

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



UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

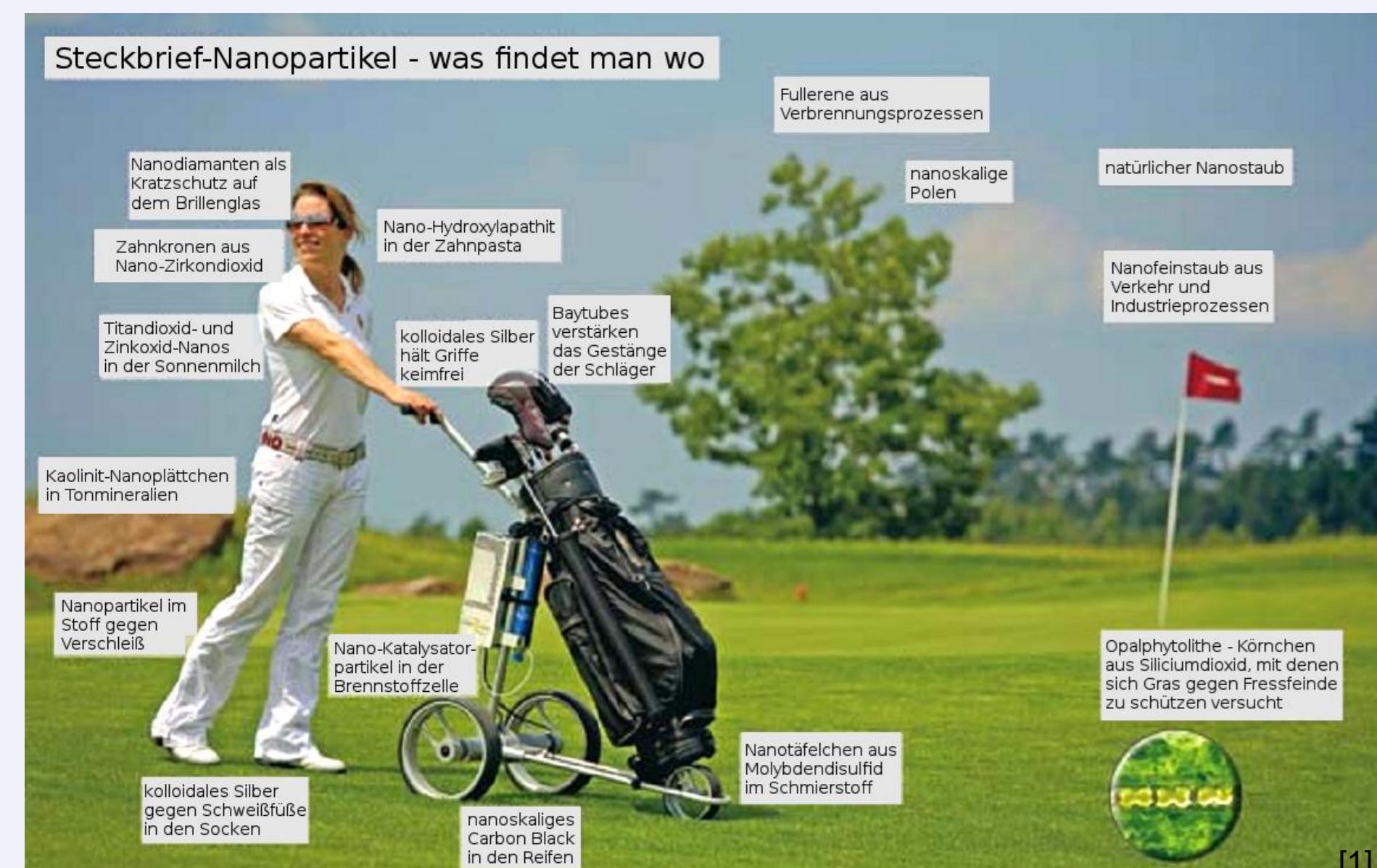
IVG

Institut für Verbrennung und Gasdynamik
Fakultät für Ingenieurwissenschaften

CENIDE

CENTER FOR NANointegration
DUISBURG-ESSEN

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

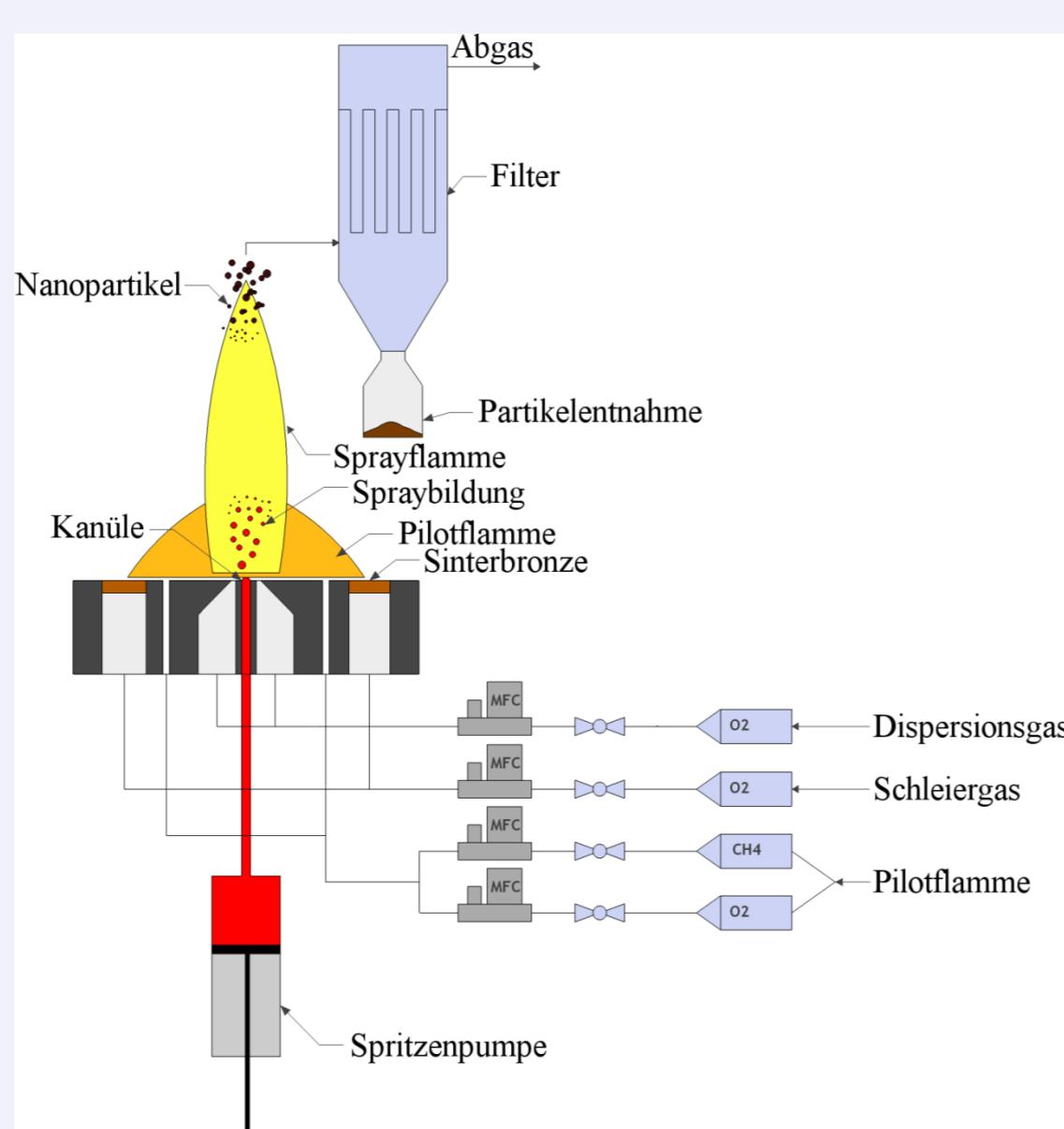
- Metalloxide werden in der Industrie intensiv und vielfältig verwendet
 - Die Herstellung der Partikel mittels Flammensynthese ist dabei von besonderer Relevanz
→ Fokussierung der Untersuchung auf Nanopartikel aus Flammensynthese
- Grundlegende Untersuchungen zu Einbau und Detektion von NP benötigen 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_2

