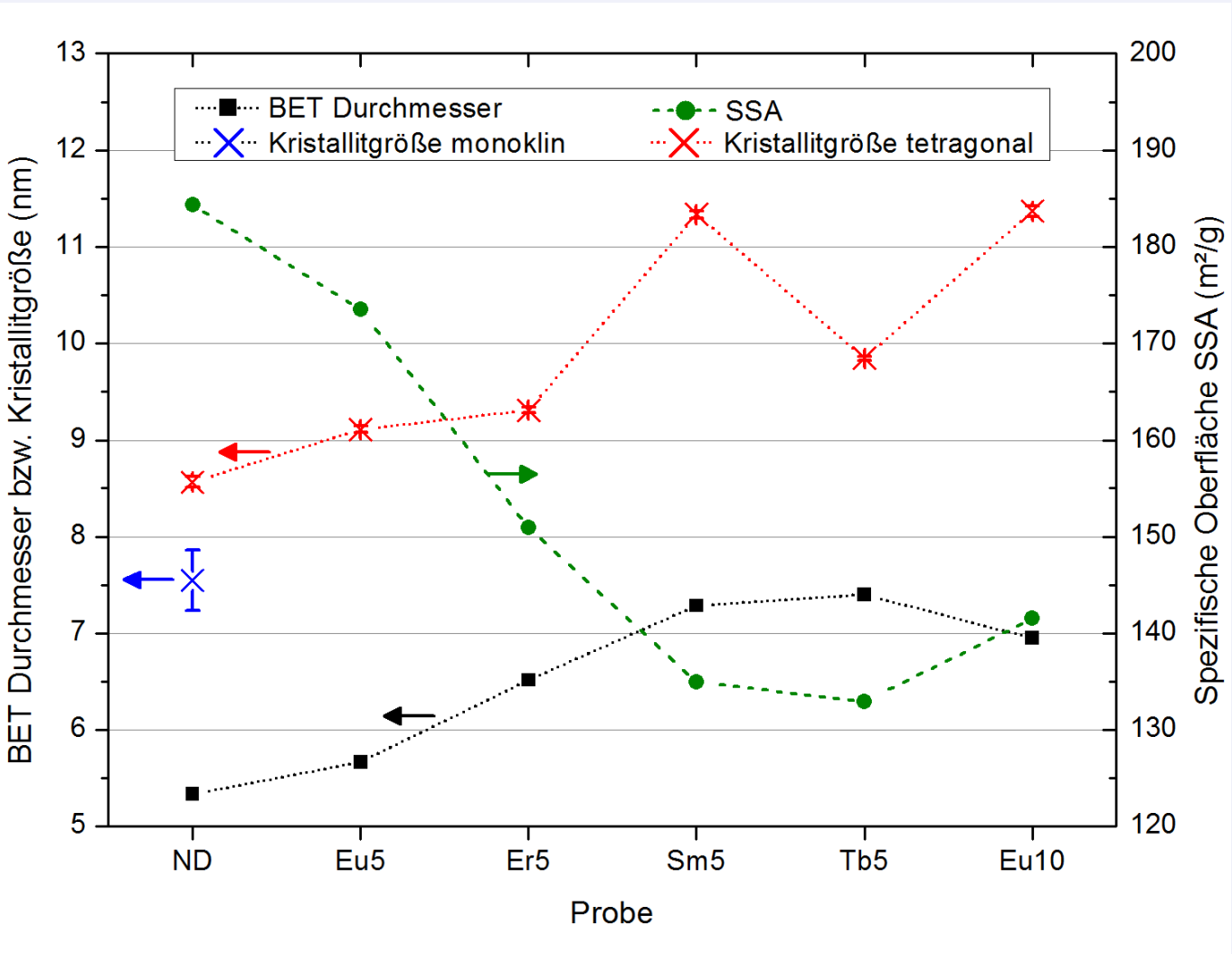
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von ZrO<sub>2</sub>**
- Aggregate sphärischer Partikel mit geringer Größe, enge Größenverteilung
    - Undotiert: 4,6 nm Durchmesser; Eu5: 5,2 nm Durchmesser
- Zeta-Potenzial**
- pH < 4,5 erforderlich für elektrostatische Stabilisierung der Dispersionen
  - Zunehmende Dotierstoffkonzentration erhöht das Zeta-Potenzial leicht
    - Starke Agglomeration unter physiologischen Bedingungen (typisch für MO)