Syntheseverfahren

- Flammen-Spray-Pyrolyse erlaubt die Herstellung von beinahe jedem binären nanopartikulärem 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 Prozesses 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 ($SE(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) für die Dotierung der Metalloxid (MO) Nanopartikel (z.B. 0,025 (Eu5) und 0,05 (Eu10) mol/l $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)

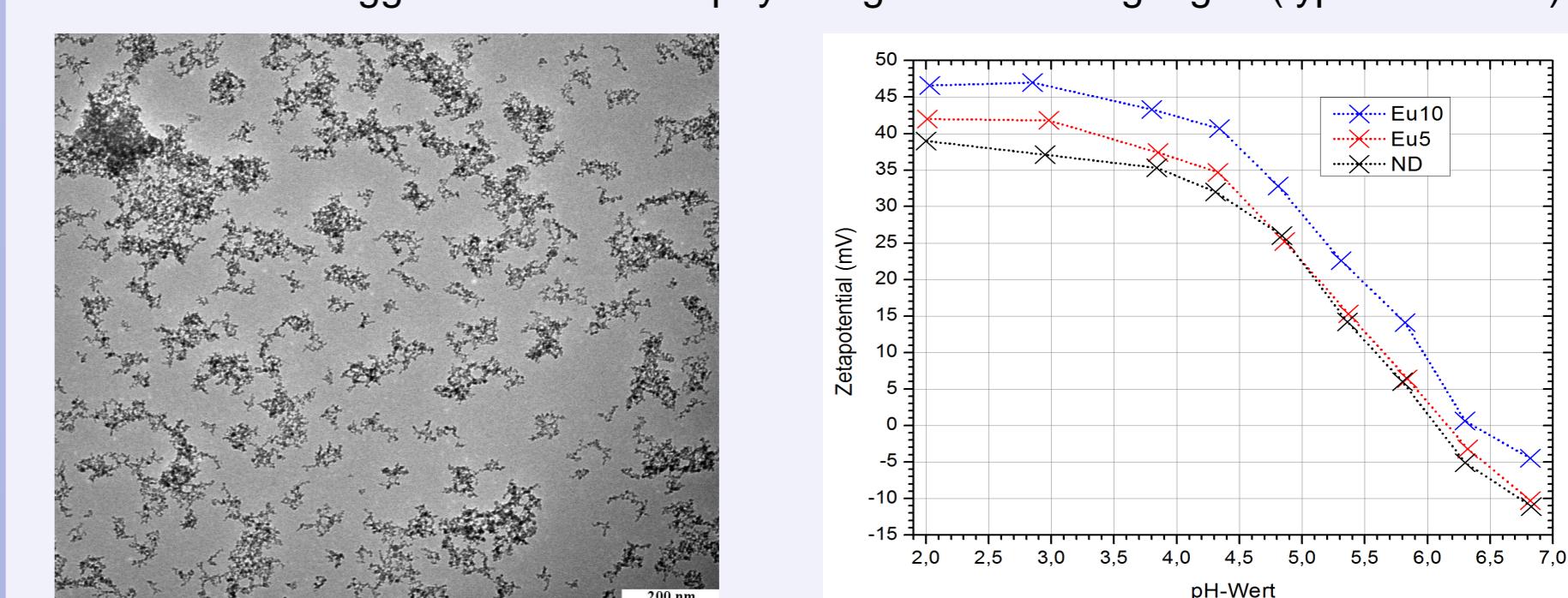
Charakterisierung (TEM, Zeta)

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von ZrO_2

- Aggregate sphärischer Partikel mit geringer Größe, enge Größenverteilung
 - Untodiert: 4,6 nm Durchmesser; Eu5: 5,2 nm Durchmesser

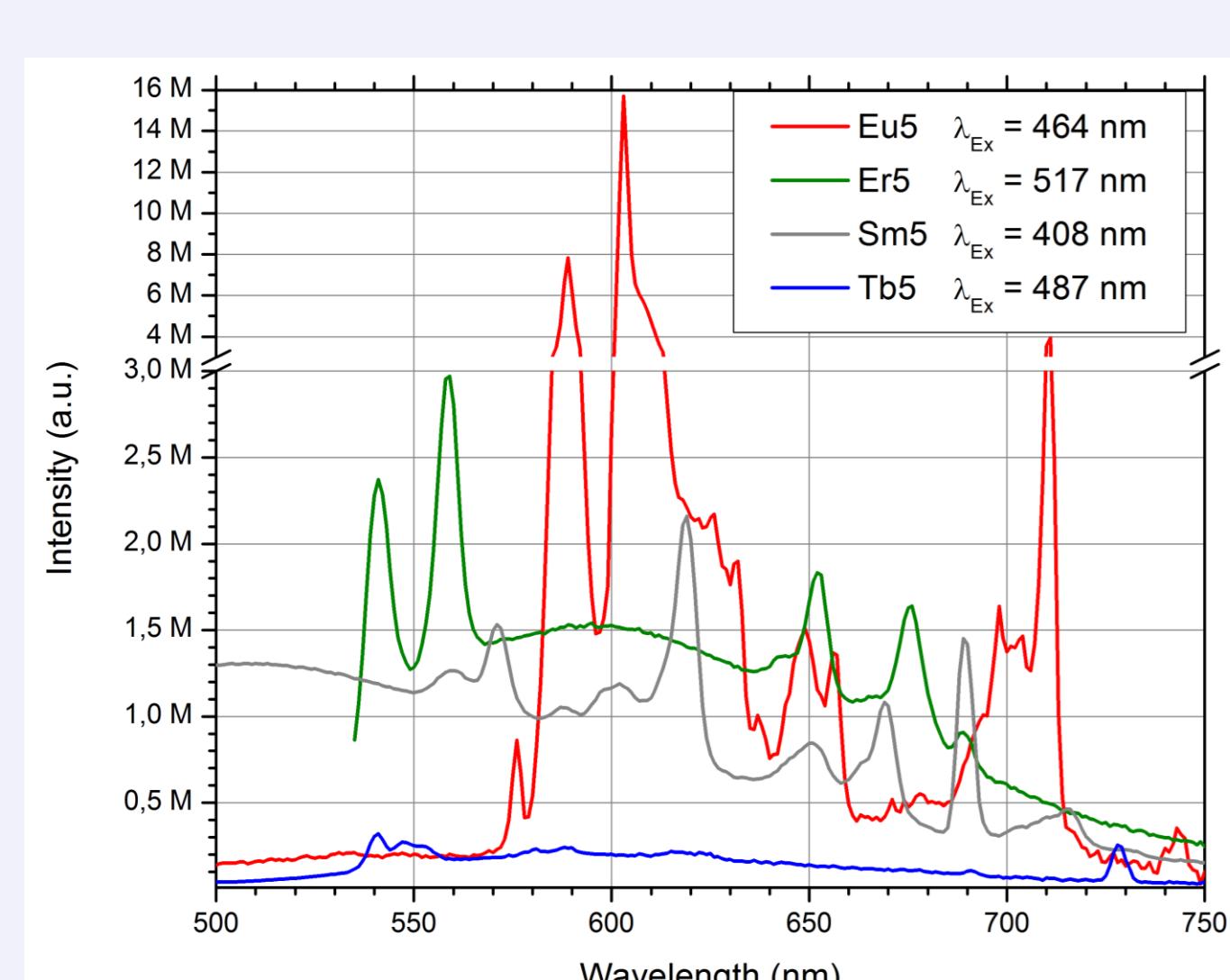
Zeta-Potenzial

- 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)