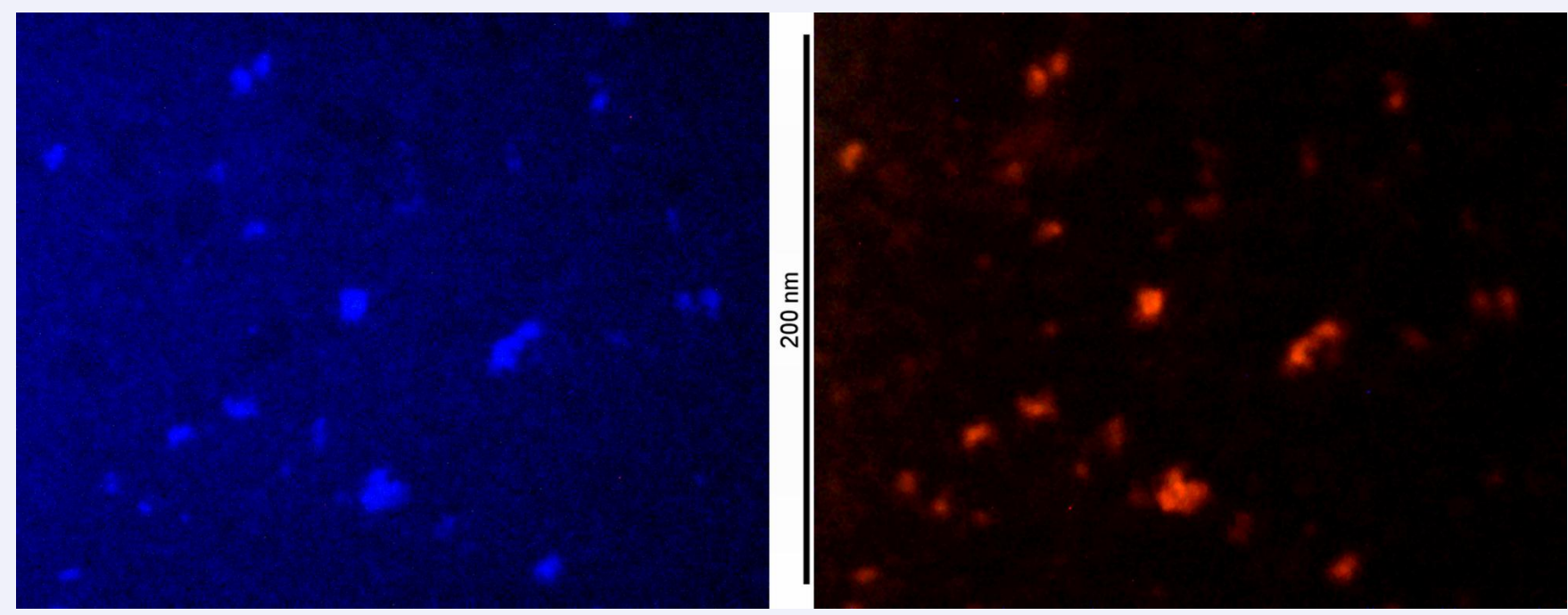
### Photolumineszenz (PL), Stickstoffadsorption (BET), Röntgenbeugung (XRD)



- PL an trockenen Partikeln**
- Anregung von Elektronen der eingebauten Seltenerd-Ionen in höherenergetische Zustände
  - Alle Seltenerd-Elemente zeigen im sichtbaren Bereich Lumineszenz, die auf dreiwertige SE<sup>3+</sup>-Ionen hinweist
    - Höchste Intensität für Europium-Dotierung
- Partikelgröße aus BET und XRD**
- Hohe spezifische Oberfläche (SSA) zwischen 130 und 185 m<sup>2</sup>/g entspricht einem Kugeläquivalent-Durchmesser von 5 bis 7,5 nm
  - Dotierung reduziert SSA → größere Partikel
  - XRD: Undotierte Partikel bestehen aus monokliner und überwiegend tetragonaler Phase, dotierte nur aus tetragonaler Phase
  - Mittlere Kristallgröße zwischen 7,5 und 11,5 nm
  - Veränderungen der Kristallstruktur durch Eu-Dotierung im Vergleich zu undotierten Partikeln am geringsten