Photolumineszenz



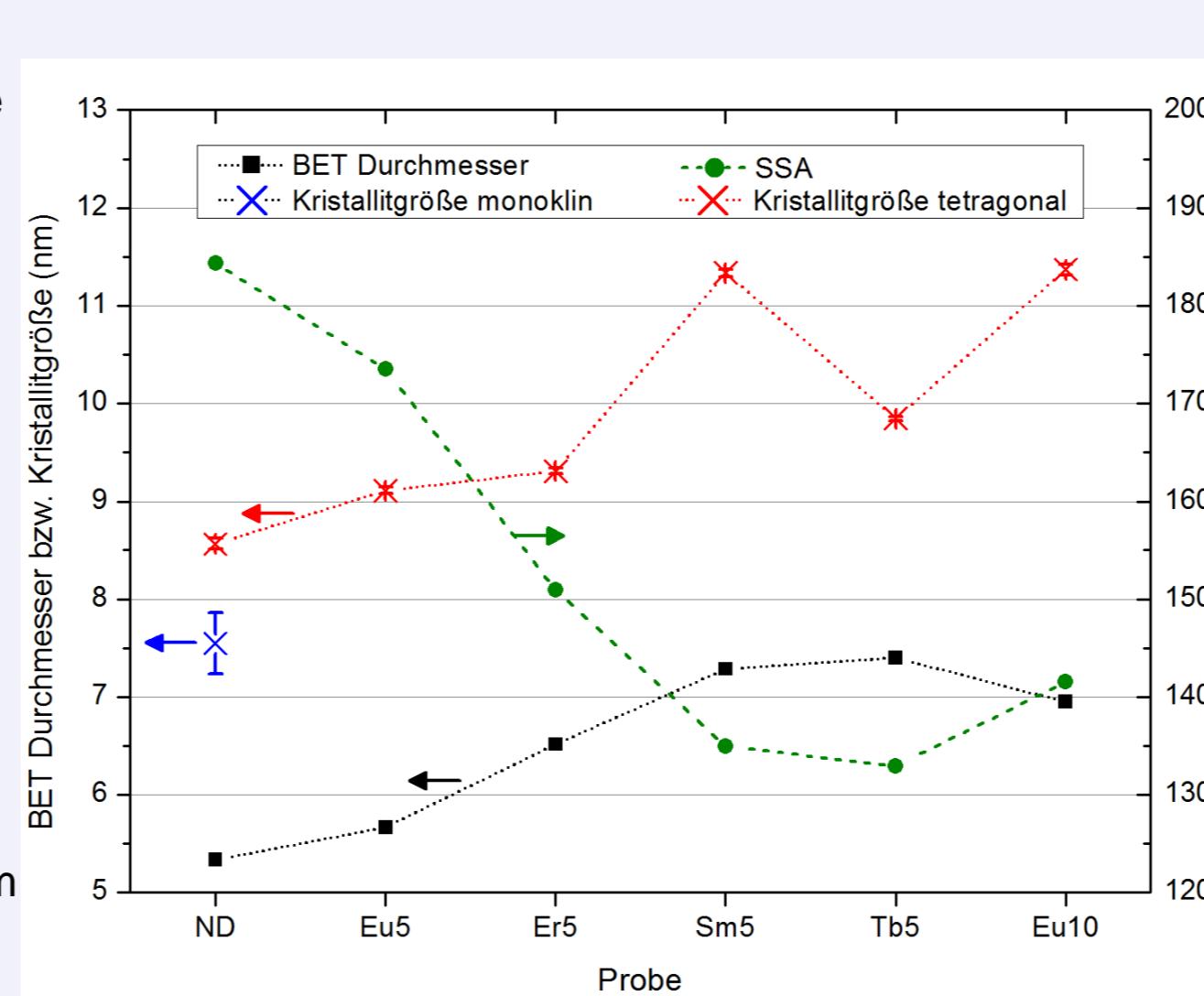
PL an trockenen Partikeln

- Anregung von Elektronen der eingebauten Seltenerd-Ionen in höherenergetische Zustände
- Alle Seltenerd-Elemente zeigen im sichtbaren Bereich Lumineszenz, die auf dreiwertige SE^{3+} -Ionen hinweist

▪ Höchste Intensität für Europium-Dotierung

Partikelgröße aus BET und XRD

- Hohe spezifische Oberfläche (SSA) zwischen 130 und 185 m^2/g entspricht einem Kugeläquivalent-Durchmesser von 5 bis 7,5 nm
- Dotierung reduziert SSA → größere Partikel
- XRD: Untodierte Partikel bestehen aus monoklin und überwiegend tetragonal Phase, dotierte nur aus tetragonaler Phase
- Mittlere Kristallitgröße zwischen 7,5 und 11,5 nm
- Veränderungen der Kristallstruktur durch Eu-Dotierung im Vergleich zu undotierten Partikeln am geringsten



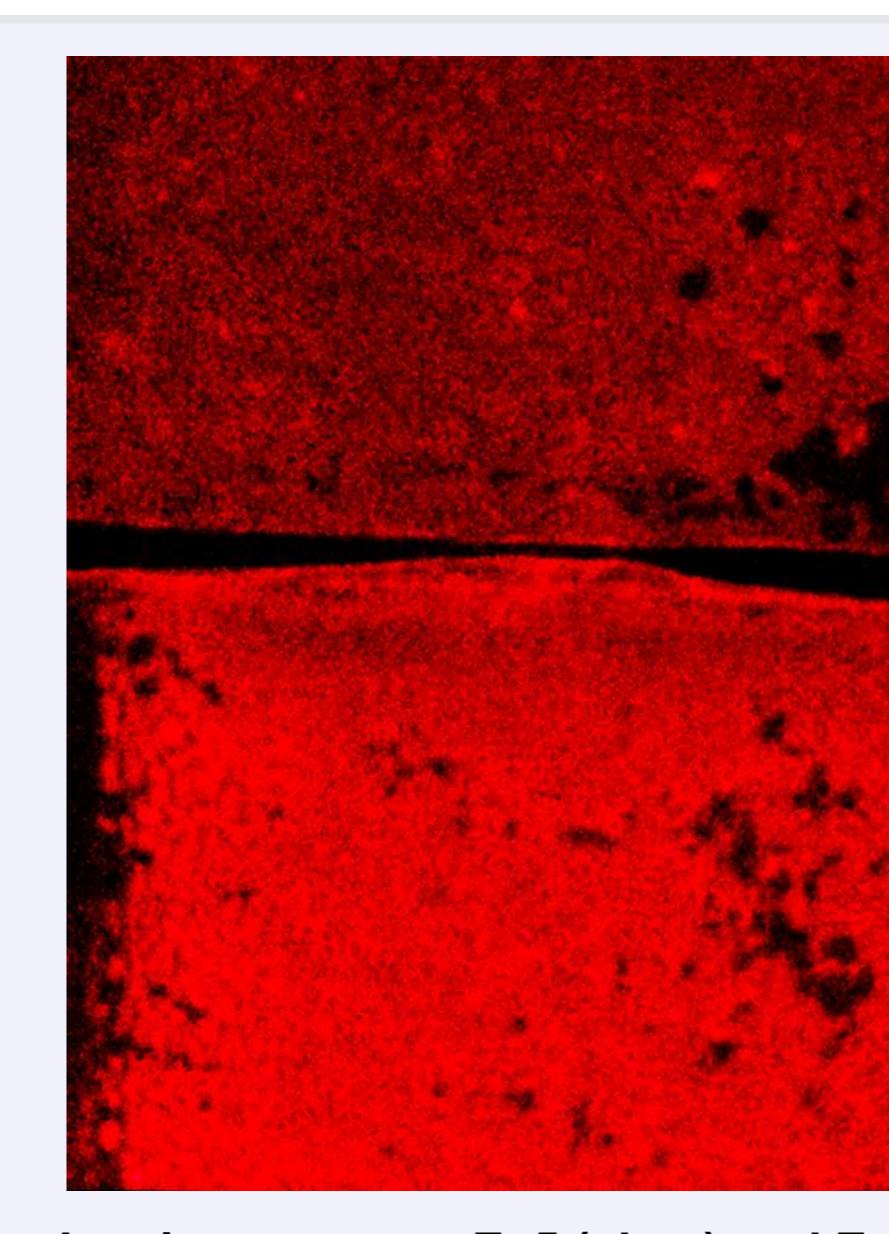
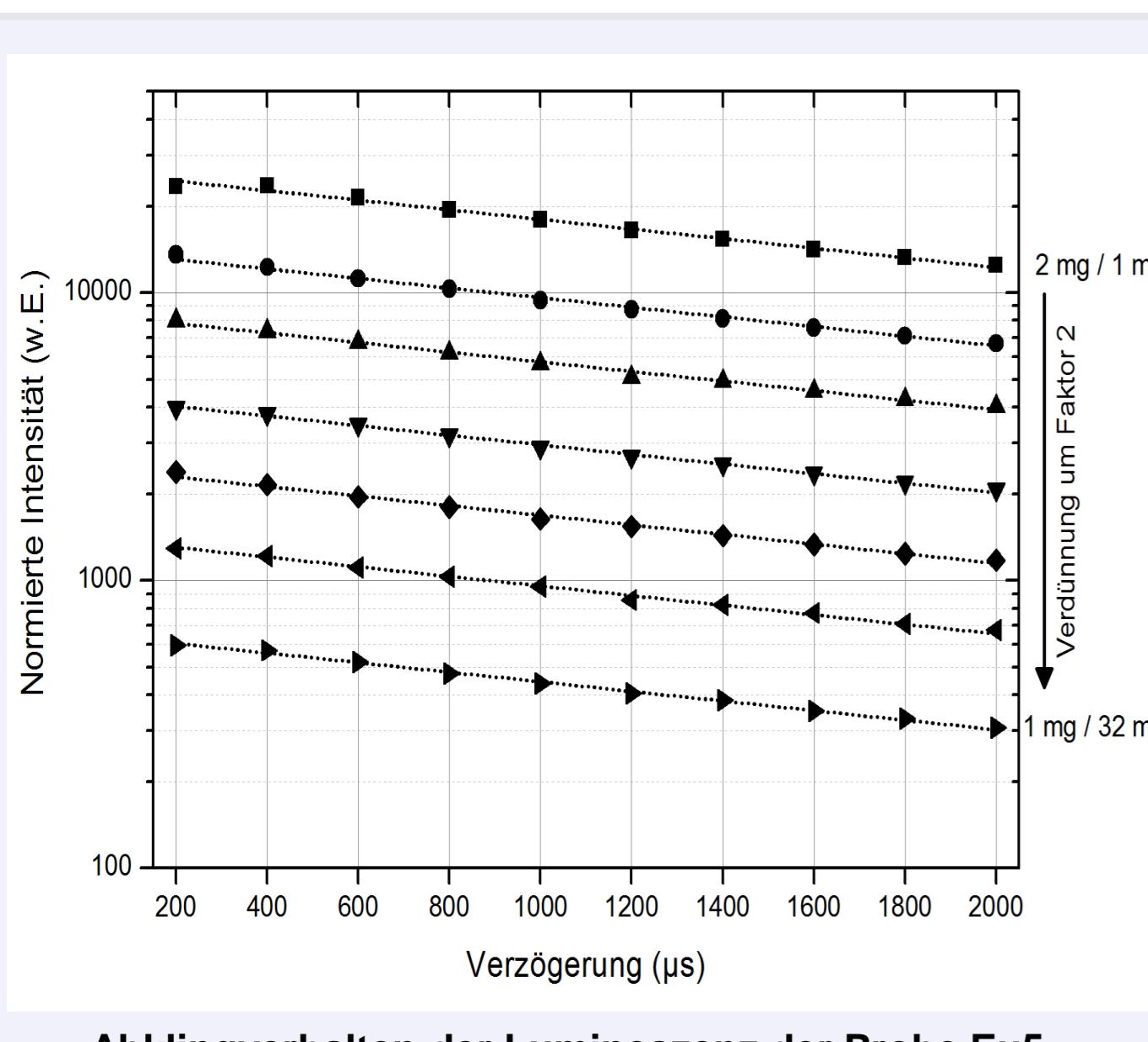
Phosphoreszenz

Messung der Lebensdauer der Lumineszenz

- Durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Detektion wurde die Lumineszenzlebensdauer der mit Europium dotierten ZrO_2 -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

Ortsausgelöste Phosphoreszenzmessung

- Anregung mit Blitzlampe und zeitverzögerte Detektion mit einer CCD-Kamera am Mikroskop erlaubt orts- und zeitaufgelöste Lumineszenzbilder von Schichten aus Eu-dotierten ZrO_2 -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_2 -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_2 -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:

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