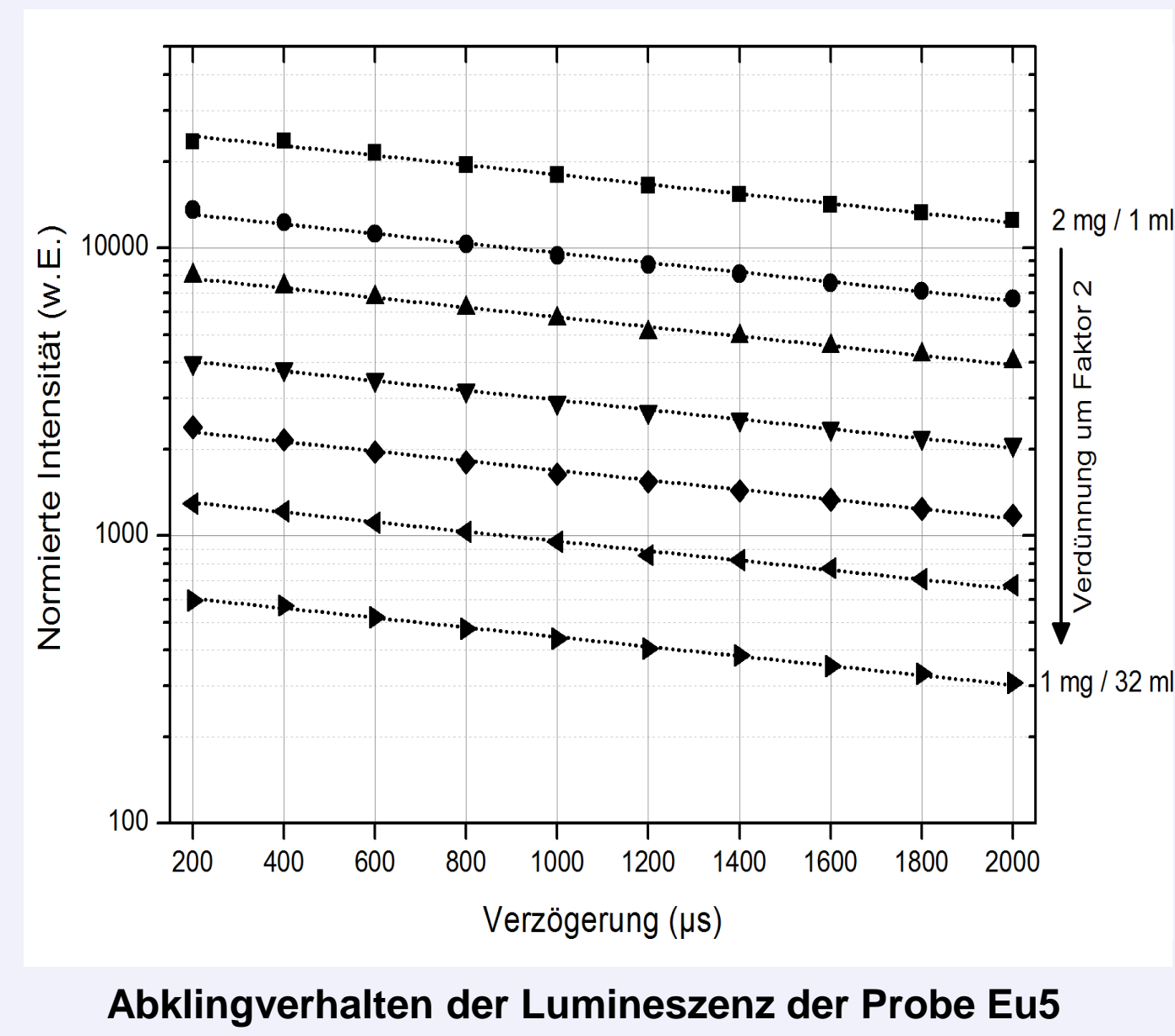


### Lumineszenzmikroskopie



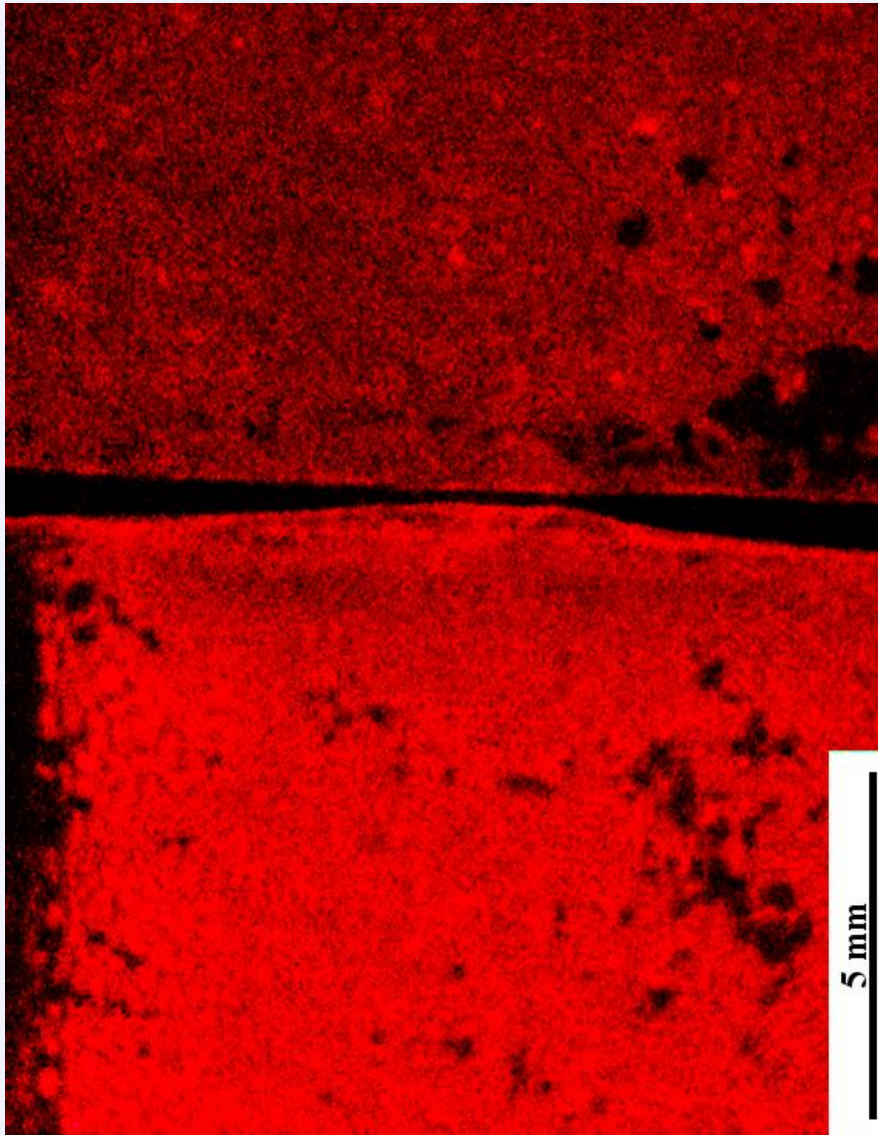
- Lumineszenzmikroskopie der Partikel Eu10 in wässriger Dispersion mit Anregung bei λ<sub>Ex</sub> ≈ 380 nm
- Linkes Bild zeigt die elastische Streuung des Anregungslichts an den Partikeln / Agglomeraten ohne Verwendung eines spektralen Filters vor dem Detektor
- Rechtes Bild zeigt die Lumineszenz der Agglomerate unter Verwendung eines 580 nm Filters vor dem Detektor
- Ortsaufgelöste Detektion der Europium-dotierten Partikel mit Lumineszenz ist möglich, aber das Signal/Rausch-Verhältnis ist schlecht

### Phosphoreszenz



- Messung der Lebensdauer der Lumineszenz**
- Durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Detektion wurde die Lumineszenzlebensdauer der mit Europium dotierten ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikel bestimmt
    - Lange Lebensdauer von 2,6 ms für Eu5 und 1,9 ms für Eu10
    - Autofluoreszenz von biologischen Systemen klingt viel schneller ab
      - Abgrenzung von Hintergrund- und Partikel-Lumineszenz
      - Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses durch zeitverzögerte oder zeitaufgelöste Lumineszenzmessung

- Ortsaufgelöste Phosphoreszenzmessung**
- Anregung mit Blitzlampe und zeitverzögerte Detektion mit einer CCD-Kamera am Mikroskop erlaubt orts- und zeitaufgelöste Lumineszenzbilder von Schichten aus Eu-dotierten ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln
  - Erste Versuche mit einem Mikroskop zeigen eine Auflösung im mm-Bereich mit einer 32-fach Objektiv



Lumineszenz von Eu5 (oben) und Eu10

### Zusammenfassung und Ausblick

- Flammen-Spray-Pyrolyse erlaubt die Synthese von Seltenerd-dotierten, lumineszierenden ZrO<sub>2</sub>-Nanopartikeln
- Dispersionen von unbehandelten, dotierten als auch undotierten Nanopartikeln sind nicht stabil bei physiologischen pH-Werten um 7, wodurch es zur Agglomeration der Partikel kommt
- Europium-dotierte Zirkonoxid-Nanopartikel zeigen Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich, die mit dem bloßen Auge sichtbar ist
- Phosphoreszenz dotierter ZrO<sub>2</sub>-Partikel kann aufgrund ihrer langen Lebensdauer zeitlich vom Hintergrundsignal separiert werden
- Die Effizienz der Lumineszenz sollte weiter erhöht werden, z.B. durch thermische Behandlung („Aktivierung“ von Seltenerd-Ionen)
- Orts- und zeitaufgelöste Messungen sollen an gängigen Mikroskopen, die in Biologie und Medizin verwendet werden, durchgeführt werden

#### Bildquellen:

- Nanopartikel – kleine Dinge, große Wirkung (Chancen und Risiken), Broschüre des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, 2008